

DR07315

456221

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA
IN SCIENZE CHIMICHE
nono ciclo

**MATERIALI INNOVATIVI PER CONVERTITORI
CATALITICI A BASE DI CERIA E ZIRCONIA**

Dottorando:

dott. Paolo Fornasiero 168

Paolo Fornasiero

cn

Relatore:

Prof. Mauro Graziani

Correlatore:

dott. Jan Kašpar

Coordinatore:

Prof. Vinicio Galasso

M. Graziani

Jan Kašpar

V. Galasso

Anni Accademici

1993/94, 1994/95 e 1995/96



INDICE

1. Aspetti Generali	3
1.1 Inquinamento atmosferico da gas di scarico degli autoveicoli	3
1.2 Convertitori catalitici	10
1.3 Sviluppi futuri	15
1.4 Finalità della tesi	18
1.5 Bibliografia	19
2. Tecniche Utilizzate	23
2.1 Preparazione dei catalizzatori: "incipient wetness"	23
2.2 Adsorbimento di gas	24
2.2.1 Fisiadsorbimento	26
2.2.2 Chemiadsorbimento	34
2.3 Tecniche a temperatura programmata	38
2.4 Spettroscopia EXAFS e XANES	40
2.5. Misure di attività catalitica in flusso	54
2.5.1 Reattore a flusso	55
2.6 Bibliografia	60
3. Parte Sperimentale	63
3.1 Sintesi dei catalizzatori	63
3.1.1 Sistemi a bassa area superficiale	63
3.1.2 Sistemi ad elevata area superficiale	64
3.2 Adsorbimento di gas	65
3.2.1 Fisiadsorbimento	65
3.2.2 Chemiadsorbimento	65
3.3 Riduzione a temperatura programmata	66
3.4 Spettroscopia EXAFS e XANES	68
3.5 Attività catalitica	71
3.5.1 Descrizione del reattore	71
3.5.2 Analisi della miscela di reazione	73
3.5.3 Determinazione della velocità di reazione	76
3.5.4 Calcolo dell'ossigeno scambiato durante le TPR e TPO	77
3.6 Misure di caratterizzazione strutturale	80

4. Risultati e discussione	83
4.1 Caratterizzazione strutturale	83
4.1.1 Sistemi a basse area superficiale	86
4.1.2 Sistemi ad alta area superficiale	108
4.1.3 Sistemi ad alta area superficiale in presenza di cationi droganti	111
4.2 Proprietà ossido riduttive	115
4.2.1 Effetto dell'aggiunta di ZrO_2 nei sistemi a bassa area superficiale	115
4.2.2 Effetto dell'aggiunta di ZrO_2 nei sistemi ad alta area superficiale	128
4.2.3 Effetto del metallo nobile sui sistemi ad alta area superficiale	143
4.2.4 Effetto dell'aggiunta di droganti nei sistemi ad alta area superficiale	159
4.3 Attività catalitica	166
4.3.1 Sistemi a bassa area superficiale	166
4.3.2 Sistemi ad alta area superficiale	179
4.4 Bibliografia	193
5. Conclusioni	201
5.1 Conclusioni	201
5.2 Bibliografia	205

Ringraziamenti

Particolari ringraziamenti vanno al mio relatore di tesi, Prof. Mauro Graziani, e al mio correlatore Dr. Jan Kašpar per i loro insegnamenti, il costante sostegno ed aiuto durante tutto il periodo di dottorato.

Desidero inoltre ringraziare il Dr. Gabriele Balducci per lo stimolante confronto critico sui risultati ottenuti, l'aiuto e la pronta disponibilità che ha sempre dimostrato e la Dr. Roberta di Monte per la collaborazione nella caratterizzazione strutturale mediante diffrazione di raggi X di polveri dei sistemi studiati.

Sono veramente grato al Prof. Adriano Bigotto per i preziosi suggerimenti di spettroscopia IR e Raman, le frequenti discussioni sui risultati ottenuti e per l'istruttivo corso di spettroscopia vibrazionale di solidi.

Voglio ringraziare il Prof. Gilberto Vlaic per gli insegnamenti di spettroscopia EXAFS e per la fruttuosa collaborazione che mi ha dato la possibilità di realizzare interessanti misure di caratterizzazione strutturale presso il laboratorio del LURE di Orsay (Parigi).

Ringrazio inoltre il Dr. Gangavarapu Ranga Rao, la Dr. Elena Bekyarova e la Dr. Polona Vidmar.

Grazie al Dr. Valter Sergio per le micrografie a scansione elettronica.

Un sentito grazie al coordinatore dei dottorandi, Prof. Vinicio Galasso, per il suo impegno dimostrato al fine di rendere il corso il più proficuo possibile.

Desidero ricordare il prezioso aiuto del Dr. Fulvio Colombo, dei Sig.ri Elvio Merlac, Renzo Crevatin, Giorgio Krecic, Paolo di Baseggio e Romano Campanale e delle Sig.re Edda Bartole, Elisabetta Somma e Silva Cassano.

Grazie a tutti!

Paolo



Ai miei genitori

Capitolo 1. Aspetti generali

1. ASPETTI GENERALI

1.1 Inquinamento atmosferico da gas di scarico degli autoveicoli

Inquinamento atmosferico significa presenza nell'atmosfera di uno o più inquinanti, come polveri, gas, nebbie, odori, fumi o vapori in quantità, caratteristiche e persistenza tali da risultare dannosi per la salute dell'uomo, degli animali e delle piante, o tali da danneggiare le proprietà. Va subito notato come molti componenti considerati inquinanti siano dei componenti minori dell'aria "pulita"; è il caso di NO₂, CO, O₃, SO₂ e NH₃. L'inquinamento non è quindi dovuto alla mera presenza di questi gas, ma alla loro concentrazione nei luoghi dove più alta è l'attività umana (città). Infatti la potenzialità di una esplosione vulcanica è ben superiore all'inquinamento da SO₂ e H₂S prodotto dall'uomo in un anno, ma, grazie a una migliore distribuzione nell'atmosfera, essa provoca, in proporzione, danni minori.

Quando, nel 1970, furono emanati gli emendamenti all'American Clean Air Act, riguardanti la riduzione del 90% dei gas di scarico emessi dagli autoveicoli, è stato stimato che le automobili immatricolate erano circa 200 milioni. Da allora il numero degli autoveicoli in circolazione è più che raddoppiato ed è previsto che raggiunga quota 800 milioni nell'anno 2010 (1,2). Non è dunque sorprendente che il problema dell'emissione dei gas di scarico degli autoveicoli, che è tra le principali cause dell'inquinamento atmosferico, abbia assunto un'importanza sempre maggiore nei paesi più industrializzati. Il pericolo derivante da tali emissioni va ricercato nella elevata tossicità di alcuni componenti della miscela di post-combustione, la cui tipica composizione è illustrata nella tabella 1.1.

Tabella 1.1 Composizione tipica dei gas di scarico di un'automobile (% in volume) (3).

HC	NO _x	CO	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
0.1	0.5	2.3	0.4	12.8	1.0	76.0	10.5

HC indica gli idrocarburi incombusti o parzialmente combusti e NO_x gli ossidi di azoto.

L'impatto che queste molecole hanno con l'ambiente è estremamente diversificato. Di seguito sono riportate alcune caratteristiche relative ai principali inquinanti atmosferici.

CO. L'ossido di carbonio è il prodotto di una combustione incompleta dovuta a un'imperfetta distribuzione e miscelazione del combustibile con l'aria. Data la sua affinità per il ferro dell'emoglobina, può provocare gravi danni a chi presenta difficoltà respiratorie, ai bambini e ai cardiopatici; ad elevate concentrazioni (>70 ppm) e per esposizioni prolungate può portare a emicrania, tachicardia, sonnolenza, al coma e infine alla morte per asfissia (4). In aree urbane altamente inquinate sono stati registrati valori superiori a 50 ppm (1).

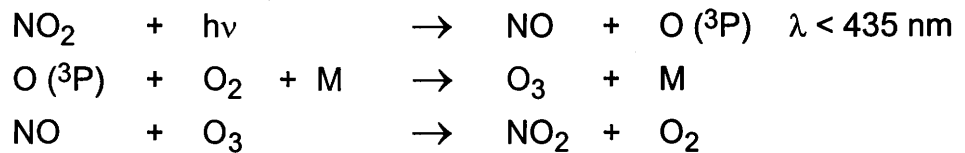
HC. Il problema dell'emissione di idrocarburi incombusti o parzialmente combusti (HC), come tali o depositati nelle polveri sospese, può diventare molto importante nel caso di benzine senza piombo (benzine verdi). Alcune formulazioni hanno infatti un contenuto piuttosto elevato di idrocarburi aromatici, molti dei quali sono cancerogeni.

NO_x. La formazione degli ossidi di azoto (principalmente NO e NO₂) è dovuta ad un complesso meccanismo di reazioni tra azoto e ossigeno, favorito da temperature elevate di combustione. Queste molecole, trasportate per via atmosferica e ossidate ad acido nitrico, danno origine, insieme agli ossidi di zolfo, alle cosiddette "piogge acide" che hanno già causato la distruzione di intere foreste in Germania e la scomparsa di ogni forma vivente in alcuni laghi scandinavi. Sull'uomo gli ossidi di azoto provocano edemi polmonari, nefriti croniche e danni al sistema nervoso. Notevole è anche l'azione corrosiva sui monumenti e sui materiali in generale.

Gli ossidi di azoto entrano inoltre a far parte di un complesso sistema di reazioni fotochimiche che portano alla formazione di altri pericolosi inquinanti, come il PAN (perossiacetil nitrato), un ossidante che danneggia le piante ed irrita fortemente gli occhi e le mucose, aldeidi, radicali e l'ozono. L'ozono è anche esso un forte ossidante, è tossico per l'uomo e distrugge i polimeri sintetici (problemi di vulnerabilità delle gomme delle automobili).

Nonostante l'esistenza del seguente ciclo, la concentrazione di ozono in ambiente urbano risulta essere piuttosto elevata (> 0.4 ppm): infatti la formazione

di specie radicaliche, dovuta alla presenza di idrocarburi e CO, favorisce la conversione di NO a NO₂ senza consumo di O₃.



(M è una specie inerte, ad esempio N₂).

SO_x. Gli ossidi di zolfo e, in particolare l'anidride solforosa, derivano dalla combustione dei prodotti solforati presenti nella benzina. Oltre ad essere responsabili in massima parte delle piogge acide, provocano irritazioni all'apparato respiratorio causando bronchiti croniche ed enfisema. L'utilizzo di benzine a basso contenuto di zolfo ha ridotto notevolmente l'emissione di SO_x.

Composti del Pb. Rilevazioni eseguite in molte parti del mondo hanno messo in evidenza che, mentre in ambiente rurale la quantità di Pb presente nell'aria è compresa tra i 5·10⁻⁷-5·10⁻⁵ ppm, in ambiente urbano essa arriva fino a 10⁻³ ppm. Risulta dunque evidente come una delle principali sorgenti di Pb nell'atmosfera sia la combustione dei suoi derivati alchilici presenti nella benzina come antidetonanti (5).

Particolati. Oltre a disturbare la visibilità, le emissioni di particolato possono portare allo sviluppo di tumori dell'apparato respiratorio: grazie infatti alle ridotte dimensioni, gli idrocarburi eterociclici presenti sulla superficie delle polveri, sono in grado di attraversare facilmente gli alveoli polmonari. I particolati sono costituiti in prevalenza da particelle carboniose e composti del piombo e del ferro.

Considerato dunque il pericolo derivante dall'inquinamento dei gas di scarico, è comprensibile che i maggiori paesi industrializzati abbiano cercato di porvi rimedio con una serie di normative atte a ridurre progressivamente le emissioni degli autoveicoli.

La figura 1.1 mostra l'evoluzione delle legislazioni in materia di emissioni di NO_x ed idrocarburi della California, degli Stati Uniti e dell'Europa, prendendo

come base di riferimento i dati del 1968. Va subito osservato il notevole ritardo rispetto agli Stati Uniti nell'introduzione in Europa di normative restrittive.

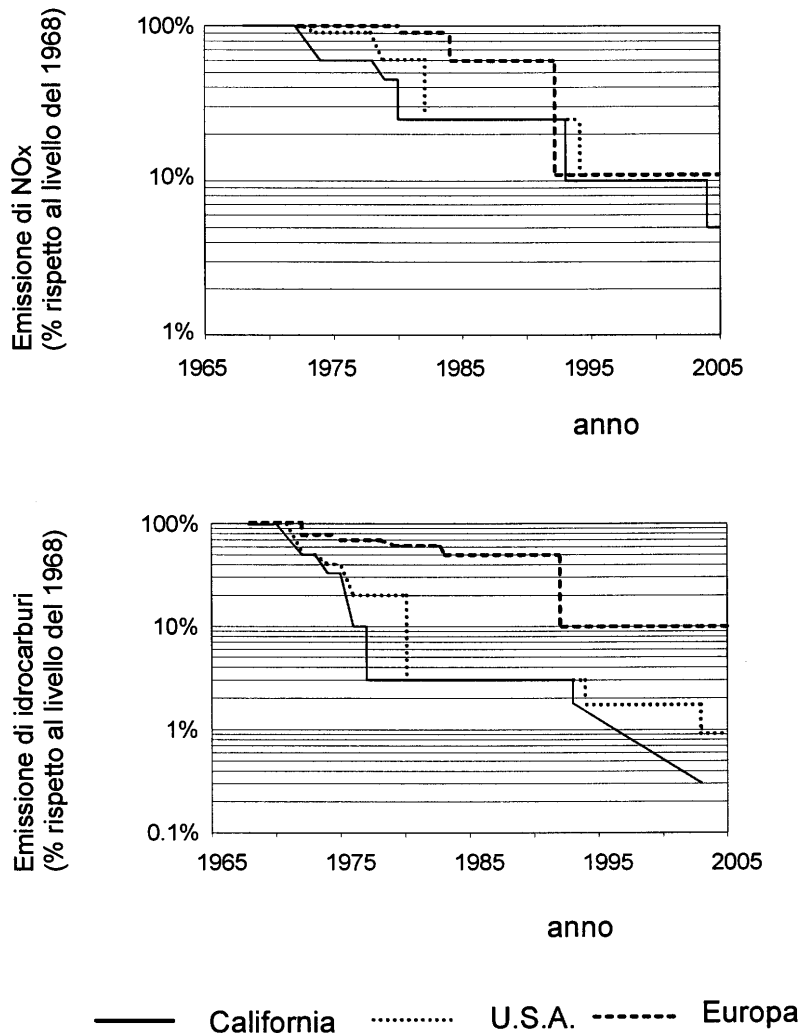


Figura 1.1 Evoluzione delle legislazioni in materia di abbattimento di NO_x ed idrocarburi (6).

Nella tabella 1.2 sono illustrati i limiti di emissione previsti dalla direttiva EU fino all'anno 1997 e la proposta tedesca per il biennio 1999/2000. Bisogna notare che, mentre la prima data si riferisce alle autovetture di nuova progettazione, la seconda è relativa a quelle in produzione.

Gli interventi di tipo tecnologico volti alla riduzione dei gas emessi dagli autoveicoli sono di tre tipi:

a. Azione a livello del combustibile. Si cerca di minimizzare il contenuto degli inquinanti presenti nel combustibile: nelle benzine "verdi" come antidetonante il piombo tetraetile è stato sostituito da prodotti ossigenati quali il metil terbutil etere (MTBE) o l'alcool etilico.

b. Azione a monte dell'emissione. Per i motori a benzina si può limitare l'emissione dei gas inquinanti regolando opportunamente il rapporto aria/combustibile (indicato in seguito come A/F) dal quale dipende la composizione della miscela di combustione.

I motori diesel lavorano invece con il sistema EGR ("Exhaust Gas Recirculation"), che consiste nella diluizione della miscela in entrata al cilindro mediante un ricircolo dei gas di scarico.

c. Azione a valle dell'emissione. A differenza del caso precedente, non si tratta di metodi di prevenzione, bensì di contenimento. Rientrano in questa categoria i reattori termici e le marmitte catalitiche il cui ruolo consiste nell'eliminazione delle emissioni inquinanti. Le marmitte catalitiche possono essere a due vie (in quanto favoriscono l'ossidazione di CO e degli idrocarburi) o a tre vie (catalizzano anche la riduzione di NO).

Tabella 1.2 Evoluzione dei limiti di emissione: Ciclo Europeo Urbano + Ciclo Europeo Extraurbano (percorso totale 11 Km, valori di emissioni in gKm^{-1} - EVAP: g prova^{-1}) (7).

		CO	HC + NO _x	PM ^c	EVAP ^d
Fase 1 ^a	Attuale	3.16 (2.72)	1.13 (0.97)	0.18 (0.14)	-(2)
Fase 2 ^a	1996/1997	2.20	0.50	-	2
Fase 3 ^b	1999/2000	1.50	0.20	-	-

^a Direttiva EU 91/441, valori in parentesi sono relativi a veicoli di cilindrata inferiore a 1400 cm^3 ;

^b Direttiva proposta dalla Repubblica Federale Tedesca per la fase 3 EU;

^c Particolati;

^d Evaporazione della benzina.

Di fatto dal 1975 la tecnologia dei catalizzatori è stata adottata dai principali paesi industrializzati nel controllo dell'ossido di carbonio, degli idrocarburi e degli ossidi di azoto emessi dagli autoveicoli.

La figura 1.2 mostra i risultati ottenuti negli Stati Uniti dal 1970 al 1985 nella riduzione di emissioni inquinanti indicando chiaramente l'impatto positivo della tecnologia di controllo delle emissioni inquinanti.

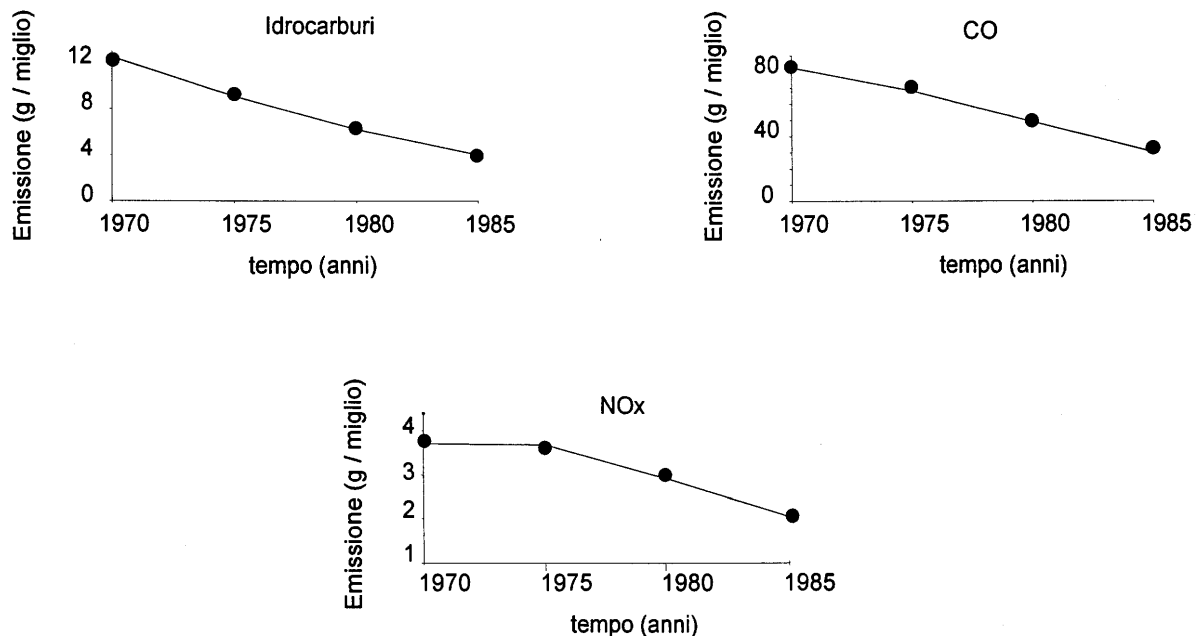


Figura 1.2 Riduzione delle emissioni inquinanti degli autoveicoli negli Stati Uniti a partire dall'anno di introduzione degli emendamenti all'American Clear Air Act. I valori si riferiscono ad un valore medio misurato su tutte le automobili, catalizzate e non (1).

Come si può osservare dalla tabella 1.3 anche la tecnologia più semplice, ovvero l'adozione di catalizzatori a due vie o "retrofit", può comportare una significativa riduzione dell'emissione di idrocarburi e di CO, consentendo, nella maggior parte dei casi di rimanere nei limiti previsti dall'attuale normativa. Va osservato che per rispettare le direttive che entreranno in vigore dal 1997 sarà necessario utilizzare tecnologie più avanzate, in particolare abbandonare i catalizzatori a due vie per passare a quelli a tre vie.

Una proiezione della composizione del parco delle autovetture (figura 1.3) stima che nel 2000 le automobili non catalizzate emetteranno circa il 70% della

quantità totale di inquinanti mentre costituiranno solamente il 30% del parco confermando l'importanza del controllo delle emissioni.

Tabella 1.3 Livelli di emissione (g test⁻¹). Confronto tra automobili catalizzate ^a e non (1).

Modello	HC + NO _x	NO _x	CO
Peugot 205			
non cat.	18.3	7.8	26.3
cat.	8.5	5.8	8.8
Fiat UNO 45			
non cat.	15.2	6.2	26.7
cat.	4.1	2.7	9.8
VW Golf C			
non cat.	16.1	5.7	50.5
cat.	6.4	2.0	42.7
Rover 213			
non cat.	12.3	3.6	46.7
cat.	5.2	1.4	27.5
Limiti ^b	10.7	-	30.0

^a I dati si riferiscono a marmitte catalitiche a due vie;

^b Fase 1 normativa EU, ciclo urbano ed extraurbano.

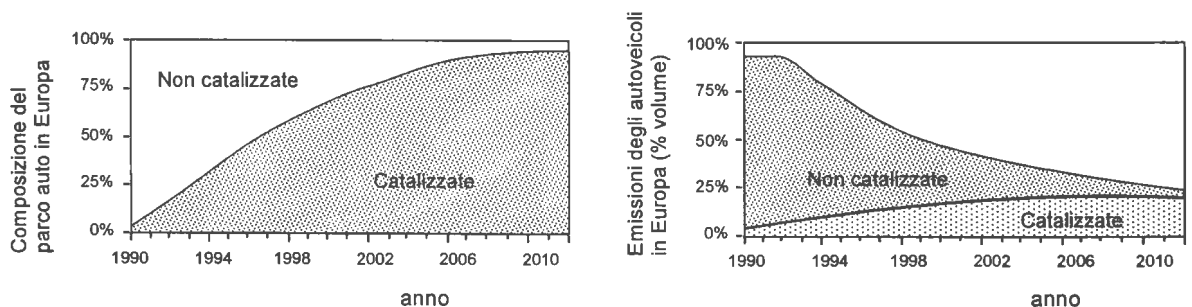


Figura 1.3 Diffusione in Europa dei veicoli catalizzati ed emissione di gas inquinanti del parco auto europeo (6).

1.2 Convertitori catalitici

Le quantità di CO, idrocarburi e NO_x emesse dagli autoveicoli dipendono da molti fattori quali la temperatura di combustione e le condizioni di lavoro del motore. In un motore a benzina però il fattore determinante risulta essere il rapporto aria/combustibile (A/F).

E' da notare che, come illustrato in figura 1.4, in nessuna condizione di A/F le tre principali emissioni possono essere contemporaneamente ridotte al minimo. Inoltre, alla massima potenza del motore corrisponde un'elevata emissione di NO. Sebbene negli ultimi anni le modifiche e il controllo del rapporto A/F nel motore abbiano portato a significativi progressi nel campo dell'emissione e della potenza, nessuno di essi ha permesso di rispettare le limitazioni imposte dalle leggi attuali sulle emissioni, senza l'uso di un sistema catalitico.

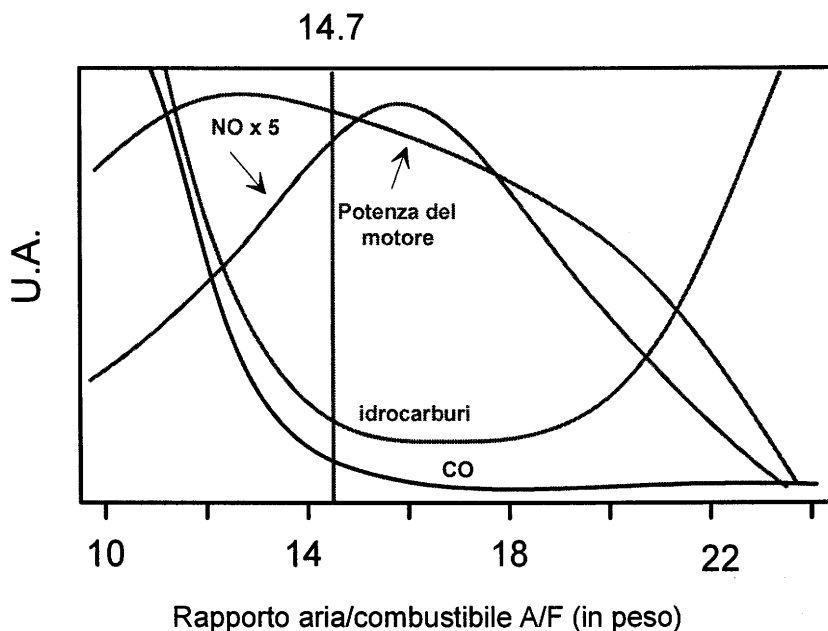


Figura 1.4 Composizione dei gas di scarico in funzione del rapporto A/F (1).

Attualmente si utilizza il catalizzatore a tre vie ("Three Way Catalyst"-TWC) il cui nome deriva dalla possibilità di rimuovere contemporaneamente le tre classi di inquinanti. Solo per valori di A/F vicini a quello stechiometrico, il catalizzatore, promuovendo sia le reazioni di ossidazione che di riduzione, è in grado di convertire le emissioni inquinanti fino a circa il 90% (figura 1.5). Si noti che l'abbattimento degli inquinanti del 90% rispetto ai livelli del 1968 è quanto richiede la legislazione corrente. Da qui si intuisce la necessità di operare in condizioni di

A/F rigidamente controllate in quanto la finestra operativa di A/F in cui si hanno conversioni elevate è piuttosto stretta (figura 1.5). Per questo motivo viene utilizzato un sistema di controllo dell'alimentazione costituito da iniettori e da una centralina elettronica collegata ad un sensore di ossigeno nei gas di scarico (sonda λ).

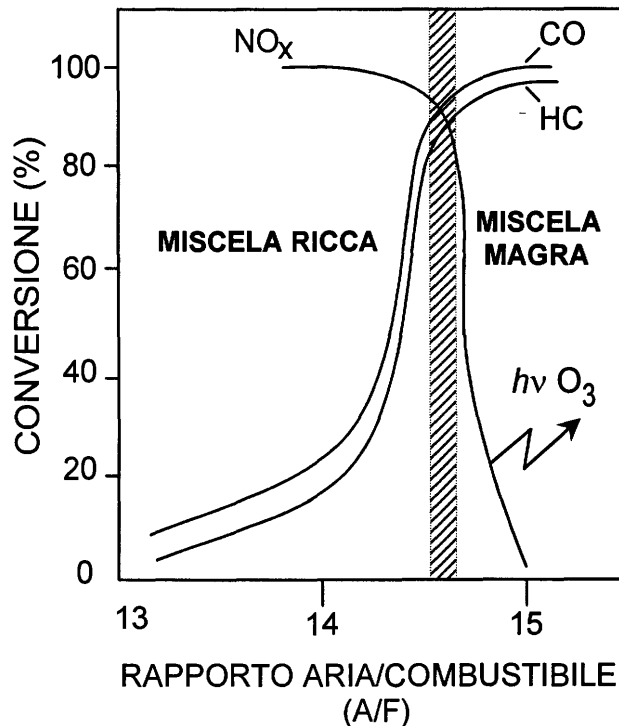


Figura 1.5 Efficienza del catalizzatore a tre vie in funzione del rapporto A/F. E' evidenziata la finestra operativa di A/F (8).

E' interessante notare che negli ultimi anni sono stati progettati dei motori capaci di lavorare nella regione "lean burn" (A/F:18-21), che, pur mantenendo un'elevata potenza (cfr figura 1.4), consentirebbero un notevole risparmio di carburante e basse emissioni di CO e HC. In questo caso però, l'ambiente ossidante impedisce la riduzione di NO e si rende necessario lo sviluppo di catalizzatori che promuovano la decomposizione degli ossidi di azoto.

corderite è applicato un rivestimento di allumina (dello spessore di 30-50 μm) che ha la funzione di supporto al metallo nobile e ne favorisce la dispersione.

In modo schematico, in una marmitta catalitica possono essere distinti tre elementi principali: **a. Fase attiva (metalli nobili)** **b. Promotori** **c. Supporto**

L'insieme di questi tre elementi viene definito "washcoat".

a. Fase attiva (metalli nobili). Il rodio è il componente principale nel controllo delle emissioni di NO_x nei catalizzatori a tre vie: è molto attivo nel promuovere selettivamente la riduzione di NO_x a N_2 con minima formazione di ammoniaca; catalizza inoltre l'ossidazione di CO. Il controllo di A/F è estremamente importante perché in ambiente riducente e a basse temperature, il rodio può promuovere la formazione di NH_3 . La quantità di metallo utilizzata in un convertitore catalitico varia da 0.18 a 1 grammo.

L'iridio e il rutenio pur catalizzando efficacemente la riduzione di NO, non sono utilizzati in quanto formano ossidi volatili alle temperature di lavoro (8).

Il platino e il palladio sono invece utilizzati poiché promuovono l'ossidazione di CO e HC soprattutto a basse temperature. Le quantità utilizzate variano da 0.9 a 5 grammi per marmitta catalitica.

b. Promotori. Il nichel, in lega con Pt, Pd e Cu, è in grado di promuovere la riduzione di NO_x in condizioni altamente riducenti; come ossido invece catalizza l'ossidazione di CO; purtroppo ad elevate temperature il NiO reagisce con l'allumina del supporto formando l'alluminato.

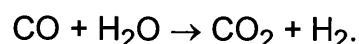
A differenza degli Stati Uniti, in Europa la legislazione vieta l'utilizzo di NiO, che è in grado di formare $\text{Ni}(\text{CO})_4$ volatile e cancerogeno.

Importante ruolo riveste l'ossido di cerio al quale vengono attribuite le seguenti funzioni:

- Stabilizzazione del supporto e incremento della dispersione del metallo.
- Capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno (OSC "Oxygen Storage Capacity") rispettivamente in condizioni di miscela "magra" e di miscela "ricca", grazie alla coppia redox



- Promozione della reazione di conversione del gas d'acqua:



- Promozione dello "steam reforming": $\text{HC} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Il secondo punto in particolare è di estrema importanza tecnologica: infatti come si può notare dalla figura 1.7, a causa della variazione di velocità dell'autoveicolo, si osservano ampie oscillazioni del rapporto A/F che superano l'ampiezza dell'intervallo di funzionamento ottimale del catalizzatore. La capacità di CeO_2 d'immagazzinare ossigeno consente di controllare il rapporto A/F aumentando così l'efficienza del sistema catalitico.

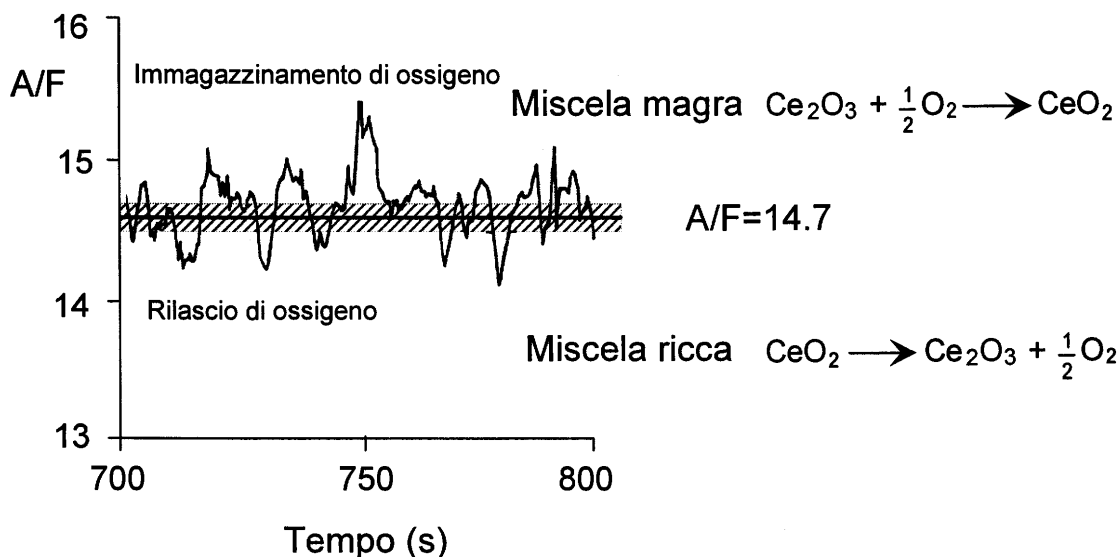


Figura 1.7 Variazione del rapporto A/F durante il ciclo di prova del veicolo (10).

Va ricordato che il costo di CeO_2 risulta relativamente elevato rispetto a quello di Al_2O_3 e poiché la quantità di ossido di cerio aggiunta mediamente risulta piuttosto elevata (fino al 50% in peso del "washcoat") esso incide significativamente sul costo finale del prodotto.

Vengono inoltre utilizzati, come stabilizzanti dell'area superficiale, sali di Ba^{2+} , La^{3+} ed altri cationi, la cui quantità e natura costituiscono il "know-how" del catalizzatore a tre vie.

c. Supporto. I metalli nobili e i promotori sono depositati su allumina: quest'ultima è caratterizzata da un'elevata area superficiale, da una struttura stabile nelle condizioni operative, ed è facilmente reperibile e di basso costo.

1.3 Sviluppi futuri

Sebbene negli ultimi anni siano stati fatti notevoli progressi nella ricerca di catalizzatori in grado di minimizzare le emissioni degli autoveicoli, vi sono attualmente alcuni problemi che ancora non sono stati risolti.

a. Conversioni insufficienti a basse temperature. Come si può notare dalla figura 1.8 l'efficienza di un convertitore a tre vie è strettamente legata alla temperatura di reazione; in particolare, al di sotto della temperatura di "light off" (corrispondente al 50% di conversione), la percentuale di gas convertito diminuisce bruscamente.

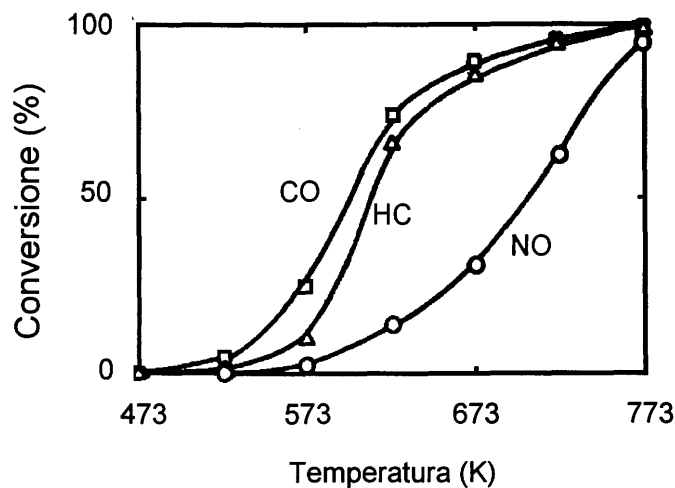


Figura 1.8 Andamento tipico della conversione degli inquinanti in funzione della temperatura .

Ciò costituisce uno dei maggiori inconvenienti nell'uso dei catalizzatori a tre vie in quanto, durante la fase di riscaldamento, la concentrazione di gas nocivi risulta essere elevata.

Questo problema viene in parte risolto posizionando il convertitore vicino al collettore; ciò permette di minimizzare il tempo di riscaldamento del catalizzatore. Tali sollecitazioni termiche però, possono indurre la sinterizzazione del supporto e dei metalli nobili, provocando così la disattivazione del catalizzatore.

b. Deterioramento della marmitta catalitica. Le cause della disattivazione dei catalizzatori sono molteplici. Si possono distinguere comunque tre tipi di fattori:

- Fattori chimici: le sostanze che non vengono desorbite o che reagiscono in modo irreversibile con il catalizzatore portano alla modifica della composizione, alla perdita o al ricoprimento di siti attivi. I "veleni" più comuni sono il fosforo, presente sia nelle benzine che nell'olio lubrificante dei motori, il piombo e il biossido di zolfo.
- Fattori meccanici: in particolare l'attrito, dovuto alle vibrazioni e alle polveri abrasive, è in grado di ridurre notevolmente la durata della marmitta.
- Fattori termici: la velocità con cui viene modificata la struttura del catalizzatore (crescita di cristalliti, sinterizzazione) aumenta con la temperatura. Questi cambiamenti strutturali possono portare ad una diminuzione dell'area superficiale o ad una diminuzione della dispersione del metallo. In particolare il rodio, sottoposto a temperature superiori a 813 K, interagisce con Al_2O_3 migrando all'interno del "bulk" e portando alla diminuzione dei siti attivi. Tali fattori possono inoltre causare una diminuzione della OSC di CeO_2 con conseguente perdita del positivo contributo al controllo del rapporto A/F.

c. Elevato costo dei metalli nobili. Sebbene in quest'ultimo periodo la diminuzione della domanda abbia portato ad un calo nel prezzo, il rodio è sicuramente il più costoso fra tutti i metalli nobili (figura 1.9). Inoltre, da un'attenta analisi dell'impiego dei diversi metalli si può notare che nel 1989 quasi l'80% del rodio disponibile veniva impiegato nell'industria delle marmitte (figura 1.10), mentre sia per il platino che per il palladio tali percentuali risultavano inferiori. Nel 1993 la percentuale di rodio utilizzata nell'industria automobilistica è stata ancora più consistente raggiungendo quota 90.7% (11). In tal modo una diminuzione dell'utilizzo del rodio nei catalizzatori per autoveicoli anche modesta pesa in modo molto più significativo sul suo prezzo che su quello degli altri metalli impiegati.

Risulta quindi evidente come la ricerca debba essere orientata verso lo sviluppo di catalizzatori nei quali il rodio sia sostituito da metalli più economici. Vale la pena sottolineare che negli ultimi tempi sono state messe in commercio delle marmitte a base di palladio ed elevata stabilità termica.

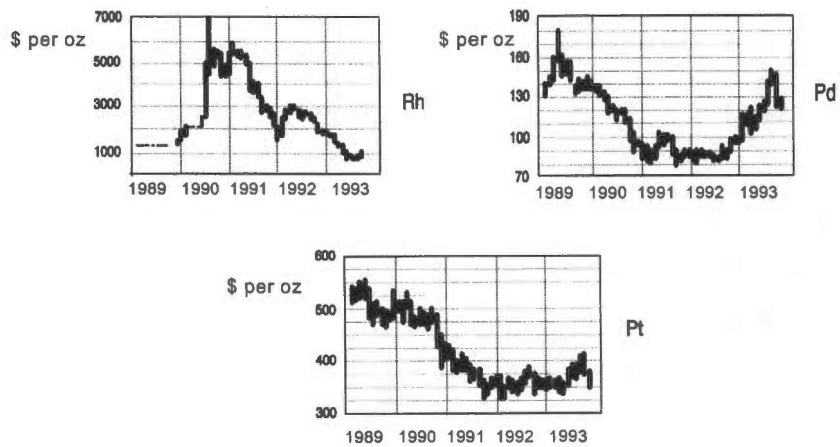
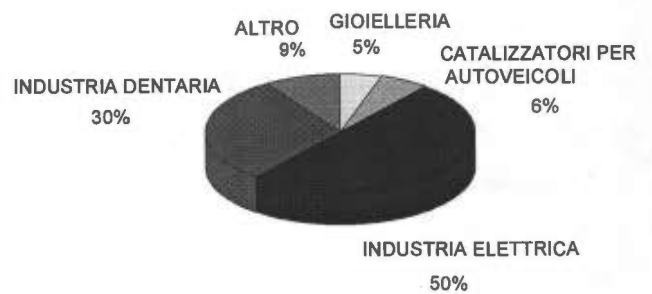


Figura 1.9 Andamento del costo dei metalli nobili negli anni 1989-1993.

Richiesta totale di platino = 3,425,000 oz



Richiesta totale di palladio = 3,310,000 oz



Richiesta totale di rodio = 330,000 oz

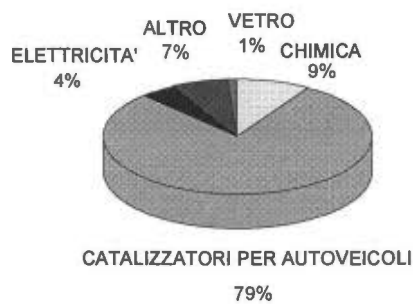


Figura 1.10 Utilizzo dei metalli nobili nei vari settori commerciali durante il 1989 (12).

1.4 Finalità della tesi

In base alle problematiche fin qui descritte e alle prospettive di sviluppo, il lavoro di ricerca è stato orientato lungo le seguenti tematiche di ricerca:

- a. Sviluppo di sistemi ad elevata OSC e stabilità termica;
- b. Caratterizzazione strutturale di sistemi $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$: studio delle correlazioni struttura / proprietà redox;
- c. Influenza sulle proprietà redox dell'introduzione di droganti nella soluzione solida $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$;
- d. Studio degli effetti metallo-supporto nella promozione della riduzione di NO con CO.

Inoltre, nell'ambito delle tematiche sopra descritte sono stati utilizzati sistemi a

- bassa area superficiale ($1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
- elevata area superficiale ($60\text{-}100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);

La scelta di due tipi di sistemi è basata sul fatto che nel primo caso, essendo la superficie trascurabile, si possono studiare direttamente processi che coinvolgono il "bulk" del catalizzatore ottenendo quindi informazioni sulle correlazioni tra struttura e reattività. Inoltre la metodica di sintesi consente di ottenere un alto grado di omogeneità della soluzione solida.

L'alta area superficiale è un requisito importante dal punto di vista applicativo. Infatti, normalmente si osserva che all'aumentare dell'area superficiale vengono migliorate le proprietà catalitiche dei sistemi ed inoltre tutte le fasi di preparazione di un catalizzatore vengono semplificate. Appare evidente inoltre la necessità di studiare la stabilità termica di tali sistemi.

1.5 Bibliografia

1. Acres, G.J.K. "Pollution: Causes, Effects, and Control" (Harrison, R.M., Ed.), 2nd.ed., Chap.11, p.221-236, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1992.
2. Anonymous, *Chemistry & Industry*, 320 (1996).
3. Impens, R. "Catalysis and Automotive Pollution Control I" (Crucq, A. and Frennet, A., Eds.), p.11-29, Amsterdam, Elsevier Science, 1987.
4. Hecq, W.J. "Catalysis and Automotive Pollution Control II," (Crucq, A., Ed.), p.5-15, Amsterdam, Elsevier Science, 1991.
5. Harrison, R.M. "Pollution: Causes, Effects, and Control." (Harrison, R.M., Ed.), 2nd.ed., Chap.7, p.127-155, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1992.
6. de Jong, K.P., Bosch, W., and Morgan, T.D.B. "Catalysis and Automotive Pollution Control III," (Frennet, A. and Bastin, J.-M., Eds.), pp.15-32, Amsterdam, Elsevier, 1995.
7. Taschner, K. "Catalysis and Automotive Pollution Control II," (Crucq, A., Ed.), p.17-33, Amsterdam, Elsevier Science, 1991.
8. Taylor, K.C. "Catalysis-Science and Technology," (Anderson J.R. and Boudart, M., Eds.), Chap.2, Berlin, Springer-Verlag, 1984.
9. Taylor, K.C. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **35**, 457 (1993).
10. Hertz, R.K. and Shinouskis, E.J. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 385 (1985).
11. Courty, P.R. and Chauvel, A. *Catal. Today* **29**, 3 (1996).
12. Steel, M.C.F. "Catalysis and Automotive Pollution Control II," (Crucq, A., Ed.), p.105-123, Amsterdam, Elsevier Science, 1991.

Capitolo 2. Tecniche utilizzate

2. TECNICHE UTILIZZATE

Dato l'ampio spettro delle tecniche utilizzate si richiamano di seguito alcuni principi fondamentali relativi alle stesse. In particolare esse riguardano la deposizione dei precursori metallici, i metodi chimico-fisici e strutturali di caratterizzazione e infine gli studi di attività catalitica.

2.1 Preparazione dei catalizzatori: "incipient wetness"

Il metallo nobile viene depositato sul supporto utilizzando la tecnica di impregnazione "incipient wetness" (1) con la quale il metallo nobile viene introdotto in forma di precursore, la cui scelta influenzerà la qualità del deposito finale, la sua struttura, le dimensioni dei cristalliti e la sua distribuzione in funzione del diametro dei cristalliti. Questo tipo di preparazione è ampiamente utilizzato quando tra supporto e precursore metallico l'interazione è debole e consente di ottenere facilmente e con buona riproducibilità dei catalizzatori con metallo altamente disperso.

La prima caratteristica che discrimina un precursore è la sua solubilità nel solvente utilizzato per l'impregnazione, che è generalmente acqua. Se la solubilità del precursore è bassa, si possono fare impregnazioni successive sulla stessa polvere. L'ossido utilizzato come supporto viene impregnato, goccia a goccia, con una soluzione di un sale del metallo di volume pari al volume dei pori del supporto. In questo modo, mescolando accuratamente durante la preparazione in un mortaio, si ottiene una migliore distribuzione del sale sull'ossido. La soluzione penetra per capillarità all'interno dei pori del solido su cui non deve surnatare del liquido per evitare che durante la precipitazione del sale la distribuzione del precursore non sia uniforme e si formino cristalliti più grandi a causa della migrazione che avrebbe luogo nelle fasi successive della preparazione.

Dopo l'impregnazione il catalizzatore viene essiccato per una notte a 393 K. L'essiccazione è un processo di importanza primaria. Qualora un supporto, dotato di una uniforme distribuzione di pori, venga riscaldato rapidamente, si instaura un gradiente di temperatura tra l'esterno e l'interno del catalizzatore. L'evaporazione

comincia sulla superficie esterna e l'interfaccia gas-liquido muove attraverso i pori verso l'interno delle particelle. La concentrazione del precursore aumenta sul menisco all'interfaccia tra soluzione e gas, e la fase attiva si deposita anche sulla superficie interna ai pori del supporto aumentando la dispersione del precursore. Se invece il riscaldamento avviene lentamente, la fase attiva interagisce poco con il supporto e rimane nella fase liquida, aumentando così di concentrazione. Quando l'evaporazione del solvente è portata a termine, la fase attiva si trova concentrata alla estremità interna dei pori, e dopo riduzione, le particelle di metallo presentano una distribuzione delle dimensioni che dipende dal volume dei pori.

L'ultima fase della preparazione consiste in una calcinazione del catalizzatore durante la quale si hanno i seguenti fenomeni:

- formazione dell'ossido del metallo per decomposizione del precursore;
- formazione di un legame chimico tra ossido del metallo e supporto;
- rimozione di qualche elemento introdotto durante la preparazione con formazione di composti volatili quali Cl_2 , SO_2 , N_2O o CO_2 ;
- eliminazione di residui carboniosi eventualmente presenti;
- sinterizzazione del precursore.

Il riscaldamento ad elevata temperatura può portare ad una ricristallizzazione con formazione di particelle di precursore più grandi. Tale trattamento è importante al fine di evitare una possibile sinterizzazione durante successivi trattamenti, quali riduzione o degasaggio ad alta temperatura. Può però portare ad un calo consistente dell'area superficiale del supporto.

2.2 Adsorbimento di gas

Lo studio della reattività di un catalizzatore eterogeneo, costituito da un metallo supportato su un ossido, richiede una dettagliata caratterizzazione della sua superficie.

L'esame di materiali in polvere mediante l'adsorbimento di gas permette di ottenere informazioni sulla morfologia delle superfici analizzando la struttura

intima dei pori, la loro forma interna e dimensione, l'entità e la distribuzione del loro volume e il loro contributo all'area superficiale.

Tutti i processi di adsorbimento possono essere divisi nelle due categorie di adsorbimento chimico o fisico a seconda della forza della interazione. La prima anche detta irreversibile o chemiadsorbimento, è caratterizzata principalmente da grandi calori di adsorbimento che spesso si avvicinano al valore dei legami chimici. Poiché il chemiadsorbimento procede attraverso la formazione di un legame chimico, esso avviene anche a temperatura superiore alla temperatura critica dell'adsorbato. Perché possa aver luogo il chemiadsorbimento in presenza di elevate energie termiche è necessario che si formi un forte legame con la superficie. Inoltre, come per molte reazioni chimiche, al chemiadsorbimento può essere associata un'energia di attivazione. Nel chemiadsorbimento le molecole adsorbite sono distribuite sulla superficie in un unico strato, e, a causa della formazione di un legame chimico tra una molecola adsorbita e un sito specifico sulla superficie, l'adsorbato non è libero di migrare sulla superficie stessa. Questo fatto spesso permette la determinazione del numero di siti attivi sul catalizzatore semplicemente misurando la quantità di gas chemiadsorbito.

L'adsorbimento reversibile o fisico mostra delle caratteristiche che lo rendono molto adatto alla determinazione dell'area superficiale:

- l'adsorbimento fisico è accompagnato da bassi calori di adsorbimento e non avvengono variazioni strutturali distruttive sulla superficie durante le misure. Tra adsorbato ed adsorbente si instaurano delle interazioni di tipo ione-dipolo, ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo e interazioni di quadrupolo;
- diversamente dal chemiadsorbimento l'adsorbimento fisico può portare ad un ricoprimento della superficie con più di uno strato di adsorbato. Perciò i pori possono essere riempiti dall'adsorbato per misurarne il volume;
- a temperature elevate l'adsorbimento fisico non avviene;
- l'equilibrio di adsorbimento fisico viene raggiunto rapidamente poiché l'energia di attivazione del processo è nulla (tranne che nell'adsorbimento in piccoli pori dove la diffusione può limitare la velocità di adsorbimento);
- l'adsorbimento fisico è completamente reversibile e questo permette lo studio sia del processo di adsorbimento che di quello di desorbimento;

- molecole fisicamente adsorbite non sono costrette su siti specifici e sono libere di ricoprire l'intera superficie; si possono così calcolare aree superficiali piuttosto che numero di siti.

2.2.1 Fisiadsorbimento (2)

Le teorie cinetiche dei gas permettono di predire il numero di molecole di adsorbato necessarie per coprire completamente il solido con un monostrato. Importante è a questo proposito conoscere la "cross sectional area" di ciascuna molecola, ovvero l'area effettiva coperta da ciascuna molecola adsorbita sulla superficie. L'area superficiale è quindi il prodotto del numero di molecole di un monostrato per la "cross sectional area" di una molecola adsorbita.

Il metodo che viene più frequentemente utilizzato è quello di Brunauer, Emmet e Teller (BET): consente di determinare sperimentalmente il numero di molecole richieste per formare un monostrato sebbene non esista una pressione alla quale sia adsorbito solamente un monostrato completo.

Il modello BET assume che in una serie di strati adsorbiti le molecole più esterne siano in equilibrio con il vapore. Poiché questo equilibrio è dinamico la posizione dei siti coperti da uno o più strati può variare, ma il numero di molecole in ciascuno strato rimane costante.

La determinazione dell'area superficiale è una diretta applicazione della equazione di BET:

$$\frac{1}{n[(P_0 / P) - 1]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{P}{P_0} \quad [1]$$

in cui n e n_m sono rispettivamente la quantità in grammi di gas adsorbito alla pressione P e quella in un monostrato completo, C è la costante di BET e P_0 la pressione di saturazione del vapore.

Nell'intervallo $0.05 < P/P_0 < 0.35$ generalmente il grafico di $\frac{1}{n[(P_0 / P) - 1]}$ vs P/P_0 è una retta la cui pendenza s e intercetta i sono:

$$s = \frac{C - 1}{n_m C} \quad \text{e} \quad i = \frac{1}{n_m C}$$

Risolviendo l'equazione [1] per n_m e C si ottiene

$$n_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{e} \quad C = \frac{s}{i} + 1$$

L'area superficiale S_t può essere calcolata come:

$$S_t = \frac{n_m N_a a_m}{M_w} \quad [2]$$

in cui M_w è il peso molecolare dell'adsorbato, N_a il numero di Avogadro e a_m la "cross sectional area" dell'adsorbato.

La maggior parte dei materiali di elevata area superficiale presenta una struttura porosa. Appare pertanto utile distinguere tra area superficiale esterna ed interna, intendendo con quest'ultimo termine il contributo dato dai pori del sistema. La linea di demarcazione tra queste due caratteristiche del sistema non risulta però univocamente definita. Essa dipende dal metodo di analisi e dalla natura della distribuzione delle dimensioni dei pori. L'accessibilità dei pori e quindi la relativa area superficiale dipendono infatti dalle dimensioni o dalla forma del gas che si vuole adsorbire. In tale contesto i pori vengono convenzionalmente classificati sulla base delle loro dimensione come segue:

- pori con diametri superiori a 50 nm vengono definiti macropori;
- pori con diametri tra 2 e 50 nm vengono definiti mesopori;
- pori con diametri inferiori a 2 nm vengono definiti micropori.

Una prima indicazione sulla porosità dei solidi viene data dalla forma dell'isoterma di fisiadsorbimento. La maggior parte di esse possono essere classificate in sei tipi, riportati in figura 2.1 a.

L'isoterma reversibile di tipo I è caratteristica di sistemi microporosi caratterizzati da una relativamente bassa superficie esterna e da un elevato contributo interno la cui determinazione risulta limitata essenzialmente dall'accessibilità del volume microporoso.

L'isoterma reversibile di tipo II è generalmente osservata in sistemi non porosi o macroporosi. Essa rappresenta tipicamente un adsorbimento a più strati. Il punto B (l'inizio della zona pressoché lineare) viene spesso considerato come la situazione nella quale si ha il completamento di un monostrato di molecole fisiadsorbite e inizia la formazione dei successivi strati.

Le isoterme di tipo III e V non sono comuni. La loro forma è determinata dal particolare tipo di interazioni tra adsorbente ed adsorbato, e in generale è opportuno scegliere un diverso adsorbato al fine di ottenere un'isoterma più facilmente analizzabile.

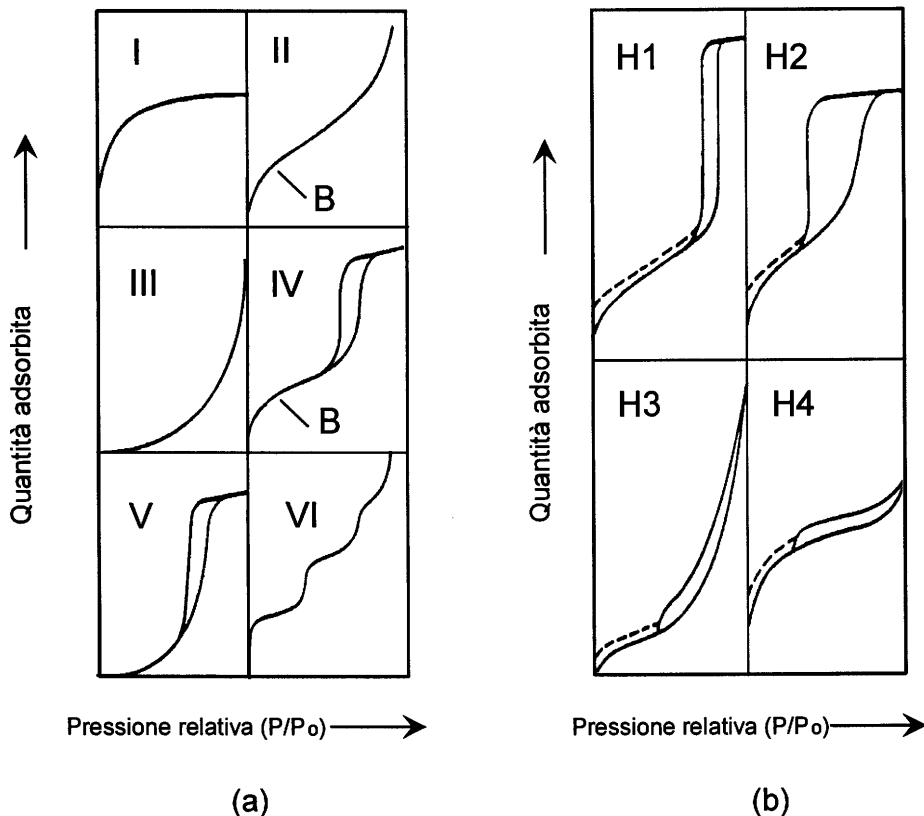


Figura 2.1 (a) Tipi di isoterme di fisiadsorbimento, (b) tipi di isteresi.

L'isoterma di tipo IV è la più comune ed è tipica di sistemi mesoporosi. La parte iniziale risulta del tutto simile a quella dell'isoterma di tipo II mentre, a più alti valori di pressione relativa, è presente la caratteristica isteresi che è associata alla condensazione capillare che avviene nei mesopori. La forma di tale isteresi varia notevolmente a seconda della forma dei pori. I diversi tipi di isteresi sono classificati in quattro gruppi, indicati rispettivamente con H1, H2, H3 e H4 (figura 2.1 b), anche se non esiste tuttora un'univoca correlazione tra forma dell'isteresi e geometria dei pori. Inoltre nella maggior parte dei casi, la presenza di una distribuzione di pori porta all'ottenimento di situazioni intermedie di difficile attribuzione.

L'isoterma di tipo VI rappresenta un adsorbimento di tipo multistrato che avviene per passaggi successivi su una superficie non porosa.

Bisogna ricordare che la natura delle forze coinvolte nell'adsorbimento fisico fa sì che la forma dell'isoterma di adsorbimento di un particolare gas su un determinato solido ad una certa temperatura dipenda dalla natura sia dell'adsorbato che dell'adsorbente. Ogni sistema possederà quindi un'isoterma unica. Nonostante ciò, per un determinato gas, ad esempio N_2 , adsorbito su una classe di sostanze di differente area superficiale, ma di caratteristiche chimico-strutturali non dissimili (come ad esempio ossidi metallici) è lecito attendersi una limitata variazione della forma dell'isoterma. In prima approssimazione queste differenti isoterme dovrebbero risultare sovrapponibili esprimendo l'adsorbimento in unità normalizzate. Lippens e de Boer (3) hanno pertanto introdotto il concetto di spessore statistico dello strato adsorbito (t):

$$t = \left(\frac{n}{n_m} \right) \sigma \quad [3]$$

dove n rappresenta la quantità di gas adsorbito alla pressione P , n_m la capacità del monostrato e σ lo spessore di un singolo strato molecolare.

Lippens *et al* (4) hanno proposto un valore di 3.54 Å per N_2 a 77 K, assumendo un impaccamento di tipo esagonale delle molecole nello strato adsorbito. Ovviamente t rappresenta un valore medio in quanto lo spessore dello strato adsorbito varia da zona a zona.

Diagrammando t in funzione della pressione relativa Lippens *et al* (4) hanno osservato che all'interno di classi di composti si otteneva la stessa curva indipendentemente dal solido considerato. E' stato quindi introdotto e ampiamente dibattuto il concetto di isoterma standard correlato a gruppi più o meno ampi di sostanze (2).

Diagrammando il volume adsorbito su un dato solido macroporoso in funzione di t (il cosiddetto "t-plot") si ottiene una retta passante per l'origine la cui pendenza b_t è direttamente proporzionale all'area superficiale del solido (figura 2.2 a):

$$S_t = a_m \sigma b_t N_a \quad [4]$$

dove a_m rappresenta la "cross sectional area" dell'adsorbato e N_a il numero di Avogadro.

Se sono presenti micropori, man mano che essi vengono progressivamente riempiti, la superficie disponibile all'adsorbimento diminuisce e quindi diminuisce la pendenza della curva nel "t-plot" (figura 2.2 b) finché dopo il loro completo riempimento, si ottiene nuovamente una retta la cui pendenza corrisponde all'area superficiale esterna ai micropori. Se si estrapola a $t = 0$ tale retta si ottiene un'intercetta positiva corrispondente al volume necessario per riempire i micropori.

Se il solido contiene invece mesopori si osserva una distorsione verso l'alto rispetto alla linearità in corrispondenza della condensazione capillare (figura 2.2 c). Dopo il completo riempimento dei mesopori si osserva una nuova linea retta con pendenza corrispondente all'area superficiale esterna. L'intercetta di tale linea con l'asse delle ordinate fornisce il volume dei mesopori e, se presenti, dei micropori. Sfortunatamente in molti casi questa regione lineare risulta troppo limitata per ottenere informazioni.

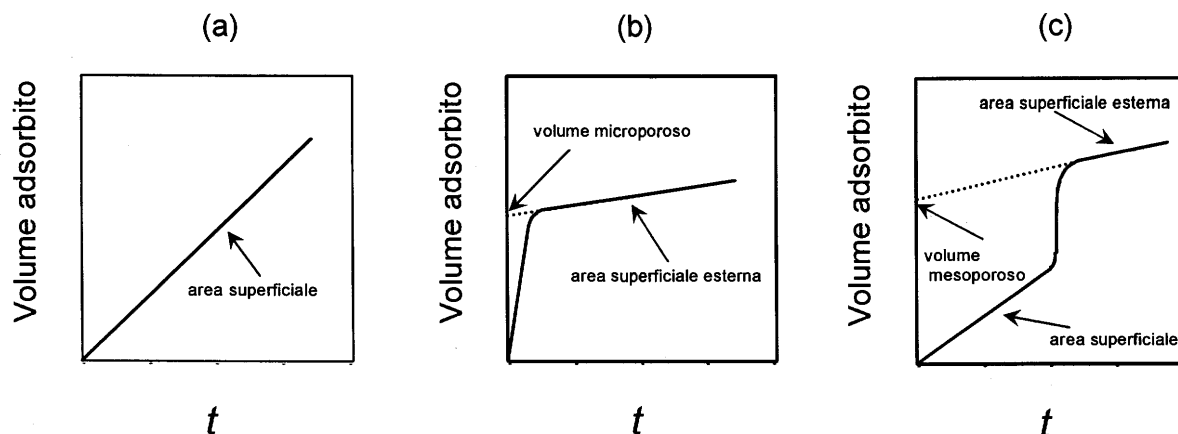


Figura 2.2 "t-plot" per (a) solidi non porosi, (b) solidi microporosi e (c) solidi mesoporosi.

Risulta quindi possibile estrapolare il volume di gas V_f necessario per riempire i pori. Al fine però di calcolare il volume dei pori V_p è necessario conoscere la densità dell'adsorbato all'interno dei pori. In accordo con il metodo di Gurvitsch (2), la densità dell'adsorbato viene generalmente considerata prossima a quella del corrispondente liquido ρ_l alla temperatura misurata, anche per sistemi microporosi, cosicché il volume dei pori è dato da:

$$V_p = \frac{V_f M_w}{22414 \rho_l} \quad [5]$$

dove M_w è il peso molecolare del gas utilizzato.

Il successo nel calcolo del volume microporoso dal "t-plot" dipende dalla scelta dell'isoterma di riferimento, cioè dall'isoterma utilizzata per determinare la dipendenza di t dalla pressione relativa. La forma della prima parte dell'isoterma di adsorbimento (quando cioè si ha la formazione del monostrato adsorbito) dipende dal tipo di interazione adsorbato-superficie, rappresentata dal parametro C nell'equazione BET. Ovviamente un'isoterma di riferimento adatta per tutti i campioni non esiste. Molte isoterme sono state proposte quali riferimento per classi di solidi (ossidi, carbone attivato, ecc.), in molti casi ottenute per adsorbimento su composti simili non porosi, in altri casi sono state sviluppate equazioni semiempiriche. La forma matematica delle più comuni isoterme di riferimento è:

$$t = 3.54(5 / \text{Ln} \frac{P}{P_o})^3 \quad (\text{Halsey})$$

$$t = (13.99 / (0.034 - \text{Log} \frac{P}{P_o}))^2 \quad (\text{Harkins-Jura})$$

$$t = 3.7(5 / \text{Ln} \frac{P}{P_o})^3 + (\frac{P}{P_o})^2 - 0.8 \quad (\text{Cranston-Inkley})$$

Cambiando isoterma di riferimento si modificano sia la pendenza che l'intercetta con l'asse delle ordinate (area superficiale e volume dei pori). La migliore scelta risulta perciò un'isoterma di riferimento ottenuta su un solido simile a quello studiato. Alternativamente è necessario utilizzare un'appropriata equazione (generalmente disponibile nel software dello strumento commerciale).

Dubinin e Radushkevitch (2) hanno proposto un'equazione per la stima del volume microporoso utilizzando i punti della prima parte dell'isoterma di adsorbimento. Il processo considerato è il riempimento dei pori, piuttosto che l'adsorbimento superficiale strato dopo strato. Parametri essenziali alla

descrizione del fenomeno risultano quindi il potenziale di adsorbimento A e il grado di riempimento θ , definiti come:

$$A = RT \ln(P_o/P) \qquad \theta = W/W_o$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura, W il volume microporoso che è stato riempito alla pressione relativa P/P_o e W_o il volume microporoso totale.

Postulato fondamentale è che θ è funzione di A :

$$\theta = \phi(A/\beta)$$

dove β è un fattore di scala che consente di far coincidere la "curva caratteristica" di θ vs A di diversi adsorbati con quella di uno particolare preso come riferimento (ad esempio Dubinin ha adottato il benzene come standard).

Assumendo una distribuzione gaussiana delle dimensioni dei pori, Dubinin e Radushkevitch hanno proposto la seguente equazione

$$W = W_o \exp \left[- \frac{k}{\beta^2} (RT \ln P_o/P)^2 \right] \qquad [6]$$

dove k rappresenta la costante strutturale dell'adsorbente, un parametro caratteristico che dipende cioè dalla struttura dei pori.

L'equazione [6] può essere trasformata in:

$$\text{Log}_{10} W = \text{Log}_{10} W_o - D \text{Log}_{10}^2(P_o/P) \qquad [7]$$

$$\text{dove } D = 2.303 R^2 k \left(\frac{T}{\beta} \right)^2$$

W corrisponde alla quantità di gas adsorbito espressa come volume del liquido corrispondente, ed è quindi

$$W = n/\rho_l$$

dove n è la quantità in grammi di gas adsorbito e ρ_l la sua densità all'interno dei micropori (considerata uguale a quella del corrispondente liquido).

Diagrammando quindi $\text{Log}_{10} W$ (o $\text{Log}_{10} \frac{n}{\rho_l}$) vs $\text{Log}_{10}^2(P_o/P)$ si ottiene una retta dalla cui intercetta si ottiene il volume dei micropori W_o .

Numerosi modelli sono stati sviluppati al fine di descrivere i processi di adsorbimento e condensazione capillare che avvengono nei mesopori. Il metodo

di Barret, Joyner and Halenda ("BJH") è il più comunemente utilizzato (2). Nella regione della condensazione capillare ($P/P_0 > 0.4$), all'aumentare della pressione si ha un aumento dello spessore dello strato adsorbito sulle pareti dei pori. La condensazione capillare in pori cilindrici di raggio r_c viene descritta dall'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -(2\gamma w_m \cos\theta) / (RT r_c) \quad [8]$$

dove γ rappresenta la tensione superficiale del liquido, w_m il suo volume molare, R la costante dei gas, T la temperatura e θ l'angolo di contatto tra le molecole condensate e lo strato sottile adsorbito sulle pareti (figura 2.3). Quest'ultimo termine tiene conto del fatto che la condensazione capillare avviene durante la determinazione dell'isoterma e quindi le pareti dei pori si trovano già ricoperte da uno strato adsorbito, il cui spessore t è determinato dal valore della pressione relativa. Per semplicità, nelle normali applicazioni pratiche si assume arbitrariamente θ uguale a zero.

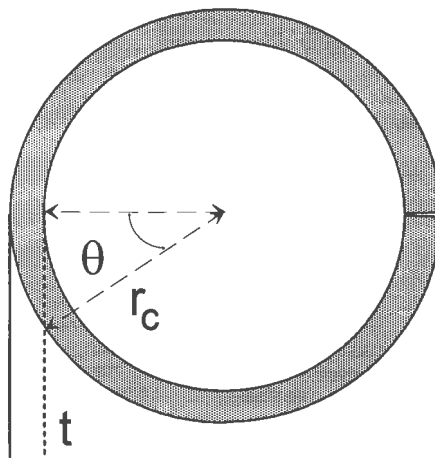


Figura 2.3 Definizione dell'angolo di contatto θ tra le molecole condensate e lo strato sottile adsorbito sulle pareti t .

Esaminando quindi punto per punto l'isoterma di adsorbimento nell'intervallo $0.42 < P/P_0 < 0.98$ si può ottenere il volume mesoporoso e la distribuzione dei pori (2).

2.2.2 Chemiadsorbimento

Si tratta della tecnica più comunemente utilizzata per la misura della dispersione del metallo in catalizzatori costituiti da metalli supportati. Contrariamente all'adsorbimento fisico, in cui non si ha differenziazione tra supporto e fase supportata, si tratta generalmente di un fenomeno specifico. Il metodo è stato utilizzato per la prima volta nel 1965 (5) e consiste nell'adsorbimento di un composto in grado di reagire con la superficie della fase attiva supportata, in modo da formare un monostrato di molecole chemiadsorbite. Dalla misura della quantità di gas adsorbita si ricava la dispersione della fase supportata. Il gas generalmente utilizzato come adsorbato è l'idrogeno, ma vengono pure impiegati l'ossido di carbonio, l'ossigeno e l'ossido di azoto. La figura 2.4 riporta una tipica isoterma di chemiadsorbimento.

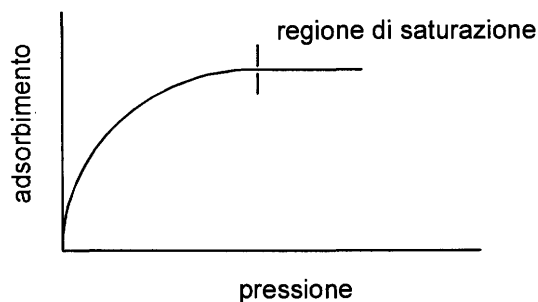


Figura 2.4 Isoterma di chemiadsorbimento.

Il numero di atomi di metallo superficiale $N_{(s)M}$ e la superficie attiva del metallo S_M possono essere ottenuti dalle seguenti equazioni:

$$N_{(s)M} = n \frac{v}{V_m} N_a \quad \text{e} \quad S_M = N_{(s)M} \cdot s$$

in cui v è il volume di gas adsorbito, V_m il volume molare del gas, s la superficie occupata da un atomo metallico, n (indicato comunemente con il termine "stechiometria della reazione di chemiadsorbimento") il numero di atomi di metallo necessari per adsorbire una molecola di idrogeno e N_a il numero di Avogadro.

La stechiometria del chemiadsorbimento di idrogeno viene generalmente assunta pari a due poiché il metallo attiva la molecola di H_2 e ad ogni atomo di metallo si lega un atomo di idrogeno. Essa può variare però nel caso di metalli nobili: si osserva in campioni in cui il metallo è altamente disperso, che utilizzando

un rapporto pari a 2 la dispersione del metallo va ben oltre il 100% (6) per la formazione di specie diidruiche. Nel caso di metalli nobili supportati su ossidi o carbone attivo va considerato inoltre il fenomeno dello "spillover" osservato per la prima volta nel 1964 da Khoobiar in sistemi contenenti Pt/Al₂O₃ e WO₃ che, mescolati meccanicamente, generavano formazioni di H_xWO₃ (7). Il fenomeno è reversibile ("reverse spillover") e consiste di più stadi: adsorbimento di H₂ sul metallo, attivazione di H₂ con formazione di specie H adsorbite sul metallo, scambio di H_{ads} dal metallo a siti sull'ossido, diffusione sull'ossido ed eventuale formazione di siti attivi per reazione con la superficie (8). La diffusione sull'ossido è favorita dalla presenza sulla superficie di gruppi OH con cui l'idrogeno adsorbito può interagire.

Per i metalli del gruppo del platino è stata osservata la dipendenza della stechiometria di chemiadsorbimento dalla dimensione delle particelle di metallo. Per particelle di dimensioni di almeno 1 nm, è stata osservata una stechiometria nella zona di saturazione prossima a due mentre per diametri minori essa diminuisce (per adsorbimento geminale di due atomi di idrogeno su ogni atomo metallico).

Questa differenza di comportamento non è netta, e si riflette sulla stima della dispersione del metallo. Per particelle maggiori di 1 nm le correzioni possibili sono correlate all'adsorbimento intrinseco del supporto, alla formazione di più di uno strato adsorbito, alla solubilità dell'idrogeno nel metallo e allo "spillover".

Per correggere il contributo del supporto si può scegliere tra il sottrarre alla isoterma di adsorbimento del catalizzatore quella del supporto, e una estrapolazione finale che si basa sull'assunzione che il piccolo contributo all'adsorbimento dovuto al supporto vari linearmente con la pressione nella regione di saturazione del metallo. Questo metodo (figura 2.5) ha il vantaggio di correggere adsorbimenti dovuti a "spillover" modesti poiché variano linearmente con la pressione, e di correggere effetti di solubilizzazione di idrogeno nel metallo.

Ottenuta l'isoterma per il solo metallo, si deve stimare la quantità totale di gas del monostrato adsorbito n_m^s ; se in condizioni di saturazione la quantità di idrogeno adsorbito non dipende dalla pressione, questa sarà pari a n_m^s , poiché l'indipendenza da successive aggiunte di idrogeno indica che l'adsorbimento successivo al monostrato è insignificante. Se invece essa dipende dalla pressione, va valutata di volta in volta l'opportunità dell'uso dei metodi di estrapolazione finale o dei dati di adsorbimento per il solo metallo.

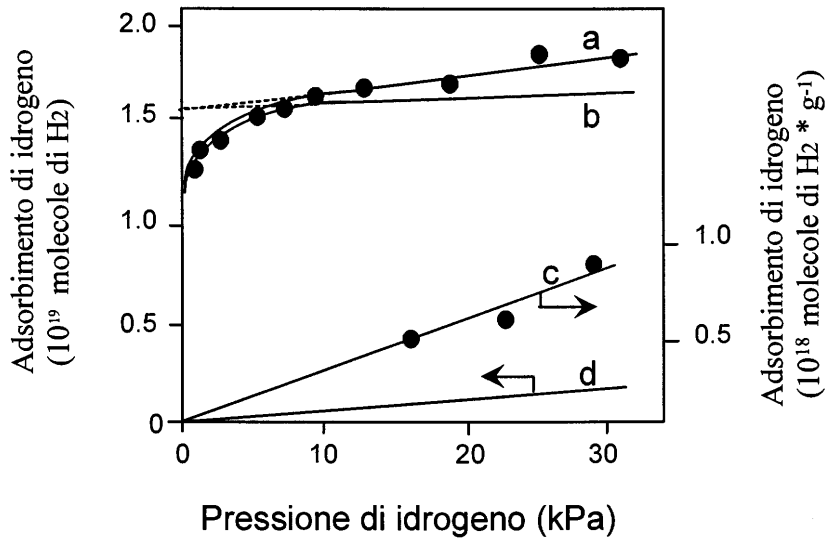


Figura 2.5 Adsorbimento a 523 K di H₂ su Pt/γ-Al₂O₃ 1.1 % in peso. Curve: (a) adsorbimento su 2.031 g di catalizzatore, (c) adsorbimento su 1.00 g di γ-Al₂O₃, (d) adsorbimento su quantità di supporto corrispondente a quella del campione (2.00 g) ed espressa nella stessa scala della curva a., (b) differenza tra le curve a e d (8).

Nel chemiadsorbimento dissociativo si applica l'equazione dell'isoterma di Langmuir assumendo costante l'energia di chemiadsorbimento:

$$n^s = \frac{n_m^s b p^{1/2}}{1 + b p^{1/2}} \quad [9]$$

in cui n^s è la quantità di gas adsorbito alla pressione p e b è una costante.

Per valutare n_m^s si riporta in grafico $1/n^s$ vs $p^{-1/2}$ e si estrapola a $p^{-1/2} = 0$.

L'applicazione di questo metodo richiede però dati molto accurati.

Se l'energia di adsorbimento varia con il ricoprimento, ovvero se all'aumentare dell'occupazione cala l'energia di attivazione (9), si applica l'equazione dell'isoterma di Freundlich:

$$n^s = k p^x \quad [10]$$

dove k e x sono delle costanti.

Riportando in grafico $\log n^s$ vs $\log p$ si ottengono, per misure eseguite a varie temperature, delle rette che si intersecano nel punto n_m^s . Questo metodo richiede misure a varie temperature e in un ampio intervallo di pressioni a causa del

grafico logaritmico, e fornisce un valore per estrapolazione che spesso è lontano dalla zona dei punti sperimentali.

Per particelle minori di 1 nm la stechiometria di chemiadsorbimento è minore di 2. La quantità di idrogeno chemiadsorbito è ottenuta generalmente dal valore dell'adsorbimento irreversibile nella zona lineare dell'isoterma.

L'isoterma di adsorbimento irreversibile si ottiene per differenza tra l'isoterma totale di adsorbimento e l'isoterma relativa all'adsorbimento reversibile. Si procede misurando l'adsorbimento totale, poi si evacua a temperatura ambiente asportando dal sistema il gas adsorbito reversibilmente e infine si procede con un'altra misura di adsorbimento.

Dal volume di H₂ chemiadsorbito si possono dedurre alcune grandezze che definiscono la morfologia delle particelle di metallo: il valore della dispersione D_M del metallo viene definita come:

$$D_M = \frac{N_{(s)M}}{N_{(tot)M}} \quad [11]$$

in cui $N_{(s)M}$ indica il numero di atomi superficiali di metallo e $N_{(tot)M}$ il numero totale di atomi di metallo.

Il diametro medio d_M delle particelle di metallo può essere calcolato da questi dati approssimando ad una sfera la geometria delle particelle.

$$d_M = 6 \frac{\sum_i V_i}{\sum_i A_i} = 6 \frac{V_M}{a_M} \frac{N_{(tot)M}}{N_{(s)M}} = 6 \frac{V_M}{a_M} \frac{1}{D_M} \quad [12]$$

dove a_M è l'area media occupata da un atomo di metallo, e V_M è il volume di un atomo di metallo nel "bulk".

Il valore di V_M si ottiene da:

$$V_M = \frac{M_w}{\rho N_a}$$

in cui M_w è il peso atomico del metallo, ρ la sua densità e N_a il numero di Avogadro.

L'utilizzo del chemiadsorbimento di CO permette di aggirare i problemi di interpretazione dei risultati che si hanno nel caso di "spillover" sul supporto. Anche questo tipo di misura presenta però dei problemi poiché la stechiometria di

adsorbimento è variabile. Si possono avere adsorbimenti lineari, a ponte e geminali e il rapporto tra queste specie varia rendendo difficilmente definibile la situazione del monostrato adsorbito. Le proporzioni relative tra queste specie variano con la temperatura e la pressione, ma dipendono anche dalla dispersione del metallo nel catalizzatore. Inoltre l'ossido di carbonio reagisce con alcuni metalli come nichel e rutenio anche a basse temperature per formare complessi carbonilici. Resta comunque una metodologia che, affiancata dal chemiadsorbimento di idrogeno, permette una migliore comprensione della morfologia della superficie del catalizzatore.

2.3 Tecniche a temperatura programmata

Le tecniche a temperatura programmata consistono nella osservazione dei prodotti desorbiti dalla superficie del campione in funzione della temperatura dello stesso, durante un programma di riscaldamento in cui la temperatura viene fatta aumentare linearmente. Numerosi sono i metodi sviluppati a tale scopo, quali ad esempio la termogravimetria (TG) e la decomposizione (desorbimento) in temperatura programmata (TPD). Nel campo della catalisi eterogenea, l'analisi termica è usata per studiare effetti superficiali causati da variazioni nella composizione, nella determinazione dell'acidità superficiale di zeoliti ("temperature-programmed ammoniation", TPA), nella determinazione di specie ossidabili e riducibili presenti sul catalizzatore ("temperature-programmed oxidation", TPO e "temperature-programmed reduction", TPR).

La temperatura alla quale avvengono dei cambiamenti in un dato campione dipende dalla natura del sistema studiato (composizione del campione e composizione dell'atmosfera circostante) e da ogni fattore che influenza la cinetica della trasformazione. Alcuni di questi fattori sono legati all'apparecchiatura utilizzata per l'analisi termica (flusso dei reagenti, programma di temperatura, efficienza di riscaldamento, problemi diffusionali) mentre altri sono correlati strettamente con la natura del campione (dimensione delle particelle, struttura dei pori, presenza di impurità, grado di cristallinità, eventuale stato di dispersione in un materiale inerte).

La riduzione in temperatura programmata (comunemente abbreviata in TPR) è una tecnica ampiamente utilizzata per la caratterizzazione di solidi. La tecnica

analizza la riduzione di un catalizzatore da parte di un gas mentre la temperatura del sistema varia in modo predeterminato. Dall'analisi dei prodotti gassosi si deducono informazioni di tipo chimico.

Il gas più comunemente utilizzato nella riduzione di solidi è l'idrogeno di cui viene analizzata la concentrazione in uscita al reattore. L'andamento tipico di una TPR mostra una serie di picchi che rappresentano il consumo di idrogeno dovuto alla riduzione del catalizzatore in funzione della temperatura (figura 2.6). Ogni picco individua un distinto processo di riduzione che coinvolge un particolare componente chimico del solido. La posizione del picco nel profilo dipende dalla natura e dai componenti chimici circostanti, mentre l'area riflette la concentrazione dei componenti riducibili presenti nel solido.

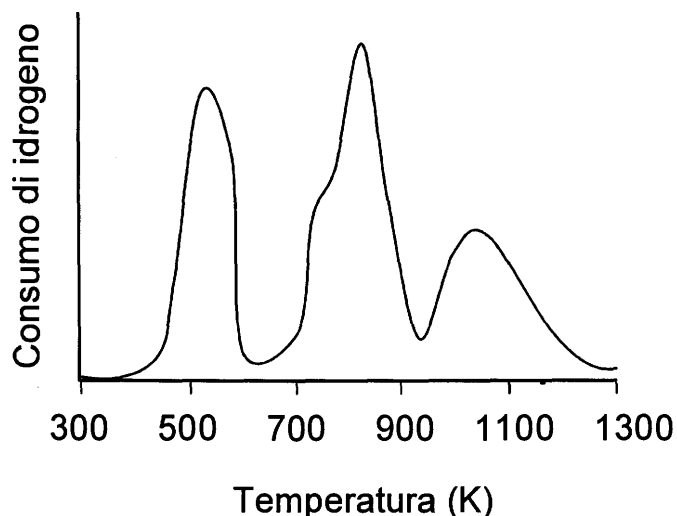


Figura 2.6 Tipico profilo di TPR.

La riduzione in temperatura programmata è una tecnica molto sensibile e dipende essenzialmente dalla riducibilità del solido in esame. E' stata utilizzata per la prima volta negli anni settanta e subito è stata applicata ai catalizzatori costituiti da metalli nobili supportati su refrattari.

E' una tecnica molto usata per la sua sensibilità nella caratterizzazione dei solidi e per la semplice apparecchiatura che richiede.

2.4 Spettroscopia EXAFS e XANES

La spettroscopia EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") si basa sulla misura del coefficiente di assorbimento di raggi X di una specie atomica presente nel campione da indagare e permette di determinare l'intorno chimico di questa specie in termini di tipo e numero di atomi vicini, distanze interatomiche ed entità del disordine termico e/o statico in qualsiasi stato di aggregazione si trovi il campione. Queste determinazioni non eccedono i 4-8 Å di distanza dalla specie atomica prescelta e non contengono direttamente informazioni stereochemiche nel caso in cui si ricorra all'analisi dei dati in regime di singola diffusione; apparentemente quindi l'EXAFS sembra una tecnica "povera" rispetto alle spettroscopie che si basano sulla diffrazione dei raggi X; si deve però considerare che queste ultime forniscono risposte sulla struttura del materiale in studio solo quando esso è caratterizzato dall'esistenza di ordine a lunga distanza (sistema cristallino) e falliscono in quei casi in cui tale ordine è parzialmente o totalmente assente. È proprio su questi ultimi sistemi che l'EXAFS dimostra pienamente la sua potenza di sonda strutturale locale.

Va inoltre ricordato che, a parte casi particolari, queste informazioni possono essere ottenute separatamente per ciascuna delle specie atomiche costituenti il campione.

Il coefficiente di assorbimento di raggi X (di seguito indicato con μ) di una specie atomica è una funzione lentamente variabile al variare dell'energia dei fotoni X incidenti, con alcune nette discontinuità (soglie di assorbimento) che corrispondono alla espulsione di elettroni di "core" come fotoelettroni; questo fenomeno si verifica ovviamente quando l'energia dei fotoni incidenti è maggiore o eguale all'energia di legame (di seguito indicata con E_0) rispetto al nucleo di un determinato elettrone.

La probabilità di espulsione del fotoelettrone diminuisce all'aumentare dell'energia dei fotoni X rispetto alla E_0 dell'elettrone considerato. In figura 2.7 è riportato schematicamente l'andamento di μ relativo alle soglie dovute ad elettroni K, L_I , L_{II} ed L_{III} per il rodio. In ordinata è riportato il valore dell'assorbimento di massa μ/ρ in $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ (dove ρ rappresenta la densità).

Va ricordato che le posizioni delle soglie dei differenti atomi cadono ad energie diverse; ciò implica che se si compie una misura di μ di un campione costituito da più specie atomiche variando con continuità l'energia dei fotoni incidenti si vedranno comparire separatamente alle rispettive energie tutte le soglie.

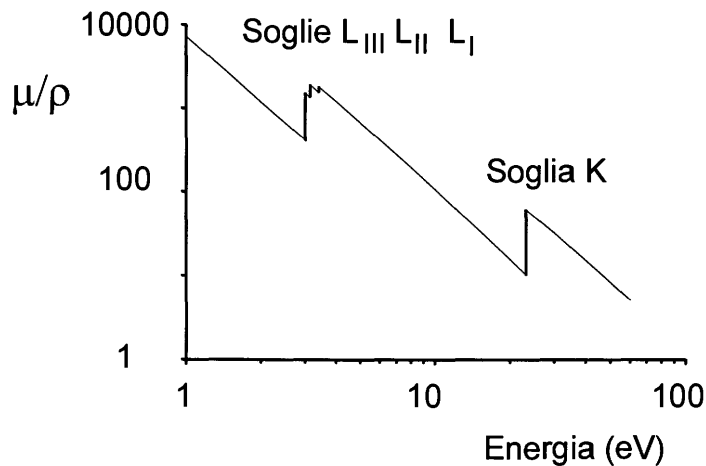


Figura 2.7 Coefficiente di assorbimento di massa del rodio metallico.

Supponiamo ora di investire un certo campione di spessore x (cm) con un fascio di fotoni X di una certa energia E_x e di intensità I_0 l'intensità I del fascio trasmesso dal campione è governata dalla legge di Lambert-Beer:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu x \quad [13]$$

L'andamento del coefficiente di assorbimento tra due soglie è monotonicamente decrescente all'aumentare dell'energia dei fotoni solo nel caso in cui la specie atomica assorbitrice sia allo stato di gas monoatomico; in qualsiasi altra situazione il coefficiente si presenta sempre decrescente ma non monotonicamente: si osserva l'esistenza di una serie di oscillazioni più o meno intense e più o meno complicate che si estendono per alcune centinaia di elettroni-Volt (tipicamente 300-1000) oltre la soglia, chiamate segnale EXAFS. Ciò si nota in figura 2.8 in cui sono posti a confronto gli spettri di assorbimento del Ne gassoso e solido. Le oscillazioni del coefficiente di assorbimento del campione solido sono molto vistose e contengono molteplici informazioni.

L'elettrone espulso nel processo di assorbimento proviene da un livello interno; il suo stato iniziale non è quindi influenzato dallo stato di aggregazione in cui si trova l'atomo e quindi non può essere responsabile delle differenze che si hanno sui due spettri di assorbimento.

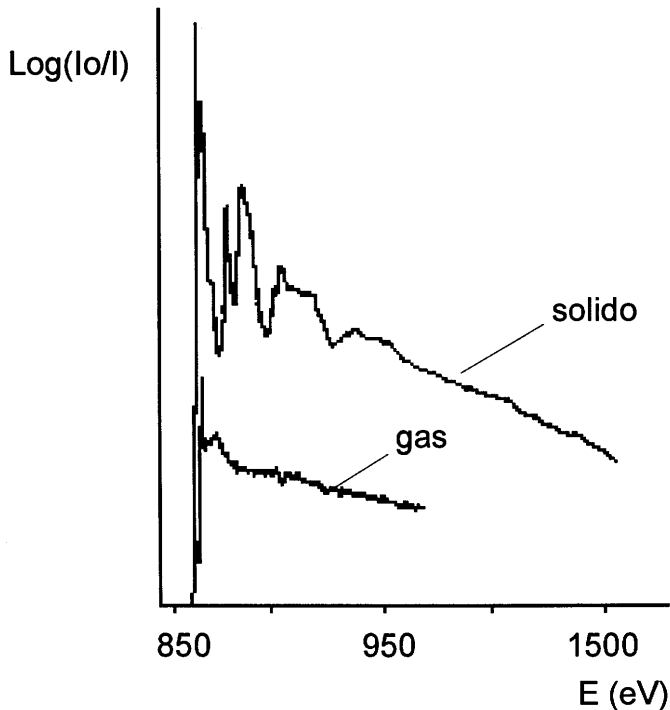


Figura 2.8 Spettri di assorbimento del Ne gassoso e solido.

Ben diverso tra le due situazioni è invece lo stato finale del fotoelettrone: esso abbandona l'atomo eccitato con una energia pari a:

$$E = E_x - E_0 \quad [14]$$

che, nell'ipotesi sia esclusivamente cinetica, corrisponde ad una lunghezza d'onda λ il cui modulo del vettore d'onda è dato da:

$$\left| \vec{k} \right| = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x - E_0)} \quad [15]$$

dove m è la massa dell'elettrone e h la costante di Planck.

Nel caso di atomo isolato (gas monoatomico) si ha quindi un'onda elettronica che si propaga in modo isotropo nello spazio, imperturbata come mostrato nella successiva figura 2.9 a; se invece l'atomo assorbitore è circondato da altri atomi, questi divengono centri di diffusione ("scattering") e si ha interferenza tra l'onda fotoelettronica in uscita e la parte retrodiffusa dai vicini. In figura 2.9 sono rappresentate due delle infinite situazioni di interferenza che si possono determinare: una interferenza costruttiva (b) che comporta un aumento del

coefficiente di assorbimento rispetto al caso dell'atomo isolato, ed una distruttiva (c) che comporta invece una diminuzione del coefficiente.

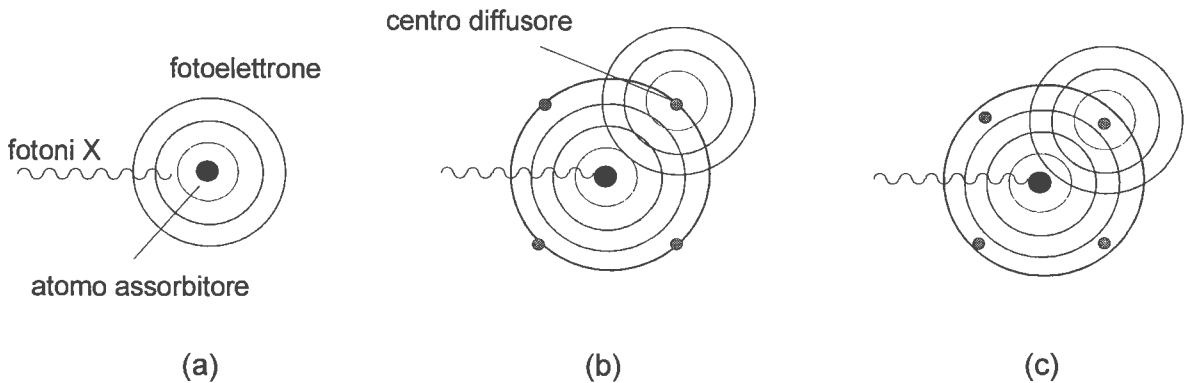


Figura 2.9 Onda fotoelettronica emessa da atomo isolato (a) e con vicini (b, c).

L'ampiezza della diffusione dipende dal numero atomico dei vicini, ed è funzione lineare del loro numero; è quindi ovvio che l'ampiezza dell'oscillazione EXAFS è in qualche modo correlabile al tipo ed al numero di vicini posti intorno all'atomo assorbitore.

Per una data energia del fotoelettrone il tipo di interferenza tra l'onda uscente e la parte retrodiffusa dipende dal cammino compiuto dal fotoelettrone e quindi dalla distanza R tra gli atomi; per una determinata distanza il tipo di interferenza varierà al variare dell'energia del fotoelettrone, quindi al variare dell'energia dei fotoni X incidenti; il segnale contiene quindi anche l'informazione relativa alla distanza interatomica.

Se il fotoelettrone interagisce con un solo tipo di vicini ad una singola distanza, il coefficiente di assorbimento viene modulato da una oscillazione sinusoidale (ad esempio Br_2 gassoso); se invece sono presenti più tipi di vicini e/o a differenti distanze dall'atomo assorbitore la modulazione sarà più complessa ma comunque riconducibile ad una somma di contributi sinusoidali dovuti a differenti specie atomiche e distanze.

Un'ulteriore informazione contenuta nel segnale riguarda eventuale disordine termico e/o strutturale esistente sulle distanze.

In modo formale il segnale EXAFS, espresso in funzione del vettore d'onda del fotoelettrone e di seguito indicato con $\chi(k)$, può essere definito così:

$$\chi(k) = \frac{\mu_X - \mu_{1X}}{\mu_{1X}} = \frac{\mu_X}{\mu_{1X}} - 1 \quad [16]$$

dove μ_X è il coefficiente di assorbimento misurato sperimentalmente e μ_{1X} è il contributo "atomico" dell'assorbimento, cioè la parte strettamente monotonica; la divisione per μ_{1X} normalizza il segnale.

La probabilità P_{if} dell'assorbimento di raggi X da parte di elettroni di livelli interni di un atomo è data da:

$$P_{if} = \frac{2\pi^2 e^2}{m^2 \omega} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad [17]$$

dove i ed f identificano lo stato iniziale e finale dell'elettrone, e ed m sono la sua carica e massa, $\rho(E_f)$ è la densità degli stati energetici permessi per l'elettrone espulso (che viene considerato un elettrone libero, quindi livelli energetici continui), ω è la frequenza del fotone X ed $|M_{if}|$ è l'elemento della matrice di dipolo associato al momento di dipolo che si genera in seguito allo spostamento dell'elettrone dallo stato i allo stato f ; infine:

$$|M_{if}| = \langle \Psi_f | \bar{p}e | \Psi_i \rangle \quad [18]$$

dove \bar{p} è l'operatore momento, \bar{e} è il vettore campo elettrico del fotone X, Ψ_f e Ψ_i sono le funzioni d'onda associate agli stati f ed i .

La funzione d'onda dello stato finale dipende dall'energia dei fotoni X che sono stati assorbiti, e può essere scritta come combinazione lineare di due termini: la funzione d'onda del fotoelettrone uscente dall'atomo eccitato Ψ_{out} alla quale eventualmente si somma un termine perturbativo Ψ_{sc} dovuto alla retrodiffusione da parte degli atomi vicini.

Ricordando quindi che il coefficiente di assorbimento è proporzionale alla probabilità di assorbimento, possiamo infine scrivere:

$$\chi(k) = \frac{\langle \Psi_{out} + \Psi_{sc} | \bar{p}e | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_{out} | \bar{p}e | \Psi_i \rangle} - 1 \quad [19]$$

E. A. Stern propose nel 1974 per il segnale EXAFS così estratto la seguente espressione analitica (10):

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) |f_i(\pi, k)| \sin[2kR_i + \Phi_i(k)] \quad [20]$$

dove:

- k è il modulo del vettore d'onda del fotoelettrone;
- N_i è il numero di atomi di tipo i -esimo alla distanza R_i dall'atomo assorbitore;
- il termine $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ tiene conto delle fluttuazioni delle distanze interatomiche dovute a disordine strutturale e/o ad agitazione termica;
- l'esponenziale $\exp(-2R_i/\lambda(k))$ tiene conto del fatto che un fotoelettrone ha nella materia un libero cammino medio elastico finito (e piccolo, tipicamente circa 5-10 Å per energie del fotoelettrone da 30 a 1000 eV) indicato con la funzione $\lambda(k)$;
- $|f_i(\pi, k)|$ rappresenta la funzione di ampiezza di "scattering" del fotoelettrone da parte della specie atomica i ;
- $\phi_i(k)$ è lo sfasamento subito dal fotoelettrone in relazione al campo di potenziale variabile entro cui si muove, ed è costituito da due termini: $\phi_i(k) = 2\delta(k) + \varphi_i(k)$, il primo dei quali è dovuto al potenziale dell'atomo assorbitore ed il secondo al potenziale dell'atomo retrodiffusore.

Il segnale risulta quindi costituito dalla somma di una serie di onde sinusoidali, la cui ampiezza è dovuta al numero di atomi ed al loro tipo, posti ad una distanza R e la cui frequenza è caratterizzata dalle distanze interatomiche e dalla fase.

Un gas biatomico presenta un segnale EXAFS chiaramente mono-sinusoidale: infatti ciascun atomo interagisce esclusivamente con l'altro atomo con cui è legato nella molecola. Diverso è invece il caso del Ne solido (figura 2.8) dove ciascun atomo di Ne vede gli altri inseriti nella struttura cristallina fino ad alcuni Å di distanza (valore del libero cammino medio) ed il segnale complessivo è quindi una somma di più sinusoidi.

Va infine osservato che questa formula è utilizzabile per campioni non orientati (polveri policristalline, soluzioni, gas) e, qualora si usi come sorgente policromatica di fotoni X la radiazione di frenamento di un normale tubo da laboratorio, anche nel caso di monocristalli; qualora si utilizzi invece la luce di sincrotrone (di seguito LS), per questa ultima classe di materiali la formula precedente va moltiplicata per $3\cos^2\theta$ dove θ è l'angolo formato tra l'asse congiungente l'atomo assorbitore ed il retrodiffusore ed il piano dell'orbita del sincrotrone, in relazione al fatto che la LS è polarizzata. Questa formula si basa su alcune assunzioni, non sempre valide:

- il processo di retrodiffusione da parte dei vicini è singolo, escludendo quindi ipotesi di diffusione multipla, che diventano invece importanti per bassi valori di k (ai quali il valore del libero cammino medio dell'elettrone è grande, dell'ordine di 10-100 Å per energie dell'elettrone tra 5 e 20 eV) e per sistemi di atomi collineari a qualsiasi valore di k ;
- il disordine termico o statico è moderato e descrivibile con distribuzioni gaussiane;
- l'onda del fotoelettrone viene trattata come un'onda piana.

Conoscendo le funzioni di ampiezza e fase è quindi possibile ricavare dal segnale le informazioni strutturali sul campione indagato.

Sono in corso in questi ultimi anni sforzi teorici volti a giungere a formulazioni analitiche che tengano conto sia delle onde curve che soprattutto dei fenomeni di interferenza multipla; i relativi programmi di calcolo per l'analisi dei dati non sono però ancora correntemente accessibili.

Per quanto riguarda l'analisi dei dati EXAFS va sottolineato innanzitutto che non esiste al momento un unico metodo universalmente accettato per l'estrazione dei parametri strutturali dai dati sperimentali, anche se la comunità scientifica ha da alcuni anni incaricato un Comitato Internazionale di stabilire delle procedure di standardizzazione, che sono contenute sotto forma di raccomandazioni nei due rapporti redatti fino ad ora (11,12).

Per l'elaborazione dei dati EXAFS riportati in questa tesi si è fatto uso del set di programmi scritto da Alain Michalowicz (13).

In figura 2.10 è riportato lo spettro di assorbimento di una lamina di Zr tenuto alla temperatura dell'azoto liquido; in seguito questo campione sarà chiamato Zr LNT ("Liquid Nitrogen Temperature").

La prima operazione consiste nella estrazione della parte oscillatoria del segnale. Questa fase dell'analisi è delicata e consiste in tre differenti interventi:

- definizione dell'energia di soglia E_0 per il calcolo del vettore d'onda del fotoelettrone;
- estrapolazione su tutto lo spettro dell'assorbimento pre-soglia $\mu_0 x$;
- modellizzazione dell'assorbimento atomico.

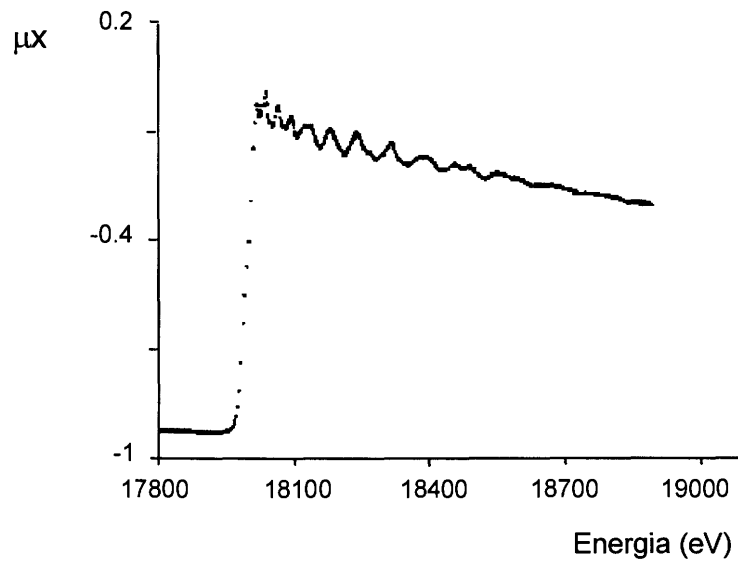


Figura 2.10 Spettro di assorbimento di Zr alla temperatura dell'azoto liquido.

La figura 2.11 rappresenta schematicamente le operazioni sopra descritte:

- il tratto A-B presoglia è stato modellizzato con una retta ed estrapolato fino a G;
- E_0 è stata scelta al massimo della derivata prima della soglia (punto C);
- l'assorbimento atomico è stato calcolato tra i punti D ed F utilizzando un polinomio di terzo grado secondo il metodo di estrazione del segnale EXAFS proposto da Lengeler e Eisenberger (14).

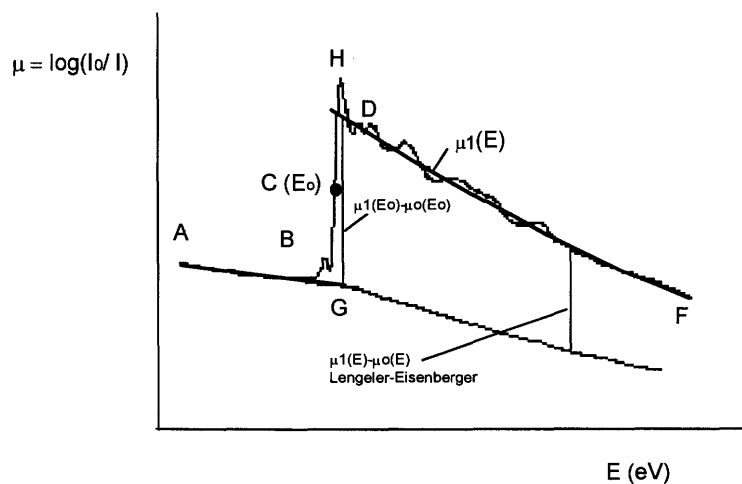


Figura 2.11 Schema grafico dell'estrazione del segnale EXAFS secondo Lengeler-Eisenberger.

Il metodo di Lengener e Eisenberger consiste nel determinare l'assorbimento atomico con una funzione opportuna (polinomi, splines cubiche, formule proposte da McMaster e Victoreen) nella parte dopo soglia dei dati sperimentali (questa fase di calcolo non necessita di estrapolazioni) e nel calcolare successivamente $\mu_0 x(E)$ usando una forma analitica della differenza $\mu_1 x(E) - \mu_0 x(E)$ al variare dell'energia proposta da Heitler (15). Il solo parametro da determinare è in questo caso il così detto "salto di soglia", cioè il valore della differenza $\mu_1 x(E_0) - \mu_0 x(E_0)$, che si ottiene facilmente estrapolando ad E_0 i valori calcolati prima e dopo soglia (punti G e H).

A questo punto si può calcolare il segnale EXAFS:

$$\chi(E) = \frac{\mu x(E) - \mu_1 x(E)}{\mu_1 x(E) - \mu_0 x(E)} \quad [21]$$

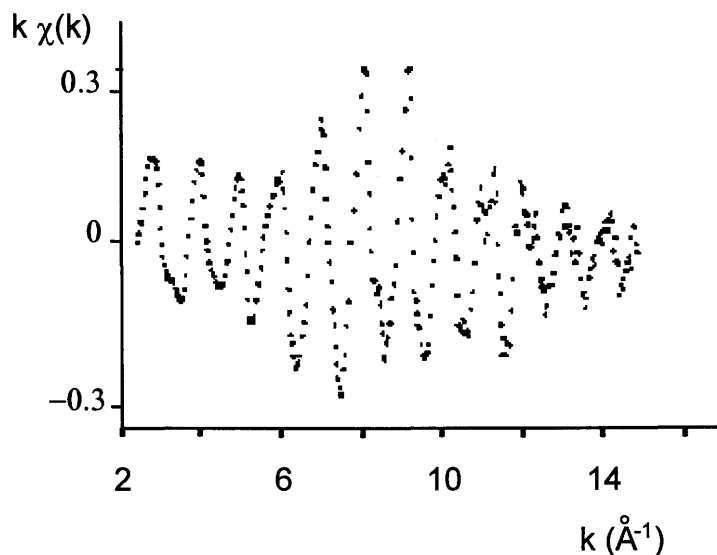


Figura 2.12 Segnale EXAFS (moltiplicato per k) estratto secondo Lengener ed Eisenberger per lo Zr LNT di figura 2.10.

Una volta ottenuto il segnale nello spazio k (\AA^{-1}) il metodo di analisi più diffuso consiste nel sottoporlo a trasformata di Fourier (TF) per riportarlo nello spazio R (\AA), come indicato nella equazione [22].

$$TF(R) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k) k^n \chi(k) \exp(-2ikR) dk \quad [22]$$

Prima di compiere la TF lo spettro viene di solito moltiplicato per k^n (con $n = 1, 2$ o 3 , a seconda della qualità dei dati e degli elementi diffusori) in modo da esaltare le oscillazioni ad alti k (che si affievoliscono rapidamente, specie nel caso di atomi vicini di basso numero atomico); viene altresì moltiplicato per una opportuna finestra $W(k)$ che ha lo scopo di ridurre il più possibile la presenza di picchi spuri (chiamati "ripples" o anche "side lobes") nella TF; questi picchi dipendono sia dalla qualità dei dati sperimentali sia dai limiti di integrazione scelti.

Il modulo della TF è caratterizzato da una serie di picchi la cui altezza è determinata dai parametri di ampiezza presenti nell'equazione [20] e la cui posizione rispetto all'origine delle ascisse (che identifica la posizione dell'atomo assorbitore) dipende dall'argomento della funzione seno.

Saranno quindi presenti nel modulo tanti picchi quante sono le frequenze; alcuni potranno essere tra loro parzialmente o totalmente sovrapposti. Se la fase presente nell'argomento del seno non dipendesse da k , la posizione del massimo dei vari picchi indicherebbe la vera distanza assorbitore-diffusore, ed il massimo del modulo sarebbe sovrapposto al massimo della parte immaginaria della TF; poiché invece la fase dipende in modo più o meno complicato da k (e questo dipende dalla coppia di atomi interessati) i massimi si trovano spostati verso l'origine, indicando distanze interatomiche apparentemente più corte. Nel modulo possono anche comparire "ripples".

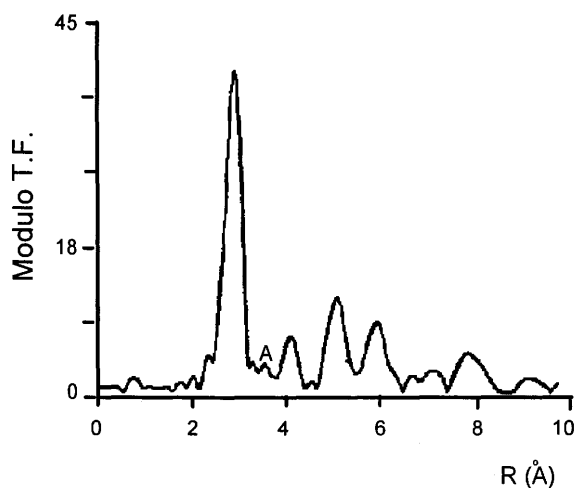


Figura 2.13 Modulo della trasformata di Fourier del segnale EXAFS di Zr LNT.

Il segnale è stato integrato senza applicazione di finestre tra i limiti $k_{min} = 2.93 \text{ \AA}^{-1}$ e $k_{max} = 15.22 \text{ \AA}^{-1}$ dopo moltiplicazione per k^3 .

In figura 2.13 è riportato il modulo della TF ottenuto usando i dati di figura 2.12. È ben visibile una serie di picchi attribuibili alle distanze interatomiche Zr-Zr (il primo è dovuto al contributo dei 6 primi vicini posti a 3.166 Å più i successivi 6 a 3.223 Å, i cui contributi non sono tra di loro separabili) oltre ad alcuni deboli picchi spuri, uno dei quali è indicato con la lettera A.

È da notare inoltre che tra l'origine ed il primo picco sono presenti solo alcune deboli oscillazioni, segno questo che il coefficiente di assorbimento atomico è stato ben modellizzato; se ciò non fosse avvenuto alcune frequenze attribuibili ad esso sarebbero rimaste convolute al segnale EXAFS e, poiché il coefficiente di assorbimento atomico è funzione lentamente variabile al variare dell'energia, ciò si sarebbe riflesso nel modulo della TF con la comparsa a bassi valori di R di picchi senza significato fisico in termini di distanze interatomiche che possono anche sovrapporsi più o meno fortemente al primo picco, rendendo impossibile in alcuni casi i passi successivi di analisi dei dati.

Dopo essere giunti ad ottenere la TF del segnale bisogna da questa estrarre le informazioni strutturali. Per fare ciò si compie una ulteriore TF, inversa alla precedente (TF^{-1}), che ci riporti dallo spazio R allo spazio k , ma su porzioni limitate del segnale nello spazio R . Si tratta insomma di filtrare uno per uno i picchi presenti nella TF in modo tale da ottenere isolati tra loro (quando ciò sia possibile) i singoli contributi della sommatoria presente nell'eq. [20]:

$$\chi_i(k) = \frac{\sqrt{2\pi}}{k^n W(k)} \int_{R_1}^{R_2} FT(R) \exp(-2ikR) dR \quad [23]$$

dove con $\chi_i(k)$ si intende il contributo al segnale complessivo di un generico picco i presente nella TF e compreso tra R_1 ed R_2 .

A questo punto, se sono in qualche modo note le funzioni di ampiezza e fase relative la prima al tipo di atomo diffusore e la seconda alla coppia assorbitore-diffusore, si possono ottenere i parametri strutturali, in termini di numero di vicini, di distanza e di entità del disordine, attraverso procedure di modellizzazione ("fitting") delle curve ottenute secondo l'equazione [20].

Le funzioni di fase e ampiezza possono essere calcolate o misurate sperimentalmente a partire da campioni a struttura nota.

Nel 1988 McKale *et al* (16), basandosi sempre sulla descrizione del segnale formulata da Stern (equazione [20]) hanno calcolato con un formalismo ad onde curve le fasi e le ampiezze per poco più della metà degli atomi compresi tra il B e

il Cf, nell'intervallo 2-20 Å⁻¹; in questo caso i valori numerici vengono a dipendere dalla distanza assorbitore diffusore e per questo motivo sono stati tabulati per due distanze differenti ($R = 2.5 \text{ \AA}$ ed $R = 4 \text{ \AA}$).

Fasi e ampiezze per gli atomi mancanti nelle tabelle di McKale possono essere ottenute per interpolazione dei valori calcolati per gli atomi precedente e successivo, in quanto esse sono funzioni lentamente variabili con il numero atomico. I valori per distanze interatomiche diverse da quelle riportate possono altresì essere ottenuti per interpolazione. Anche con queste tavole la fase totale viene calcolata come somma dei contributi dell'atomo assorbitore e diffusore.

Quando si modella il segnale EXAFS $\chi(k)$ si minimizza la funzione:

$$F(P_i) = A = \sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi(k, P_i)]^2 \quad [24]$$

dove :

P_i sono i parametri da ottimizzare e $w(k)$ è una funzione di peso

Si può definire un fattore di accordo ρ definito come:

$$\rho = \frac{A}{\sum_k w(k) \chi_{\text{exp}}^2(k)} \quad [25]$$

Il numero di parametri N_{par} che possiamo ottimizzare è pari al numero di punti sperimentali indipendenti N_{ind} diminuito di uno:

$$N_{\text{ind}} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} \quad [26]$$

dove Δk e ΔR sono rispettivamente l'estensione dello spazio k in cui si conduce la minimizzazione e l'estensione dello spazio R su cui si è calcolata la TF inversa.

Si definisce inoltre il grado di libertà ν di un sistema come:

$$\nu = N_{\text{ind}} - N_{\text{par}}$$

Per calcolare le barre degli errori sui parametri di ottimizzazione del modello dobbiamo possedere una stima dell'errore compiuto sulla misura sperimentale.

Il calcolo della deviazione standard δ sui punti sperimentali si basa sulla ripetizione della misura un certo numero di volte n (al minimo tre); se n_{pt} è il numero di punti sperimentali di uno spettro possiamo definire il segnale EXAFS medio come:

$$\overline{k_i \chi(k_i)} = \sum_{i=1}^n k_i \chi_i(k_i) / n \quad [27]$$

e la deviazione standard associata ad ogni singolo punto come:

$$\delta_i(k_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{pt}} \left[\overline{k_i \chi(k_i)} - k_i \chi_i(k_i) \right]^2}{n - 1}} \quad [28]$$

In generale per ottenere il miglior set di parametri che ottimizza un modello usato rispetto ad un segnale sperimentale si minimizza l'espressione:

$$\varepsilon^2 = \sum_i \frac{1}{\delta_i^2} [y_i - y(x_i)]^2$$

dove: y_i sono i punti sperimentali e $y(x)$ è una funzione che descrive il modello.

Si definisce inoltre il termine chi-quadro ridotto come:

$$\varepsilon_v^2 = \frac{\varepsilon^2}{\nu} \quad [29]$$

Se $y(x)$ è una funzione che approssima bene i punti sperimentali e la deviazione sperimentale è correttamente valutata, si dimostra che:

$$\varepsilon_v^2 \approx 1$$

Valori di chi-quadro ridotto inferiori ad 1 non dimostrano una qualità del "fit" migliore.

Per quanto riguarda il segnale EXAFS:

$$\varepsilon^2 = \sum_{i=1}^{N_{ind}} \left[\frac{k \chi_{iexp}(k) - k \chi_{ith}(k)}{\delta_i} \right]^2 \quad [30]$$

Una volta minimizzato il chi-quadro si possono valutare gli errori facendo variare ciascun parametro (ottimizzando nel contempo tutti gli altri) fino ad un valore di ε^2 che cresca di 1 rispetto al valor minimo (che tradotto in termini statistici, significa calcolare la barra di errore con un intervallo di confidenza unitario).

Dalle definizioni introdotte appare evidente che un aumento del numero di parametri conduce ad un valore di ε^2 minore del precedente, ottenuto con meno parametri; d'altro lato non è detto che ε_v^2 diminuisca all'aumentare dei parametri

poiché si ha una contemporanea diminuzione del grado di libertà del sistema. Al fine di confrontare "fits" ottenuti da modelli diversi, non necessariamente con lo stesso numero di parametri, è stato utilizzato con successo da Joyner *et al* (17) e da Freund (18) il cosiddetto "F-test". Tale procedura consiste nel valutare, attraverso l'uso delle tabelle di Fisher la significatività di uno rispetto all'altro in termini di probabilità statistica (in connessione ai gradi di libertà dei due modelli).

Si calcola cioè

$$F_{(1),(2)} = \frac{\varepsilon_{(1),v_1}^2}{\varepsilon_{(2),v_2}^2} \quad [31]$$

dove i pedici (1) e (2) rappresentano il "fit" 1 e il "fit" 2.

Confrontando il valore di F ottenuto con quelli riportati sulle tabelle di Fisher in funzione di v_1 e v_2 si ottiene il valore di probabilità con cui il "fit" 2 è più significativo del "fit" 1.

Nel caso particolare in cui il secondo "fit" si differenzia dal precedente per l'aggiunta di alcuni parametri si può utilizzare la formula:

$$F_{(1),(2)} = \frac{\varepsilon_{(1)}^2 - \varepsilon_{(2)}^2}{\Delta N_{par} \varepsilon_{(2),v_2}^2} \quad [32]$$

dove i pedici (1) e (2) rappresentano il "fit" 1 con un certo numero di parametri e il "fit" 2 con un numero di parametri incrementato.

Per quanto riguarda infine gli spettri XANES ("X-Ray Absorption Near-Edge Structure"), essi si estendono per circa 50 eV dopo la soglia di assorbimento di raggi X (figura 2.14) e la loro forma è strettamente legata alla geometria della struttura locale del sito. Inoltre la soglia di assorbimento è sensibile allo stato di valenza nel senso che l'energia di estrazione di un elettrone interno cresce anche se di poco al crescere dello stato di ossidazione. Possedendo quindi opportuni campioni modello a stato di valenza noto è possibile definire lo stato di valenza del campione in esame.

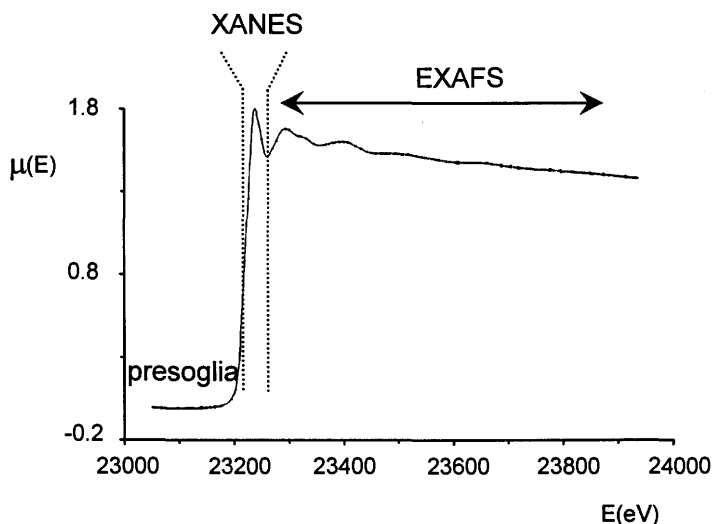


Figura 2.14 Definizione delle zone di uno spettro di assorbimento di raggi X.

2.5 Misure di attività catalitica in flusso

La catalisi eterogenea trova ampio utilizzo in processi industriali: la semplice separazione del catalizzatore dai prodotti è, assieme alla elevata stabilità termica, un criterio decisivo nella scelta di questo tipo di sistemi rispetto ai catalizzatori omogenei. La presenza di una interfaccia gas-solido rende però più difficile la comprensione dei meccanismi che regolano la reattività: perché la reazione avvenga, i reagenti devono essere adsorbiti sulla superficie del solido e questo processo coinvolge sia fenomeni di tipo chimico che fisico. Gli stadi attraverso cui passa la reazione sono:

- diffusione esterna (dal fluido al catalizzatore) ed interna (nei pori del catalizzatore) dei reagenti;
- adsorbimento dei reagenti sulla superficie;
- reazione chimica tra reagenti sulla superficie;
- desorbimento dei reagenti dalla superficie;
- diffusione interna (nei pori del catalizzatore) ed esterna (dal catalizzatore al fluido) dei prodotti.

Il primo e l'ultimo stadio sono processi fisici di trasferimento di massa mentre gli altri sono processi che coinvolgono trasformazioni chimiche. Ognuno di questi

stadi influenza a seconda delle condizioni operative, in maniera più o meno rilevante la velocità globale di reazione: se lo stadio limitante la velocità è regolato da fenomeni fisici, variando le dimensioni delle particelle o il flusso del gas si possono annullare gli effetti della diffusione e rendere la velocità dipendente esclusivamente dagli stadi chimici.

2.5.1 Reattore a flusso

Le misure di attività catalitica sono state condotte in un reattore a flusso. Si riportano di seguito pertanto alcune nozioni fondamentali pertinenti. Numerosi importanti processi industriali possono essere classificati come reazioni eterogenee, gas-solido. La presenza del catalizzatore solido promuove ed accelera la conversione dei reagenti nei prodotti, ma l'applicabilità del processo a livello industriale è strettamente collegata alla scelta delle condizioni operative, ivi compresa la geometria del letto catalitico e le dimensioni stesse del reattore.

Devono essere tenuti in considerazione i problemi relativi al trasferimento di calore, che determinano le dimensioni del reattore. Inoltre si deve considerare la velocità di trasporto della fase gassosa sulla superficie del catalizzatore e quella di migrazione del gas all'interno delle complesse cavità del solido poroso: sono parametri di questo tipo quelli che influenzano la scelta delle dimensioni medie delle particelle di catalizzatore. Il modello ideale di un reattore a flusso è rappresentato da un tubo. Ad un'estremità entrano i reagenti, dall'altra escono i prodotti ed il flusso all'interno è del tipo a pistone, ossia gode di due proprietà:

- a. in ogni sezione normale alla direzione del flusso la velocità e le proprietà del fluido (concentrazione, temperatura, pressione) sono uniformi;
- b. è trascurabile lo scambio di materia tra due elementi di volume adiacenti dV .

Dato che la concentrazione dei reagenti varia continuamente nella direzione assiale, anche la velocità di reazione, essendo funzione della concentrazione per ordini di reazione > 0 , varia nello stesso senso. Nei reattori a flusso è di fondamentale importanza la definizione di un parametro, noto come "space velocity", in genere indicato con SV . Questo viene definito come il rapporto fra il flusso dei reagenti (espresso come volume nell'unità di tempo) ed il volume del letto catalitico e risulta pertanto avere le dimensioni di un tempo⁻¹. Il reciproco della SV rappresenta invece il tempo di contatto dei reagenti con il catalizzatore.

Nell'industria vengono spesso utilizzati i termini LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity") e di GHSV ("Gas Hourly Space Velocity").

Operando in un reattore statico, le variabili indipendenti sono la temperatura, la pressione, la composizione iniziale e il tempo di reazione; la variabile dipendente è il grado di conversione. In un reattore a flusso, invece del tempo di contatto, compare come variabile indipendente la "space velocity". La relazione tra il flusso dei reagenti e il volume del letto catalitico è piuttosto complicata e difficile da misurare e per questa ragione non si utilizza il tempo di contatto, ma il cosiddetto "time factor", che si indica con W/F ed è definito come il rapporto tra peso del catalizzatore, espresso in grammi ed il flusso dei reagenti, espresso in ml (c.n.) min^{-1} .

Per il calcolo della velocità di reazione si consideri un reattore ideale in cui il flusso scorre a pistone, in assenza cioè di fenomeni di diffusione trasversale dei reagenti. In questo sistema i parametri di reazione, invece che in funzione del tempo, vengono espressi in funzione della posizione nel reattore. Si consideri ad esempio una sezione del reattore di lunghezza infinitesima δz e di area A (figura 2.15), e si assuma che il flusso del gas espresso in unità di volume/tempo sia uguale a F (le dimensioni sono quelle di una velocità volumetrica, corrispondente a una velocità lineare F/A).

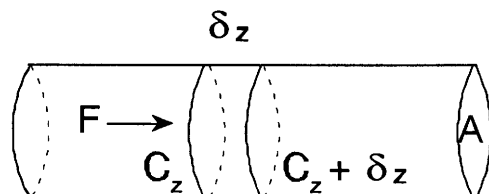


Figura 2.15 Schema di un reattore a flusso ideale.

Se C_z rappresenta la concentrazione di reagente in un punto z lungo l'asse del reattore, allora l'equazione generale di conservazione della massa nell'elemento di volume $\delta V (= A \delta z)$ è:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \delta V = F \frac{\partial C}{\partial z} \delta z - r \delta V \quad [33]$$

Il primo termine nella parte destra dell'equazione rappresenta la quantità di reagente che, sottoposta ad un gradiente di concentrazione, fluisce attraverso l'elemento di volume δV , mentre il secondo termine è la quantità del reagente rimossa dall'elemento di volume a causa della reazione. In condizioni di stato

stazionario questi due termini si bilanciano esattamente e la quantità a sinistra nell'equazione [33]: $\frac{\partial C}{\partial t} \delta V$, che rappresenta l'accumulo dei reagenti nel volume δV , si annulla. L'annullamento del termine a sinistra nell'equazione [33] conduce a:

$$F \frac{dC}{dz} \delta z = r \delta V \quad [34]$$

da cui essendo $\delta V = A \delta z$

$$r = F \frac{dC}{dV} \quad [35]$$

o, esprimendo in termini di conversione:

$$r = F \frac{dx}{dV} \quad [36]$$

Per una reazione catalitica in fase eterogenea se dx è la conversione in un elemento di volume dV contenente una quantità di catalizzatore dW l'equazione [36] si modifica in:

$$r = F \frac{dx}{dW} \quad [37]$$

ovvero:

$$r = \frac{dx}{d(W/F)} \quad [38]$$

che rappresenta l'equazione fondamentale della velocità di reazione in un reattore a flusso.

Per calcolare la velocità di reazione dai dati sperimentali, utilizzando un reattore a flusso, si può procedere con due metodi:

a. Metodo integrale In questo caso il reattore viene utilizzato in modo da ottenere conversioni elevate. La velocità di reazione, $r = dx/d(W/F)$, si ottiene dalla curva di x vs W/F determinando la derivata per ogni valore di "time factor" (W/F). L'alta conversione riduce i problemi analitici e fornisce dati più accurati. Può però avere dei problemi nel garantire una situazione isoteramica che può

portare ad un gradiente di concentrazione con i problemi di resistenza al trasferimento di massa e dispersione assiale che comporta.

b. Metodo differenziale In questo caso si utilizza il reattore a flusso per ottenere direttamente la velocità di reazione da una misura di conversione. A tale scopo si regolano le condizioni di reazione in modo da ottenere conversioni basse (< 5 %), utilizzando alti flussi e poco catalizzatore. In tal modo la differenza di conversione tra l'entrata e l'uscita del reattore è piccola e può essere approssimata ad una quantità differenziale dx . Allo stesso modo, siccome le condizioni sperimentali sono tali che W/F tende a zero si ha che:

$$d\left(\frac{W}{F}\right) \approx \Delta\left(\frac{W}{F}\right) = \frac{W}{F} - 0 = \frac{W}{F}$$

Ne segue che la velocità è data da:

$$r = \frac{dx}{W/F}$$

Se la miscela di alimentazione è costituita dai reagenti puri, il rapporto $dx/d(W/F)$ è la velocità iniziale r_0 e corrisponde alla pendenza della curva conversione vs W/F a $W/F = 0$ (figura 2.16). Per ottenere velocità diverse da quella iniziale, ad esempio la velocità alla conversione 30%, la composizione della miscela di alimentazione deve contenere anche i prodotti in una percentuale del 30%.

La bassa conversione garantisce generalmente una reazione isotermica e l'assenza di influenza dovuta a trasferimento di massa. Inoltre è possibile studiare separatamente parametri come temperatura, pressione e concentrazione che influenzano la reazione. La misura di basse conversioni richiede però di disporre di metodiche di analisi molto accurate.

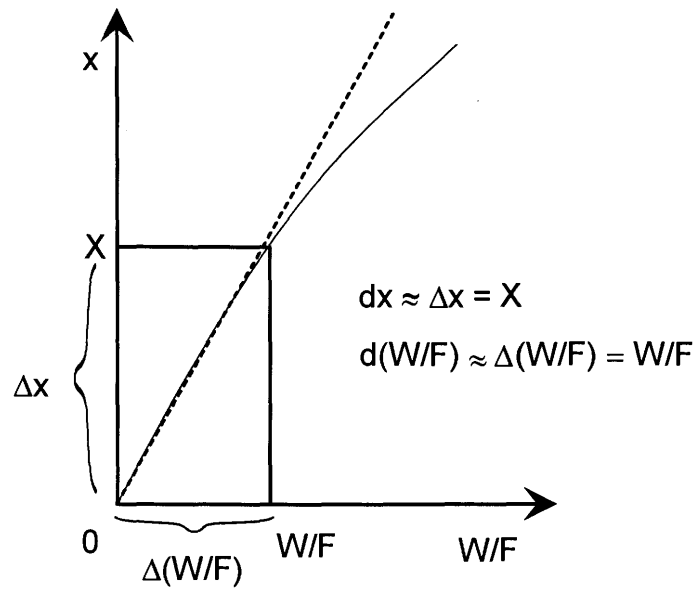


Figura 2.16 Relazioni tra conversione e W/F in un reattore operante in condizioni differenziali.

2.6 Bibliografia

1. Anderson, J.A., "Structure of Metallic Catalysts" New York, Academic Press, 1975.
2. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd ed, New York, Academic Press, 1982.
3. Lippens, B.C. and de Boer, J.H. *J. Catal.* **4**, 319 (1965).
4. Lippens, B.C., Linsen, B.G., and de Boer, J.H. *J. Catal.* **3**, 32 (1964).
5. Benson, S.W. and Boudart, M. *J. Catal.* **4**, 706 (1965).
6. Anderson, J.A. and Pratt, K.C. "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", New York, Academic Press, 1985.
7. Khoobiar, S. *J.Phys. Chem.* **68**, 411 (1964).
8. Conner, W.C. "Hydrogen Effects in Catalysis," (Paal, Z. and Menon, .G., Eds.), p.311, New York, Dekker Inc. 1988.
9. Oh, S.H., Fisher, G.B., Carpenter, J.E., and Goodman, D.W. *J. Catal.* **100**, 360 (1986).
10. Stern, E.A. *Phys. Rev. B* **158**, 701 (1989).
11. "X-Ray Adsorption Fine Structure," (Hasnain, S.S. Ed.), p.752-770, New York, Ellis Horwood, 1991.
12. Lytle, F.W., Wei P.S.P., Gregor R.B., Via G.H. and Sinfelt J.H. *Physica B* **158**, 701 (1989).
13. Michalowicz, A. "Logiciel pour la Chimie", p.102, Paris, Societé Francaise de Chimie, 1991.
14. Lengeler, B. and Eisenberger, P. *Phys. Rev. B* **21**, 4507 (1980).
15. Heitler, W. "Quantum Theory of Radiation," 3rd.ed., p.204, Oxford University Press, 1954.
16. McKale, A.G., Veal, B.W., Paulikas, A.P., Shaw, S.K., and Knapp, G.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
17. Joyner, R.W., Martin, K.J. and Meehan, P. *J. Phys. C Solid State Phys.* **20**, 4005 (1987).
18. Freund, J. *Phys. Lett. A* **157**, 256 (1991).

Capitolo 3. Parte sperimentale

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Sintesi dei catalizzatori

3.1.1. Sistemi a bassa area superficiale

Le soluzioni solide $Ce_mZr_{1-m}O_2$ a bassa area superficiale sono state preparate mediante sintesi allo stato solido a partire dai rispettivi ossidi: CeO_2 (Medolla) e ZrO_2 (Hartshaw 102).

Le miscele, di opportuna composizione, sono state omogeneizzate in presenza di alcol propilico, essiccate, pressate in pastiglie e quindi sinterizzate a 1873 K per un'ora al fine di permettere la formazione di una soluzione solida.

Successivamente le pastiglie sono state macinate e le polveri risultanti setacciate in modo tale da ottenere una granulometria compresa tra 75 e 350 μm .

Sono state preparate soluzioni solide di composizioni in CeO_2 comprese tra 10 e 90% (percentuale in moli).

Al fine di ottenere dei campioni di riferimento sono stati sinterizzati a 1873 K anche CeO_2 e ZrO_2 .

Un particolare metodo di sintesi è stato adottato per la preparazione del campione *cubico* $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Infatti, a seconda delle condizioni di sintesi, per tale composizione è possibile preparare una fase di struttura tetragonale o cubica. Al fine di ottenere quest'ultimo campione, la pastiglia degli ossidi precursori è stata sinterizzata a 1973 K per 2 ore e successivamente raffreddata rapidamente mediante immersione in acqua fredda.

I precursori dei metalli nobili sono stati depositati mediante la tecnica "incipient wetness" (cfr. pag 23) utilizzando delle soluzioni di $RhCl_3 \cdot n H_2O$ e $Na_2PtCl_6 \cdot n H_2O$. La carica nominale del metallo è in tutti i casi 0.5% in peso. A causa del piccolo volume dei pori di questi supporti (bassa area superficiale) l'impregnazione è stata effettuata in fasi successive. Dopo tale trattamento i campioni sono stati calcinati nuovamente a 773 K per 5 ore.

3.1.2. Sistemi ad elevata area superficiale

I sistemi ad alta area superficiale sono stati preparati utilizzando due metodi distinti:

- basati sulla formazione di un gel polimerico a partire da alcossidi;
- basati sulla complessazione dei cationi metallici con acido citrico e successiva formazione di una resina.

Il primo prevede la dissoluzione di Ce(III) acetilacetato (Aldrich) e di Zr(n-butossido) in etanolo anidro; la soluzione ottenuta viene lasciata a riflusso per alcune ore, riscaldata a 353 K al fine di allontanare l'eccesso di solvente ottenendo così un gel polimerico. Quest'ultimo viene lasciato digerire a 363 K per due giorni e quindi la temperatura viene aumentata a 393 K. Il campione solido così ottenuto viene calcinato in aria a 773 K per 5 h.

Il secondo metodo consiste nella dissoluzione di $ZrO(NO_3)_2 \cdot n H_2O$ (Aldrich) e $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (Fluka) in metanolo (99.8% AnalaR); e nella successiva aggiunta di una soluzione di acido citrico (99.7% Prolabo) in metanolo, in rapporto molare acido citrico: catione metallico 2 : 1. La soluzione viene agitata per 12 ore e quindi il solvente viene evaporato in rotavapor ottenendo inizialmente un gel trasparente e quindi, dopo l'eliminazione di ossidi di azoto, una resina scura. Quest'ultima viene rapidamente decomposta inserendola direttamente in muffola a 773 K e quindi calcinata alla stessa temperatura per 5 ore.

Quest'ultimo tipo di sintesi è stato utilizzato anche per la preparazione delle soluzioni solide ternarie $Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}M_xO_{2-x/2}$ (con $x = 0.01-0.1$) dove M rappresenta il catione metallico drogante Y^{+3} , La^{+3} e Ga^{+3} . In questo caso prima dell'aggiunta dell'acido citrico, è stata addizionata una soluzione in metanolo del drogante ($Y(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$, 99.9% Aldrich; $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, 99.99% Merck-Schuchardt; $Ga(NO_3)_3 \cdot 8 H_2O$ 99.99% Fluka).

Analogamente a quanto visto per le soluzioni solide a bassa area superficiale, la deposizione del metallo nobile (carica nominale del metallo 0.5% in peso) è stata effettuata per "incipient wetness" a partire dalle soluzioni di $RhCl_3 \cdot n H_2O$, $Na_2PtCl_6 \cdot n H_2O$ e $PdCl_2$, quest'ultima acidificata con HCl. Dopo tale trattamento i campioni sono stati calcinati nuovamente a 773 K per 5 ore.

3.2 Adsorbimento di gas

3.2.1 Fisiadsorbimento

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N_2 a 77 K (BET) sono state ottenute utilizzando un porosimetro ASAP2000 (Micromeritics) interfacciato con un calcolatore.

Al fine di eliminare l'acqua ed eventuali impurezze adsorbite sulla superficie, prima di effettuare le misure di fisiadsorbimento, i campioni sono stati degassati in vuoto a 373 K fino ad una pressione residua costante di $2 \mu\text{mmHg}$.

3.2.2 Chemiadsorbimento

Prima delle misure di chemiadsorbimento i catalizzatori a base di ossido di cerio sono stati ridotti, in un reattore di quarzo a forma di "u", a temperatura opportuna (350, 473 oppure 1000 K) per 2 h in flusso di H_2 (20 ml min^{-1}). Sono stati quindi degassati a 623 K per 2 h e successivamente portati alla temperatura di analisi (233 oppure 308 K). E' stato quindi dosato l'idrogeno sul campione (S) (figura 3.1). La pressione viene misurata da due trasduttori di pressione ad alta sensibilità (Tr); il sistema automaticamente legge la pressione ad intervalli di tempo regolari e procede con la successiva introduzione di gas quando giunge ad un valore costante. Noto il volume del sistema ("free space") e la pressione dopo le varie aggiunte di H_2 , si può ricavare la quantità di gas adsorbito.

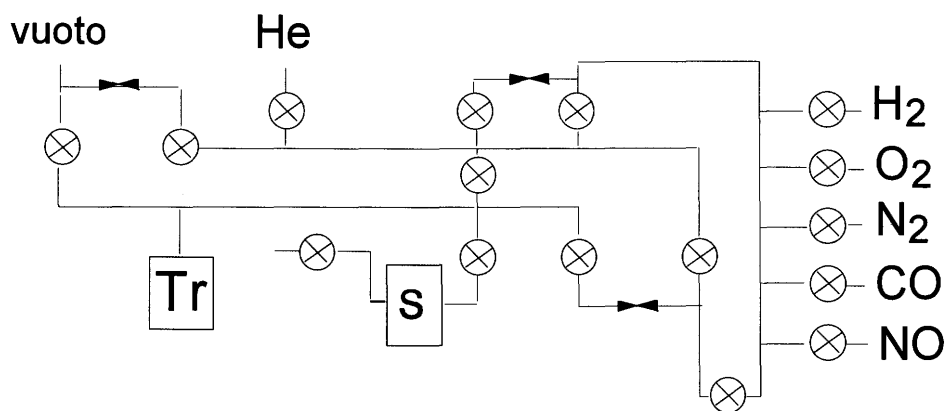


Figura 3.1 Schema della apparecchiatura per le misure di adsorbimento di H_2 in condizioni statiche.

3.3 Riduzione a temperatura programmata

Le riduzioni a temperatura programmata (TPR) sono state condotte in un microreattore in quarzo a forma di "u" (diametro interno 6 mm, lunghezza 120 mm) utilizzando una miscela al 5% di H₂ in Ar (flusso di 25 ml min⁻¹). Gli esperimenti sono stati condotti da 298 a 1273 K con una velocità di riscaldamento di 10 K min⁻¹ utilizzando un forno Micromeritics e un programmatore di temperatura Eurotherm 847 (figura 3.2). Per una registrazione accurata della temperatura è stata introdotta nel letto catalitico una termocoppia Chromel/Alumel. La variazione nella concentrazione di idrogeno nella miscela in uscita dal reattore è stata analizzata da un rivelatore a termoconduttività Dani 3400.

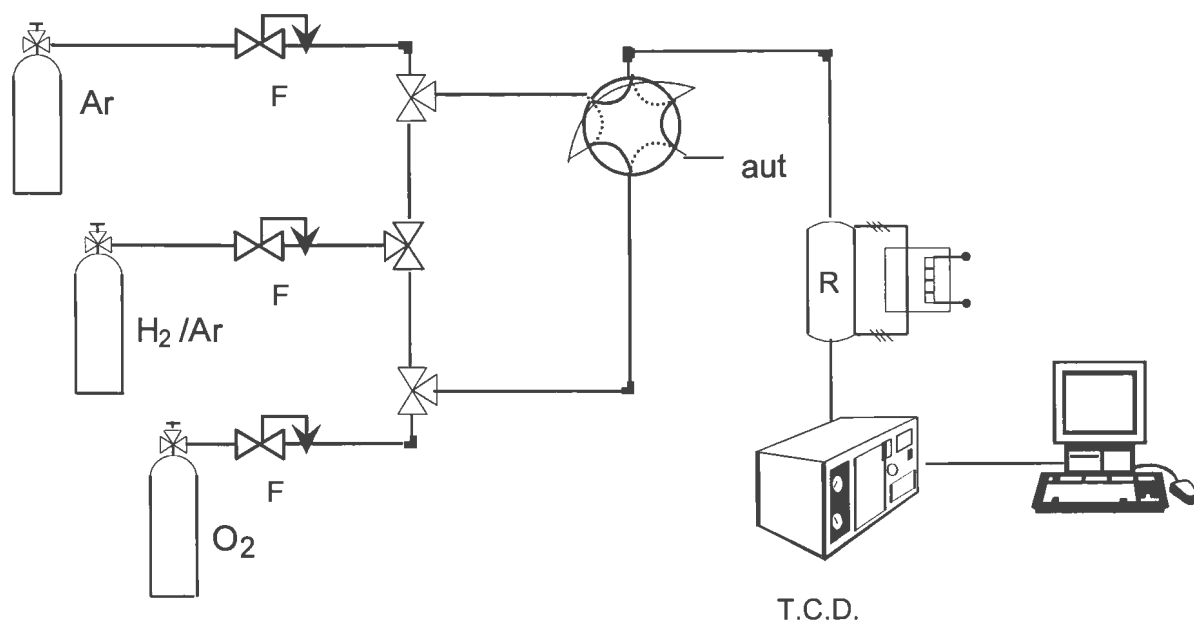


Figura 3.2 Schema di apparecchiatura per TPR: F = flussimetro, R = reattore e TCD rivelatore a termoconduttività.

La quantità di idrogeno consumata durante le TPR è stata stimata utilizzando l'ossido di rame come standard esterno. Infatti, la reazione $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ è quantitativa e consente quindi di calcolare un fattore di conversione tra l'area integrata di un picco di riduzione e il consumo di idrogeno. La riproducibilità del metodo è stata periodicamente controllata ed è stata misurata una deviazione standard sul consumo di idrogeno di 1-2 ml g⁻¹.

Va infine ricordato che all'aumentare dell'area superficiale aumenta la quantità di specie adsorbite sulla superficie dei campioni. In particolare per elevate aree superficiali può essere rilevante l'apporto dato al consumo di idrogeno durante la TPR da parte dei carbonati. Al fine di eliminare tale contributo i campioni ad elevata area superficiale sono stati preventivamente trattati in Ar a 900 K per 5 ore. Utilizzando uno spettrometro di massa VG Micromass 200, è stato verificato che, dopo tale trattamento, non vi è alcuna apprezzabile evoluzione di CO_2 o adsorbimento di O_2 , indicativi di una buona pulizia della superficie e dell'assenza di fenomeni riduttivi.

La stessa apparecchiatura è stata utilizzata per misurare la quantità di ossigeno chemiadsorbito (OSC) ad una data temperatura. In questo caso si è utilizzato il metodo ad impulsi che prevede l'invio sul campione di quantità note di ossigeno (0.092 ml) finchè non si raggiunge la saturazione (figura 3.3). La differenza tra le aree dei picchi osservati nella fase iniziale di adsorbimento di O_2 e quelli a saturazione (figura 3.3) è proporzionale al volume di O_2 adsorbito. Essendo nota la quantità di O_2 iniettata è quindi possibile determinare la quantità di ossigeno adsorbito.

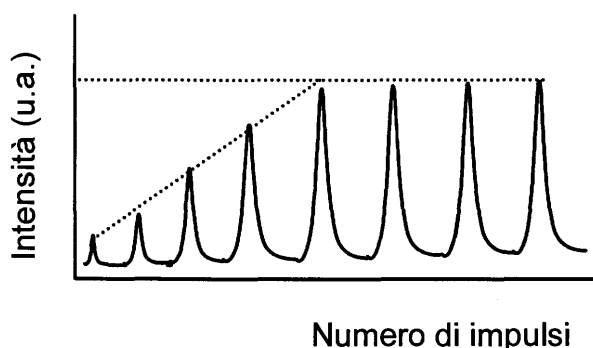


Figura 3.3 Chemiadsorbimento di O_2 con la tecnica ad impulsi.

Dopo ogni TPR, i campioni sono stati degasati in Ar a 1273 K per 30 minuti, portati quindi alla temperatura di 700 K ed infine è stato misurato l'ossigeno adsorbito con la tecnica ad impulsi.

3.4 Spettroscopia EXAFS e XANES

In figura 3.4 è riportato lo schema generale della linea EXAFS-I installata al laboratorio LURE a Orsay su un magnete curvante dell'anello di accumulazione DCI (energia 1.85 GeV, energia critica 3.62 KeV), nella configurazione per misure in trasmissione utilizzata per la raccolta dei dati EXAFS e XANES riportati in questa tesi.

In posizione 1 è posto un otturatore che permette di interrompere il flusso dei fotoni quando si debba intervenire su un qualsiasi elemento della linea; esso può essere aperto solo quando tutti i sistemi di sicurezza sono operativi.

In posizione 2 è posta una finestra di Be di 100 micron di spessore, che isola l'ultra-alto vuoto dell'anello dalla linea stessa, che può operare anche in aria; in relazione al suo spessore questa finestra ha una trasmittanza del 25% per fotoni di energia di 2 KeV, che cresce al 90% per fotoni di 4 KeV; almeno in linea di principio, quindi, su questa linea si può misurare lo spettro di assorbimento per soglie K a partire dal fosforo fino allo stagno, e per soglie L dall'ittrio al plutonio, viste le condizioni operative di DCI; limitazioni sperimentali permettono di usare questa linea nell'intervallo di energia tra circa 3.5 e 30 KeV.

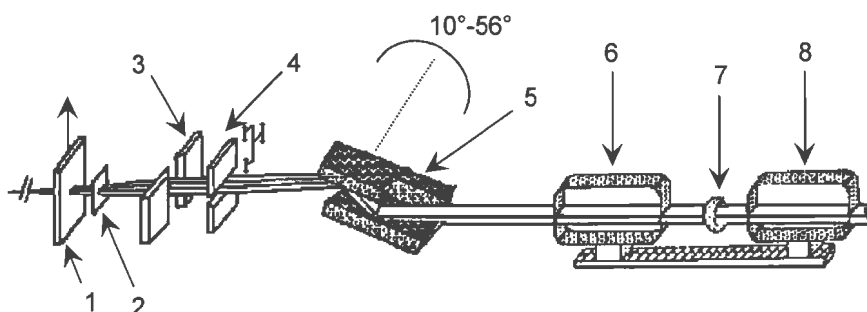


Figura 3.4 Schema generale della linea EXAFS-I al LURE.

1. otturatore, 2. finestra in Be, 3. e 4. fenditure, 5. monocromatore, 6. e 8. camere di ionizzazione, 7. campione.

Nelle posizioni 3 e 4 sono posti due sistemi di fenditure per delimitare l'altezza e la larghezza del fascio dei fotoni. Le dimensioni del fascio scelto sono 2 x 6 mm.

In 5 è posto il monocromatore (channel cut Si(331)) che seleziona in base alla legge di Bragg le singole lunghezze d'onda del fascio policromatico:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

La relazione che lega la lunghezza d'onda dei fotoni X espressa in Å e la loro energia espressa in eV è data dalla relazione .

$$E_x = 12398.52/\lambda$$

Nelle posizioni 6, 8 e 7 sono posti nell'ordine i dispositivi per la misura dell'intensità I_0 ed I dei fotoni X, due camere a ionizzazione, ed il campione. La prima camera di ionizzazione è stata riempita con aria mentre la seconda con argon o con aria per le misure rispettivamente alla soglia dello zirconio e del cerio.

La presenza di armoniche nel fascio di fotoni X che incidono sul campione ha effetti nefasti sulle ampiezze del segnale EXAFS, producendo un abbassamento dell'ampiezza del segnale, che in fase di analisi si ripercuote sui numeri di coordinazione, che risultano più bassi del valore "vero". Pertanto, è stata accuratamente controllata l'assenza di contributi dovuti alla presenza di armoniche. La seconda armonica della soglia L_{III} di Ce è assente per il tipo di indici del monocromatore mentre, in relazione all'energia critica di DCI, i fotoni di terza armonica sono presenti in rapporto di circa 1/50 rispetto a quelli utilizzati per la misura. L'aria con cui sono riempite le camere di ionizzazione è pressoché trasparente ai fotoni di terza armonica; in queste condizioni sperimentali si può valutare che la terza armonica è misurata con intensità inferiori all'1/100 rispetto alla fondamentale; la sua influenza è quindi inferiore al rumore statistico presente nei dati sperimentali.

La quantità di campione utilizzata per le misure è stata calcolata in maniera tale da ottenere un coefficiente di assorbimento μ_x dopo la soglia di circa 2.5. Le misure alla soglia dello zirconio sono state condotte su pastiglie (40 mg cm^{-2}) del diametro di circa 1 cm mentre per le misure alla soglia del cerio, dove era necessario utilizzare piccole quantità di campione (circa 5 mg cm^{-2}), si è fatto ricorso alla deposizione dei campioni su membrana dopo averli dispersi in acetone. L'omogeneità dei campioni è stata accuratamente controllata utilizzando metodi fotografici e un microscopio ottico. Sono stati inoltre raccolti gli spettri di Zr metallico, ZrO_2 monoclina, BaZrO_3 e CeO_2 utilizzandoli come riferimenti.

La misura si compie variando per passi l'angolo θ , in modo da selezionare via via i fotoni di energia desiderata. La scala delle energie è stata calibrata utilizzando un foglio di rame come riferimento e assegnando il valore di 8991.1 eV al primo massimo dopo la soglia K di assorbimento. Tre spettri EXAFS per ciascun campione sono stati raccolti nell'intervallo di energia 17900-18900 eV per la soglia K di Zr e 5670-6160 per la soglia L_{III} di Ce, utilizzando un passo di 2 eV.

Ogni punto è stato misurato per 2 secondi. Gli spettri XANES alla soglia L_{III} di Ce sono stati raccolti nell'intervallo di energie 5670-5790 eV utilizzando un passo di 0.3 eV.

La figura 3.5 riporta la cella utilizzata per le misure XANES *in situ*.

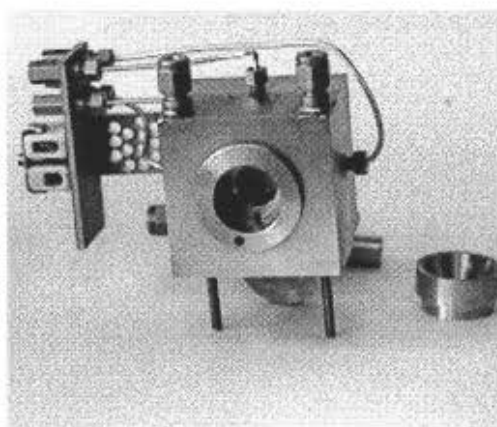


Figura 3.5 Cella per misure XANES ed EXAFS *in situ*.

Gli spettri EXAFS sono stati analizzati utilizzando, come ampiamente descritto nel capitolo 2.4, il set di programmi scritti da A. Michalowicz. La regione presoglia è stata modellizzata con una linea retta, mentre la parte corrispondente al segnale EXAFS con un polinomio di terzo grado. Infine è stata utilizzata la normalizzazione proposta da Lengeler. Il valore di E_0 è stato scelto al punto di flesso del salto di soglia. Il segnale finale è stato ottenuto facendo la media dei singoli spettri EXAFS. La deviazione sperimentale è stata calcolata punto per punto ed utilizzata come misura dell'errore sperimentale per la funzione finale. Il segnale EXAFS moltiplicato per k^3 è stato quindi sottoposto a trasformata di Fourier nei limiti $3.05-12.70 \text{ \AA}^{-1}$ per Zr e $2.40-9.85 \text{ \AA}^{-1}$ per Ce. I picchi presenti nello spazio R sono stati quindi ritrasformati nello spazio k . Per modellizzare il primo picco sono state utilizzate le fasi ed ampiezze di Zr-O e Ce-O dedotte rispettivamente da BaZrO_3 e CeO_2 . Per le coordinazioni più distanti sono state utilizzate le funzioni di McKale, dopo aver testato la loro validità su campioni di struttura nota (Zr, $m \text{ ZrO}_2$, BaZrO_3 e CeO_2) al fine di valutare il libero cammino medio del fotoelettrone.

In tutti le simulazioni, il numero di parametri liberi è stato mantenuto inferiore al numero di punti indipendenti. La bontà della simulazione è stata valutata sulla base del termine χ -quadro ridotto e dell' "F-test".

3.5 Attività catalitica

3.5.1 Descrizione del reattore

Le misure di attività catalitica sono state condotte in un reattore a flusso. Il sistema (figura 3.6) è stato progettato tenendo presente che gli esperimenti avvengono in fasi successive (pretrattamento, riduzione, degasaggio e reazione).

Il sistema di alimentazione dei gas, è costituito dalle bombole di H₂, di CO (6%) in He, NO (2%) in He e di He, corredate dai riduttori di pressione e dai corrispondenti flussimetri-regolatori di flusso a capacità termica ASA HI-TEC E 55-N4. In uscita dai flussimetri, i gas possono essere uniti ed inviati al reattore e quindi ad un gascromatografo Hewlett Packard 5890 II (G) dotato di un rivelatore a termoconducibilità oppure, agendo su valvole a tre vie, possono essere direttamente convogliati al gascromatografo. Una valvola a quattro vie e due posizioni (V) consente di inviare nel gascromatografo i gas in uscita dal reattore oppure la miscela dei soli reagenti. E' stato utilizzato He come gas "carrier".

La temperatura del reattore è programmata tramite un regolatore configurabile a microprocessore Eurotherm modello 818P con uscita discontinua ad azione proporzionale, integrativa e differenziale. La temperatura è letta da una termocoppia Chromel-Alumel situata nel letto catalitico.

Il reattore è costituito da un tubo a "u" in quarzo all'interno del quale viene caricato il catalizzatore (0.05-0.07g) frapposto a due strati di quarzo che hanno la funzione di preriscaldare i reagenti prima che entrino in contatto con il catalizzatore. Il reattore viene quindi inserito all'interno di un forno cilindrico. Quest'ultimo garantisce uniformità di riscaldamento riducendo i gradienti di temperatura.

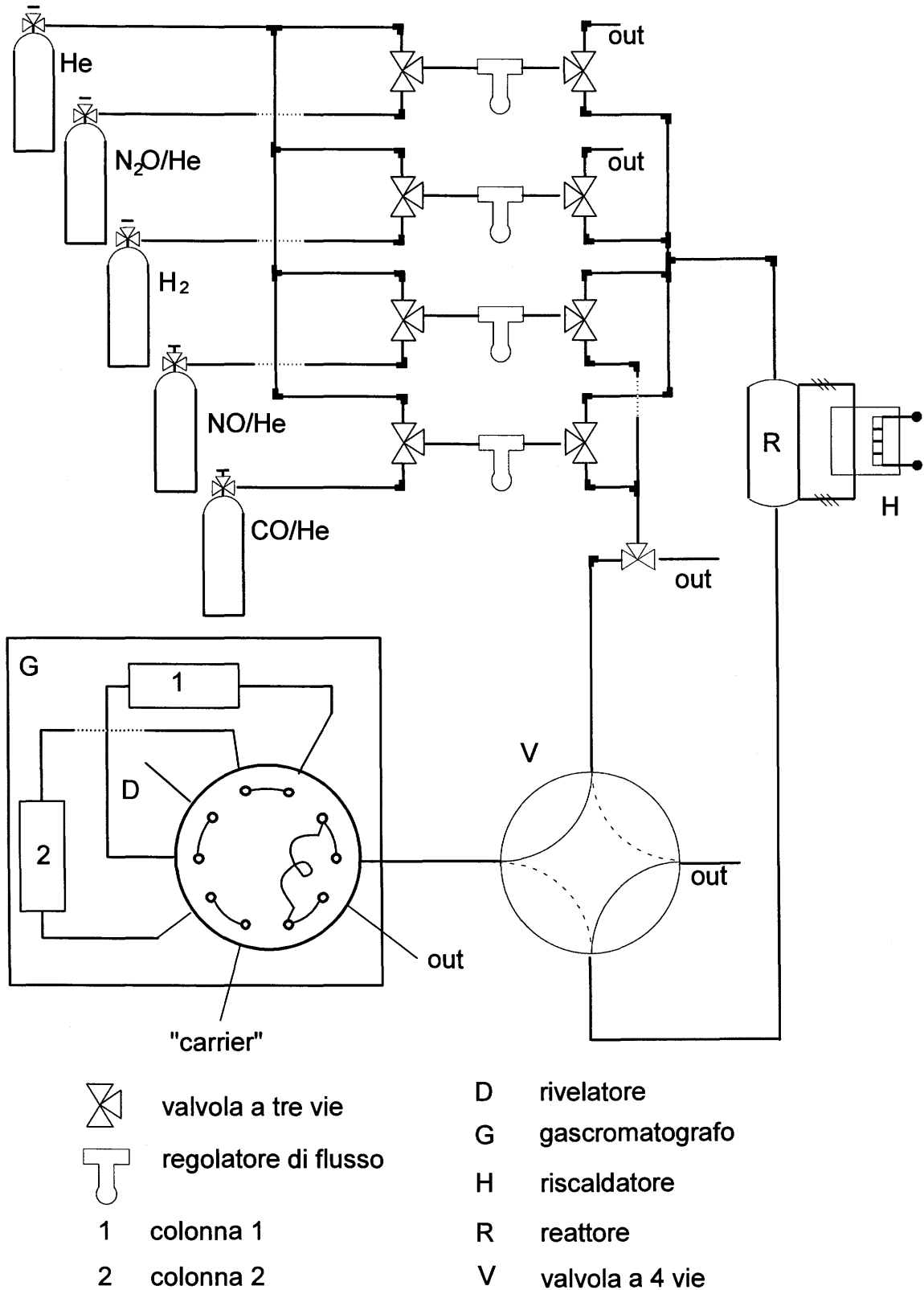


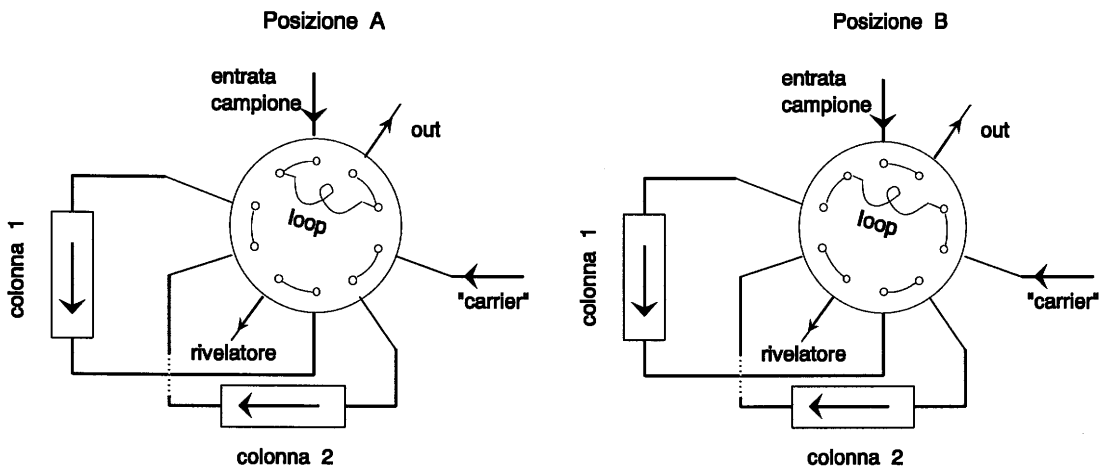
Figura 3.6 Schema dell'apparato per le misure catalitiche.

3.5.2 Analisi della miscela di reazione

La miscela di reazione è composta da NO e CO, che non hanno reagito, e dai prodotti N₂, N₂O e CO₂. L'analisi che, a prima vista, può sembrare semplice nasconde in realtà oggettive difficoltà, in quanto le fasi stazionarie utilizzate in gascromatografia per separare N₂, CO e NO adsorbono CO₂, mentre quelle usate per N₂O e CO₂ non separano i gas leggeri.

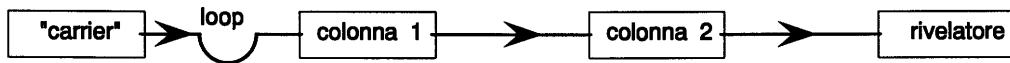
La separazione della miscela gassosa è stata ottenuta utilizzando la tecnica nota come "loop sampling with two column sequence reversal". Questo sistema utilizza tipicamente per l'analisi di miscele che presentano componenti basso e altobollenti. Lo schema è riportato in figura 3.7. Il sistema è costituito da una valvola a dieci vie dotata di loop da 250 µl e due colonne. La colonna 1 è una Porapak Q, impaccata con un polimero poroso dello stirene e del divinilbenzene e la colonna 2 è una Hayesep A, contenente lo stesso polimero a diverso grado di reticolazione. Si opera in isoterma alla temperatura di 298 K.

Quando la valvola a dieci vie si trova nella posizione A la miscela da analizzare fluisce nel loop. Girando la valvola nella posizione B si inietta il contenuto del loop nella colonna Porapak Q. La colonna 1 opera una prima separazione per cui escono per primi in un unico picco N₂, NO e CO, seguono poi il picco di N₂O e quello di CO₂. Non appena i gas leggeri lasciano la colonna Porapak Q per entrare nella colonna Hayesep A, la valvola a dieci vie viene automaticamente riportata nella posizione A, invertendo la sequenza delle due colonne. La CO₂ non entrando nella colonna 2 evita di essere adsorbita ed eluisce dalla colonna 1 per giungere al rivelatore. N₂O segue la stessa via, mentre la miscela N₂, NO e CO, non separata dalla Porapak Q, viene separata nella colonna Hayesep A. L'istante esatto dello scambio della valvola a dieci vie è stato determinato escludendo la colonna 2 ed è a 1.95 minuti dall'iniezione in colonna. L'analisi risulta conclusa in 11 minuti (figura 3.8).



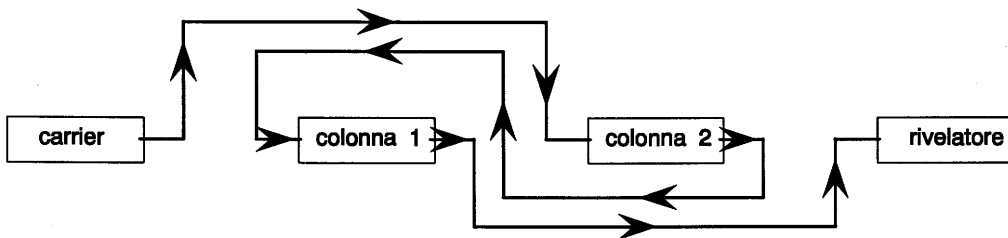
A. Introduzione del campione nel loop

B. Iniezione del campione in colonna 1.



Quando N_2 , CO ed NO entrano in colonna 2 e N_2O e CO_2 sono ancora nella colonna 1, si inverte l'ordine delle colonne portando la posizione della valvola da B ad A.

A. Il gas "carrier" passa prima attraverso la colonna 2, poi attraverso la 1.



N_2 , NO e CO separati in colonna 2 tornano in colonna 1 mentre CO_2 e N_2O , separati in colonna 1, vengono trasportati al rivelatore senza passare attraverso la colonna 2.

Figura 3.7 Schema dei collegamenti della valvola a dieci vie.

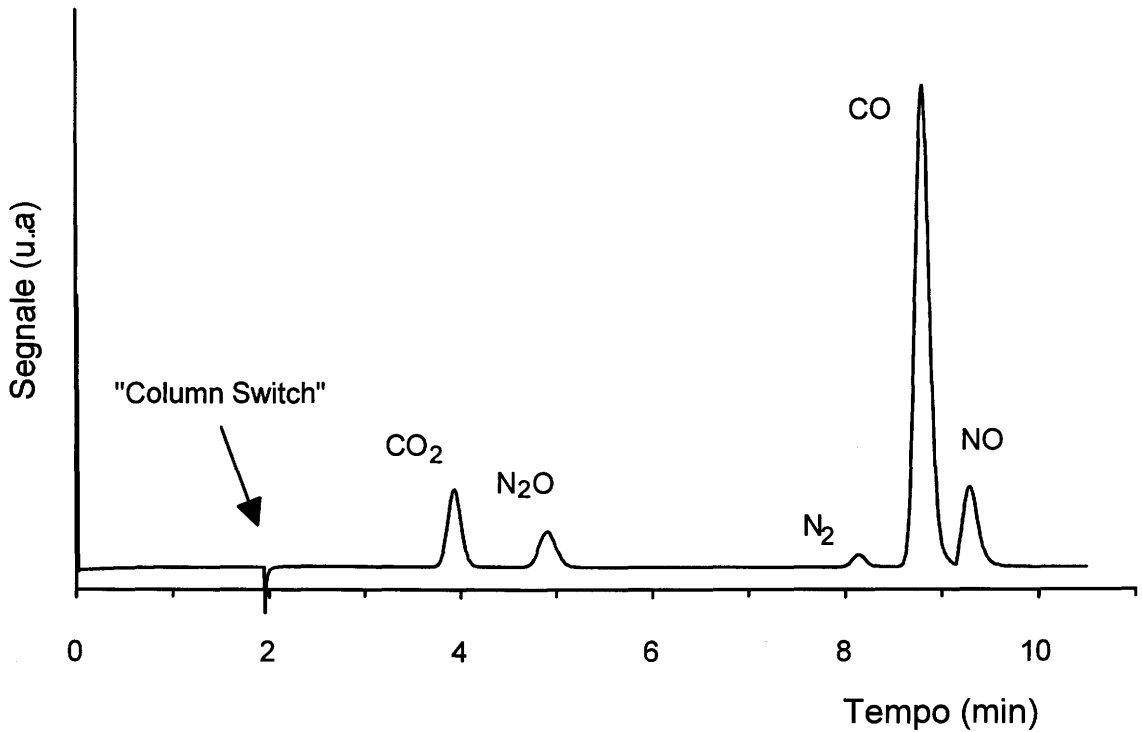


Figura 3.8 Esempio di separazione gascromatografica CO₂, N₂O, N₂, CO e NO.

L'identificazione dei componenti è stata effettuata per confronto dei tempi di ritenzione con miscele campione. I dati di analisi quantitativa sono stati ottenuti misurando i fattori di risposta relativi a CO per ciascun componente. La relazione che lega la percentuale del componente *i*-esimo nella miscela all'area A_i del corrispondente picco nel cromatogramma è:

$$\%i = \left[\frac{f_i A_i}{\sum_i (f_i A_i)} \right] 100$$

con f_i fattore di risposta per il componente *i*-esimo da cui, utilizzando uno standard, si possono misurare f_i per le componenti della miscela secondo la relazione:

$$\frac{\%i}{\%STD} = \frac{f_i A_i}{f_{STD} A_{STD}}$$

Si è utilizzato allo scopo una miscela "Scotty R II" contenente CO 5.01%, CO₂ 5.00% e N₂ 4.94% in He. Si sono così determinati i fattori di risposta per CO₂ e N₂ rispetto al CO.

Per calcolare il fattore di risposta di NO e di N₂O sono stati utilizzati flussi noti di NO 2%, CO 6% e N₂O 1% in He.

I fattori di risposta sono di seguito riportati.

Gas	CO ₂	N ₂ O	N ₂	CO	NO
f_i	0.771	0.782	1.003	1.000	1.044
Tempi di ritenzione	3.93	4.90	8.13	8.79	9.28

3.5.3 Determinazione della velocità di reazione

Nel corso degli esperimenti sono state misurate le velocità di reazione per la riduzione di NO con CO.

Nelle definizioni di tali grandezze sono stati utilizzati i seguenti simboli:

V_i : velocità di conversione e/o formazione del componente i-esimo (mol g⁻¹·s⁻¹);

F_i : flusso del gas i-esimo (ml min⁻¹);

W : peso del catalizzatore (mg);

%_{*i*} : percentuale di conversione e/o formazione del componente i-esimo;

C : fattore di conversione utilizzato per trasformare percentuali in frazioni, ml in mol, min in s, mg in g;

A_i : area del picco per il componente i-esimo;

f_i : fattore di risposta del componente i-esimo.

La velocità di conversione del componente i-esimo e quella di formazione di N₂ o N₂O (prodotto di reazione *i*-esimo) sono date rispettivamente da:

$$V_i = \frac{F_i \%_i}{CW} \quad \text{e} \quad V_{N_2(N_2O)} = \frac{F_{NO} \%_{N_2(N_2O)}}{CW}$$

dove

$$\%_{NO} = 100 \frac{2(f_{N_2O}A_{N_2O} + f_{N_2}A_{N_2})}{2f_{N_2}A_{N_2} + 2f_{N_2O}A_{N_2O} + f_{NO}A_{NO}}$$

$$\%_{CO} = 100 \frac{f_{CO_2}A_{CO_2}}{f_{CO_2}A_{CO_2} + f_{CO}A_{CO}}$$

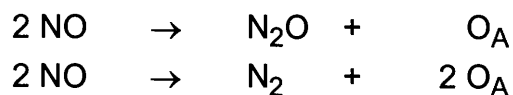
$$\%_{N_2} = 100 \frac{f_{N_2}A_{N_2}}{2f_{N_2}A_{N_2} + 2f_{N_2O}A_{N_2O} + f_{NO}A_{NO}}$$

$$\%_{N_2O} = 100 \frac{f_{N_2O}A_{N_2O}}{2f_{N_2}A_{N_2} + 2f_{N_2O}A_{N_2O} + f_{NO}A_{NO}}$$

3.5.4 Calcolo dell'ossigeno scambiato durante le TPR e TPO

Sono state eseguite delle ossidazioni del catalizzatore a temperatura programmata (TPO) con NO e delle riduzioni a temperatura programmata (TPR) con CO. L'ossigeno scambiato nel corso delle reazioni eseguite può essere calcolato in due modi differenti:

- a. La decomposizione di NO durante le TPO può avvenire mediante le seguenti reazioni :



(O_A rappresenta l'ossigeno adsorbito)

Il volume di NO convertito nell'unità di tempo, espresso in ml min⁻¹, è dato da

$$V_{NO_{conv}} = x_{NO} F_{NO} \frac{\%_{NO}}{100}$$

dove

- x_{NO} : frazione molare di NO in He;
 F_{NO} : flusso di NO in He (ml min⁻¹);
 $\%_{NO}$: percentuale di NO convertito.

Integrando la curva $V_{NO_{conv}}$ vs tempo è possibile ottenere il volume totale di NO convertito.

In tal modo il volume di O_2 scambiato per grammo di catalizzatore ($ml\ g^{-1}$) è dato da

$$O_2 = \frac{1000 \text{ area}_{NO} \left(\frac{X_{N_2O}}{2} + X_{N_2} \right)}{2W}$$

$area_{NO}$: area ottenuta dall'integrazione della curva $V_{NO_{conv}}$ vs tempo;

X_{N_2O} : frazione molare di NO convertito in N_2O ;

X_{N_2} : frazione molare di NO convertito in N_2 .

W : peso del catalizzatore (mg)

X_{N_2O} e X_{N_2} possono essere determinati dall'integrazione delle curve delle ppm vs tempo.

$$X_{N_2O} = \frac{area_{ppm_{N_2O}}}{area_{ppm_{N_2O}} + area_{ppm_{N_2}}}$$

$$X_{N_2} = \frac{area_{ppm_{N_2}}}{area_{ppm_{N_2O}} + area_{ppm_{N_2}}}$$

Dove l' $area_{ppm_i}$ rappresenta l'integrazione relativa al componente i-esimo.

Attenzione particolare dev'essere rivolta al calcolo delle ppm. Il numero delle ppm di NO corrispondenti all'area della miscela di alimentazione, "feed", è dato da

$$ppm_{NO_{feed}} = \%_{NO} 10^4 \left(\frac{F_{NO}}{F_{TOT}} \right)$$

$\%_{NO}$: percentuale di NO in He;

F_{TOT} : flusso totale di gas.

Ricordando che A_i rappresenta l'area del picco cromatografico per il componente i -esimo

$$A_{NO}(1\text{ ppm}) = A_{NO}(\text{ppm}_{\text{feed}}) \frac{1\text{ ppm}_{NO}}{\text{ppm}_{NO\text{ feed}}}$$

e

$$A_{N_2}(1\text{ ppm}) = A_{N_2}(\text{ppm}_{\text{feed}}) \frac{1\text{ ppm}_{NO}}{\text{ppm}_{NO\text{ feed}}}$$

le ppm incognite di N_2 sono dati da

$$X_{\text{ppm}_{N_2}} = \text{ppm}_{NO\text{ feed}} \left(\frac{f_{N_2}}{f_{NO}} \right) \left[\frac{A_{N_2}(X_{\text{ppm}})}{A_{N_2}(\text{ppm}_{\text{feed}})} \right]$$

Allo stesso modo vengono determinate le ppm di N_2O .

E' opportuno notare che nell'espressione possono essere riportati i fattori di risposta e le aree cromatografiche di NO relativi a ciascun esperimento (metodo dello standard interno) oppure può essere scelto un valore medio utilizzato in tutte le misure (metodo dello standard esterno): si può facilmente provare che i due sistemi di calcolo sono consistenti.

Per il calcolo dell'ossigeno scambiato durante le TPR con il CO si considera la seguente reazione:



In tal caso il volume di CO convertito nell'unità di tempo, espresso in ml min^{-1} , è dato da

$$V_{CO_{\text{conv}}} = x_{CO} F_{CO} \frac{\%CO}{100}$$

x_{CO} : frazione molare di CO in He;

F_{CO} : flusso di CO in He (ml min^{-1});

$\%CO$: percentuale di CO convertito.

Integrando la curva $V_{CO_{\text{conv}}}$ vs tempo è possibile ottenere il volume totale di CO convertito (area_{CO}).

Dunque il volume di O_2 scambiato per grammo di catalizzatore ($ml\ g^{-1}$) risulta essere:

$$O_2 = \frac{1000\ area_{CO}}{2W}$$

b. Il volume di ossigeno scambiato durante le TPO può essere calcolato anche direttamente dalle aree delle ppm_{N_2O} e ppm_{N_2} :

$$O_2 = \left(\frac{area_{ppm_{N_2O}}}{2} + area_{ppm_{N_2}} \right) \frac{F_{TOT} 1000}{10^6 W}$$

mentre si utilizzano le aree delle ppm di CO_2 per determinare la quantità di ossigeno scambiata durante le riduzioni con CO:

$$O_2 = \left(\frac{area_{ppm_{CO_2}}}{2} \right) \frac{F_{TOT} 1000}{10^6 W}$$

E' stata calcolata la quantità di ossigeno scambiata per un'ossidazione a temperatura programmata nei due differenti modi: essendo i valori ottenuti rispettivamente 15.9 e 14.9 $ml\ g^{-1}$ la differenza percentuale è del 6.2%, che rientra nell'ordine di grandezza dell'errore sperimentale di questo tipo di analisi, confermando quindi la consistenza dei due metodi.

3.6 Misure di caratterizzazione strutturale

La determinazione dei parametri cristallografici dei campioni è stata effettuata mediante diffrazione di raggi X delle polveri utilizzando un diffrattometro Siemens Kristaloflex Mod. F ($CuK\alpha$ 40 KV -20 mA, Ni filter). I parametri di cella sono stati calcolati utilizzando il programma TREOR90. La deconvoluzione dei picchi è stata effettuata utilizzando la funzione Pearson VII dopo sottrazione della riga $K_{\alpha 2}$ dallo spettro.

La densità è stata misurata con un picnometro a gas (Multipicnometer Quantochrome Corporation) che permette di superare il problema della densità apparente dovuta alla scarsa penetrazione dei fluidi nei pori aperti di dimensioni ridotte.

Gli spettri Raman sono stati raccolti a temperatura ambiente con uno spettrofotometro Perkin Elmer 2000 FT-Raman utilizzando un rivelatore InGaAs.

Capitolo 4. Risultati e Discussione

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratterizzazione strutturale

L'ossido di cerio presenta una struttura cubica a facce centrate (tipo fluorite), con gli atomi di cerio al centro di un cubo di atomi di ossigeno in coordinazione ottaedrica (figura 4.1).

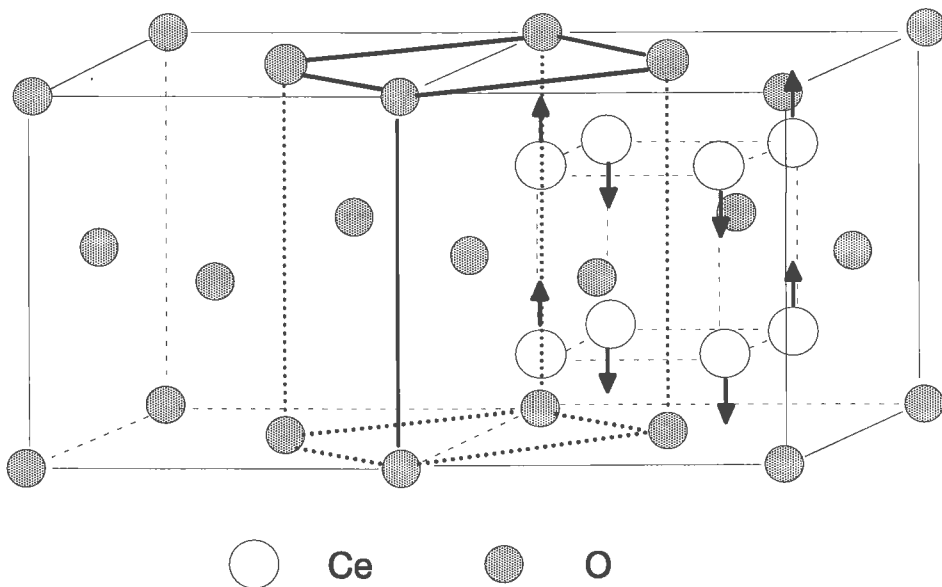


Figura 4.1 Struttura di CeO_2 : correlazione tra la struttura cubica e tetragonale.

La figura 4.1 mostra nella sua parte destra la cella elementare di CeO_2 . L'ossido di zirconio è stabile al di sotto dei 1273 K in fase monoclinica, che si trasforma completamente in tetragonale al di sopra dei 1450 K (1). La fase cubica di ZrO_2 risulta stabile al di sopra dei 2500 K circa. In alcuni casi, durante la sintesi di ZrO_2 è stata osservata la formazione della fase tetragonale termodinamicamente instabile. Diverse spiegazioni sono state proposte per giustificare la sua stabilizzazione: effetti di energia superficiale e di deformazione elastica (2-4); effetti di energia di deformazione elastica che si generano ai bordi di grano dei domini cristallografici (5); similarità strutturali (6) e/o cristallizzazione topotattica di $t\text{-ZrO}_2$ dalla fase amorfa (7). Tutti questi studi indicano che al di sotto di un valore critico delle dimensioni dei cristalliti, la fase tetragonale risulta favorita

rispetto quella monoclinica. In maniera analoga, sintetizzando particelle estremamente piccole, è stato possibile stabilizzare ZrO_2 in fase cubica a temperatura ambiente (8,9). La struttura della fase tetragonale può essere correlata con quella cubica. In figura 4.1 le frecce indicano la distorsione del reticolo degli ossigeni proposta per la struttura tetragonale stabile in presenza di cationi droganti mentre nella parte centrale è evidenziata in grassetto la cella elementare tetragonale che si ottiene dopo distorsione lungo l'asse c . Va osservato che esiste una diretta relazione tra una doppia cella tetragonale e quella cubica (10).

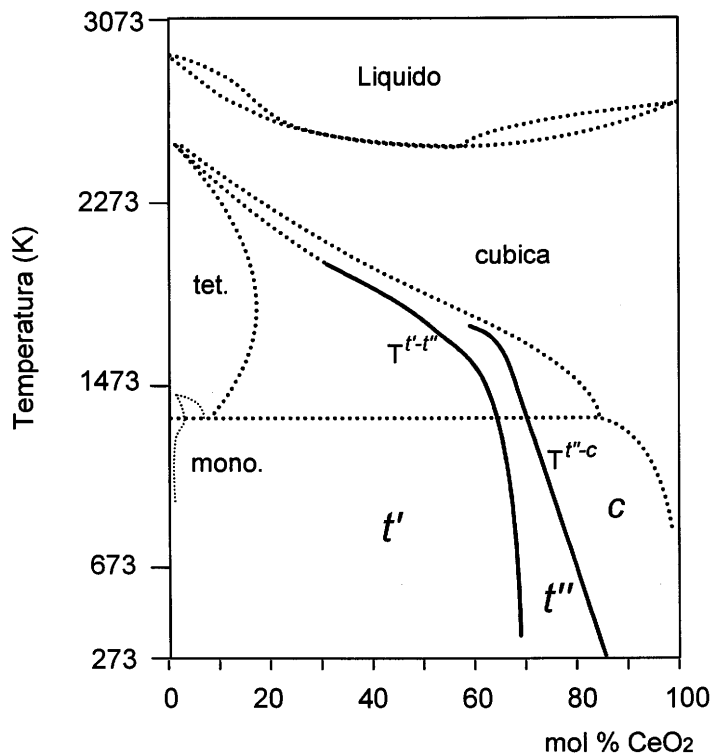


Figura 4.2 Diagramma di stato del sistema $Ce_mZr_{1-m}O_2$ proposto da Yashima *et al* (11).

La reale natura del diagramma di fase di $Ce_mZr_{1-m}O_2$ è ancora oggetto di discussione (12) a causa della presenza di un certo numero di fasi stabili e metastabili di simmetria tetragonale (13-15). Al di sotto dei 1273 K, il diagramma di fase (figura 4.2) presenta una regione monofasica di simmetria monoclinica (m) per bassi contenuti molarali di CeO_2 mentre per elevati contenuti la soluzione solida è presente come fase cubica (c). In accordo con i più recenti studi, tre differenti fasi t , t' and t'' possono essere distinte sulla base di una caratterizzazione tramite

diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman (11,12,16). Di queste, la forma t risulta stabile, la forma t' è invece metastabile e presenta una bassa tetragonalità (definita come il rapporto tra i parametri di cella c ed a), mentre la forma t'' è intermedia tra la t' e la c . Quest'ultima non presenta tetragonalità del reticolo cationico ma una distorsione tetragonale degli ossigeni dalla posizione fluoritica ideale (cfr figura 4.1). La fase t'' viene generalmente considerata come una fase *cubica* poiché il "pattern" di diffrazione dei raggi X, che è essenzialmente determinato dal reticolo dei cationi, è indicizzato nel gruppo spaziale Fm3m. Perciò di seguito il termine *cubico* indicherà entrambe le fasi t'' e c . La tabella 4.1 riporta le caratteristiche delle fasi stabili e metastabili del sistema $Ce_mZr_{1-m}O_2$.

Tabella 4.1 Classificazione delle fasi nel sistema binario $Ce_mZr_{1-m}O_2$ ^a.

Fase	Intervallo di composizione ^b (% mol CeO_2)	Tetragonalità ^c	Gruppo Spaziale
monoclino (m)	0-20	-	P2 ₁ /c
tetragonale (t)	20-40	>1	P4 ₂ /nmc
tetragonale (t')	40-65	>1	P4 ₂ /nmc
tetragonale (t'') ^d	65-80	1	P4 ₂ /nmc
cubico (c)	80-100	1	Fm3m

- ^a La classificazione qui riportata segue quella proposta nei riferimenti (11,12,16). Le fasi t e t' corrispondono alle fasi TZ° e TZ' precedentemente riportate da Meriani *et al* (15,17).
- ^b Gli intervalli di composizione riportati sono indicativi in quanto come sopra riportato, l'esatta natura del diagramma di stato è ancora oggetto di discussione;
- ^c Definito come il rapporto c/a .
- ^d Come descritto nel testo, sulla base dei diffrattogrammi a raggi X, questa fase è comunemente indicizzata nel gruppo spaziale Fm3m .

4.1.1 Sistemi a bassa area superficiale

La struttura delle soluzioni solide a bassa area superficiale ($\approx 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), preparate come riportato nella parte sperimentale, è stata determinata mediante diffrattometria a raggi X delle polveri. I risultati sono riportati in tabella 4.2.

In figura 4.3 sono riportati i diffrattogrammi da polveri di alcune delle soluzioni solide studiate. La tetragonalizzazione del reticolo dei cationi si nota dallo sdoppiamento delle riflessioni a $\sim 33^\circ (2\theta)$ (corrispondente a d_{200} per le fasi *cubiche* e a d_{200} e d_{002} per quelle tetragonali), a $\sim 48^\circ (2\theta)$ (corrispondente a d_{220} per le fasi *cubiche* e a d_{220} e d_{202} per quelle tetragonali), a $\sim 57^\circ (2\theta)$ (corrispondente a d_{311} per le fasi *cubiche* e a d_{311} e d_{113} per quelle tetragonali) e a $\sim 70^\circ (2\theta)$ (corrispondente a d_{400} per le fasi *cubiche* e a d_{400} e d_{004} per quelle tetragonali). Il riflesso più intenso, a $\sim 28\text{-}30^\circ (2\theta)$ corrispondente a d_{111} , non si sdoppia passando dalla struttura di tipo *cubico* a quella tetragonale (figura 4.3).

Tabella 4.2 Fasi identificate con diffrattometria a raggi X nelle soluzioni solide $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ ($m = 0.1\text{-}1$).

CeO ₂ (% mol)	Struttura (%)
100	<i>cubica</i>
90	<i>cubica</i>
80	<i>cubica</i>
70	<i>cubica</i>
60	<i>cubica</i>
50	<i>cubica</i>
50	<i>t'</i>
40	<i>t</i> (22), <i>t'</i> (67), <i>cubica</i> (6)
30	<i>t</i> (77), <i>t'</i> (17), <i>cubica</i> (11)
20	<i>t</i>
10	<i>m</i> (95), <i>t</i> (5)

In figura 4.4 sono riportati i valori della distanza interplanare d_{111} in funzione del contenuto di CeO₂. Si nota che, per la fase *cubica*, il valore di d_{111} decresce linearmente all'aumentare della concentrazione di zirconia ad eccezione di Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ che devia dalla linearità.

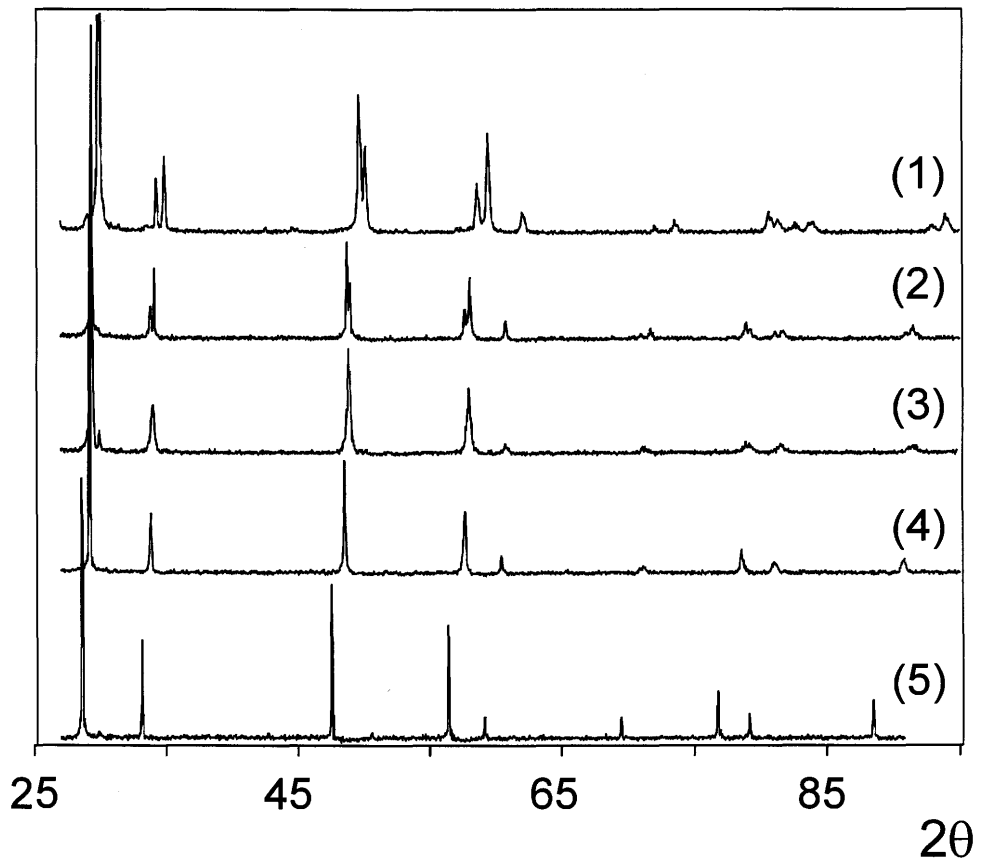


Figura 4.3 Diffratogrammi delle soluzioni solide $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ (1), t' $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (2), t'' $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (3), $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ (4) e CeO_2 (5).

Nel caso della fase tetragonale t , d_{111} assume il valore costante di 2.984 Å. Per la struttura t' , d_{111} è ancora costante ma con valore 3.026 Å. La soluzione solida di composizione molare 50% in CeO_2 cade nella zona di transizione tra le fasi t' e *cubica* e il d_{111} ha lo stesso valore sia esso calcolato per la soluzione solida *cubica* che per quella tetragonale. Risulta comunque possibile differenziare le due strutture sulla base dello sdoppiamento dei riflessi a $\sim 33, 48, 57$ e 70° (2θ) che si osservano per la fase tetragonale.

La diminuzione della distanza interplanare d_{111} all'aumentare del contenuto di zirconio è facilmente spiegabile con il fatto che lo ione Zr^{4+} ($r_{\text{ionico}} = 0.84$ Å) è più piccolo rispetto allo ione Ce^{4+} ($r_{\text{ionico}} = 0.97$ Å). La variazione lineare nella regione 40-100% molare di CeO_2 è in accordo con la legge di Vegard, confermando la formazione di una soluzione solida. La costanza di d_{111} nella regione 20-40% molare di CeO_2 è invece indicativa di una regione bifasica.

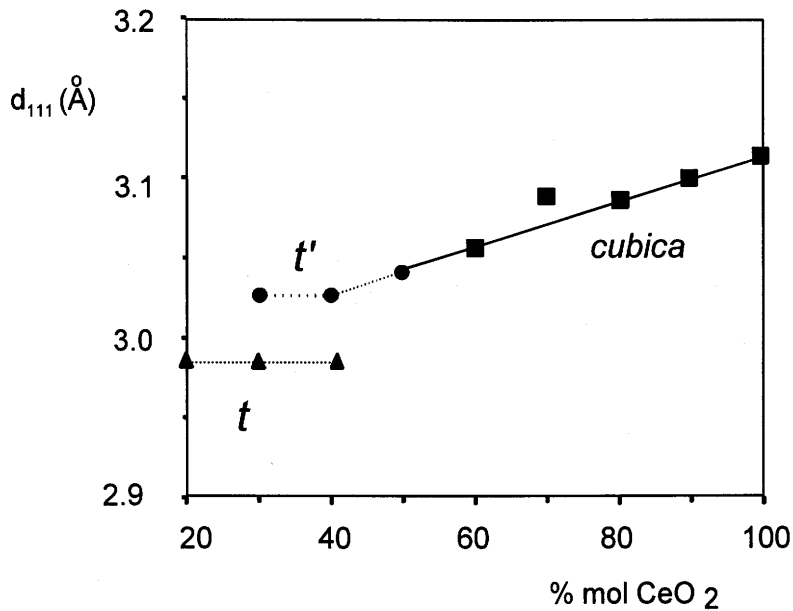


Figura 4.4 Andamento dei riflessi d_{111} al variare della composizione.

In tabella 4.3 sono riportati i parametri di cella per le fasi tetragonali e *cubica*. Va sottolineata la difficoltà di ottenere misure accurate per le composizioni 40-30% molare in CeO₂ in quanto i campioni erano costituiti da miscele di tre fasi.

Infine, la soluzione solida Ce_{0.1}Zr_{0.9}O₂ ha struttura monoclina con i seguenti parametri reticolari:

$$a = 5.203 \text{ \AA}, b = 5.225 \text{ \AA}, c = 5.367 \text{ \AA}, \beta = 99.14^\circ, V = 144.04 \text{ \AA}^3$$

Confrontando questi dati con quelli relativi alla zirconia monoclina pura:

$$a = 5.148 \text{ \AA}, b = 5.203 \text{ \AA}, c = 5.315 \text{ \AA}, \beta = 99.23^\circ, V = 140.52 \text{ \AA}^3$$

si può osservare che la cella della soluzione solida è espansa rispetto a quella della zirconia pura, in accordo con una incorporazione di Ce⁴⁺ nel reticolo cristallino.

Tabella 4.3 Parametri reticolari delle soluzioni solide $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$.^a

CeO ₂ (mol %)	fase cubica		fase t'		fase t	
	a = b = c (Å)	a' = b' (Å)	c (Å)	a' = b' (Å)	c (Å)	
100	5.407					
90	5.379					
80	5.353					
70	5.350					
60	5.301					
50	5.274					
50		5.260	5.304			
40	5.298	5.224	5.284	5.142	5.241	
30	5.319	5.224	5.284	5.142	5.241	
20				5.151	5.239	

^a a', b' e c' (con $a' = b' = a\sqrt{2}$ e $c' = c$) indicano i parametri della doppia cella tetragonale (cfr pag 83).

Va osservato (figura 4.5) che la tetragonalità (rapporto c/a) varia in funzione della composizione: la fase t' presenta bassa tetragonalità, mentre la fase t ha un valore maggiore del rapporto c/a . La zirconia tetragonale pura ha un rapporto $c/a = 1.03$.

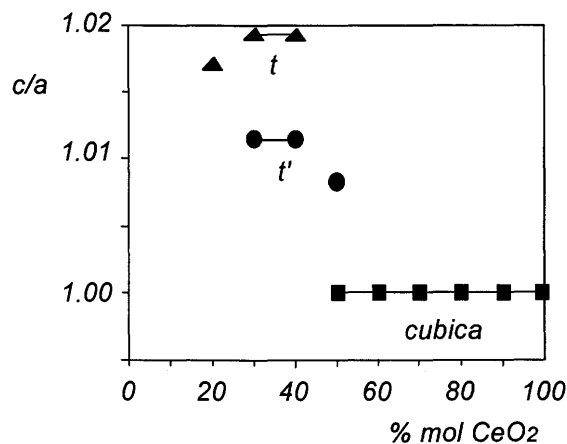


Figura 4.5 Rappresentazione grafica del rapporto c/a al variare della composizione.

In tabella 4.4 sono riportati i risultati delle misure di densità in funzione della composizione; accanto alla misura picnometrica è riportata anche quella ottenuta dai parametri di cella (ρ_{rx}). Come si può osservare, tranne per CeO_2 , la densità misurata è inferiore a quella calcolata.

La tabella 4.4 riporta inoltre il numero di unità formula (n_{MO_2} , $M = Ce, Zr$) presenti nella cella elementare calcolato utilizzando la formula [39]

$$n_{MO_2} = \frac{\rho_{sper}V}{1.6602M_w} \quad [39]$$

dove ρ_{sper} è la densità misurata utilizzando il picnometro ($g\ ml^{-1}$), V è il volume della cella elementare (Å^3) e M_w è il peso formula di $Ce_mZr_{1-m}O_2$.

Il valore del numero di unità MO_2 nella cella unitaria risulta significativamente più basso di quattro, valore atteso, suggerendo che l'incorporazione di ossido di zirconio nella soluzione solida favorisce la formazione di difetti strutturali. Tali difetti potrebbero essere associati con la presenza di vacanze di ossigeno dovute ad un'incompleta riossidazione di Ce^{3+} durante il processo di raffreddamento al momento della sintesi. Tale ipotesi è anche suggerita dalla presenza di una piccola quantità di fase *cubica* nei campioni contenenti 30 e 40% molare di CeO_2 che indica come causa di un'incompleta riossidazione proprio un relativamente rapido raffreddamento delle soluzioni solide. Va inoltre sottolineato che il colore di questi composti varia, all'aumentare del contenuto di zirconio, da giallo ad azzurro chiaro a bianco. Si ricorda che CeO_2 è giallo, ZrO_2 bianco e Ce_2O_3 ha un intenso colore blu (centri F). Il colore delle soluzioni solide studiate suggerisce che la maggior parte del cerio presente viene ossidato durante il processo di raffreddamento. Una calcinazione in aria a 573 K non modifica significativamente la densità di tali sistemi suggerendo che non vi sia la possibilità di una facile successiva riossidazione. Inoltre, misure di suscettività magnetica condotte su un campione di $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ non hanno mostrato alcun paramagnetismo attribuibile alla presenza di Ce^{3+} . Tutte queste osservazioni indicano che i difetti strutturali non dovrebbero essere associati esclusivamente con vacanze di ossigeno ma anche a vacanze cationiche.

Tabella 4.4 Densità misurate con il picnometro (ρ_{sper}) e densità calcolate dai parametri di cella ottenuti dalla diffrazione di raggi X (ρ_{rx}).

CeO ₂	ρ_{sper}	ρ_{rx}	$\rho_{\text{sper}}/\rho_{\text{rx}}$	n_{MO_2}
(% mol)	(g ml ⁻³)	(g ml ⁻³)		
100	7.23	7.23	1.000	3.99
90	7.07	7.14	0.990	3.98
80	6.88	7.03	0.979	3.95
70	6.66	6.83	0.975	3.92
60	6.41	6.80	0.943	3.78
50 ^a	6.11	6.69	0.792	3.69
50	6.22	6.68	0.931	3.73
40	6.00	6.61	0.908	3.73
30	5.98	6.53	0.916	3.76
20	5.86	6.53	0.923	3.74
10	5.70	5.91	0.964	

^a Soluzione solida Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ di fase *cubica*.

Nell'ambito della distinzione tra le fasi presenti, un ruolo primario è svolto dalla spettroscopia Raman, tecnica che consente di ottenere informazioni sui legami metallo ossigeno e che quindi fornisce importanti conoscenze sul reticolo cristallino complementari a quelle ottenute dalla diffrazione di raggi X e dalla spettroscopia EXAFS.

L'analisi teorica dei gruppi spaziali prevede i seguenti modi Raman attivi (16):

ZrO ₂ monoclinico (gruppo spaziale P2 ₁ /c)	9 A _g + 9 B _g
ZrO ₂ tetragonale (gruppo spaziale P4 ₂ /nmc)	A _{1g} + 2 B _{1g} + 3 E _g
ZrO ₂ <i>cubica</i> (gruppo spaziale Fm3m)	F _{2g}
CeO ₂ <i>cubica</i> (gruppo spaziale Fm3m)	F _{2g}

Gli spettri Raman dei campioni Ce_xZr_{1-x}O₂ e di CeO₂ a bassa area superficiale sono riportati in figura 4.6.

Nella CeO₂ si osserva un unico modo Raman attivo a 465 cm⁻¹. La simmetria cubica di CeO₂ sembra essere conservata anche nei campioni Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂,

$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ che mostrano un progressivo spostamento della banda a frequenze più alte (figura 4.6). La variazione della frequenza è consistente con la diminuzione del parametro di cella dovuto alla introduzione dello Zr^{4+} (0.84 Å) più piccolo di Ce^{4+} (0.97 Å). All'aumentare del contenuto di Zr^{4+} , la banda a 465 cm^{-1} diminuisce di intensità, si allarga e si formano una serie di bande addizionali indicando la progressiva perdita della simmetria cubica.

Per composizioni molari 60-40% in CeO_2 si osservano spettri Raman con 4 bande (figura 4.6). Nonostante un analogo spettro Raman, tali campioni presentano situazioni strutturali differenti. $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ cubico presentano un reticolo cationico di tipo cubico fluoritico (tetragonalità unitaria). La presenza di 4 bande Raman viene interpretata quindi sulla base di una distorsione del solo reticolo degli atomi di ossigeno. Tali campioni sono quindi di tipo t'' . I campioni $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ tetragonale e $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ mostrano invece una diversa distorsione del reticolo: la tetragonalità è diversa da 1. Essi possono essere quindi indicizzati nella fase t' . Va ricordato che la soluzione solida $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ non è costituita da un'unica fase (cfr struttura delle soluzioni solide dedotta dalla diffrazione a raggi X, tabella 4.2).

Per quanto riguarda il campione $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, esso viene assegnato alla fase t , e pertanto il suo spettro presenta 6 modi Raman attivi di simmetria $A_{1g} + 3 E_g + 2 B_{1g}$. $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ mostra uno spettro Raman molto simile al precedente confermando le indicazioni ottenute dalla diffrazione a raggi X di polveri che indicavano in tale campione una predominante presenza della fase t .

Lo spettro Raman di $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ risulta simile a quello di ZrO_2 monoclinico confermando la presenza di questa fase già osservata alla diffrazione di raggi X.

In conclusione, gli spettri Raman rivelano una profonda modifica della natura dei legami M-O (M = Ce, Zr) all'aumentare della quantità di ZrO_2 inserito nel reticolo cristallino.

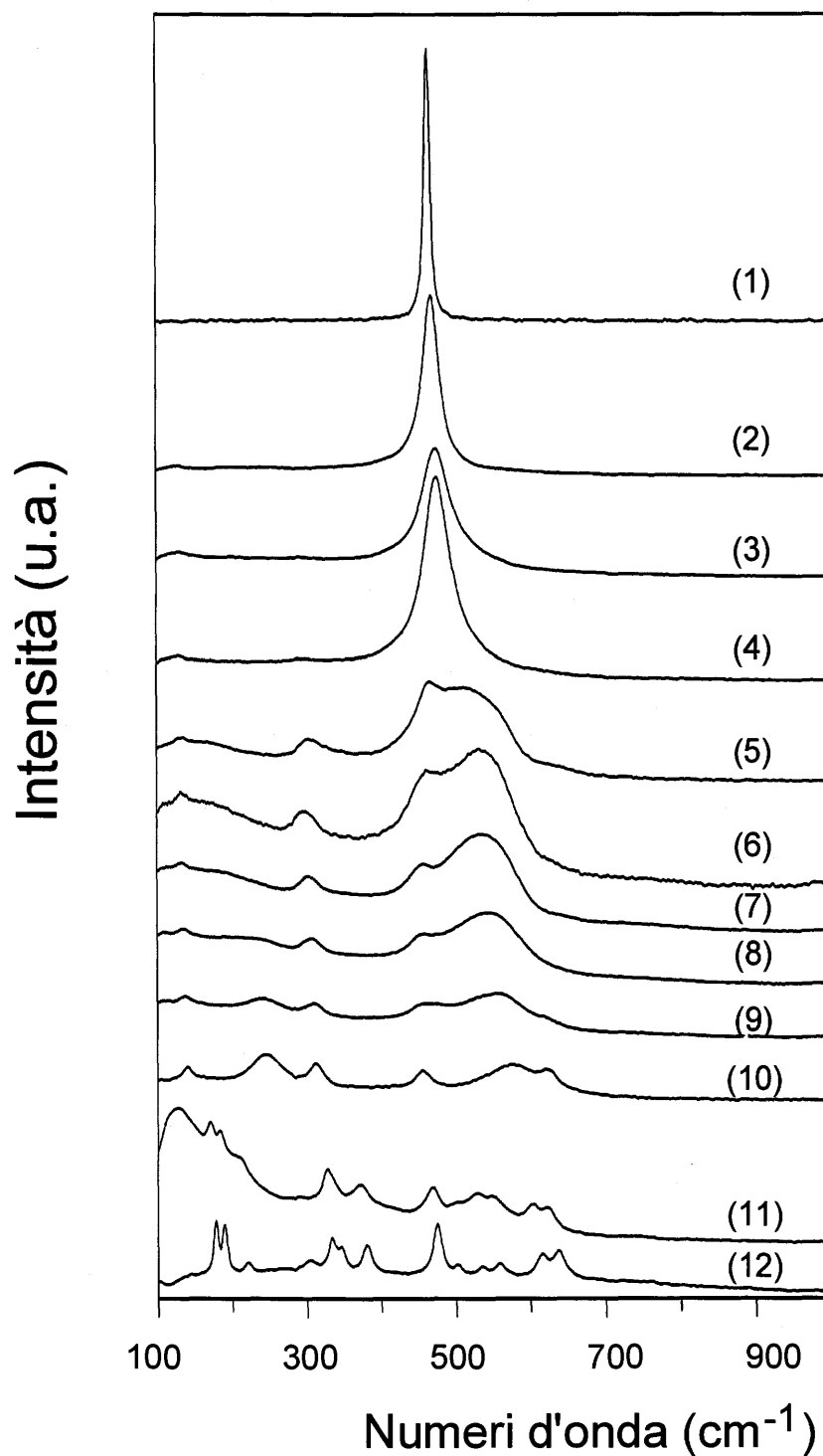


Figura 4.6 Spettri Raman di CeO_2 (1), $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ (2), $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (3), $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (4), $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ (5), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ tetragonale (t') (6), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ cubico (t'') (7), $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ (8), $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ (9), $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ (10), $\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ (11) e ZrO_2 monoclinico (12).

Per comprendere quindi il ruolo dello zirconio all'interno della soluzione solida sono state effettuate una serie di misure di spettroscopia EXAFS che hanno consentito di determinare la struttura locale attorno a zirconio e cerio.

In ZrO_2 puro, che ha struttura monoclinica, Zr è coordinato a 7 atomi di ossigeno a 7 differenti distanze (1). Le fasi tetragonale e cubica di ZrO_2 possono essere stabilizzate drogando opportunamente il sistema. Tre modelli sono stati proposti per la prima sfera di coordinazione Zr-O in $c-ZrO_2$: uno ad una singola sfera di coordinazione costituita da 8 atomi di ossigeno alla distanza di 2.20 Å e due con 4 + 4 e 6 + 2 atomi di ossigeno rispettivamente a una più corta ($Zr-O = 2.07-2.14$ Å) e a una più lunga ($Zr-O = 2.34 - 2.42$ Å) distanza da Zr (18).

Al fine di comprendere la strategia di analisi dei vari modelli possibili, applicati a ciascun campione, si riportano di seguito alcuni significativi risultati ottenuti per il campione $t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, scelti tra i 30 modelli esaminati (tabella 4.5).

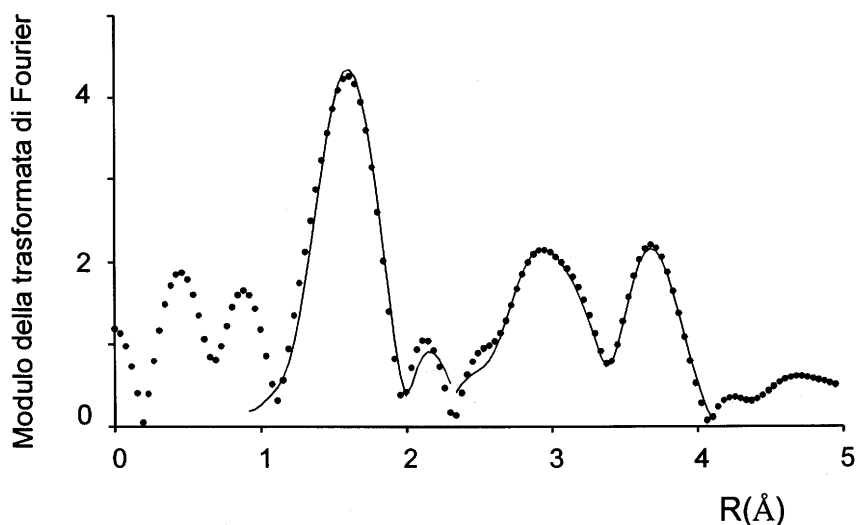


Figura 4.7 Modulo della trasformata di Fourier del segnale EXAFS per $t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ misurato alla soglia K di Zr (●●●) e la relativa simulazione con i modelli statisticamente più attendibili (—) (tabella 4.5).

La figura 4.7 riporta il modulo della trasformata di Fourier del segnale EXAFS di $t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ misurata alla soglia K di Zr. La regione 1.11-2.34 Å è associata con il legame Zr-O mentre la regione 2.35-4.12 Å principalmente con le interazioni Zr-M (M = Ce, Zr). Per la modellizzazione del primo picco sono state utilizzate le fasi ed ampiezze dedotte da $BaZrO_3$, utilizzando i seguenti dati strutturali:

distanza di legame Zr-O, $R = 2.09 \text{ \AA}$, numero di coordinazione, $CN = 6$, fattore di Debye-Waller, $\sigma = 0.07 \text{ \AA}$ (19).

Come si può osservare in figura 4.8 il modello con 8 ossigeni ad un'unica distanza da Zr deve essere scartato per il pessimo accordo tra i dati sperimentali e quelli simulati, attestato dal valore estremamente elevato di ε_v^2 (tabella 4.5) Inoltre il modello presenta un valore di σ privo di significato fisico.

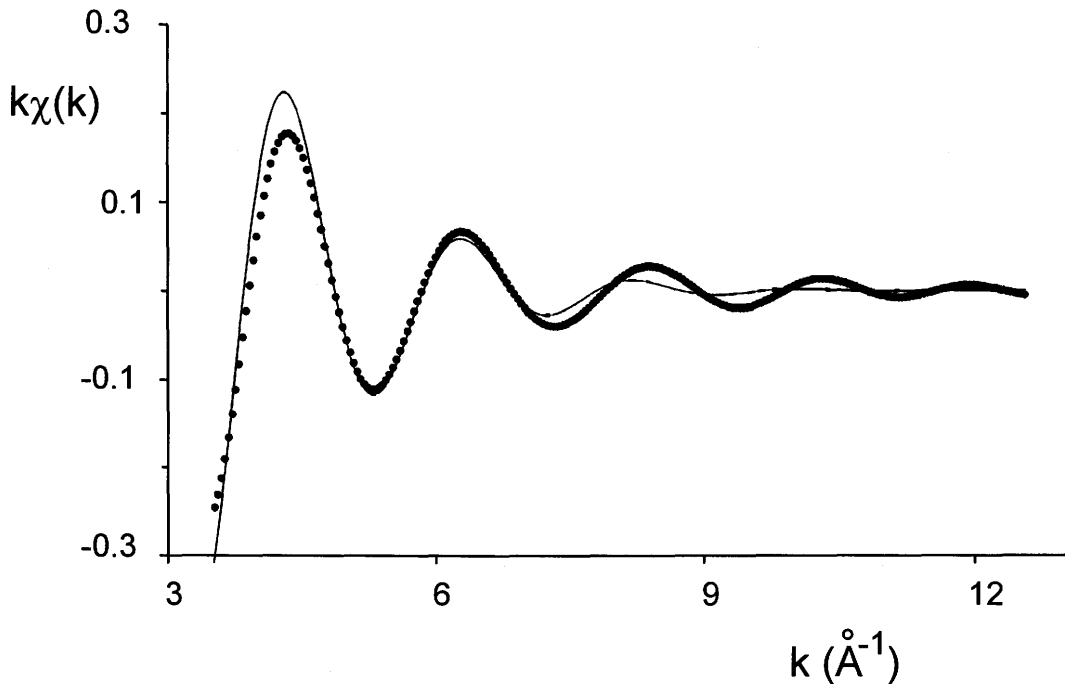


Figura 4.8 Antitrasformata di Fourier del primo picco alla soglia K di Zr (•••) e la corrispondente simulazione (—) con 8 atomi di ossigeno per il campione $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a bassa area superficiale.

Il modello a due sfere di coordinazione con $4 + 4$ atomi di ossigeno a due distanze riportato in figura 4.9 presenta visivamente un miglior accordo tra i dati sperimentali e la modellizzazione. Mantenendo σ uguale per i due tipi di coordinazioni Zr-O il valore di ε_v^2 risulta estremamente elevato, indice di una pessima modellizzazione. Utilizzando due valori indipendenti di σ , ε_v^2 diminuisce ma rimane troppo elevato ed inoltre σ corrispondente alla distanza Zr-O più lunga risulta privo di significato fisico (tabella 4.5). σ assume infatti un valore troppo elevato, non giustificabile in termini di disordine strutturale e/o termico. ZrO_2 e CeO_2 presentano un σ decisamente più basso (0.07 \AA).

Tabella 4.5 Selezione di alcune simulazioni della coordinazione locale Zr-O di t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

CN ^a	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)	ν	ϵ_{ν}^2
8	2.114 ± 0.007	0.143 ± 0.003	-3.4 ± 0.6	4	21.2
4	2.130 ± 0.002	0.073 ± 0.003 ^c	-5.3 ± 0.3 ^d	3	36.4
4	2.338 ± 0.003				
4	2.115 ± 0.008	0.089 ± 0.005	0.3 ± 1 ^d	2	7.44
4	2.338 ± 0.003	0.142 ± 0.016			
6	2.129 ± 0.008	0.110 ± 0.002 ^c	-0.9 ± 0.8 ^d	3	7.6
2	2.395 ± 0.016				
6	2.131 ± 0.009	0.109 ± 0.003	-0.7 ± 1 ^d	2	11.3
2	2.395 ± 0.015	0.103 ± 0.014			
4	2.122 ± 0.002	0.071 ± 0.003 ^c	2.6 ± 0.3 ^d	3	10.8
3	2.332 ± 0.003				
4	2.113 ± 0.008	0.083 ± 0.006	2.6 ± 0.3 ^d	2	10.8
3	2.315 ± 0.015	0.113 ± 0.014			10.2
4	2.115 ± 0.008	0.078 ± 0.003 ^c	0.4 ± 0.8 ^d	3	1.9
2	2.324 ± 0.012				
4	2.114 ± 0.008	0.078 ± 0.003	-0.1 ± 0.9 ^d	2	2.8
2	2.322 ± 0.013	0.083 ± 0.013			
4.3 ± 0.3 ^b	2.103 ± 0.005	0.103 ± 0.005	-4.1 ± 0.5	3	6.7
4	2.112 ± 0.008	0.079 ± 0.003 ^c	-0.6 ± 0.9 ^d	1	3.6
2	2.321 ± 0.015				
1	2.626 ± 0.142	0.17 ± 0.07			

^a I valori sono stati mantenuti costanti durante la modellizzazione;

^b Il numero di coordinazione è stato lasciato libero di variare durante la simulazione;

^c Sono stati utilizzati valori di σ uguali nelle due coordinazioni;

^d Sono stati utilizzati valori di ΔE uguali nelle due coordinazioni.

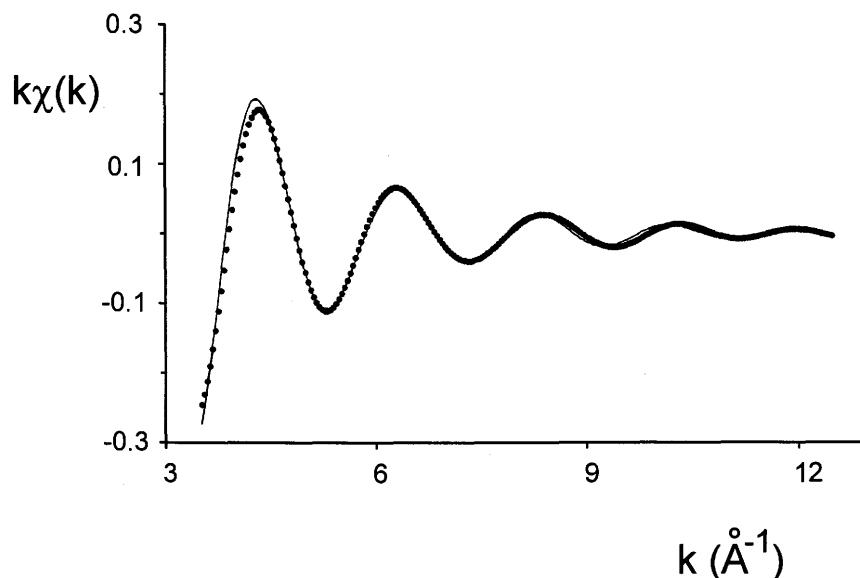


Figura 4.9 Antitrasformata di Fourier del primo picco alla soglia K di Zr (●●●) e la corrispondente simulazione (—) con 4 + 4 atomi di ossigeno per il campione t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ a bassa area superficiale.

Sulla base dei valori di ϵ_v^2 e σ troppo elevati vanno scartati anche i modelli con 6 + 2 e 4 + 3 atomi di ossigeno.

Il modello a 4 + 2 atomi di ossigeno con σ uguali per le due coordinazioni presenta un'ottimo accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati (figura 4.10), valori realistici di tutti i parametri utilizzati nella simulazione ed inoltre un valore di ϵ_v^2 basso. Dall'applicazione dell' "F-test" risulta che tale modello è statisticamente più attendibile rispetto a tutti gli altri considerati con una probabilità di almeno il 75%. La qualità della simulazione è mostrata anche in figura 4.7, dove è possibile osservare l'ottima ricostruzione del primo picco della trasformata di Fourier. L'ottenimento di un numero di coordinazione 4 + 2, inferiore a quello di 8 atteso dalla stechiometria del composto, suggerisce che i due ossigeni "mancanti" si trovano ad una distanza Zr-O maggiore di 2.60 Å, al di fuori cioè della regione di distanze esplorabili con l'analisi del primo picco della trasformata di Fourier. Utilizzando infine due σ distinti si ottiene una simulazione che statisticamente non è distinguibile dalla precedente ed inoltre i valori del fattore di Debye-Waller per le due coordinazioni sono estremamente simili. Si noti che misure condotte a 77 K non portano ad un significativo abbassamento di σ indicando che tale valore non può essere associato a disordine termico bensì a quello statistico.

E' importante osservare che quando si utilizza un modello ad una singola coordinazione Zr-O, lasciando libero di variare CN, quest'ultimo tende al valore

4.3 (tabella 4.5) e σ a 0.103 Å. Questa è una chiara indicazione di un forte contributo dato dei primi 4 atomi di ossigeno alla trasformata di Fourier del segnale EXAFS nella regione 1.11-2.34 Å, confermando la validità del modello 4 + 2.

L'introduzione di una terza coordinazione per Zr-O non porta a risultati migliori (tabella 4.5). Il modello 4 + 2 + 1 presenta infatti un atomo di ossigeno ad una distanza maggiore di 2.60 Å con un σ privo di significato.

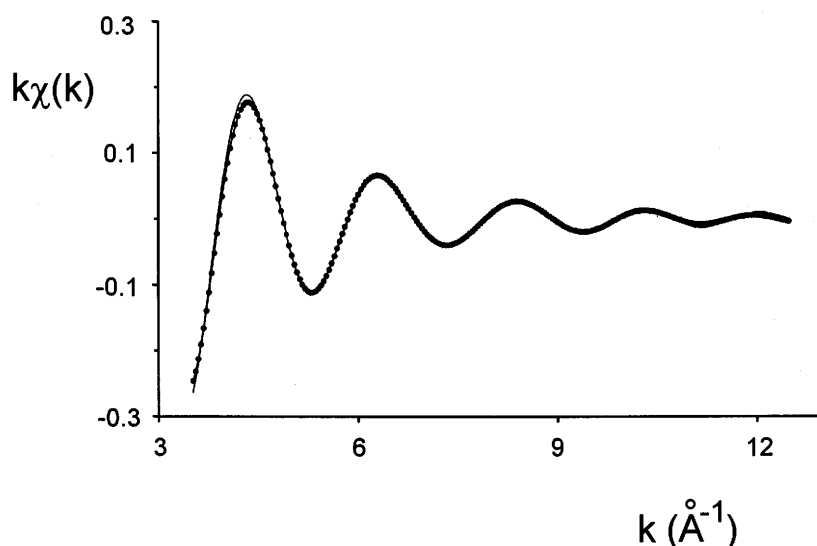


Figura 4.10 Antitrasformata di Fourier del primo picco misurata alla soglia K di Zr (•••) e la corrispondente simulazione (—) con 4 + 2 atomi di ossigeno e σ uguali per il campione t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Per la modellizzazione del picco a 2.35-4.12 Å (soglia K dello zirconio, figura 4.7) sono state utilizzate le fasi e ampiezze teoriche proposte da McKale (20), dopo aver verificato la loro validità su campioni modello di struttura nota (Zr metallico, BaZrO₃ e *m*-ZrO₂). E' importante evidenziare subito che questa regione dello spettro non può essere modellizzata utilizzando una singola sfera di coordinazione costituita solo da Zr-Zr (figura 4.11). Al fine di ottenere una simulazione ragionevole si devono utilizzare due coordinazioni Zr-Zr e Zr-Ce ciascuna con CN = 6 (figura 4.12). Tali coordinazioni sono in accordo con la composizione del campione confermando la formazione di una soluzione solida. Includendo inoltre la seconda sfera di coordinazione Zr-O la qualità della simulazione migliora ulteriormente. I parametri ottimizzati sono riportati in tabella 4.6. La validità del modello è illustrata in figura 4.13.

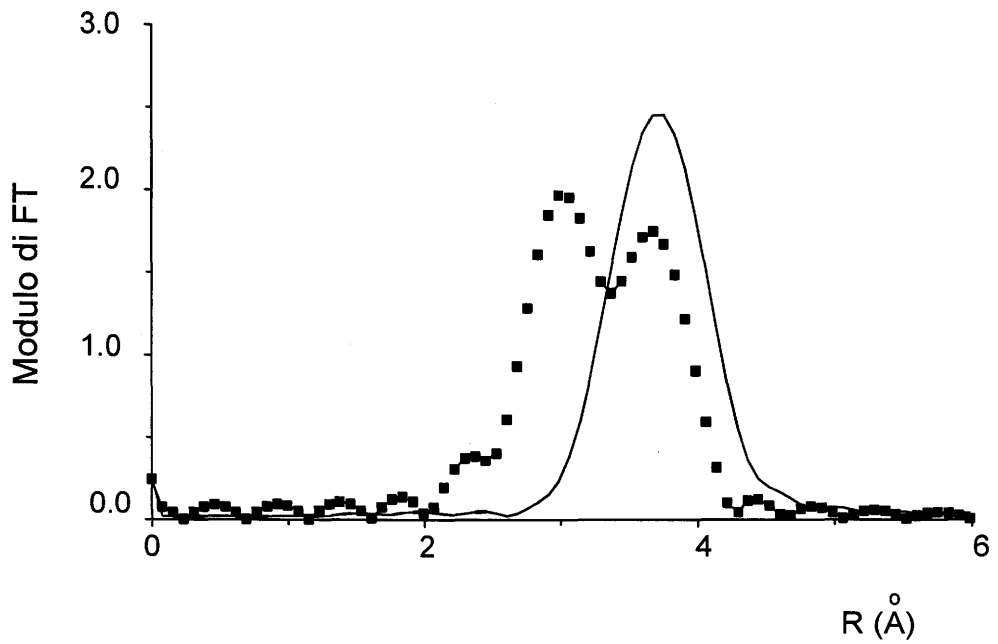


Figura 4.11 Modulo della trasformata di Fourier per t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ misurato alla soglia K di Zr (●●●) e la relativa simulazione (—) con CN = 12 Zr.

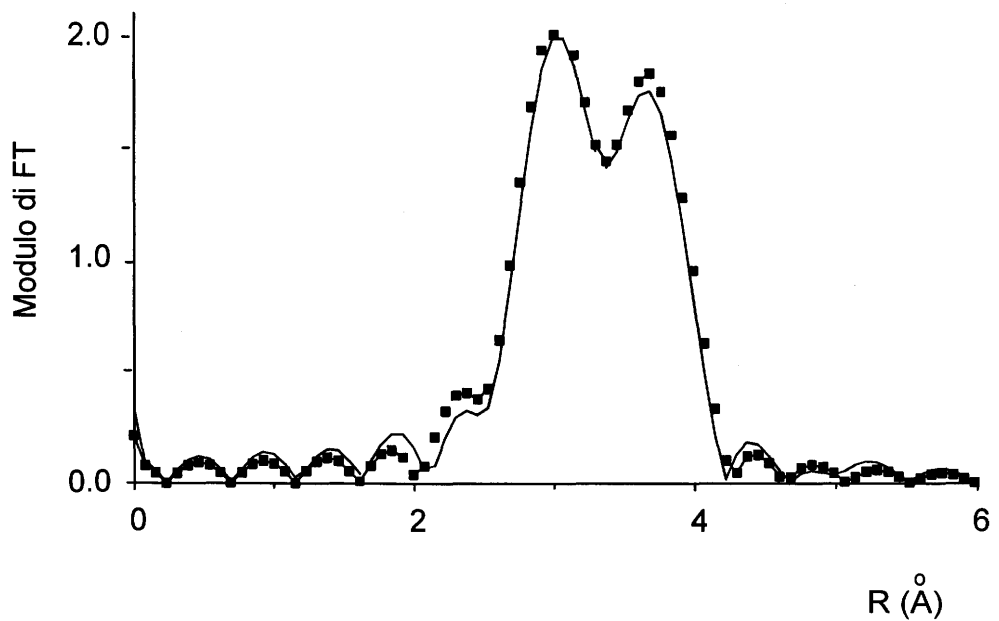


Figura 4.12 Modulo della trasformata di Fourier per t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ misurato alla soglia K di Zr (●●●) e la relativa simulazione (—) con CN Ce = 6 e Zr = 6.

Tabella 4.6 Risultati della modellizzazione del segnale EXAFS relativi alla seconda sfera di coordinazione di t'' $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Soglia		CN ^a	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)	ν	ϵ_{ν}^2
K Zr	Zr-Zr	6	3.64 ± 0.04	0.105 ± 0.006	-11 ± 5	1	0.9
	Zr-Ce	6	3.72 ± 0.01	0.095 ± 0.007	-7 ± 1.5		
	Zr-O	24	4.24 ± 0.03	0.140 ± 0.010	-8 ± 2		
L _{III} Ce	Ce-Ce	6	3.75 ± 0.03	0.106 ± 0.008	-15 ± 4	1	0.9
	Ce-Zr	6	3.72 ± 0.01	0.095 ± 0.007	-7 ± 1.5		
	Ce-O	24	4.50 ^a	0.086 ± 0.025	14 ^a		

^a I valori sono stati mantenuti costanti durante la modellizzazione.

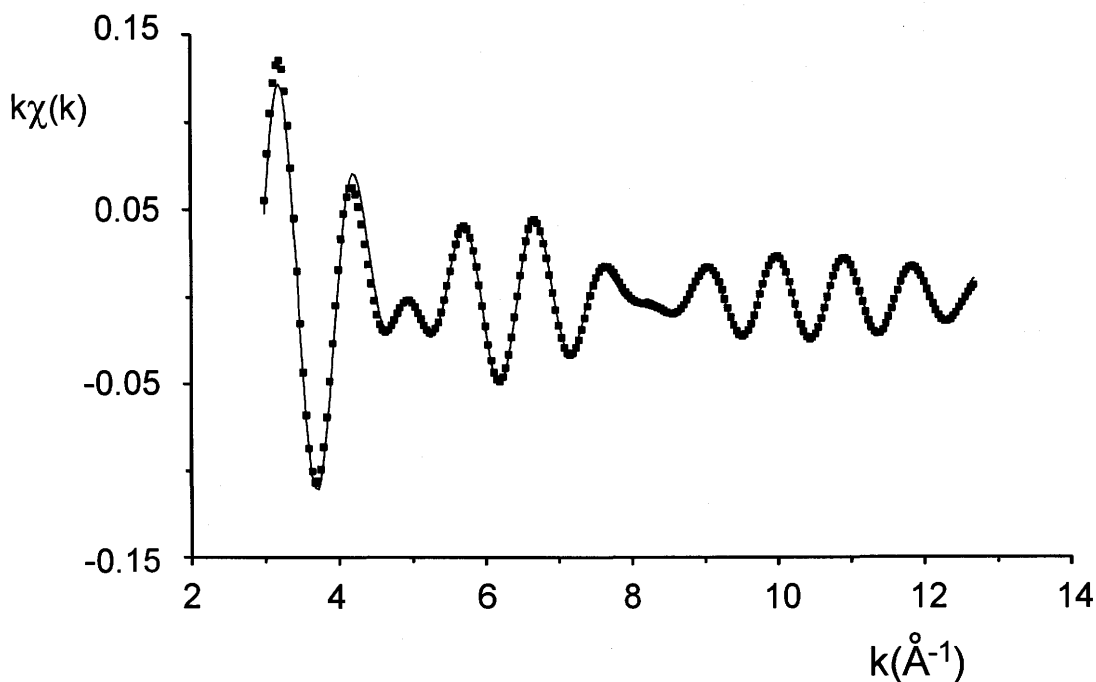


Figura 4.13 Antitrasformata di Fourier del secondo picco alla soglia K di Zr (●●) e la corrispondente simulazione (—) di t'' $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Lo studio della coordinazione locale Ce-O fornisce informazioni complementari a quanto ottenuto per Zr e consente di completare la caratterizzazione strutturale della soluzione solida. Per la modellizzazione del primo picco della trasformata di

Fourier sono state utilizzate le fasi ed ampiezze dedotte da CeO_2 , utilizzando i seguenti dati strutturali: $R_{\text{Ce-O}} = 2.34 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 8$, $\sigma = 0.07 \text{ \AA}$.

L'antitrasformata di Fourier è stata simulata mantenendo inizialmente fissi i numeri di coordinazione (CN) a valori interi da 6 a 10 (tabella 4.7). Solo i modelli a $\text{CN} = 7$ e 8 presentano bassi valori di ϵ_V^2 e vanno quindi considerati. Lasciando libero di variare il numero di coordinazione, come si può osservare in tabella 4.7, esso si attesta, entro l'errore sperimentale, a 8 , indicazione che Ce mantiene all'interno della soluzione solida il tipico CN di CeO_2 . Non è stato possibile modellizzare il segnale con due gruppi di distanze Ce-O, data la brevità dell'intervallo dello spettro EXAFS. La figura 4.14 mostra chiaramente il buon accordo tra i dati sperimentali e quelli simulati.

Tabella 4.7 Simulazioni della coordinazione locale Ce-O di $t'' \text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ alla soglia L_{III} di Ce.

Campione	CN ^a	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)	ν	ϵ_V^2
$t'' \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	6	2.294 ± 0.004	0.053 ± 0.007	-1.2 ± 0.1	3	5.5
	7	2.303 ± 0.004	0.075 ± 0.006	-0.71 ± 0.2	3	0.79
	8	2.312 ± 0.007	0.092 ± 0.005	-0.3 ± 0.3	3	0.59
	9	2.320 ± 0.007	0.107 ± 0.005	0.04 ± 0.3	3	3.2
	10	2.327 ± 0.004	0.12 ± 0.004	0.4 ± 0.3	3	7.5
	7.6 ± 0.4 ^b	2.308 ± 0.008	0.085 ± 0.009	-0.5 ± 0.4	2	0.36

^a I valori sono stati mantenuti costanti durante la modellizzazione;

^b Il valore è stato lasciato libero di variare durante la modellizzazione.

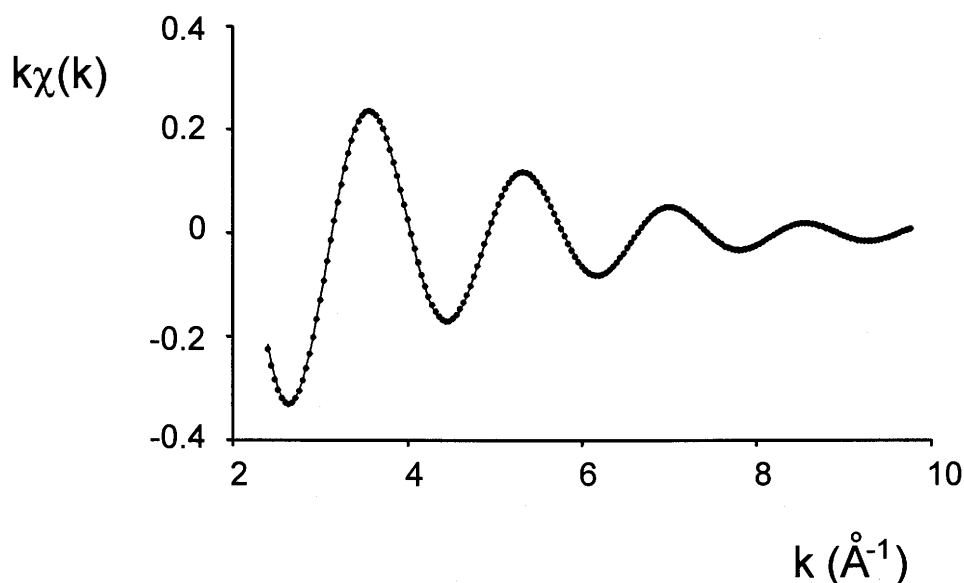


Figura 4.14 Antitrasformata di Fourier del primo picco alla soglia L_{III} di Ce (•••) e la corrispondente simulazione (—) con $CN = 8$ per il campione $t'' Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ a bassa area superficiale.

Per la modellizzazione della seconda sfera di coordinazione sono state utilizzate le fasi ed ampiezze teoriche proposte da McKale (20). Non sono infatti disponibili campioni modello a struttura nota per il legame Ce-Zr. La modellizzazione del segnale EXAFS alla soglia L_{III} di Ce presenta intrinseche difficoltà dovute al corto intervallo in energia disponibile a causa della comparsa nello spettro della soglia L_{II} di Ce. Inoltre, l'utilizzo delle funzioni di McKale (20) per descrivere le interazioni con i secondi vicini di Ce in CeO_2 (figura 4.15) non dà risultati eccellenti come nel caso di Zr in ZrO_2 . Non si può escludere che all'origine di tale diversità ci sia una meno accurata definizione delle fasi ed ampiezze proposte da McKale (20) per la soglia L_{III} di Ce rispetto alla soglia K di Zr. Ad esempio, la polarizzabilità, che non è stata tenuta in considerazione nel modello di McKale (20), è significativamente più elevata per Ce rispetto a Zr. Si ottiene così per il campione modello CeO_2 un ragionevole accordo per la distanza Ce-Ce determinata tramite la spettroscopia EXAFS e quella dalla diffrazione di raggi X: 3.80 Å rispetto a 3.82 Å, mentre la distanza Ce-O (seconda sfera di coordinazione) è sovrastimata di 0.10 Å: 4.58 Å rispetto a 4.48 Å.

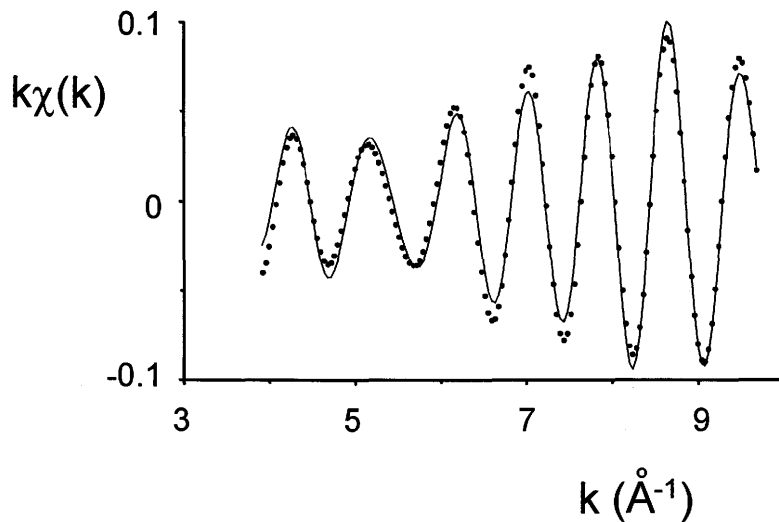


Figura 4.15 Antitrasformata di Fourier del secondo picco alla soglia L_{III} di Ce (●●●) e la corrispondente simulazione (—) di CeO_2 .

Durante la modellizzazione di t'' Rh/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, a causa del limitato intervallo di energie, il valore della distanza Ce-O è stato mantenuto costante ad un valore di 4.50 Å. Tale valore tiene conto sia dell'errore di sovrastima della distanza Ce-O sia della contrazione del parametro di cella passando da CeO_2 a t'' Rh/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (rispettivamente 5.407 e 5.374 Å). Si ottiene così una soddisfacente modellizzazione dei dati sperimentali (figura 4.16) i cui risultati sono riportati in tabella 4.6. Va subito osservato l'ottimo accordo tra la lunghezza di legame Ce-Zr ottenuta dalle misure alla soglia K di Zr con quella alla soglia L_{III} di Ce.

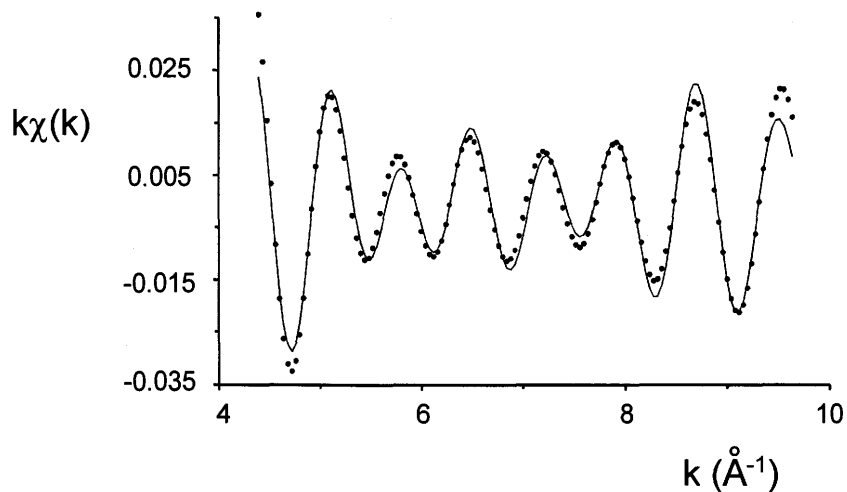


Figura 4.16 Antitrasformata di Fourier del secondo picco alla soglia L_{III} di Ce (●●●) e la corrispondente simulazione (—) di t'' Rh/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

Un possibile modello strutturale di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ che razionalizzi i risultati della modellizzazione dei dati EXAFS è riportato in figura 4.17. In questo modello, che deriva dalla struttura di CeO_2 , Ce e Zr occupano alternandosi gli spigoli e la posizione centrale della faccia della cella unitaria. Zr ha così mediamente 6 Ce e 6 Zr quali secondi vicini, mentre gli ossigeni presentano due differenti strutture locali (figura 4.17): gli ossigeni di tipo A hanno 3 Ce e 1 Zr come primi vicini (NN "Nearest Neighbour") mentre gli ossigeni di tipo B hanno 1 Ce e 3 Zr come NN. Rispetto alla coordinazione di CeO_2 , gli ossigeni di tipo A presentano la sostituzione di un solo atomo di Ce con uno di Zr e perciò non è attesa una forte modifica della struttura locale. Il legame $\text{Zr-O} = 2.324 \text{ \AA}$ (tabella 4.5), che risulta molto vicino a $\text{Ce-O} = 2.312 \text{ \AA}$ (tabella 4.7), può essere quindi associato a questo tipo di coordinazione. Nel caso di ossigeno di tipo B, 3 dei 4 Ce di CeO_2 sono sostituiti da Zr. In tale situazione è lecito attendersi una notevole distorsione rispetto alla struttura locale di CeO_2 . Gli ossigeni si avvicinano ai tre Zr a loro prossimi ($\text{Zr-O} = 2.13 \text{ \AA}$) mantenendo il legame Ce-O a 2.312 \AA . Conseguentemente, uno dei legami Zr-O risulta allungato ($\geq 2.60 \text{ \AA}$) e non risulta perciò rilevabile dall'analisi dei dati EXAFS della prima sfera di coordinazione di Zr. Nel modello proposto, ogni Ce è coordinato a 8 atomi di ossigeni a 2.312 \AA . Al contrario, Zr vede 2 ossigeni di tipo A ($\text{Zr-O} = 2.324 \text{ \AA}$) e 6 di tipo B. Di questi ultimi, 4 sono ad una distanza di 2.115 \AA e 2 risultano allontanati a distanze $\geq 2.60 \text{ \AA}$.

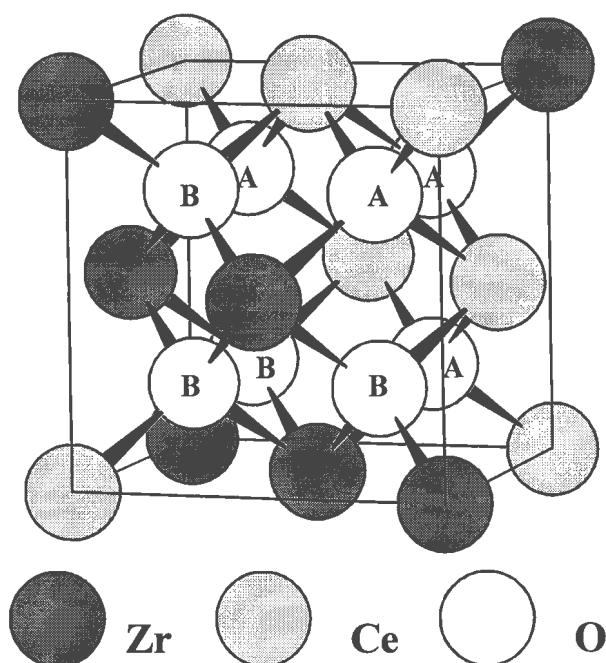


Figura 4.17 Modello strutturale proposto per la cella unitaria di t' $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Gli spettri EXAFS di tutti i campioni studiati hanno subito un'elaborazione dei dati analoga a quanto visto per il campione t'' $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Si riportano pertanto di seguito i risultati finali della modellizzazione dei vari campioni. In tabella 4.8 è presentata la prima sfera di coordinazione di Zr. Il campione $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ presenta due possibili modelli che sono indistinguibili dal punto di vista dell'analisi statistica. Il modello 4 + 2 mostra però un valore di σ troppo basso. Tale risultato suggerirebbe un elevato ordine strutturale in contrasto con la notevole larghezza del picco osservato nello spettro Raman (figura 4.6) e con la presenza di difetti strutturali osservati dalle misure di densità.

Tabella 4.8 Coordinazione locale Zr-O misurata alla soglia K di Zr.

Campione	CN	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV) ^b	ν	ϵ_{ν}^2
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	4	2.155 ± 0.014	0.065 ± 0.012	0.3 ± 0.8	2	0.8
	2	2.323 ± 0.024	0.054 ± 0.002			
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	4	2.159 ± 0.015	0.075 ± 0.017	0.9 ± 0.8	2	0.97
	3	2.318 ± 0.037	0.101 ± 0.033			
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	4	2.139 ± 0.004	0.073 ± 0.005^a	1.4 ± 0.2	3	1.3
	2	2.336 ± 0.010				
$t'' \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	4	2.115 ± 0.008	0.078 ± 0.003^a	0.4 ± 0.8	3	1.9
	2	2.324 ± 0.012				
$t' \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	4	2.138 ± 0.005	0.084 ± 0.003^a	2.0 ± 0.5	3	5
	2	2.382 ± 0.009				
$\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$	4	2.089 ± 0.007	0.062 ± 0.008	0.5 ± 0.4	2	0.7
	4	2.306 ± 0.012	0.102 ± 0.011			

^a Sono stati utilizzati valori di σ uguali per le due coordinazioni;

^b Sono stati utilizzati valori di ΔE uguali per le due coordinazioni.

I tre campioni con contenuto molare in CeO_2 tra 60 e 50% presentano invece un modello per la coordinazione locale di Zr a 4 + 2 atomi di ossigeno.

Infine, la prima sfera di coordinazione di Zr in $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ è costituita da due gruppi di 4 atomi di ossigeno a due differenti distanze, in accordo con la presenza della fase tetragonale di tipo *t*, come evidenziato dalle misure di diffrazione di raggi X e di spettroscopia Raman.

I risultati della modellizzazione della seconda sfera di coordinazione di Zr sono riportati in tabella 4.9. Agli estremi della serie, contenuto molare 80%, l'eccesso di uno dei due cationi rispetto all'altro non rende univoche le possibili soluzioni della modellizzazione. Per quanto riguarda gli altri campioni studiati le migliori simulazioni ottenute sono quelle nelle quali il numero di coordinazione è mantenuto costante al valore stechiometrico confermando la formazione di una soluzione solida omogenea. Le modellizzazioni con numeri di coordinazione liberi hanno portato a soluzioni con spostamenti dei numeri di coordinazione inferiori all'unità rispetto a quelli riportati in tabella 4.9.

Tabella 4.9 Coordinazione locale Zr-M misurata alla soglia K di Zr.

Campione	CN ^a	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)	ν	ϵ_V^2	
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	Zr-Zr	4.8	3.670 ± 0.01	0.101 ± 0.006	-7.1 ± 0.1	1	2.8
	Zr-Ce	7.2	3.720 ± 0.01	0.091 ± 0.004	-7.9 ± 0.3		
	Zr-O	24	4.326 ± 0.01	0.138 ± 0.005	-6.9 ± 0.4		
<i>t''</i> $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	Zr-Zr	6	3.64 ± 0.04	0.105 ± 0.006	-11 ± 5	1	0.9
	Zr-Ce	6	3.72 ± 0.01	0.095 ± 0.007	-7 ± 1.5		
	Zr-O	24	4.24 ± 0.03	0.140 ± 0.010	-8 ± 2		
<i>t'</i> $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	Zr-Zr	6	3.58 ± 0.05	0.111 ± 0.005	-18 ± 5	1	0.9
	Zr-Ce	6	3.71 ± 0.02	0.104 ± 0.007	-9 ± 2		
	Zr-O	24	4.27 ± 0.03	0.133 ± 0.009	-8 ± 1.5		

^a I valori sono stati mantenuti costanti durante la modellizzazione.

In tabella 4.10 sono riportati i modelli per la prima sfera di coordinazione Ce-O. In tutti i casi la simulazione statisticamente migliore risulta quella che prevede una coordinazione di Ce con 8 atomi di ossigeno come in CeO_2 puro. Il modello porta all'ottenimento di parametri fisicamente ragionevoli e a bassi valori di ϵ_V^2 . La comparsa della soglia L_{II} a circa 400 eV dopo la soglia L_{III} rende disponibile un limitato intervallo in K. Questo comporta un numero di punti indipendenti per la

prima sfera di coordinazione di Ce sufficienti per la modellizzazione ad una sola distanza. Simulazioni a due distanze sono comunque possibili a patto di utilizzare valori di ΔE e σ identici per le due coordinazioni. In relazione però al valore del fattore di qualità dei modelli a singola coordinazione (circa 1 per tutti i campioni) nessun altro modello potrebbe essere discriminato dai precedenti in modo probabilistico. Inoltre, i valori di σ che si ottengono risultano lievemente maggiori di quello utilizzato per CeO_2 ($\sigma = 0.070$). Questa è un'indiretta indicazione della validità dell'ipotesi di un'unico tipo di coordinazione Ce-O in quanto la presenza di due differenti coordinazioni porterebbe ad un netto aumento di σ in una simulazione ad un'unica coordinazione.

Tabella 4.10 Coordinazione locale Ce-O misurata alla soglia L_{III} di Ce.

Campione	CN	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)	ϵ_V^2
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	8 ^a	2.327 ± 0.004	0.077 ± 0.005	-0.1 ± 0.4	1.3
	8.2 ± 0.5	2.329 ± 0.007	0.081 ± 0.009	0.0 ± 0.3	1.9
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	8 ^a	2.312 ± 0.004	0.080 ± 0.005	-0.5 ± 0.1	0.7
	8.4 ± 0.3	2.315 ± 0.005	0.087 ± 0.007	-0.3 ± 0.2	0.7
$t'' \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	8 ^a	2.312 ± 0.007	0.092 ± 0.005	-0.3 ± 0.3	0.6
	7.5 ± 0.5	2.308 ± 0.008	0.085 ± 0.009	-0.5 ± 0.4	0.4
$t' \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	8 ^a	2.308 ± 0.004	0.078 ± 0.005	-0.7 ± 0.2	1.3
	7.9 ± 0.2	2.307 ± 0.004	0.075 ± 0.005	-0.7 ± 0.2	1.7
$\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$	8 ^a	2.291 ± 0.008	0.081 ± 0.005	-0.9 ± 0.4	1.0
	8.5 ± 0.2	2.295 ± 0.006	0.089 ± 0.006	-0.6 ± 0.3	1.0

^a I valori sono stati mantenuti costanti durante la modellizzazione.

Va osservato infine come all'aumentare del contenuto di Zr la distanza Ce-O diminuisce linearmente. Ciò risulta consistente con la diminuzione del parametro di cella osservato dalla diffrazione di raggi X di polveri. La sostituzione cioè di Ce^{4+} (0.97 Å) con il più piccolo catione Zr^{4+} (0.84 Å) porta ad una diminuzione del parametro di cella in accordo la legge di Vegard.

I risultati ottenuti suggeriscono che il Ce mantenga all'interno di tutte le soluzioni solide la tipica coordinazione di CeO_2 . Inoltre la contrazione del parametro di cella dovuta alla sostituzione di Ce^{4+} (0.97 Å) con il più piccolo Zr^{4+} (0.84 Å) sembra favorire una diminuzione del numero di coordinazione di Zr, da 8 come in *c*- ZrO_2 a 6 per contenuti molari di CeO_2 tra il 50 e il 60%. La presenza di una comune coordinazione è in accordo con quanto osservato negli spettri Raman (figura 4.6).

Nel caso di $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, la struttura è dominata dall'alto contenuto molare di Zr e quindi la fase presente è quella tetragonale caratterizzata da una coordinazione 4 + 4; consistentemente lo spettro Raman mostra le tipiche bande di tale fase (figura 4.6).

Il campione $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ha una coordinazione locale di Ce del tutto analoga a quella di CeO_2 . Lo spettro Raman di tale campione presenta un'unica banda (figura 4.6), indicazione di una simmetria di tipo cubico a facce centrate. La coordinazione locale di Zr-O non risulta però di tale tipo. Va peraltro notato che la quantità di Zr presente in questo campione non è elevata e che la banda Raman che si osserva risulta allargata e di intensità inferiore a quella di CeO_2 . Ciò potrebbe essere una prima indicazione di una rottura parziale della simmetria cubica.

4.1.2 Sistemi ad alta area superficiale

In figura 4.18 è riportato il diffrattogramma di polveri del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. I picchi risultano allargati a causa dello scarso grado di cristallinità del campione. La calcinazione a 773 K subita dal campione è infatti in grado di generare solamente piccoli cristalliti. La dimensione media delle particelle è stata stimata con la formula di Scherrer (21) ottenendo un valore di 5.4 nm. La larghezza dei picchi non consente un'inequivocabile indicizzazione dello spettro secondo la fase *cubica* (*c* o *t'*). Infatti la presenza della fase tetragonale *t'* viene generalmente rilevata dall'allargamento e sdoppiamento dei picchi che in CeO_2 pura si osservano a 47° e 59° (2θ) che sono indicizzati rispettivamente come i piani (220) e (222) nel gruppo spaziale $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (17).

La deconvoluzione del picco a 49° (2θ) è riportata nell'inserito di figura 4.18. La larghezza del picco e la sua asimmetria sembra essere attribuibile alla presenza di due picchi centrati a 47.3° e 49.0° (2θ). La tetragonalizzazione porta

normalmente ad uno sdoppiamento del picco a 49° (2θ) verso alti angoli. Il picco a 47.3° (2θ) può essere associato alla presenza di una fase di CeO_2 pressochè pura. La deconvoluzione dei picchi rivela la presenza di tutti i picchi caratteristici di CeO_2 . Ciò suggerisce che durante la sintesi una piccola parte dell'ossido di cerio (circa 8%) non sia stata incorporata nella soluzione solida. Sulla base di questa interpretazione, lo spettro, depurato dal contributo della fase di CeO_2 pura, può essere indicizzato secondo la fase *cubica* ottenendo un parametro di cella di 5.265 \AA . Quest'ultimo valore è in buon accordo con quello di 5.274 \AA ottenuto sul campione *cubico* $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a bassa area superficiale tenendo presente anche il fatto che una parte di Ce non è stata incorporata nella soluzione solida.

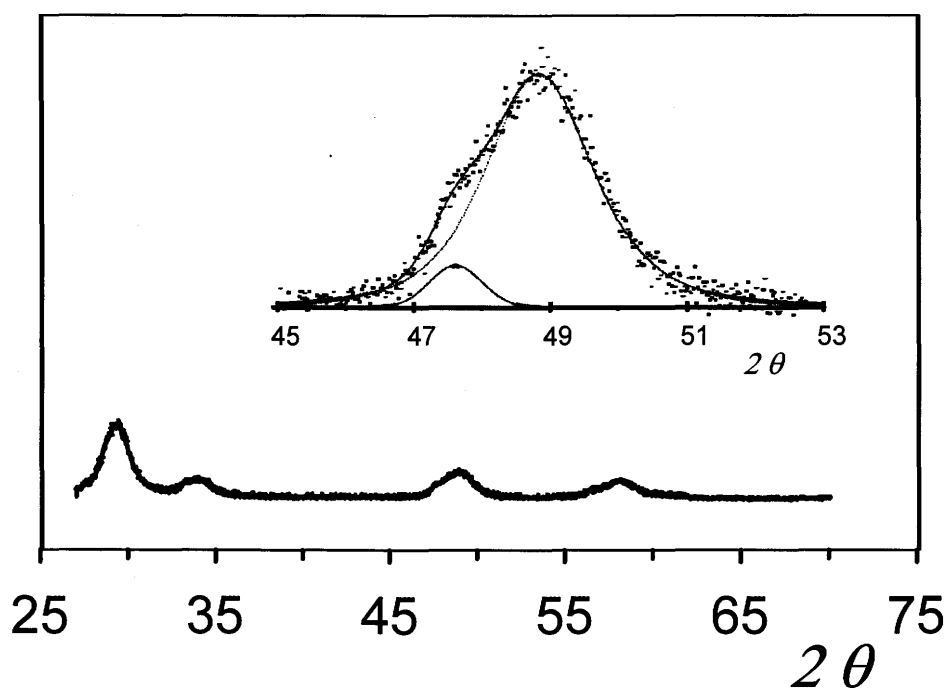


Figura 4.18 Diffattogramma di polveri di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale dopo calcinazione a 773 K. Nell'inserto è riportato il confronto tra il picco sperimentale a $2\theta = 49^\circ$ e quello modellizzato.

Lo spettro Raman di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco (figura 4.19) ad alta area superficiale conferma l'indicizzazione del diffattogramma secondo la fase *cubica*. Esso presenta un'intensa banda centrata a 465 cm^{-1} con una spalla a circa 550 cm^{-1} e due deboli bande a 313 e 140 cm^{-1} . Il picco principale è consistente con la presenza di una fase *cubica*. La comparsa di una debole banda a più alta

frequenza rispetto a quella del modo Raman attivo a 465 cm^{-1} è stata osservata drogando CeO_2 con ossidi trivalenti di terre rare ed è stata associata alla creazione di vacanze di ossigeno per sostituzione del Ce^{4+} (22). La presenza di quantità rilevanti di difetti negli ossidi misti $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ è stata rilevata da misure di densità (23).

L'attribuzione delle bande a 313 e 140 cm^{-1} alle fasi t o t' può essere scartata sulla base delle seguenti osservazioni: lo spettro Raman di ZrO_2 tetragonale presenta due intense bande a 263 e 148 cm^{-1} le cui frequenze, si spostano però verso più bassi valori in $t\text{-Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ (24). La comparsa di intense bande a circa 460 cm^{-1} e deboli bande a 150 , 180 , 300 cm^{-1} è stata osservata per $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ ed è stata attribuita alla formazione della fase t'' (12). Lo spettro riportato in figura 4.19 risulta simile a quello riportato da Yashima *et al* (12) suggerendo che la linea di separazione tra le fasi t' - t'' può spostarsi a contenuti molari di CeO_2 inferiori a 70%. La presenza della fase t'' nel campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ può essere attribuita perciò alla formazione di cristalliti molto piccoli durante la sintesi. Tale comportamento sembra riflettere quello di ZrO_2 dove si osserva un aumento della simmetria al diminuire delle dimensioni dei cristalliti (cfr. capitolo 4.1)(8,9).

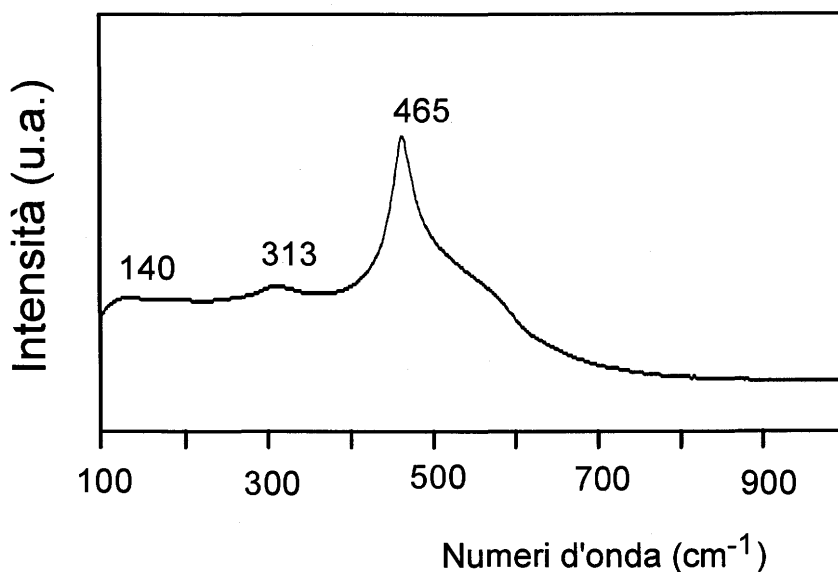


Figura 4.19 Spettro Raman di campioni $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale dopo calcinazione a 773 K .

4.1.3 Sistemi ad alta area superficiale in presenza di cationi droganti

La caratterizzazione strutturale degli ossidi misti $Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y, La, Ga$) freschi non risulta semplice. Infatti, la bassa temperatura di calcinazione porta all'ottenimento di campioni ad elevata area superficiale che possiedono un basso grado di cristallinità, e ciò si riflette sulla larghezza dei picchi nei diffrattogrammi a raggi X. Nonostante sia possibile indicizzare gli spettri secondo la fase *cubica*, tale attribuzione non risulta univoca data la larghezza dei picchi (figura 4.20, traccia 1).

I campioni sono stati calcinati in aria a 1273 K per 5 h al fine di ottenere un alto grado di cristallinità (figura 4.20, tracce 2 e 3). Va ricordato però che la calcinazione ad alta temperatura potrebbe indurre modifiche della morfologia dei sistemi in esame e che quindi le informazioni ottenute non sono immediatamente trasferibili ai sistemi freschi. La calcinazione di soluzioni solide $Ce_mZr_{1-m}O_2$ di composizione vicina a quella di transizione tra la fase *cubica* e tetragonale, favorisce la tetragonalizzazione. I diffrattogrammi di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ e $Ce_{0.6}Zr_{0.39}Y_{0.01}O_{1.995}$ (figura 4.20, traccia 2 ed inserto) dopo calcinazione a 1273 K per 5 h, mostrano un parziale sdoppiamento dei picchi anche se diverso da quello caratteristico delle soluzioni tetragonali. Ciò può essere un'indicazione della presenza di una o due fasi, con tetragonalità molto bassa o nulla. Aumentando il contenuto molare di Y da 1 a 10%, i diffrattogrammi risultano chiaramente indicizzabili secondo la struttura di tipo *cubico* (ad esempio figura 4.20, traccia 3 ed inserto). Importante è sottolineare la necessità di superare una minima quantità di drogante per avere effetti significativi. Anche il diffrattogramma di $Ce_{0.6}Zr_{0.375}La_{0.025}O_{1.9875}$ calcinato a 1273 K viene indicizzato secondo la struttura di tipo *cubico*. A differenza di Y e La, Ga non stabilizza la struttura di tipo *cubico*. Ciò è in accordo con la generale osservazione dell'importanza del drogaggio delle soluzioni solide $Ce_mZr_{1-m}O_2$ al fine di stabilizzare la struttura di tipo *cubica*, ma indica chiaramente delle limitazioni nella scelta di un catione trivalente. Infatti, gli effetti sterici indotti dal drogante all'interno della struttura sono complessi e non facilmente razionalizzabili (25). L'introduzione di un catione di tipo M^{3+} porta alla creazione di vacanze di ossigeno ma l'eventuale espansione o una contrazione della cella cristallografica dipende dalle sue dimensioni.

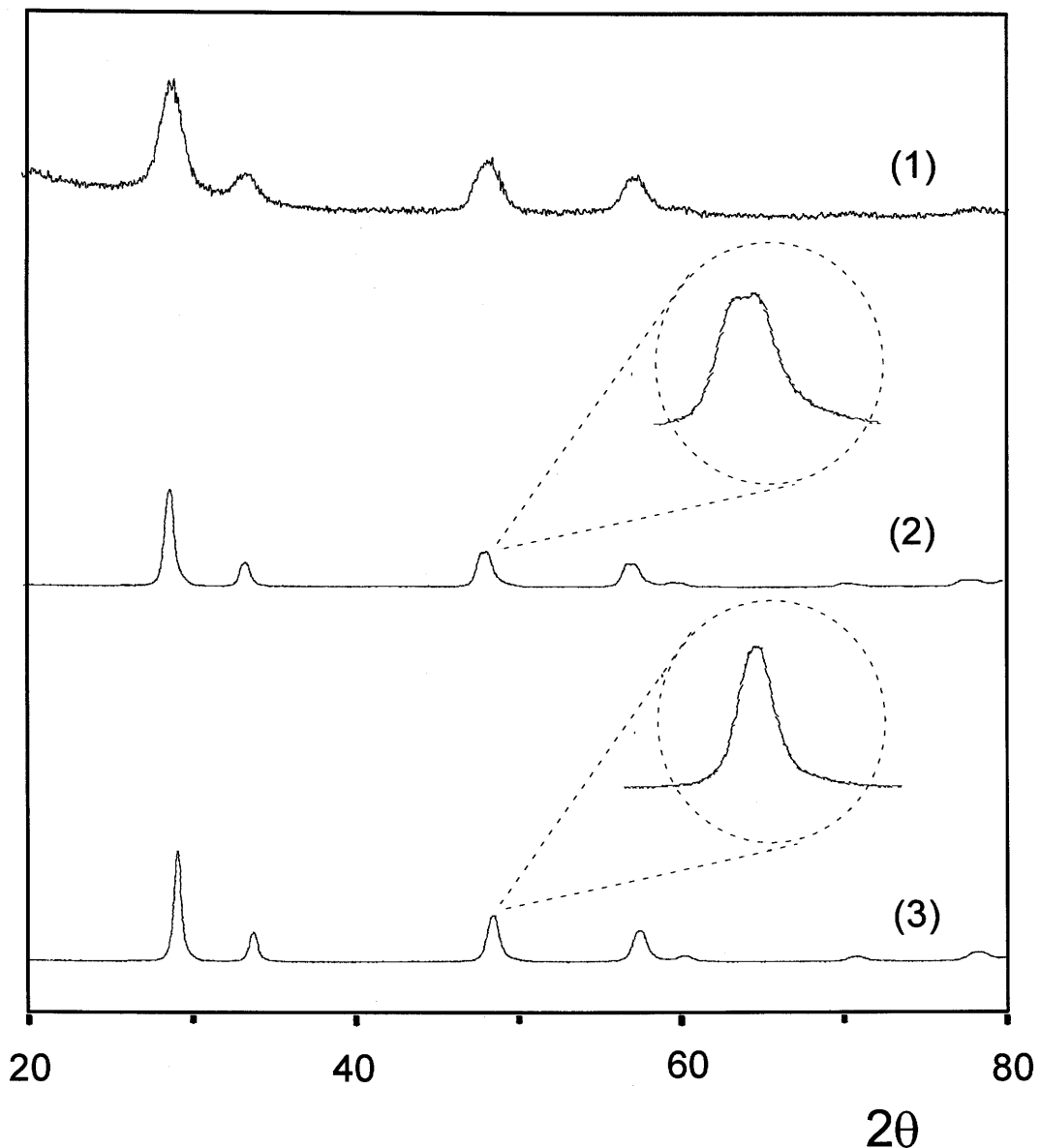


Figura 4.20 Diffratogrammi di (1) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ fresco, (2) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.39}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$ calcinato a 1273 K per 5 h e (3) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ calcinato a 1273 K per 5 h.

La dimensione media delle particelle è riportata in tabella 4.11. Come si può osservare la calcinazione induce un significativo aumento della dimensione delle particelle. La sinterizzazione sembra essere promossa da contenuti molari di drogante $\geq 2.5\%$ in accordo con il meccanismo di sinterizzazione di materiali ceramici che appunto è promosso dalla presenza di vacanze di ossigeno (26).

Tabella 4.11 Dimensione media delle particelle.

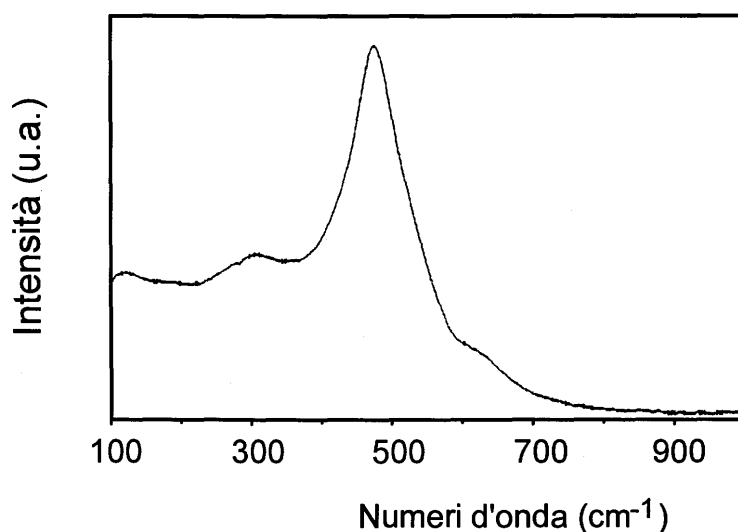
Campione	Dimensione delle particelle (nm) ^a	
	fresco ^b	calcinato ^c
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	5.1	13.9
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.39}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$	5.0	14.7
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	4.8	17.9
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	5.2	19.9
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	4.8	19.1
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{La}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	4.6	16.2
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	4.7	22.3

^a Calcolate considerando il riflesso 111;

^b Campione dopo calcinazione in aria a 773 K per 5 h;

^c Campione dopo calcinazione in aria a 1273 K per 5 h.

Gli spettri Raman dei campioni freschi risultano simili tra loro e suggeriscono la formazione di una soluzione solida di tipo t'' (figura 4.21). La presenza di una banda a circa 620 cm^{-1} è in accordo con la formazione di vacanze di ossigeno per incorporazione del drogante trivalente nella soluzione solida (22).

**Figura 4.21** Spettro Raman di $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ fresco.

La microstruttura dei campioni è stata analizzata mediante fisiadsorbimento di N_2 a 77 K. Tutti i campioni presentano un'isoterma di tipo IV e un'isteresi di tipo H2. La tabella 4.12 riassume i risultati ottenuti dall'analisi delle isoterme di adsorbimento. L'area superficiale risulta sempre elevata ed è presente un significativo contributo dato dai micropori. La presenza di drogante La^{3+} o Y^{3+} a contenuto molare $\geq 2.5\%$ favorisce un certo incremento dell'area superficiale, tuttavia la sostanziale similitudine della microstruttura dei diversi campioni suggerisce che il fattore determinante la tessitura siano le comuni condizioni di sintesi.

Tabella 4.12 Caratteristiche microstrutturali dei campioni freschi.

Campione ^a	Area BET (m^2g^{-1})	Volume dei pori ($ml\ g^{-1}$)	
		Totale ^b	Micropori ^c
$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	84	0.07	0.03
$Ce_{0.6}Zr_{0.39}Y_{0.01}O_{1.995}$	74	0.08	0.03
$Ce_{0.6}Zr_{0.375}Y_{0.025}O_{1.9875}$	96	0.06	0.035
$Ce_{0.6}Zr_{0.35}Y_{0.05}O_{1.975}$	96	0.08	0.035
$Ce_{0.6}Zr_{0.30}Y_{0.10}O_{1.95}$	108	0.07	0.04
$Ce_{0.6}Zr_{0.375}La_{0.025}O_{1.9875}$	107	0.07	0.04
$Ce_{0.6}Zr_{0.375}Ga_{0.025}O_{1.9875}$	87	0.08	0.03

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N_2 ;

^b Il volume totale dei pori è stato calcolato a $p/p_0 = 0.98$;

^c Valori determinati utilizzando il "t - plot" e il metodo di Dubinin Radushkevich.

4.2 Proprietà ossido riduttive

4.2.1 Effetto dell'aggiunta di ZrO_2 nei sistemi a bassa area superficiale

Le proprietà redox sono state studiate con la tecnica della riduzione a temperatura programmata (TPR). La figura 4.22 mostra il confronto tra le TPR di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ e CeO_2 con e senza metalli nobili supportati. La TPR di CeO_2 generalmente presenta due picchi approssimativamente a 770 e 1100 K (cfr. figura 4.25), il primo è comunemente associato con la riduzione superficiale (27) anche se esistono indicazioni della possibile formazione di fasi non stechiometriche CeO_{2-x} ($x < 2$) (28,29). Il secondo picco è invece correlato a processi riduttivi che avvengono nel "bulk" del sistema. Quando viene utilizzato un campione con una bassa area superficiale, il primo picco diventa trascurabile e appare come una spalla del secondo picco (27). Infatti, CeO_2 LSA ("low surface area", area superficiale $1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mostra un unico intenso picco di riduzione, con massimo attorno a 1150 K (figura 4.22, traccia 1). Il picco risulta allargato e spostato leggermente a più bassa temperatura in presenza di rodio supportato come si può osservare nella traccia 2 di figura 4.22. Il picco a 340 K è dovuto alla riduzione di Rh_2O_3 che si è formato durante la calcinazione.

La riduzione di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ inizia a 950 K, presentando un unico picco di riduzione ad alta temperatura, analogamente a quanto osservato per CeO_2 . Una notevole promozione della riducibilità della soluzione solida si osserva però in presenza di metalli nobili. Si nota la comparsa di un intenso picco di riduzione tra 500 e 700 K nelle TPR di $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ e $Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ mentre è assente in Rh/CeO_2 . In seguito i picchi di riduzione del supporto a 600-950 K saranno indicati come LT ("low temperature") mentre quelli al di sopra dei 950 K come HT ("high temperature"). L'elevata intensità del picco LT permette di associare tale riduzione a fenomeni nel "bulk". Va subito notato che mentre nel caso dell'ossido di rodio supportato è presente il relativo picco di riduzione al di sotto dei 500 K, nel caso dell'ossido di platino la riduzione del precursore metallico avviene contemporaneamente alla riduzione del supporto e quindi non risulta immediato separare i due contributi.

La mancanza del picco LT nel caso di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ indica il ruolo cruciale svolto dal metallo nobile nella promozione della riduzione nel "bulk" a bassa temperatura. Apparentemente il metallo nobile, attivando l'idrogeno, ne favorisce la cessione al supporto con il risultato di promuoverne la riduzione. In assenza del

metallo, a causa della bassa area superficiale e quindi della scarsa disponibilità di gruppi ossidrilici sul supporto, l'attivazione dell'idrogeno risulta difficile ed è presumibilmente il fattore limitante la velocità di riduzione.

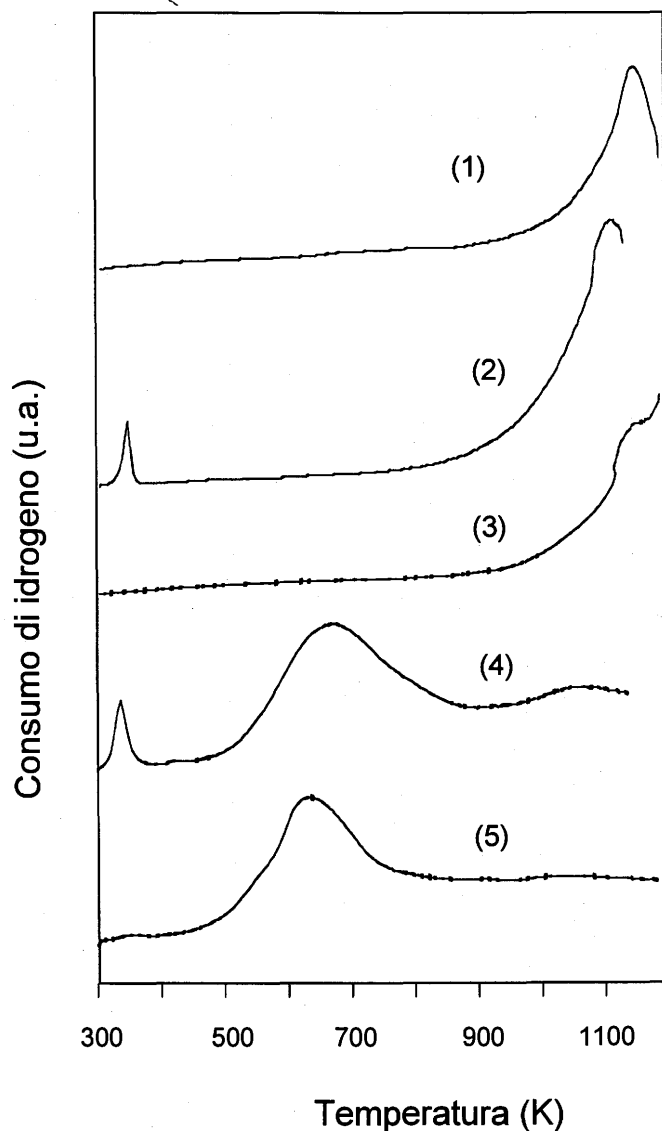


Figura 4.22 Profili di riduzione a temperatura programmata di (1) CeO_2 , (2) Rh/CeO_2 , (3) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (4) $\text{Rh/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (5) $\text{Pt/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$.

Va notato come la temperatura del massimo LT non dipende dalla natura del metallo supportato (figura 4.22, tracce 4 e 5). L'ottimo accordo tra il consumo di idrogeno per i due campioni (tabella 4.13) indica chiaramente che le posizioni ed intensità relative dei picchi al di sopra dei 500 K sono essenzialmente correlate alla natura del supporto. Appare chiaro quindi che mentre il metallo nobile

favorisce l'attivazione di H_2 , l'aggiunta di ZrO_2 a CeO_2 promuove la riduzione nel "bulk" del supporto a basse temperature.

Ciò è confermato dalla figura 4.23 che riporta i profili TPR per le soluzioni solide $Ce_mZr_{1-m}O_2$ ($m = 0 - 1$) supportate con 0.5% in peso di rodio.

La maggior parte dei campioni presenta tre picchi di riduzione con massimi a 350-390 K, 600-950 K, e 1050-1250 K. Come già osservato, i picchi al di sotto dei 500 K vengono associati con la riduzione del precursore metallico ossido di rodio.

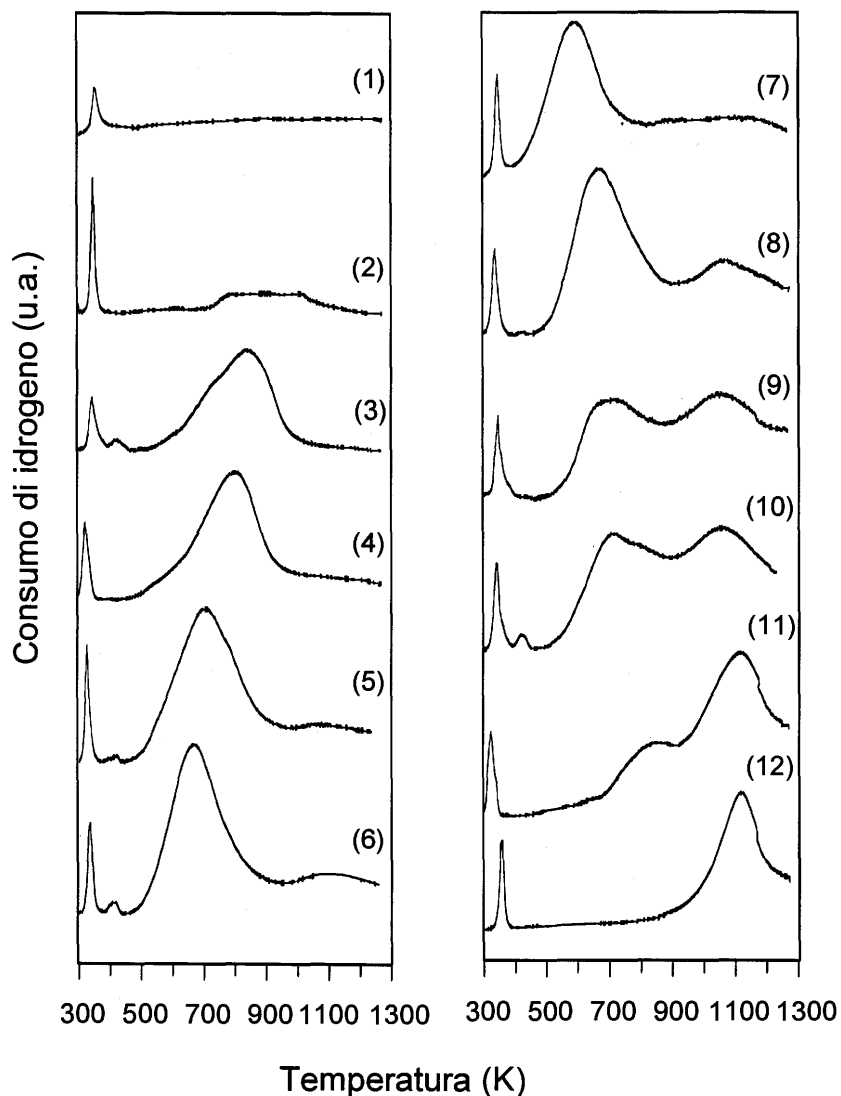


Figura 4.23 Riduzione in temperatura programmata di: Rh/ZrO_2 (1), $Rh/Ce_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ (2), $Rh/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ (3), $Rh/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ (4), $Rh/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$ (5), tetragonale (t') $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (6), cubico (t'') $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (7), $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ (8), $Rh/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ (9), $Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (10), $Rh/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ (11) e Rh/CeO_2 (12).

La presenza di due picchi per la riduzione di Rh_2O_3 (figura 4.23 traccia 6) può essere attribuita ad una non uniforme distribuzione delle particelle di Rh_2O_3 . Il picco a più bassa temperatura è associato alla riduzione di ossido metallico altamente disperso mentre l'altro picco alla più difficoltosa riduzione di cristalliti superficiali di dimensioni maggiori (30). La presenza di questi ultimi è giustificata dalla bassa area superficiale dei supporti utilizzati. Le differenze di temperatura nei massimi dei picchi di riduzione di Rh_2O_3 sono dovute alla difficoltà di ottenere una omogenea distribuzione del precursore metallico nei vari campioni sempre a causa della loro bassa area superficiale.

I picchi al di sopra dei 500 K (LT e HT) sono invece associati con la riduzione del supporto. Va subito notato come la temperatura del massimo del picco LT dipende fortemente dalla natura del campione. Essa infatti diminuisce all'aumentare del contenuto molare di ossido di zirconio da 10 al 40%, mentre un ulteriore aumento del contenuto di ossido di zirconio dal 50 al 90% allarga e riporta il picco LT a più alte temperature.

La tabella 4.13 riporta i risultati ottenuti dalle TPR di tutti i campioni. Si può subito osservare come la formazione di una soluzione solida tra CeO_2 e ZrO_2 favorisca la riducibilità del sistema come attestato dalla comparsa in tutti i casi di un picco di riduzione al di sotto dei 950 K. Il rapporto tra le aree dei picchi LT e HT aumenta all'aumentare del contenuto di ZrO_2 . Il grado di riduzione del supporto è perciò riportato sia dopo il picco LT come pure dopo HT. Quest'ultimo corrisponde al grado totale di riduzione dopo la TPR.

La riduzione del supporto può essere associata con la formazione di vacanze di ossigeno nella soluzione solida dovute essenzialmente al catione riducibile Ce^{4+} (31). Infatti la TPR di Rh/ZrO_2 non mostra, nell'intervallo di temperatura 500-1273 K, la presenza di picchi attribuibili alla riduzione del supporto (figura 4.23, traccia 1). Misure di suscettività magnetica e spettroscopia XANES (sensibile allo stato di ossidazione della specie in esame), discusse in dettaglio in seguito, confermano tale attribuzione. Infatti, assumendo che solamente Ce^{3+} contribuisca al momento magnetico, è stato osservato un buon accordo tra il grado di riduzione misurato dalla suscettività magnetica e dalla TPR indicativo di un processo ossido/riduttivo essenzialmente legato ai siti di cerio.

Parallelamente, lo spettro XANES alla soglia L_{III} del cerio viene significativamente modificato dalla riduzione mentre nessuna variazione apprezzabile è stata osservata alla soglia K dello zirconio. Ciò suggerisce che i processi riduttivi non coinvolgano direttamente lo zirconio. Viene perciò riportato il

grado di riduzione in funzione di x in $Ce_mZr_{1-m}O_x$ (m = molare di CeO_2), dove $2-x$ rappresenta la quantità totale di vacanze di ossigeno per mole formatesi durante la riduzione, e in funzione di y in $mCeO_y(1-m)ZrO_2$, associando le vacanze di ossigeno con la formazione di soli siti di Ce^{3+} . Il valore di x fornisce una stima del grado totale di riduzione mentre nell'ultima formula y è una misura della quantità di Ce^{4+} ridotto nel corso della TPR. Il valore di $y = 1.5$ corrisponde alla riduzione di tutto il Ce^{4+} inizialmente presente. Ovviamente nel caso di CeO_2 pura x è uguale a y .

Tabella 4.13 Riduzioni a temperatura programmata di Rh e Pt supportati su $Ce_mZr_{1-m}O_2$ e CeO_2 .

CeO ₂ (%mol)	Temperature del picco per la riduzione del supporto (K)		Grado di riduzione ^a				Rapporto tra le aree dei picchi LT/HT
	LT	HT	dopo il picco LT		dopo il picco HT		
			CeZrO _x	CeO _y ZrO ₂	CeZrO _x	CeO _y ZrO ₂	
10	925		1.95	1.51	1.95	1.51	-
20	850		1.91	1.58	1.91	1.52	-
30	810		1.87	1.57	1.87	1.57	-
40	700	1100	1.88	1.57	1.83	1.57	-
50 ^b	670	1110	1.87	1.74	1.80	1.59	2.0
50 ^c	600	1080	1.87	1.75	1.80	1.60	1.9
60	670	1085	1.87	1.78	1.77	1.61	1.4
60 ^d	680	1100	1.86	1.76	1.76	1.60	1.4
70	700	1055	1.92	1.88	1.77	1.68	0.6
80	715	1055	1.91	1.88	1.75	1.69	0.6
90	840	1105	1.96	1.95	1.79	1.77	0.3
100		1110			1.80	1.80	0.0

^a Deviazione standard $y < 0.02$;

^b Campione tetragonale (t');

^c Campione cubico (t'');

^d Campione con Pt supportato.

Recentemente, Zotin *et al* (32) hanno puntato l'attenzione sull'attendibilità delle misure del grado di riduzione del cerio ottenuto dalle TPR, in quanto la presenza di specie adsorbite sulla superficie del campione può invalidare una stima quantitativa. I risultati qui riportati dimostrano che queste considerazioni non si applicano a sistemi a bassa area superficiale. Infatti, durante i processi di riossidazione dei catalizzatori, l'assorbimento di ossigeno misurato risulta strettamente correlato all'iniziale grado di riduzione come stimato dalle TPR (tabella 4.13).

Come riportato in tabella 4.13, il grado finale di riduzione di Rh/CeO₂ è $x = y = 1.80$. In ambiente riducente o ad alta temperatura, CeO₂ perde ossigeno e forma ossidi non stechiometrici del tipo CeO_x ($x < 2$). Al di sopra dei 1273 K, x varia in maniera continua nell'intervallo $1.72 \leq x \leq 2.00$ mentre a più basse temperature CeO₂ forma una serie di composti Ce_nO_{2n-2} (31). Il valore di $x = 1.80$ suggerisce la formazione di una specie con $n = 10$. Ciò è consistente con quanto riportato in precedenti studi che hanno mostrato come una prolungata riduzione di CeO₂ a 773 e 900 K porti rispettivamente alla formazione di CeO_{1.90} (33) e CeO_{1.82} (29) che possono essere associati con fasi discrete di ossidi non stechiometrici (31). In ambiente riducente le soluzioni solide CeO₂-ZrO₂ dovrebbero essere più propriamente considerate come un sistema ternario ZrO₂-CeO₂-Ce₂O₃.

I dati riportati in tabella 4.13 suggeriscono chiaramente un intervallo ottimale di composizione (40-60% ZrO₂) per ottenere un alto grado di riduzione a basse temperature (600-700 K). Per più alti contenuti di ossido di zirconio, si osserva una quasi completa riduzione di Ce⁴⁺ a Ce³⁺ ($y = 1.51$ e 1.52 rispettivamente per Rh/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ e Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂); ciononostante il grado totale di riduzione risulta molto più basso poiché per questi campioni il fattore limitante il grado di riduzione è rappresentato dalla quantità di CeO₂ presente.

Mentre il grado totale di riduzione di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ non appare influenzato dalla struttura del campione stesso, il massimo del picco LT del campione *cubico* è di 70 K più basso di quello tetragonale.

I risultati delle TPR sono stati razionalizzati in termini delle proprietà strutturali della soluzione solida. La riduzione di CeO₂ inizia sulla superficie e quindi all'aumentare della temperatura avviene la riduzione nel "bulk" attraverso un processo limitato dalla diffusione (29,33). La diffusione attraverso i bordi di un grano può limitare la mobilità dell'ossigeno (34). E' stato però dimostrato che atomi di rodio possono essere incorporati nel reticolo di CeO₂ durante la calcinazione (35) e che la forte interazione tra Rh e CeO₂ promuove la migrazione

dell'ossigeno da CeO_2 a Rh (36). Conseguentemente, mentre la migrazione dell'ossigeno nel supporto puro può essere limitata dalla diffusione attraverso i bordi di grano, ciò è poco verosimile in presenza del metallo supportato. Inoltre, Aldo *et al* (37) hanno osservato che il coefficiente di diffusione dell'ossigeno cresce all'aumentare delle dimensioni dei grani delle soluzioni solide $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$. Sulla base di queste considerazioni appare ragionevole considerare la diffusione nel "bulk" quale stadio lento del processo riduttivo. La diffusione viene generalmente descritta tramite la legge di Fick (38):

$$j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t$$

j rappresenta il flusso, per unità di area, delle specie che diffondono attraverso il piano, c è la concentrazione, $(\partial c/\partial x)_t$ è il gradiente di concentrazione normale al piano. D è il coefficiente di diffusione e rappresenta il flusso per unità di area a gradiente di concentrazione unitario. Il segno negativo indica che la direzione del flusso è quella da zone ad alta concentrazione verso quelle a bassa concentrazione. Il processo diffusivo è determinato dal movimento di vacanze o atomi interstiziali, all'interno del reticolo (38). La presenza di differenti tipi di difetti porta a differenti meccanismi di diffusione. Per quanto riguarda la migrazione degli atomi di ossigeno nel reticolo fluoritico di $\text{Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ essa avviene mediante un movimento di vacanze (38). In questo caso un'ossigeno salta in un sito reticolare adiacente non occupato. Va subito osservato che gli atomi si muovono in direzione opposta alle vacanze.

Al diminuire del volume di cella la velocità di diffusione aumenta secondo la legge di Fick con conseguente aumento dell'efficienza del processo riduttivo. All'aumentare del contenuto di ZrO_2 la distanza interplanare d_{111} diminuisce progressivamente (figura 4.4), con conseguente riduzione del volume della cella unitaria, e ciò dovrebbe favorire quindi la riduzione essendo minore la distanza tra un ossigeno e una vacanza adiacente. I dati riportati in tabella 4.13 mostrano chiaramente che le temperature dei picchi LT e HT diminuiscono all'aumentare del contenuto molare di ossido di zirconio fino al 50%, ovvero nella fase *cubica*. In presenza di fasi tetragonali la temperatura dei massimi dei picchi LT e HT aumenta all'aumentare del contenuto di ZrO_2 . Questo risultato è in disaccordo con l'ipotesi appena descritta. Una possibile spiegazione di questa contraddizione può essere l'anisotropia della diffusione all'interno di un reticolo cristallino a fase tetragonale. Una dipendenza del trasporto di massa dall'orientazione è stata osservata per sistemi boro-silicati (39) e per β -allumine policristalline (40). In un

sistema policristallino infatti, a causa della diversa orientazione dei bordi di grano, l'anisotropia della diffusione può limitare la velocità complessiva della diffusione. L'aumento della tetragonalità (c/a) della soluzione solida da 1.010 a 1.018 all'aumentare del contenuto di ZrO_2 da 60 a 80% potrebbe quindi limitare notevolmente la mobilità dell'ossigeno poiché il processo risulta notevolmente sfavorito lungo l'asse c .

La mobilità dell'ossigeno dipende anche dall'effettivo raggio cationico (41,42). Gli anioni ossigeno infatti si trovano in coordinazione tetraedrica nella struttura fluoritica e la loro migrazione in un sito tetraedrico adiacente libero avviene attraverso un canale formato dai cationi vicini. Il raggio (R_f) di questo canale per la struttura cubica fluoritica è dato da:

$$R_f = \frac{a}{\sqrt{6}} - r_c$$

dove a è il lato della cella elementare e r_c il raggio cationico medio.

In maniera analoga, la seguente relazione può essere ricavata per la struttura tetragonale, dove a e c sono i parametri reticolari:

$$R_f = \frac{a^2 + c^2}{2\sqrt{2(a^2 + 2c^2)}} - r_c$$

La variazione di R_f in funzione del contenuto di CeO_2 è riportata in figura 4.24

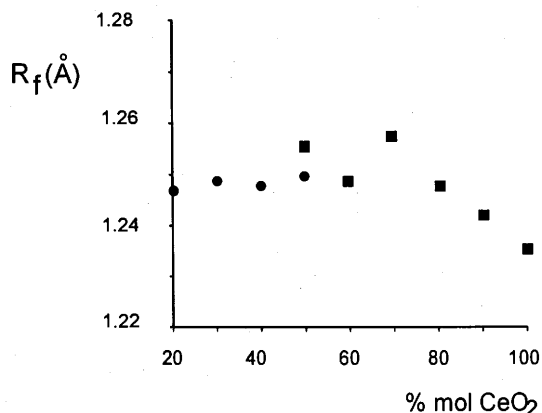


Figura 4.24 Variazione di R_f in funzione del contenuto di CeO_2 nelle soluzioni solide tetragonali (●) e cubiche (■).

R_f è approssimativamente costante per strutture di tipo tetragonale mentre per strutture di tipo cubico aumenta al diminuire del contenuto di ceria. Ad eccezione

della soluzione solida con contenuto molare 70% in CeO_2 , l'andamento riportato in figura 4.24 suggerisce che nei campioni *cubici* la mobilità dell'ossigeno sia favorita dall'allargamento di R_f dovuto alla sostituzione del Ce^{4+} con il più piccolo Zr^{4+} . Nei campioni tetragonali invece, R_f rimane costante nonostante la diminuzione dei parametri di cella e ciò è dovuto all'aumento del grado di tetragonalità dei campioni.

Va sottolineato come le considerazioni fatte per le fasi *cubiche* risultano rigorosamente valide per le strutture di tipo *c* (composizioni 100-80% mol in CeO_2) mentre per quelle di tipo *t''* (composizioni 70-50% mol in CeO_2) va aggiunto un ulteriore contributo. In quest'ultimo caso infatti mentre la posizione cationica rimane di tipo fluoritico e quindi il calcolo di R_f secondo la formula risulta corretto, gli ossigeni si trovano in una posizione leggermente distorta. E' ragionevole supporre che per tali ossigeni, trovandosi al di fuori del sito tetraedrico, l'energia di attivazione per il passaggio ad un sito adiacente libero, possa essere minore. Come indica l'analisi EXAFS (tabella 4.8), la contrazione del parametro *a* di cella, dovuta alla sostituzione di Ce^{4+} (0.97 Å) con il più piccolo Zr^{4+} (0.84 Å), e la tendenza di Zr a mantenere la sua tipica distanza Zr-O favoriscono la diminuzione del numero di coordinazione di Zr da 8, come in ZrO_2 cubica, a 6. Nelle soluzioni solide di composizione molare 60-50% in CeO_2 , due ossigeni risultano così allontanati dalla prima sfera di coordinazione dello Zr e posti ad una distanza superiore a 2.60 Å. Ciò suggerisce che essi abbiano una notevole mobilità, spiegando così l'effetto della promozione della riducibilità di CeO_2 nel "bulk" per aggiunta di ZrO_2 .

Vi è inoltre un'altra osservazione che non va dimenticata nell'ambito della razionalizzazione dei risultati delle TPR. Come riportato in tabella 4.4, oltre alla variazione dei parametri di cella, l'introduzione dello zirconio nel reticolo favorisce notevolmente la formazione di difetti strutturali. L'importanza in catalisi della chimica dei difetti (43) ed in particolare nei sistemi metallo- CeO_2 è stata ampiamente discussa (44,45). La maggior parte dei lavori ha evidenziato il ruolo cruciale dell'interfaccia metallo/ossido nella promozione dello scambio di ossigeno. La partecipazione dell'ossigeno del reticolo ai processi ossido/riduttivi di CeO_2 è stata osservata da Jim *et al* (46) durante desorbimenti in temperatura programmata di CO e CO_2 da catalizzatori di Pt/ CeO_2 . Inoltre è stato dimostrato che la creazione di vacanze di ossigeno all'interfase Rh/ CeO_2 dopo riduzione ad alta temperatura aumenta notevolmente la capacità del sistema di dissociare CO e CO_2 (29). Similmente, studi su catalizzatori di Pt/ CeO_2 hanno mostrato un forte

aumento dell'attività di ossidazione del CO dopo preriduzione (47), mentre per un catalizzatore modello di Rh/CeO₂ sono state riportate alcune evidenze sulla presenza di un secondo meccanismo di ossidazione del CO in ambiente riducente (36).

Appare quindi ragionevole pensare che i difetti strutturali svolgano un ruolo importante nel determinare il comportamento ossido/riduttivo delle soluzioni solide Ce_mZr_{1-m}O₂. Nell'ambito delle strutture *cubiche*, la tensione indotta dalla diminuzione del volume della cella elementare favorisce notevolmente la formazione di difetti come è indicato in tabella 4.4 dalla diminuzione apparente del numero di unità MO₂. Nelle strutture tetragonali invece, l'espansione della cella lungo l'asse c sembra compensare la tensione indotta dalla contrazione nel piano normale, mantenendo così la quantità di difetti strutturali approssimativamente costante. Anche se non è possibile effettuare una stima quantitativa del contributo dei difetti alla mobilità dell'ossigeno, l'indicazione generale che si può trarre è che il loro contributo si riflette in un aumento della mobilità dell'ossigeno all'aumentare del contenuto di ZrO₂, per le fasi *cubiche*, mentre per quelle tetragonali esso rimane costante.

Sulla base di tutte le considerazioni appena fatte sembra preferibile attribuire lo spostamento verso alte temperature dei picchi nelle TPR dei campioni tetragonali all'anisotropia della mobilità degli ossigeni dovuta all'aumento della tetragonalità. Infine va ricordato che entrambi i campioni Ce_{0,3}Zr_{0,7}O₂ e Ce_{0,4}Zr_{0,6}O₂ mostrano la presenza di tre distinte fasi, condizione questa non priva di effetti indesiderati. Infatti, ad esempio, l'inomogeneità dovuta alla presenza di differenti fasi in campioni di ZrO₂ stabilizzata con ossido di calcio diminuisce notevolmente la conducibilità ionica (48).

La presenza dei due picchi LT e HT nelle TPR riportate in figura 4.23 e l'aumento del rapporto tra le relative aree LT/HT all'aumentare del contenuto di ZrO₂ (tabella 4.13) possono essere interpretati sulla base di una associazione di difetti indotta dal processo riduttivo (40,48). Quando il grado di riduzione è basso, solo pochi siti di Ce³⁺, distribuiti casualmente, sono presenti nel reticolo. Ad alti gradi di riduzione è presente invece un gran numero di difetti carichi sia positivamente che negativamente che tendono ad associarsi, rendendo così il trasporto ionico più difficoltoso. Negli ossidi di tipo fluoritico Zr(M)O_{2-y} (M = drogante), per concentrazioni di difetti superiori a $y = 0.08$, si ha un aumento dell'energia di attivazione per il trasporto di massa all'aumentare della concentrazione di difetti (34). Analogamente, quando si raggiunge, dopo il picco

LT, un grado di riduzione $1.92 < x < 1.87$ il processo riduttivo viene sfavorito e un'ulteriore riduzione avviene solamente a più alte temperature, il picco HT. Valori di coefficienti di diffusione per l'ossigeno di $2.30 \cdot 10^{-8}$ e $1.02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ rispettivamente a 1673 e 1573 K, sono stati misurati per $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ tetragonale (36). Da questi valori è possibile estrapolare per una temperatura di 1000 K uno spostamento di $0.2 \mu\text{m min}^{-1}$. Questa stima sembra ragionevole in quanto il coefficiente di diffusione calcolato a 1000 K è di $13 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ che è confrontabile con il valore di $16 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ misurato da Martin e Duprez su un catalizzatore Rh/CeO₂ (49). Micrografie SEM delle soluzioni solide studiate indicano un diametro medio delle particelle di 1-6 μm . Ciò suggerisce che il processo riduttivo possa essere sufficientemente lento da consentire l'associazione dei difetti e quindi l'inibizione della mobilità dell'ossigeno, giustificando la presenza di un secondo picco (HT). In accordo con questa interpretazione, al diminuire del contenuto di CeO₂, l'intensità del picco HT diminuisce, poiché percentuali sempre maggiori di Ce⁴⁺ devono essere ridotte prima che si possa avere una associazione di difetti.

Per quanto riguarda il campione Rh/Ce_{0.1}Zr_{0.9}O₂, le considerazioni fatte non possono essere applicate poiché nessun canale preferenziale per la migrazione dell'ossigeno è presente nella fase monoclinica. Va peraltro osservato che questo campione contiene una quantità limitata di Ce⁴⁺.

Sulla base dei risultati delle TPR sono state condotte una serie di misure utilizzando il metodo ad impulsi mirate a valutare la capacità di immagazzinamento di ossigeno (OSC) di questi sistemi. Come è stato puntualizzato da Cho (50), nelle misure della OSC effettuate con il metodo ad impulsi, la quantità di ossigeno immagazzinata è limitata dalla mobilità dell'ossigeno a una data temperatura piuttosto che dalla massima OSC del supporto che risulta invece indipendente dalla temperatura.

Per campioni di CeO₂ ad alta area superficiale, la quantità di idrogeno consumata durante le TPR è spesso maggiore dell'ossigeno immagazzinato nella successiva riossidazione. Poiché la riossidazione di CeO_x ($x < 2$) è una reazione veloce e reversibile, il contributo al consumo di idrogeno dovuto a specie adsorbite nel caso di campioni ad elevata area superficiale non può essere trascurato. CeO₂ ha infatti un'elevata affinità verso l'idrogeno e la sua fissazione è in gran parte reversibile anche dopo una riduzione a 623 K. Questo contributo diminuisce al diminuire dell'area superficiale e dovrebbe essere trascurabile per campioni di bassa area superficiale (circa $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). La capacità di

immagazzinamento di ossigeno di CeO_2 è correlata ai processi redox superficiali. Infatti la OSC di Rh/CeO_2 risulta favorita all'aumentare dell'area superficiale.

Gli alti valori della OSC osservati per i tre campioni $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ in tabella 4.14 devono essere associati con processi redox che avvengono nel "bulk".

Tabella 4.14 Consumo di H_2 e quantità di O_2 adsorbito misurati durante gli esperimenti di TPR e ossidazione a 700 K condotti su Rh/CeO_2 e su $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ a bassa area superficiale.

Contenuto di CeO_2	Consumo di H_2^a	Chemiasorbimento di O_2			Energia di attivazione
		Temperatura	Quantità adsorbita		
(% mol)	(ml g^{-1})	(K)	(ml g^{-1})	mol O_2 / mol Ce (x100)	(kJ mol^{-1})
100 ^b	26.2	700	4.5	3.2	
100 ^c	8.6	700	3.9	2.7	
100 ^d	1.4	700	0.16	0.11	14.2 ± 0.6
		600	0.12	0.09	
		550	0.10	0.07	
60	16.2	700	8.0 (8.0) ^e	8.3 (8.3) ^e	8.6 ± 0.5
		600	7.5	7.8	
		500	6.2	6.4	
50 ^f	17.3	700	8.8	10.6	7.7 ± 0.6
		600	8.4	10.2	
		550	7.8	9.4	
50 ^g	18.3	700	9.4	11.3	7.2 ± 0.3
		600	9.0	10.9	
		550	8.5	10.3	

^a H_2 consumato durante la TPR (da temperatura ambiente a 700 K, 10 K min^{-1}) e la riduzione isoterma a 700 K per 2 h, precedenti la misura di OSC;

^b Area superficiale 130 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$;

^c Area superficiale 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$;

^d Area superficiale 1.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$;

^e Catalizzatore riciclato;

^f Campione tetragonale (*t'*);

^g Campione *cubico*.

Va notato come nell'intervallo di temperature studiato (500-700 K), tutte le soluzioni solide immagazzinano quantità di ossigeno maggiori rispetto a Rh/CeO₂ nonostante una differenza di un ordine di grandezza nell'area superficiale.

E' importante sottolineare che il successivo riciclo dei campioni (cicli di riduzioni a temperatura programmata seguite da ossidazioni) non influenza la OSC delle soluzioni solide a bassa area superficiale. In maniera parallela il profilo di riduzione del supporto non è modificato dai cicli redox.

I valori dell'OSC riportati in tabella 4.14 sono strettamente correlati con la riducibilità dei campioni. Poiché la capacità di immagazzinamento di ossigeno misurata con il metodo degli impulsi è controllato dalla mobilità dell'ossigeno si può calcolare l'energia di attivazione E_a del processo diagrammando $\ln(NT)$ vs $1/T$ secondo la seguente relazione (50)

$$NT \propto \mu_0 \exp(E_a / RT)$$

dove N è la quantità di ossigeno immagazzinata, T la temperatura e μ_0 il fattore preesponenziale.

L'energia di attivazione di 14.2 kJ mol⁻¹ trovata per il campione Rh/CeO₂ è in accordo con il valore 15.0 kJ mol⁻¹ calcolato a partire dalla OSC riportata da Yao e Yao (27), mentre è circa la metà di quello riportato da Cho (50). La diminuzione dell'energia di attivazione nei campioni di Ce_mZr_{1-m}O₂ appare essere correlata alla diminuzione della temperatura del massimo del picco LT. Come già ricordato, le strutture difettive accelerano la diffusione dell'ossigeno nel "bulk". In accordo con ciò, la più elevata OSC e la più bassa energia di attivazione sono state riscontrate nel campione *cubico* Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Inoltre, la formazione di Ce³⁺ durante la riduzione porta ad un'espansione del reticolo della soluzione solida. Questa struttura più espansa può favorire la riossidazione, il che giustifica la bassa energia di attivazione.

E' stato dimostrato (51) che dopo adsorbimento di O₂ su CeO₂ parzialmente ridotta, la formazione di specie perossidiche superficiali è notevolmente favorita. Ciò è stato associato con la presenza di un gran numero di difetti superficiali formati durante la riduzione. Tali specie possono essere considerate come intermedi formati durante la dissociazione di O₂ sulla superficie di CeO_x per dare come ultimo prodotto gli ioni O²⁻. La OSC è quindi strettamente dipendente dalla presenza di siti difettivi. La OSC di CeO₂ pura risulta direttamente correlata all'area superficiale. Infatti aumentando l'area superficiale si favorisce la riduzione di CeO₂ e quindi la formazione di difetti superficiali. L'introduzione di ZrO₂ nel reticolo di CeO₂ favorisce la formazione di difetti anche nel "bulk" del sistema.

Consistentemente, la mobilità dell'ossigeno nel "bulk" risulta notevolmente aumentata consentendo la partecipazione del "bulk" ai processi redox, e giustificando quindi l'elevata OSC delle soluzioni solide a bassa area superficiale.

4.2.2 Effetto dell'aggiunta di ZrO_2 nei sistemi ad alta area superficiale

Come descritto nelle finalità della tesi abbiamo studiato anche sistemi ad alta area superficiale per verificare l'effetto della stessa sulle proprietà redox. Al fine di eliminare interferenze dovute alla presenza di carbonati superficiali (29,32) tutti i campioni sono stati pretrattati termicamente (cfr. parte sperimentale) e quindi studiati con la tecnica TPR.

Il profilo della riduzione in temperatura programmata di $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ($64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (figura 4.25, traccia 1) presenta due picchi rispettivamente a 880 e 1010 K. A confronto, il campione $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ a bassa area superficiale ($1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) non mostra alcuna riduzione al di sotto dei 1000 K (figura 4.25, traccia 5).

Dopo riossidazione a 700 K, nella successiva TPR tali picchi scompaiono per lasciare il posto ad altri a temperature più basse (695, 850 K). Successivi trattamenti ossido/riduttivi modificano ulteriormente il profilo redox del sistema fino ad ottenere uno stato finale riportato in figura 4.25 traccia 4 che presenta due picchi allargati a 690-695 e 845 K. Risulta sorprendente ed inattesa, la promozione della riducibilità del supporto a base di $Ce_mZr_{1-m}O_2$ dopo il trattamento termico in presenza di H_2 . Si ha infatti una diminuzione di circa 200 K della temperatura di riduzione.

Il confronto con CeO_2 ad elevata area superficiale è estremamente significativo. Il primo profilo di riduzione del campione fresco presenta due picchi a 790 e 1100 K rispettivamente (figura 4.25, traccia 6), in accordo con la presenza di un'elevata area superficiale. La presenza di due picchi è associata con la riduzione rispettivamente della superficie e nel "bulk" (27,44), anche se non si può escludere la formazione di fasi non stechiometriche CeO_{2-x} (29) e/o la formazione di bronzi (33) in corrispondenza del primo picco. Dopo riossidazione a 700 K, la successiva TPR mostra il profilo riportato in figura 4.25 traccia 7. Non si osserva alcuna riduzione al di sotto dei 900 K suggerendo un collasso dell'area superficiale. Successivi cicli ossido/riduttivi non modificano ulteriormente tale profilo.

L'attribuzione dei picchi di riduzione nel caso di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ non è immediata. La loro larghezza e sovrapposizione non consente di determinare direttamente la quantità di idrogeno consumata nei singoli processi riduttivi durante la TPR. Recentemente, è stato suggerito che il contributo della riduzione superficiale di CeO_2 possa essere quantificato considerando profili di riduzione simmetrici (28). Questa osservazione è ulteriormente confermata dall'analisi dei profili di TPR riportata da Fierro *et al* (52), i quali hanno utilizzato delle gaussiane quali funzioni analitiche in grado di descrivere con successo un picco di riduzione. Sulla base di queste considerazioni, i profili di riduzione di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riportati in figura 4.26 sono stati deconvoluti utilizzando tre gaussiane e i relativi consumi di idrogeno calcolati.

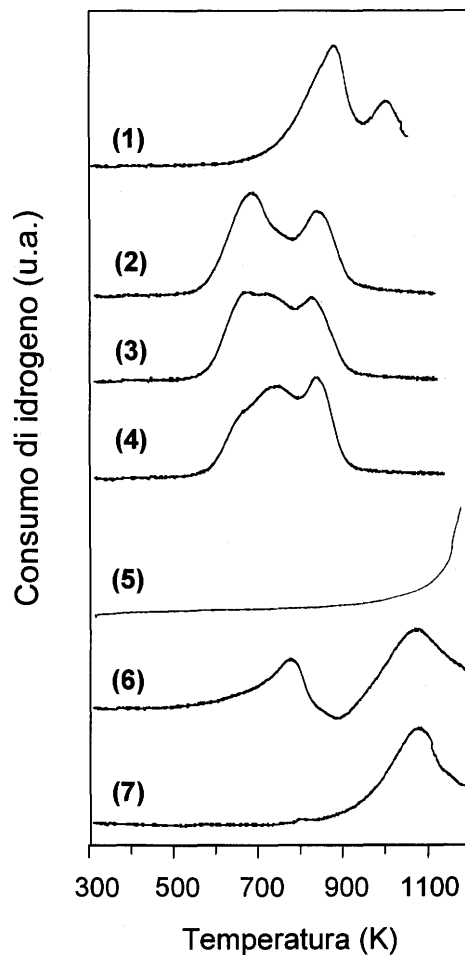


Figura 4.25 Sequenza di riduzioni a temperatura programmata di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e di CeO_2 , ad elevata area superficiale, riossidati a 700 K dopo ogni riduzione: (1) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco, (2 - 4) riciclato rispettivamente 1, 4 e 7 volte; (5) $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco a bassa area superficiale (6) CeO_2 fresco e (7) riciclato 2 volte.

Alcuni dati rappresentativi della deconvoluzione dei picchi sono riportati in tabella 4.15. Il confronto tra il profilo di riduzione sperimentale e quello simulato, riportati in figura 4.26, indica chiaramente che il metodo utilizzato consente di ottenere una simulazione ragionevole. Tutti i profili di riduzione sono stati descritti come la somma di tre processi. Ad eccezione del campione fresco, tutti i processi riduttivi presentano massimi dei picchi nelle zone 665-675, 740-760 e 840-860 K. La modifica del profilo delle TPR dei campioni riciclati riportate in figura 4.25 sembra essere dovuta essenzialmente ad una variazione dell'intensità relativa di tre picchi mentre il consumo totale di idrogeno rimane costante.

Tabella 4.15 Consumo di idrogeno calcolato e temperature dei picchi durante le riduzioni in temperatura programmata dei campioni fresco e riciclati di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Numero di ricicli	Temperature dei picchi (K)			Consumo di H_2 ^a (ml g ⁻¹)		
0	830	885	1010	10	6	9
1	675	756	858	8	14	5
4	664	745	839	3	16	7
7	674	743	857	1	18	7

^a Consumo di idrogeno calcolato rispettivamente per il primo, secondo e terzo picco.

Generalmente si associa la riduzione della superficie con il processo che avviene a temperatura più bassa. La progressiva diminuzione del consumo di idrogeno nel primo picco di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ osservata a seguito dei ricicli del campione, suggerisce che questo picco sia correlato alla riduzione superficiale. Sulla base di questa considerazione e utilizzando la relazione tra il consumo di idrogeno per la riduzione superficiale e l'area di CeO_2 proposta da Perrichon *et al* (28), è stata stimata per il campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclato 7 volte un'area superficiale di $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ che risulta in buon accordo con quella misurata dopo una riduzione isoterma a 1000 K (tabella 4.17).

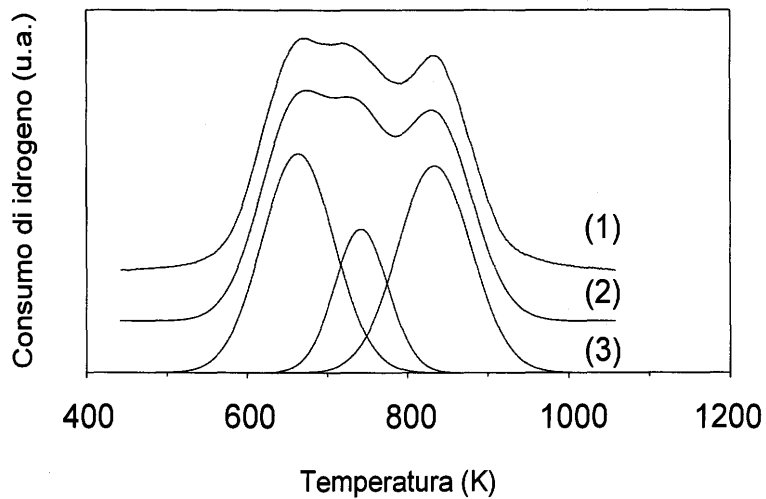


Figura 4.26 Profilo di TPR del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclato tre volte (1) sperimentale, (2) simulato, (3) le tre gaussiane utilizzate per la simulazione.

I due picchi a 740-760 e 840-860 K sono attribuiti alla riduzione nel "bulk" della soluzione solida. In maniera analoga a quanto detto per i sistemi a bassa area superficiale, la presenza di due picchi per la riduzione nel "bulk" può essere attribuita al fenomeno di associazione delle vacanze di ossigeno (34).

Per quanto riguarda il profilo di riduzione del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco, va notato che il consumo di idrogeno calcolato dal primo picco risulta essere più alto di quello previsto per la riduzione superficiale. Ciò è indicativo di una concomitante riduzione superficiale e nel "bulk".

La riduzione del campione fresco inizia ad una temperatura di circa 100 K più alta rispetto a quella del campione riciclato. È stato osservato che sulla superficie di CeO_2 la dissociazione di H_2 con formazione di nuovi gruppi OH avviene al di sopra di 473 K (28,29), mentre sulla superficie di ZrO_2 preventivamente degasata avviene già a temperatura ambiente (53). Il maggior carattere ionico del legame Zr-O rispetto a quello Ce-O, promuove l'idrofilicità della superficie di ZrO_2 rendendo la reidrossilazione superficiale un processo facile (54). Per trattamento termico, la superficie di ZrO_2 mostra una perdita di ossigeni dalla superficie che è indicativa della presenza di acidità di Lewis (55). Conseguentemente, durante la TPR, sembra ragionevole supporre una progressiva eliminazione dei gruppi OH con conseguente formazione di siti superficiali a forte carattere acido secondo Lewis. Tali siti possono svolgere un ruolo importante nell'attivazione di H_2 e conseguentemente giustificare la più bassa temperatura di riduzione della

superficie del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ dopo il riciclaggio. D'altra parte, durante la prima TPR si osserva il collasso dell'area superficiale e l'occlusione di numerosi pori del supporto che ragionevolmente ritardano il concomitante processo riduttivo.

L'assenza di processi riduttivi al di sotto dei 1000 K per il campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ di bassa area superficiale può essere quindi interpretata sulla base della quasi totale assenza di gruppi OH superficiali. Ricordiamo che tale campione è stato preparato per calcinazione a 1873 K. Ciò conferma l'importanza della microstruttura iniziale sulle proprietà ossido/riduttive.

La capacità di immagazzinare ossigeno è stata misurata dopo le TPR del campione fresco e di quelli riciclati (tabella 4.16). Il grado di riduzione di CeO_2 a 1273 K risulta indipendente dal tipo di trattamento subito dal campione. La quantità di vacanze di ossigeno calcolate mediante riossidazione dopo riduzione del campione fresco a 1273 K porta a una composizione finale di $\text{CeO}_{1.83}$.

Tabella 4.16 Consumo di H_2 e quantità di O_2 adsorbito misurati durante gli esperimenti di TPR e ossidazione a 700 K condotti su $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e CeO_2 .

Campione	Numero dei ricicli	Consumo di H_2 ^a (ml g ⁻¹)	O_2 Adsorbito (ml g ⁻¹)	$\text{Ce}^{3+}(\%)$ ^b
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0	25	11.8	62
	1	27	11.3	59
	2-7	26	10.3	54
	8	23 ^c	9.9	52
	9	13 ^d	7.2	38
CeO_2	0	22	11.3	35
	1-3	20	11.3	35
	4	1 ^c	0.4	1

^a Deviazione standard $\pm 1-2$ ml g⁻¹;

^b Calcolato dall'adsorbimento di ossigeno deviazione standard ± 0.2 ml g⁻¹;

^c Campione ridotto a 700 K per 2 h;

^d Campione ridotto a 600 K per 2 h.

E' da notare che la riduzione di CeO_2 fino a 1273 K, annulla sostanzialmente la capacità del sistema di adsorbire ossigeno dopo una riduzione a bassa temperatura. Essa è presente solamente nel campione fresco, ridotto a bassa temperatura (ad esempio 700 K), ed è mantenuta finché non si effettua una riduzione ad alta temperatura.

Per quanto riguarda il campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, si osserva una piccola diminuzione della quantità di ossigeno immagazzinata durante i primi due cicli ossido/riduttivi ma, dal secondo ciclo in poi, il valore rimane costante in tutti i successivi esperimenti (tabella 4.16). Il processo redox è molto più efficiente nel campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ rispetto a CeO_2 poiché una percentuale maggiore di cerio (50-60%) è ridotto a 700-1273 K. Una composizione finale di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{1.84}$ è stata calcolata dopo riduzione del campione fresco a 1273 K.

L'influenza dei trattamenti termici sulle proprietà microstrutturali dei campioni è stata studiata utilizzando la tecnica del fisiadsorbimento di N_2 a 77 K. I risultati sono riportati in tabella 4.17 e figura 4.27. Entrambi i campioni freschi di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e CeO_2 presentano, secondo la classificazione IUPAC (56), un isoterma di tipo IV e un isteresi di tipo H2 che sono indicative della presenza di mesoporosità. Nel caso di CeO_2 risulta sostanziale il contributo dei micropori, e conseguentemente si osserva un elevato valore della costante C nell'equazione BET ($C = 250$) (57). Dal diagramma volume di azoto adsorbito vs t (spessore statistico dello strato adsorbito), è stata calcolata un'area superficiale relativa ai micropori di $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizzando la metodologia di calcolo proposta da Harkins e Jura (58). Il "t-plot" è lineare nell'intervallo 0.35-0.5 nm e presenta una deviazione dalla linearità verso il basso per $t > 0.5$ nm confermando la presenza di micropori (59).

Dopo trattamento in N_2 a 900 K, l'area superficiale diminuisce di 20 e 35% rispettivamente per CeO_2 e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. L'area microporosa di CeO_2 diminuisce da 34 a $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ indicando che l'iniziale declino dell'area superficiale avviene principalmente a spese della microporosità. Va notato come una successiva riduzione a 623 K non modifica ulteriormente l'area superficiale di CeO_2 anche se la microporosità scompare completamente a seguito di questo trattamento. In accordo con il profilo di riduzione di CeO_2 fresco riportato in figura 4.25 traccia 6, la riduzione a 673 K dovrebbe essere limitata solo ad alcuni strati superficiali del campione.

Tabella 4.17 Modifiche dell'area superficiale di CeO_2 e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ indotte dai trattamenti termico, riduttivo e ossidativo. ^a

Campione	Trattamento ^b			Area BET (m^2g^{-1})
	T (K)	gas	tempo (h)	
CeO_2				196
	900	N_2	5	155
	623	H_2	2	158
	700	O_2	0.5	153
	780	H_2	2	115
	700	O_2	0.5	117
	900	H_2	2	30
	700	O_2	0.5	32
	1000	H_2	2	11
	700	O_2	0.5	12
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$				64
	900	N_2	5	42
	780	H_2	2	28
	700	O_2	0.5	
	900	H_2	2	13
	700	O_2	0.5	
	1000	H_2	2	9.5
	700	O_2	0.5	12

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N_2 ;

^b Trattamenti in flusso di N_2 (20 ml min^{-1}), H_2 (20 ml min^{-1}) e O_2 (20 ml min^{-1}).

Dopo riduzione a 780 K, temperatura corrispondente al picco del massimo riportato nella traccia 6 di figura 4.25, l'area superficiale di CeO_2 diminuisce da 153 a $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ciò è consistente con la recente osservazione che l'ambiente riducente promuove significativamente la sinterizzazione di CeO_2 rispetto ad un semplice trattamento termico (60). Ciò è dovuto ad un aumento della quantità di vacanze di ossigeno in ambiente riducente che favoriscono la crescita dei grani (26). Nelle successive riduzioni condotte a 900 e a 1000 K, l'area superficiale di CeO_2 collassa ad un valore di 11-12 m^2g^{-1} (tabella 4.17). I risultati delle TPR e

della OSC sono in accordo con l'osservazione che a temperature moderate la capacità redox di CeO_2 è principalmente determinata dall'area superficiale. Indicano inoltre l'importanza critica della stabilizzazione dell'area superficiale in un catalizzatore a tre vie a base di CeO_2 al fine di evitarne la disattivazione.

Anche $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mostra un maggior grado di sinterizzazione in ambiente riducente rispetto al semplice trattamento termico.

Esiste però un'interessante differenza tra i due sistemi. La riduzione del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco, come indicato dalla TPR, inizia a circa 780 K e presenta un massimo a 900 K. Le misure di fisiadsorbimento di N_2 mostrano come dopo trattamento riduttivo a 780 K, l'area superficiale diminuisca sensibilmente. La riduzione di CeO_2 inizia invece a 673 K ma non si osserva una significativa diminuzione dell'area superficiale dopo riduzione a quella temperatura. Questa osservazione è un'indiretta conferma di una concomitante riduzione superficiale e nel "bulk" per il campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. In accordo con ciò, si osserva una significativa riduzione dell'area superficiale di CeO_2 solo a 900 K, temperatura alla quale si ottiene la riduzione nel "bulk".

L'analisi delle isoterme di fisiadsorbimento di N_2 (figura 4.27) condotte sui campioni ridotti e riossidati, mostra chiaramente che i cicli redox modificano la microstruttura di entrambi i sistemi.

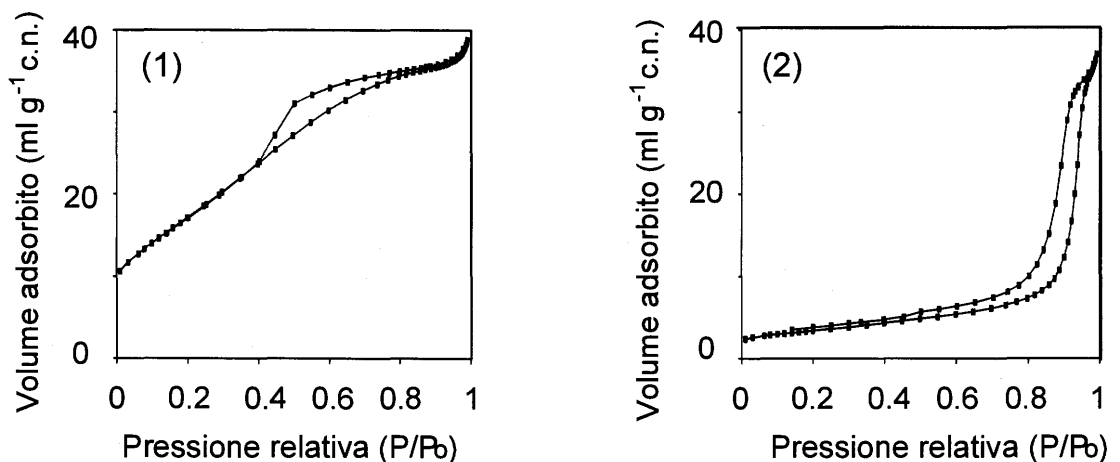


Figura 4.27 Isotherme di fisiadsorbimento di N_2 a 77 K su $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) fresco e (2) dopo riduzione a 1000 K e riossidazione a 700 K.

Le isoterme sono ancora di tipo IV ma le isteresi sono per entrambi i campioni di tipo H3. Questo cambiamento è un'indicazione di un'estesa ristrutturazione dei pori dei due sistemi. Applicando il metodo di BJH (61) si è ottenuta la distribuzione

mesoporosa riportata in figura 4.28. Per quanto riguarda i campioni freschi, si osserva un picco allargato a circa 4 nm. Questo valore corrisponde a una pressione relativa P/P_0 di 0.40, zona di chiusura dell'isteresi e pertanto il picco osservato nella distribuzione mesoporosa può essere dovuto ad un artefatto e non avere quindi significato fisico (57).

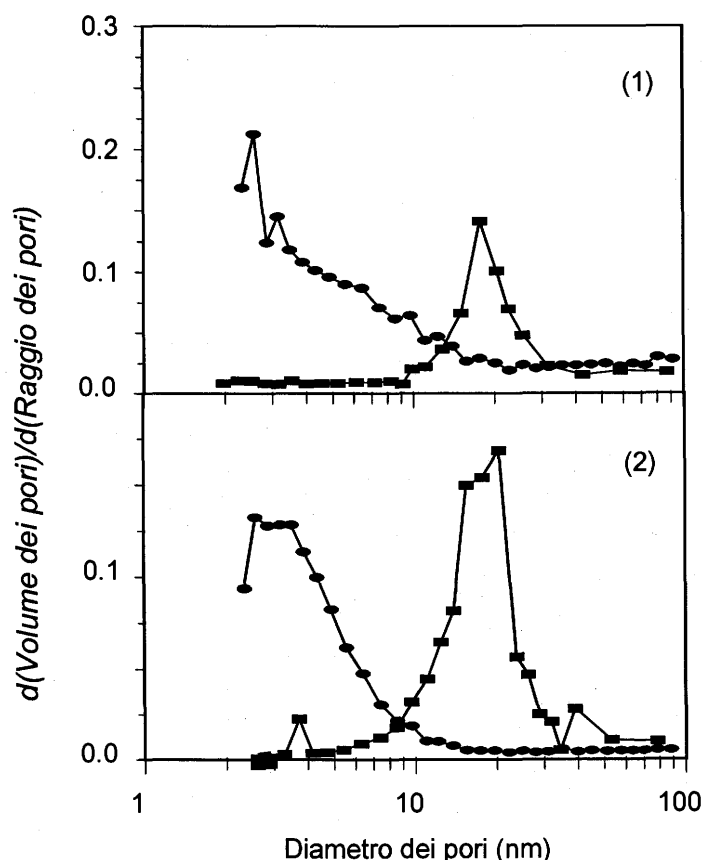


Figura 4.28 Distribuzione dei pori ottenuta dal fisiadsorbimento di N_2 a 77 K su CeO_2 (1) e $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (2) fresco (●) e ridotto a 1073 K / riossidato a 700 K (■).

Un rilevante contributo dovuto alla presenza di micropori è stato osservato calcolando i relativi volumi per entrambi i campioni freschi $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ e CeO_2 , utilizzando sia il "t-plot" sia il metodo di Dubinin Radushkevich nell'intervallo di pressioni relative P/P_0 $2 \cdot 10^{-5}$ - 0.1.

Tali risultati indicano che la maggior parte del volume totale dei pori riportato in tabella 4.18 è associato con la presenza di mesopori di diametro inferiore a 10 nm.

Tabella 4.18 Modifiche della microstruttura di campioni di CeO_2 e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ indotte dai trattamenti termico, riduttivo e ossidativo.^a

Campione		Volume dei pori (ml g^{-1}) ^b			
		Totale	Mesopori V_{BJH}	Micropori V_t	V_{DR}
CeO_2	fresco ^c	0.15	0.08	0.08	0.08
	riciclato ^d	0.04	0.04	-	-
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	fresco ^c	0.06	0.04	0.03	0.025
	riciclato ^d	0.06	0.06	-	-

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N_2 ;

^b Valori determinati dalle isoterme di adsorbimento utilizzando il metodo BJH nell'intervallo 3.5-170 nm, il "t-plot" e quello di Dubinin Radushkevich sono stati ottenuti nell'intervallo di pressioni relative $2 \cdot 10^{-5}$ - 0.1 ; il volume totale dei pori è stato calcolato a $p/p_0 = 0.98$;

^c Campioni che hanno subito solamente la calcinazione a 773 K per 5 ore;

^d Campioni che hanno subito tutti i trattamenti riportati in tabella 4.17 .

Dopo riduzione a 1000 K e riossidazione, l'iniziale struttura dei pori viene distrutta, la microporosità scompare e si osserva la formazione di una nuova mesoporosità che presenta un'unimodale distribuzione centrata a 17-18 nm per entrambi i campioni $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e CeO_2 . Nonostante l'estesa sinterizzazione durante i trattamenti redox, il volume totale dei pori di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ risulta sostanzialmente non influenzato da tali cicli ed è confrontabile con quello di CeO_2 (tabella 4.18).

La formazione di una nuova mesoporosità indotta in entrambi i campioni a seguito dei cicli ossido/riduttivi nel "bulk" è un risultato importante poiché indica in tali trattamenti una via semplice per stabilizzare l'area superficiale e la struttura dei pori rispetto a successive sinterizzazioni.

La figura 4.29 riporta le micrografie SEM dei campioni freschi e riciclati di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e CeO_2 . Il campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco presenta una microstruttura di aspetto "fangoso" tipica di prodotti derivati da gel. Viceversa, CeO_2 fresca ha l'aspetto di una polvere agglomerata. Nonostante la differente situazione iniziale, entrambi i campioni raggiungono dopo i trattamenti redox un'analogia microstruttura nella quale sono individuabili vaste zone di contatto tra le particelle. La superficie di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ risulta più arrotondata di quella di CeO_2 e ciò indica un maggior grado di sinterizzazione nel primo campione.

In ogni caso, entrambi i campioni conservano un discreto grado di porosità anche dopo trattamenti redox. Va notato come, nel caso di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclato, sono presenti dei grani con una superficie irregolare (confrontare figura 4.29, parte 2 e inserto). Ciò suggerisce che tale porosità possa essersi formata durante i trattamenti.

Nonostante i limiti della risoluzione spaziale del SEM, l'inserto di figura 4.29, può suggerire la presenza di pori con diametro < 50 nm. Anche se fenomeni di rimozione superficiale selettiva indotti dai trattamenti termici non possono essere esclusi, il diametro osservato è in ragionevole accordo con la distribuzione dei pori ottenuta dal fisiadsorbimento di N_2 a 77 K.

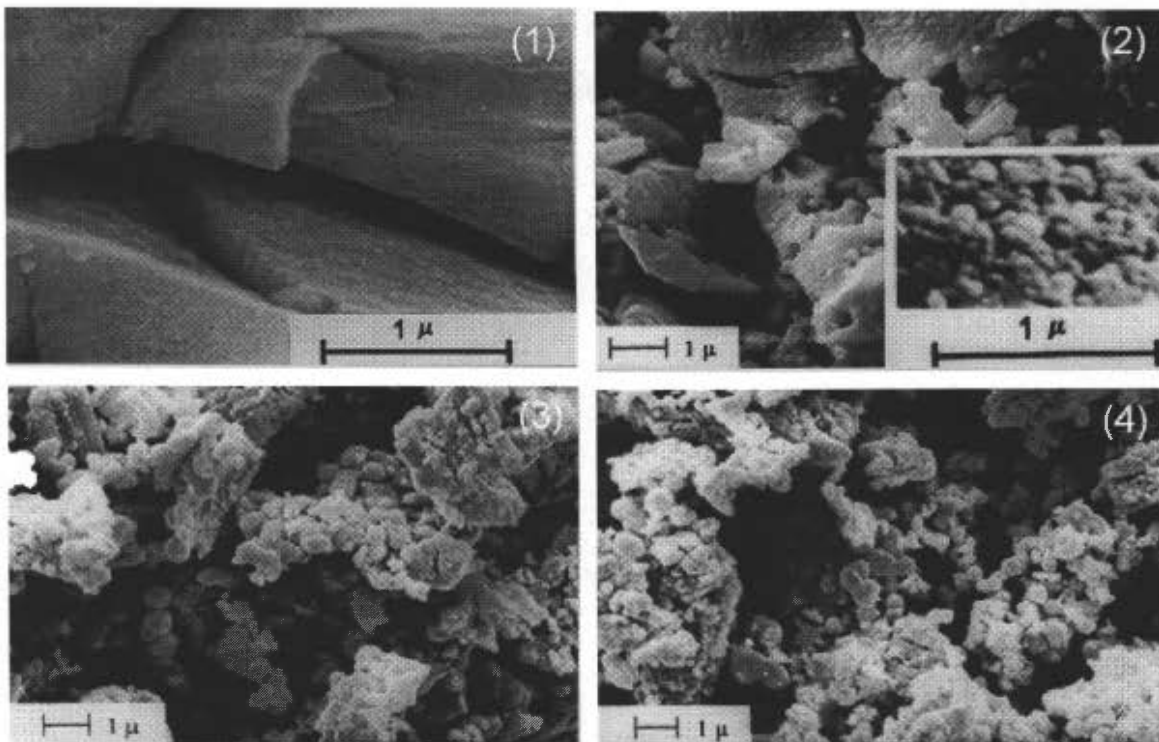


Figura 4.29 Micrografie SEM di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) fresco e (2) dopo tre serie di TPR/ ossidazioni e CO_2 (3) fresco e (4) dopo tre serie di TPR/ ossidazioni.

La formazione della nuova mesoporosità sembra essere dovuta alle tensioni indotte dalle significative espansioni e contrazioni del reticolo durante i cicli ossido/riduttivi. Come mostrato in figura 4.30, dopo riduzione a 1273 K, la larghezza di tutti i picchi di diffrazione di raggi X diminuisce notevolmente a conferma di un'estensiva sinterizzazione del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Il diametro

medio delle particelle calcolato con la formula di Scherrer (21) aumenta da 5.4 a 68 nm. E' presente inoltre un significativo spostamento di tutti i picchi verso più bassi valori di 2θ corrispondenti ad un'espansione del 1.0 % del parametro di cella rispetto a quello del campione fresco. Infatti, dopo riduzione, il raggio ionico del cerio aumenta da 0.097 nm (Ce^{4+}) a 0.110 nm (Ce^{3+}). Dopo riossidazione il parametro di cella ritorna al valore iniziale. L'espansione/contrazione della cella è reversibile ed è riprodotta in tutti i successivi esperimenti. Anche il diffrattogramma di CeO_2 rivela un'estesa sinterizzazione durante il processo riduttivo (figura 4.30 traccia 5). In questo caso però non è stato possibile misurare l'espansione e la contrazione del parametro di cella a causa della veloce riossidazione di Ce^{3+} nel sistema CeO_2 che avviene già a temperatura ambiente. Un'espansione di 2.8% è stata osservata da Perrichon *et al* (28) dopo riduzione a 1073 K.

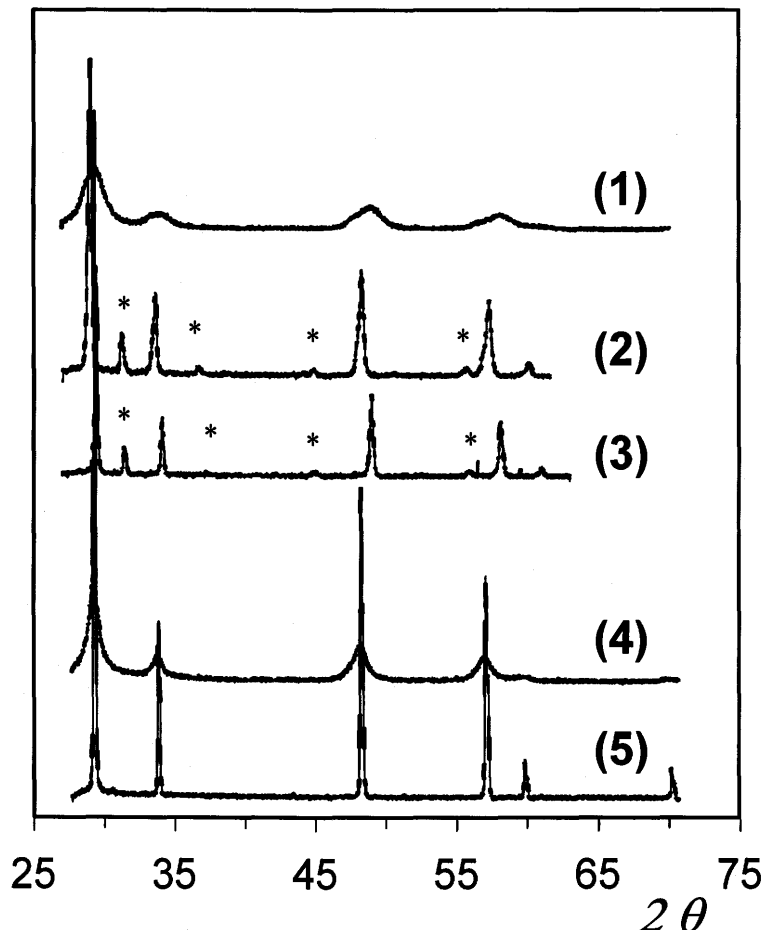


Figura 4.30 Diffrattogrammi di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) fresco, (2) ridotto a 1273 K e (3) riossidato a 700 K e CeO_2 (4) fresco e (5) ridotto e riossidato.

I dati riportati in tabella 4.17 e le micrografie riportate in figura 4.29 indicano una parallela evoluzione della microstruttura di entrambi i campioni $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e CeO_2 escludendo così che il differente comportamento riduttivo indotto dai cicli redox sia dovuto a modificazioni della stessa.

Come già ricordato, modifiche delle proprietà superficiali possono essere responsabili di variazioni della temperatura iniziale di riduzione, ma non possono giustificare una rilevante diminuzione della temperatura di riduzione nel "bulk" dopo sinterizzazione del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Tale comportamento è peraltro singolare. Da un punto di vista strutturale, come riportato in figura 4.30 traccia 2, dopo riduzione a 1273 K, il diffrattogramma viene ancora indicizzato nel gruppo spaziale $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, indicazione del mantenimento della struttura *cubica*. Si osserva però la comparsa di nuovi picchi a 31.4° , 37.3° e 44.9° (2θ) che sono evidenziati con degli asterischi in figura 4.30. L'intensità integrata del picco a 31.4° (2θ) è circa il 13% di quella del picco (111) della struttura fluoritica. La presenza di tali picchi, non indicizzabili secondo fasi note di CeO_2 o $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, viene osservata in tutti i successivi diffrattogrammi del campione ridotto e riossidato $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Va ricordato che la vera natura del diagramma di stato di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ è ancora oggetto di discussione ed è stata spesso osservata la presenza di fasi differenti (12-17).

Il parametro d della fase sconosciuta cambia durante i cicli redox, suggerendo la presenza di CeO_2 , ossido riducibile. La fase pura in CeO_2 presente nel campione fresco $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (cfr. cap 4.1.2) non viene più rilevata nel campione dopo riduzione o riossidazione. I parametri di cella del campione fresco e ridotto/ossidato $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ risultano, entro l'errore sperimentale, uguali, indicazione che la composizione della fase *cubica* rimane costante durante i cicli redox. La formazione della nuova fase durante la riduzione del campione fresco sembra quindi avvenire per una trasformazione che non comporta diffusione dei cationi. Ciò significa che tale fase dovrebbe contenere essenzialmente CeO_2 pura sebbene non si possa escludere che essa sia una fase mista $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ formatasi per interazione con una fase amorfa di ZrO_2 . A conferma di tale interpretazione, si noti che separazioni di fase indotte dalla riduzione sono state osservate in $t\text{-Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ (62,63). Tuttavia, tali trasformazioni, di natura diffusionale, si osservano solamente al di sopra di 1473 K, temperature alle quali anche la diffusione cationica inizia ad essere significativa.

Va infine notato che la bassa intensità dei picchi della nuova fase presente in $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ esclude un suo contributo significativo alla proprietà redox del sistema.

Informazioni aggiuntive a quanto ottenuto dalla diffrazione di raggi X di polveri vengono fornite dall'analisi degli spettri Raman dei campioni $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ prima (fresco) e dopo riduzione/ossidazione. Lo spettro Raman del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ridotto a 1000 K e riossidato a 700 K (figura 4.31, traccia 2) presenta, rispetto al campione fresco (figura 4.31, traccia 1), una netta diminuzione dell'intensità della banda T_{2g} a 465 cm^{-1} (cfr. cap. 4.1.2). Si ricorda che tale banda è associata con lo "stretching" simmetrico degli atomi di ossigeno attorno al centro metallico. Si osserva inoltre la comparsa di una banda a 605 cm^{-1} . Poiché la diffrazione di raggi X non rivela modifiche del reticolo cationico indotte dai trattamenti redox, lo spettro Raman indica una progressiva distorsione del reticolo degli ossigeni dalle posizioni ideali di tipo fluoritico. Il trattamento redox fino a 1273 K modifica ulteriormente lo spettro Raman (figura 4.31, traccia 3). L'attribuzione dei picchi presenti risulta difficoltosa probabilmente a causa, come visto, della formazione di una piccola quantità di fase sconosciuta durante i cicli redox, che potrebbe influenzare anche significativamente lo spettro Raman. Va subito osservato che la banda a 465 cm^{-1} non viene più rilevata, indicazione di una forte distorsione del reticolo degli ossigeni rispetto alla situazione fluoritica.

Per la fase tetragonale è stata suggerita una disposizione degli ossigeni alternativamente al di sopra e al di sotto di un piano normale all'asse z come riportato in figura 4.1 (64). I legami metallo-ossigeno risultano in questa situazione alternativamente allungati ed accorciati. La presenza di una tale distorsione del reticolo degli ossigeni non può essere discriminata nel nostro caso poiché la posizione delle 6 bande previste di simmetria $A_{1g} + 3 E_g + 2 B_{1g}$ dipende dalla lunghezza di legame M - O e quindi dal contenuto di cerio (24). Va osservato che nei campioni a bassa area superficiale, per composizioni molari 60-40 % in CeO_2 , il numero di coordinazione Zr-O tende a diminuire da 8, come in $c\text{-ZrO}_2$, a 6, con conseguente allungamento di due legami Zr-O. Quest'ultimo processo renderebbe due ossigeni più mobili e potrebbe avvicinarli ai siti di tipo ottaedrico. Sembra ragionevole supporre che durante i cicli redox di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a causa della notevole sinterizzazione dei campioni si ottenga una coordinazione locale simile a quella dei campioni a bassa area superficiale. Simulazioni teoriche hanno evidenziato che nella struttura cubica fluoritica la via energeticamente più favorevole per la migrazione dell'ossigeno è quella attraverso i siti ottaedrici (65).

Poiché, nelle condizioni sperimentalmente utilizzate durante le TPR, la migrazione dell'ossigeno sembra essere lo stadio limitante la velocità di reazione, la distorsione del reticolo degli ossigeni dopo sinterizzazione può giustificare la notevole promozione della riducibilità del sistema. Infatti l'avvicinamento dell'ossigeno ai siti di tipo ottaedrico comporterebbe una diminuzione dell'energia di attivazione richiesta per la migrazione dell'ossigeno nel "bulk".

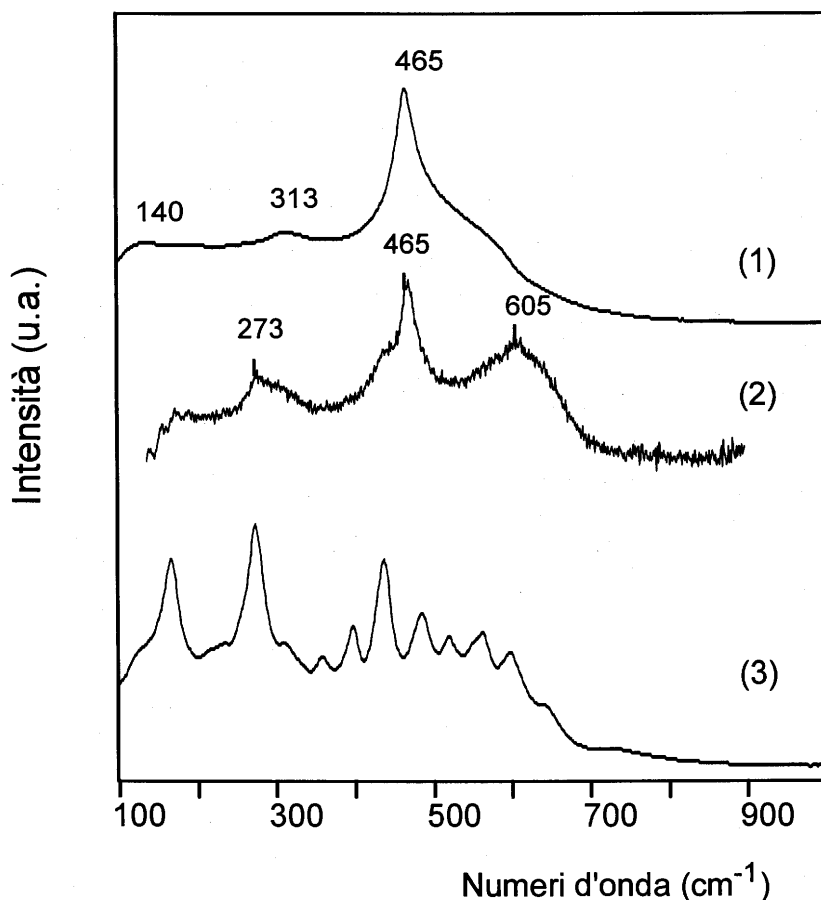


Figura 4.31 Spettri Raman di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) fresco, (2) ridotto a 1000 K e riossidato a 700 K e (3) ridotto a 1273 K e riossidato a 700 K.

4.2.3 Effetto del metallo nobile sui sistemi ad alta area superficiale

La caratterizzazione delle proprietà redox di sistemi ad alta area superficiale è stata estesa anche a campioni supportati con metalli nobili del gruppo del platino. La TPR di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ è riportata in figura 4.32 traccia 3. Sono presenti tre picchi rispettivamente a 420, 620 e 1000 K. Il primo picco è associato con la riduzione del precursore metallico Rh₂O₃. Per tale contributo è stato misurato un consumo di 0.5 ml g⁻¹ che è inferiore al valore di 1.6 ml g⁻¹ atteso per la riduzione del precursore metallico. La differenza può essere attribuita alla presenza di Rh₂O₃ altamente disperso la cui riduzione può avvenire anche a temperature inferiori a quella ambiente (30). Tale contributo non verrebbe quindi rivelato nelle nostre condizioni operative. Nella TPR del campione fresco, la presenza del metallo nobile modifica solo in parte la riduzione del supporto. Il picco di riduzione del supporto che, in assenza del metallo (figura 4.32 traccia 1), era centrato a 880 K viene osservato a 620 K mentre il picco a 1010 K non subisce modifiche. Un consumo di idrogeno di 15.2 ml g⁻¹ è stato misurato per il picco a 620 K. È interessante osservare che tale valore risulta in buon accordo con quello (10 + 6 ml g⁻¹) ottenuto dalla modellizzazione del primo picco nella TPR del supporto puro (cfr. tabella 4.15). Il campione Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ha un'area superficiale di 53 m²g⁻¹ che permette di calcolare un consumo di idrogeno per la riduzione della superficie di 5.6 ml g⁻¹ applicando la relazione trovata da Perrichon *et al* per CeO₂ (28). Tale valore suggerisce un'attribuzione del picco a 600 K ad una concomitante riduzione della superficie e nel "bulk". Dopo riossidazione a 700 K, il campione è stato nuovamente sottoposto a TPR (figura 4.32 traccia 4). Tutti i picchi di riduzione ad alta temperatura sono scomparsi e si osserva un unico picco a 440 K. Questa temperatura risulta di poco superiore a quella di riduzione di Rh₂O₃, suggerendo la presenza di un efficiente meccanismo di attivazione di idrogeno. In tutti i successivi cicli ossido/riduttivi, il profilo della TPR non si modifica ulteriormente. L'aumento dell'efficienza dell'attivazione dell'idrogeno non può da sola giustificare le modifiche nel profilo di TPR del campione riciclato. La scomparsa del picco di riduzione a 1010 K è consistente con i risultati ottenuti per il supporto puro (figura 4.32 tracce 1-2) e può essere associata con gli effetti di promozione delle proprietà redox a seguito della sinterizzazione della soluzione solida in condizioni riducenti.

Il confronto con Rh/CeO₂ è importante. Tale campione presenta inizialmente due intensi picchi di riduzione a 440 e 1080 K. Il primo dei quali viene associato

con la riduzione di Rh_2O_3 e della superficie di CeO_2 . Quest'ultimo processo è favorito dalla presenza del metallo supportato. Il picco a 1080 K è associato con la riduzione di CeO_2 nel "bulk" (66). Un attento esame del profilo della TPR riportata in figura 4.32 traccia 5 rivela la presenza di un picco negativo centrato a 850 K. Simili andamenti sono stati già osservati ed attribuiti a desorbimento di H_2 e/o eliminazione di carbonati dal "bulk" del supporto (28). Dopo ossidazione a 700 K, nella successiva riduzione, al di sotto dei 500 K, si osservano solamente due piccoli picchi associabili con la riduzione di Rh_2O_3 . La presenza di più picchi può essere associata con una non uniforme distribuzione delle particelle di Rh_2O_3 (30). Il contributo del supporto alla riduzione a bassa temperatura è stato perso ed è presente solo quello ad alta temperatura.

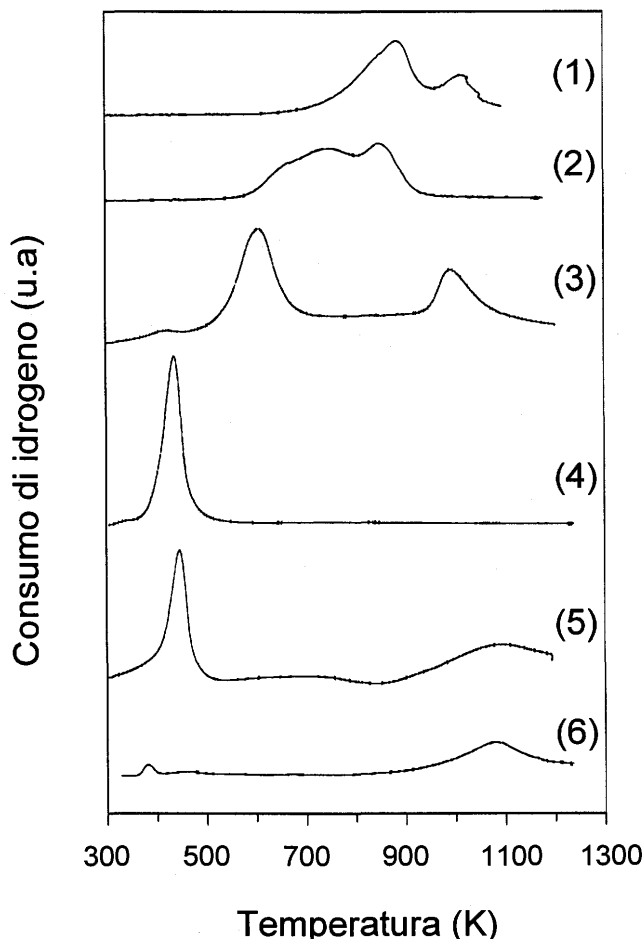


Figura 4.32 TPR di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco (1), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclato (2), $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco (3), $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclato (4), Rh/CeO_2 fresco (5) e Rh/CeO_2 riciclato (6).

Il consumo di idrogeno e l'ossigeno immagazzinato durante le TPR/riossidazioni sono riportati in tabella 4.19.

La riduzione del supporto viene associata con la formazione di vacanze anioniche di ossigeno all'interno della soluzione solida. In tabella 4.19 viene pertanto riportato il grado di riduzione anche in funzione di x in $Ce_mZr_{1-m}O_x$ (m è il contenuto molare di cerio), dove $2-x$ rappresenta la quantità totale di vacanze di ossigeno formatesi durante la riduzione.

Il grado di riduzione di Rh/CeO₂ a 1273 K è indipendente dalla storia del campione (fresco o riciclato). La quantità di vacanze di ossigeno $2-x = 0.19-0.20$ misurate dopo riduzione a 1273 K porta ad una composizione finale di Rh/CeO_{1.80}. Notevolmente depressa risulta invece la capacità di assorbire ossigeno dopo una riduzione a bassa temperatura di Rh/CeO₂ riciclato (ridotto fino a 1273 K e riossidato) come era già stato osservato per CeO₂. Questa proprietà è presente solo nel campione fresco preridotto a temperature inferiori a 700 K, prima che avvenga il collasso dell'area superficiale. La presenza del metallo supportato favorisce solo lievemente la formazione di vacanze di ossigeno rispetto al supporto puro.

Tabella 4.19 Consumo di H₂ e quantità di O₂ adsorbito misurati durante gli esperimenti di TPR e di ossidazione a 700 K condotti su Rh/CeO₂ e Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ad alta area superficiale.

Campione	N ° di ricicli	Consumo di H ₂ (ml g ⁻¹) ^a	O ₂ Adsorbito (ml g ⁻¹)	x in $Ce_mZr_{1-m}O_x$	Ce ³⁺ (%) ^b
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	0	28	11.0	1.86	58
	1-3	25	11.9	1.85	64
	4 ^c	21	9.6	1.88	50
Rh/CeO ₂	0	27	13.2	1.80	41
	1	22	13.0	1.81	40
	2 ^d	0.7	0.4	2.00	1

^a Deviazione standard $\pm 1-2$ ml g⁻¹;

^b Calcolato dall'adsorbimento di ossigeno deviazione standard ± 0.2 ml g⁻¹;

^c Campione ridotto a 440 K per 2 h;

^d Campione ridotto a 700 K per 2 h.

Anche nel caso di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, la presenza di metallo supportato non modifica sostanzialmente la quantità di ossigeno immagazzinata dal supporto dopo una

riduzione a 1273 K. Va però evidenziata l'elevata efficienza della coppia redox Ce^{3+}/Ce^{4+} nel campione riciclato particolarmente dopo una riduzione a bassa temperatura (tabella 4.19).

L'influenza dei trattamenti termici sulla microstruttura dei campioni è stata studiata utilizzando il fisiadsorbimento di N_2 a 77 K. I risultati sono riportati in tabella 4.20.

Tabella 4.20 Modifiche dell'area superficiale di campioni di Rh/CeO_2 e $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ indotte dai trattamenti termico, riduttivo e ossidativo *in situ*.^a

Campione	Trattamento ^b			Area BET (m^2g^{-1})
	T (K)	gas	tempo (h)	
CeO_2				196
Rh/CeO_2				194
	900	N_2	5	164
	473	H_2	2	154
	1000	H_2	2	38
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$				64
$Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$				53
	900	N_2	5	30
	473	H_2	2	29
	1000	H_2	2	18

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N_2 ;

^b Trattamenti in flusso di N_2 (20 ml min^{-1}), H_2 (20 ml min^{-1}) e O_2 (20 ml min^{-1}).

Entrambi i campioni Rh/CeO_2 e $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ presentano un'isoterma di tipo IV e un'isteresi H2 che sono indicative della presenza di mesoporosità (56). Nel caso di Rh/CeO_2 l'isoterma del campione fresco rivela un sostanziale contributo dei micropori, in accordo con l'elevato valore della costante C nell'equazione BET ($C = 112$). Dal "t-plot" è stato calcolata secondo Harkins e Jura (58) un'area microporosa di 24 m^2g^{-1} . Diversamente, il campione $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ fresco presenta un limitato contributo dei micropori all'area superficiale (tabella 4.21). L'impregnazione dei due supporti con una soluzione di $RhCl_3$ e la successiva

calcinazione non modifica in maniera significativa la microstruttura dei supporti: nel caso di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ l'area superficiale diminuisce da 64 a 53 m^2g^{-1} e ciò può essere associato con la perdita di microporosità a seguito della calcinazione, anche se va notato che il volume totale dei pori non risulta influenzato.

A seguito del pretrattamento termico a 900 K, utilizzato per eliminare i carbonati adsorbiti, si osserva una significativa diminuzione dell'area superficiale, che nel caso di Rh/CeO_2 è associata essenzialmente a una perdita di microporosità. Una successiva riduzione a 473 K, temperatura corrispondente alla sola riduzione superficiale, non porta ad un'ulteriore diminuzione dell'area superficiale che viene osservata solo dopo riduzione a 1000 K, con la riduzione nel "bulk" del sistema. Va osservato che la presenza del metallo supportato interferisce con i fenomeni di sinterizzazione del supporto. Infatti, dopo riduzione a 1000 K, l'area superficiale e il volume totale dei pori di CeO_2 risultano essere rispettivamente 11 m^2g^{-1} e 0.05 ml g^{-1} .

Tabella 4.21 Modifiche microstrutturali di campioni di CeO_2 e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ con e senza rodio supportato indotte dai trattamenti termico, riduttivo e ossidativo *in situ*.^a

Campione		Totale	Volume dei pori (ml g^{-1}) ^b		
			Mesopori V_{BJH}	Micropori V_t	V_{DR}
CeO_2	fresco ^c	0.15	0.08	0.08	0.08
Rh/CeO_2	fresco ^c	0.17	0.09	0.06	0.08
	riciclato ^d	0.09	0.085	-	0.01
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	fresco ^c	0.06	0.04	0.03	0.025
$\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	fresco ^c	0.07	0.06	-	0.02
	riciclato ^d	0.05	0.05	-	0.005

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N_2 ;

^b Valori determinati dalle isoterme di adsorbimento utilizzando il metodo BJH nell'intervallo 3.5-170 nm, il "t-plot" e il metodo di Dubinin Radushkevich sono stati ottenuti nell'intervallo di pressioni relative $2 \cdot 10^{-5}$ - 0.1; il volume totale dei pori è stato calcolato a $p/p_0 = 0.98$;

^c Campioni che hanno subito solamente la calcinazione a 773 K per 5 ore;

^d Campioni che hanno subito tutti i trattamenti riportati in tabella 4.20.

Un analogo comportamento si osserva anche su $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: il trattamento termico e la successiva riduzione a 473 K favoriscono una progressiva diminuzione dell'area superficiale. La riduzione a 1000 K diminuisce l'area superficiale fino a $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tuttavia in assenza di rodio supportato il fenomeno risulta più spinto. Infatti, dopo riduzione a 1000 K l'area superficiale di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ si riduce ad appena $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tale comportamento potrebbe essere interpretato con la presenza di rodio incapsulato nel reticolo fluoritico che può facilmente interferire con i processi diffusionali ai bordi di grano aumentando la stabilità termica dell'area superficiale del supporto stesso.

Come si può osservare dalla distribuzione del volume dei pori riportato in tabella 4.21, i cicli redox distruggono la microporosità inizialmente presente mentre non si osserva una significativa riduzione del volume dei mesopori. Va notato come i cicli redox inducano una notevole ristrutturazione della porosità dei due sistemi. Infatti le isoterme di fisiadsorbimento dei campioni riciclati sono ancora di tipo IV, come nei campioni freschi, ma le isteresi sono di tipo H3. I campioni freschi presentano pori di diametro inferiore a 5 nm mentre Rh/CeO_2 e $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riciclati presentano un diametro medio dei pori calcolato secondo il metodo BJH (61) rispettivamente di 6.5 e 15 nm. In analogia a quanto osservato per i supporti puri, le cause della totale scomparsa di microporosità e della formazione di una nuova mesoporosità vanno ricercate nelle notevoli tensioni e distorsioni indotte nella struttura della soluzione solida dalla contrazione/espansione del reticolo dopo ossidazione/riduzione.

La tabella 4.22 riassume i risultati del chemiadsorbimento di idrogeno su Rh/CeO_2 e $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Sulla base dei risultati ottenuti dalle TPR, i catalizzatori sono stati ridotti a bassa ed alta temperatura.

E' noto che la determinazione della dimensione delle particelle metalliche da misure di adsorbimento di idrogeno su Rh/CeO_2 presenta difficoltà dovute all'adsorbimento dello stesso sul supporto (67). Al fine di discriminare il contributo del concomitante adsorbimento dell'idrogeno sul supporto da quello chemiadsorbito sul rodio, il rapporto H/Rh è stato misurato a 233 e 308 K. E' stato infatti evidenziato che abbassando la temperatura di adsorbimento di idrogeno, si blocca lo "spillover" su Rh/CeO_2 ed è possibile misurare esclusivamente il chemiadsorbimento di H_2 su particelle di rodio (68).

Il valore $\text{H/Rh} = 0.86$ misurato a 308 K su $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ è circa triplo di quello a 233 K, suggerendo un significativo contributo dello "spillover" sul

supporto all'assorbimento di H_2 a 308 K. A seguito del trattamento in vuoto del campione a 673 K si osserva una diminuzione dello "spillover" di H_2 , ma il rapporto H/Rh rimane circa doppio rispetto a quello misurato a 233 K. Una significativa riduzione dello "spillover" di idrogeno su Rh/CeO₂ è stata osservata da Bernal *et al* (68) a seguito della perdita di gruppi OH superficiali dovuta a trattamento termico a 773 K. E' da notare come una riossidazione e successiva riduzione a 623 K di Rh/CeO₂ siano in grado di ripristinare i gruppi ossidrillici superficiali e quindi lo "spillover". Nel caso di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ dopo un trattamento in N₂ a 900 K, si ottiene lo stesso rapporto H/Rh a 233 e a 308 K. Ciò indica chiaramente che tale trattamento è in grado di bloccare completamente lo "spillover" sulla soluzione solida senza peraltro indurre una sinterizzazione delle particelle del metallo.

Tabella 4.22 Chemiadsorbimento di H_2 ^a su Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ e Rh/CeO₂.

Campione	Temperatura di riduzione (K)	H/Rh ^b (308 K)	H/Rh ^b (233 K)
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	473 ^c	0.86	0.27
	473 ^d	0.53	0.27
	473 ^e	0.27	0.27
	1000	0.21	0.20
	350 ^f	1.36	0.44
Rh/CeO ₂	473 ^e	0.80	0.21
	1000	0.14	0.15

^a Estrapolazione lineare dell'isoterma; intervallo di pressioni 100-450 torr; tempo di equilibrio 10 minuti;

^b Chemiadsorbimento di idrogeno alle temperature indicate;

^c Campione fresco;

^d Campione degasato in vuoto a 673 K per 5h prima della riduzione;

^e Campione pretrattato in N₂ a 900 K per 5h prima della riduzione;

^f Campione preridotto a 1000 K per 2 h e riossidato in O₂ a 700 K per 30 min.

Al contrario, il pretrattamento a 900 K non è in grado di eliminare il contributo dello "spillover" nel caso di Rh/CeO₂. Infatti variando la temperatura di adsorbimento si ottengono due distinti valori di H/Rh (tabella 4.22). Solamente dopo una riduzione a 1000 K si ottengono uguali rapporti H/Rh misurati a 233 e

308 K. Non si può escludere che una certa diminuzione della velocità di "spillover" si abbia anche nel caso di Rh/CeO₂ pretrattato termicamente a 900 K in quanto in generale si osservano rapporti H/Rh > 1 per adsorbimenti effettuati a temperatura ambiente. Si noti che dopo il trattamento a 900 K, l'area superficiale di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ diminuisce del 45% mentre quella di Rh/CeO₂ del 15%, suggerendo che vi sia appunto una correlazione tra il declino dell'area superficiale ed il blocco dello "spillover". Non si può tuttavia escludere che la presenza di ZrO₂ nella soluzione solida sia responsabile della diminuzione dello "spillover" dell'idrogeno sul supporto rispetto a Rh/CeO₂. La differente capacità del supporto di promuovere lo "spillover" sembra quindi essere responsabile, nel caso della TPR dei campioni freschi, del fatto che la riduzione della superficie di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ avviene a temperature più elevate rispetto a Rh/CeO₂.

Va evidenziato inoltre che una riduzione ad alta temperatura porta ad una significativa diminuzione dell'area superficiale. Questo processo può facilmente portare ad un'incorporazione all'interno della soluzione solida di alcune particelle di metallo giustificando così la diminuzione del rapporto H/Rh da 0.27 a 0.20 osservata dopo riduzione rispettivamente a 473 e 1000 K. Sulla base delle attuali evidenze non è però possibile escludere una sinterizzazione delle particelle di rodio, anche se quest'ultima ipotesi sembra meno probabile poiché è noto che CeO₂ ha un'elevata capacità di stabilizzare la dispersione del metallo. Un modello proposto per la riduzione di ossidi di tipo fluoritico supportati con metalli di transizione implica il riempimento di vacanze di ossigeno da parte di atomi di metallo. Tale processo può facilmente interferire con la associazione delle vacanze di ossigeno giustificando la presenza di un solo picco di riduzione nel campione riciclato di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Va infine osservato che un'ossidazione a 700 K del campione ridotto a 1000 K è in grado di ripristinare lo "spillover" del sistema come testimoniato dall'elevato valore di H/Rh misurato a 305 K, dopo riduzione a 350 K. In questo caso il contributo dovuto allo "spillover" è così grande da portare ad un'apparente dispersione metallica di 136%. Il corrispondente valore misurato a 233 K risulta maggiore rispetto a quello misurato prima della riossidazione (tabella 4.22). Nonostante non sia possibile escludere una ridispersione del metallo, sembra probabile un'attivazione dello "spillover" dopo riduzione a 1000 K e successiva riossidazione a 700 K. Risulterebbe pertanto necessario operare a più basse temperature al fine di eliminare completamente il fenomeno dello "spillover". La maggiore efficienza dello "spillover" può essere interpretata considerando la

natura del precursore metallico, $\text{RhCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Sono infatti noti gli effetti che tracce di Cl^- hanno sulla attivazione del chemiadsorbimento, e sul parziale blocco dello "spillover" (69). Si potrebbe ipotizzare quindi che i trattamenti di calcinazione non abbiano eliminato del tutto il Cl^- del precursore e che quindi si abbia una sua completa eliminazione solamente dopo una riduzione ad alta temperatura seguita da un'ossidazione. Conseguentemente lo "spillover" risulta molto efficiente solo dopo quest'ultimo trattamento.

Gli spettri Raman di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco e dopo i trattamenti ossido/riduttivi sono riportati in figura 4.33. Il campione fresco presenta un'intensa banda a 465 cm^{-1} e una banda allargata a circa 620 cm^{-1} . Questo spettro è simile a quello del campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (figura 4.19) ad eccezione della banda a 620 cm^{-1} la cui intensità aumenta in presenza di rodio supportato. In analogia a quanto discusso nel capitolo 4.1.2 il campione è costituito da una fase di tipo t'' .

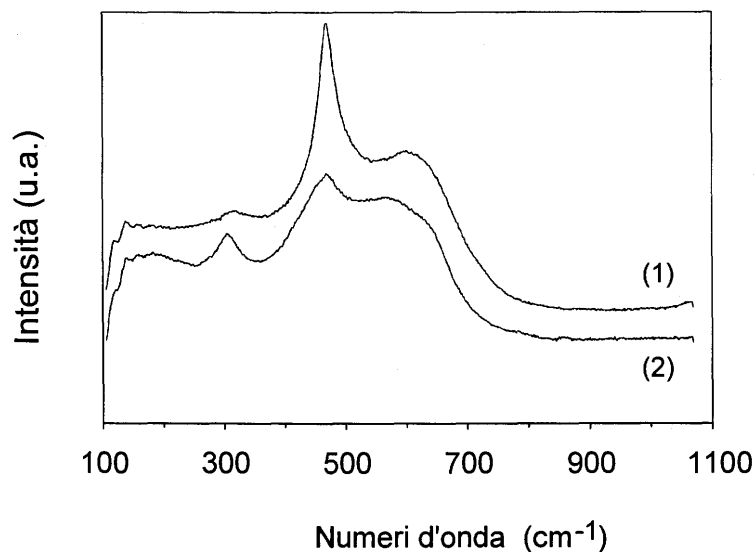


Figura 4.33 Spettri Raman di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ fresco (1) e riciclato (2).

L'intensità della banda a 465 cm^{-1} diminuisce dopo la riduzione a 1273 K e riossidazione a 700 K (figura 4.33 traccia 2). Ciò è da associare con una distorsione del reticolo degli ossigeni. E' da notare che lo stesso andamento si osserva su $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ridotto però a 1000 K e riossidato a 700 K (figura 4.31 traccia 2) mentre la riduzione a 1273 e riossidazione a 700 K portano ad una completa modifica dello spettro e la totale scomparsa della banda a 465 cm^{-1} accompagnata da un netto collasso dell'area superficiale.

Le misure di area superficiale hanno evidenziato come la presenza di rodio supportato interferisca nei processi di sinterizzazione del supporto, rallentandoli. Pertanto, l'abbassamento dell'intensità della banda Raman T_{2g} nel campione Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ può essere associato con uno stato intermedio di sinterizzazione dove la simmetria locale metallo-ossigeno viene progressivamente persa senza che si abbia però ancora una completa ristrutturazione con l'ottenimento di una nuova simmetria come avviene invece in Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. In accordo con questa interpretazione, la diffrazione a raggi X dimostra che, dopo riduzione a 1273 K, le dimensioni medie delle particelle dei cristalliti di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ aumentano da 5.4 a 13 e 68 nm rispettivamente per il campione con rodio supportato e per il supporto puro.

Al fine di comprendere più a fondo il ruolo del metallo nobile e del supporto nei processi redox, sono stati studiati anche i sistemi Pt e Pd supportati su Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. La figura 4.34 riporta il diretto confronto tra i due sistemi e Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ discusso in precedenza.

La TPR di Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ è quasi identica a quella con Rh supportato e presenta due picchi di riduzione a 620 e 1000 K. È stato osservato su Pt/Al₂O₃ che, in presenza di cloruri, il precursore metallico, [Pt^{IV}O_xCl_y]_s, si riduce a circa 600 K (70). Un consumo di idrogeno di 16 ml g⁻¹ è stato misurato per il picco a 620 K. Per la riduzione completa di Pt^{IV} a Pt⁰ (carica metallica 0.5% in peso) ci si attende un consumo di idrogeno di 1.2 ml g⁻¹. Il campione Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ha un'area superficiale di 42 m²g⁻¹ che permette di calcolare un consumo di idrogeno per la riduzione della superficie di 4.5 ml g⁻¹ applicando la relazione trovata da Perrichon *et al* (28). Tutto ciò suggerisce un'attribuzione del picco a 620 K ad una concomitante riduzione di Pt^{IV}, della superficie e, in parte, nel "bulk" di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Ancora una volta il picco a 1000 K è associato invece ad una riduzione del supporto nel "bulk" ed esso non viene influenzato dalla presenza del metallo supportato.

Per quanto riguarda Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, va ricordato che palladio supportato si riduce già a temperatura ambiente con contemporanea formazione di β-idruro (71). Aumentando la temperatura si osserva su Pd/Al₂O₃ un picco negativo a 325 K corrispondente alla decomposizione del β-idruro. Nel caso di Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ questo contributo risulta trascurabile. La disponibilità di Pd metallico già a temperatura ambiente, all'inizio cioè della TPR, consente un'immediata attivazione dell'idrogeno che viene man mano inviato al supporto facilitandone notevolmente la riduzione che presenta infatti un massimo a 470 K.

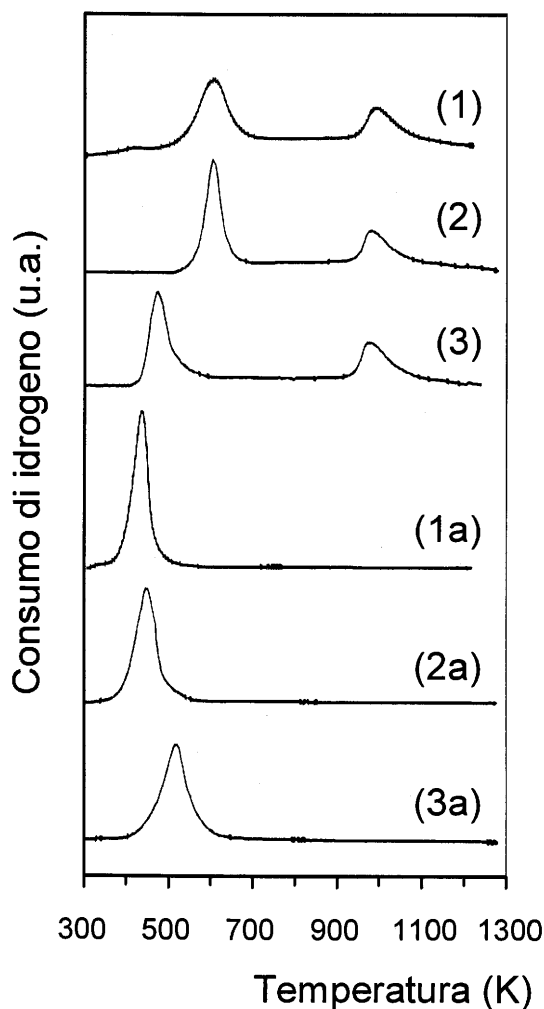


Figura 4.34 TPR di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ fresco (1), Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ riciclato (1a), Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ fresco (2), Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ riciclato (2a), Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ fresco (3) e Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ riciclato (3a).

Dopo riossidazione a 700 K, i vari campioni sono stati nuovamente sottoposti a TPR (figura 4.34). Tutti i picchi di riduzione ad alta temperatura sono scomparsi e si osserva essenzialmente un unico picco a bassa temperatura. Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ riciclato (figura 4.34 traccia 2.a) si riduce a 450 K in maniera del tutto analoga a quanto osservato per Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. L'analogia dei due sistemi può a prima vista sembrare incomprensibile soprattutto tenendo conto che la riduzione del supporto è mediata dal metallo nobile e che la riduzione di Rh₂O₃ avviene a 420 K mentre quella di [Pt^{IV}O_xCl_y]_s a circa 600 K. Va però osservato che dopo la prima TPR il sistema viene riossidato con il metodo ad impulsi a 700 K. E' stato osservato che Pt/Al₂O₃, contenente cloruri, dopo riduzione a 773 K e riossidazione a 673 K, presenta nella successiva TPR un picco a circa 373 K.

Quest'ultimo è stato associato con la riduzione della specie superficiale $[\text{PtO}_2]_s$ (72). La presenza nei campioni riciclati di Pt e Rh metallici già dopo riduzione a bassa temperatura consentirebbe quindi un'efficiente attivazione di H_2 favorendo la riduzione del supporto. L'osservazione di un unico picco centrato a circa 440 K nelle TPR di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ suggerisce che il processo riduttivo sia limitato da caratteristiche proprie del supporto stesso.

Il caso di $\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ appare diverso. Si osserva ancora una volta un unico picco di riduzione ma ad una temperatura superiore rispetto a quella in presenza di Rh o Pt (figura 4.34). L'interpretazione di tale andamento può essere fatta sulla base dei dati di chemiadsorbimento e di spettroscopia Raman riportati di seguito.

Il consumo di idrogeno e l'ossigeno immagazzinato durante le TPR/riossidazioni sono riportati in tabella 4.23. I rispettivi valori ottenuti dopo riduzione ad elevata temperatura risultano sostanzialmente uguali per i tre metalli. Va osservato che per quanto riguarda i campioni riciclati è sufficiente una riduzione a bassa temperatura per ottenere elevate OSC.

Tabella 4.23 Consumo di H_2 e quantità di O_2 adsorbito misurati durante gli esperimenti di TPR e di ossidazione a 700 K condotti su Rh Pt e Pd supportati su $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Campione	N° di ricicli	Consumo di H_2^a (ml g ⁻¹)	O_2 Adsorbito (ml g ⁻¹)	$\text{Ce}^{3+}(\%)^b$
$\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0	28	11.0	58
	1-3	25	11.9	64
	4	21 ^c	9.6	50
$\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0	26	11.6	61
	1-3	25	11.2	59
	4	21 ^c	10.1	54
$\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0	27	11.9	62
	1-3	25	11.2	59
	4	3 ^c	6.7	35
	5	13 ^d	10.3	54

^a Deviazione standard $\pm 1-2$ ml g⁻¹;

^b Calcolato dall'adsorbimento di ossigeno, deviazione standard ± 0.2 ml g⁻¹;

^c Campione ridotto a 440 K per 2 h;

^d Campione ridotto a 500 K per 2 h.

L'aumento dell'efficienza dei cicli redox dopo trattamento riduttivo ad alta temperatura e successiva riossidazione osservato in precedenza sul supporto puro e poi su Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ed ora anche in presenza di Pt e Pd sembra ancora una volta legato alla distorsione del reticolo degli ossigeni che avviene durante i trattamenti.

Sulla base della diffrazione di raggi X di polveri i campioni con i tre metalli supportati sono stati indicizzati secondo la fase *cubica*, siano essi freschi o riciclati. Gli spettri Raman dei campioni Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ e Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ freschi risultano del tutto analoghi a quello di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ e indicano che anche questi siano costituiti da una fase *cubica* di tipo *t'*. Il trattamento redox induce un notevole cambiamento negli spettri Raman, riportati in figura 4.35. Non si osserva solamente una diminuzione dell'intensità della banda a 465 cm⁻¹ come in Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (figura 4.33) ma la comparsa di nuove bande indicative di una profonda distorsione del reticolo degli ossigeni.

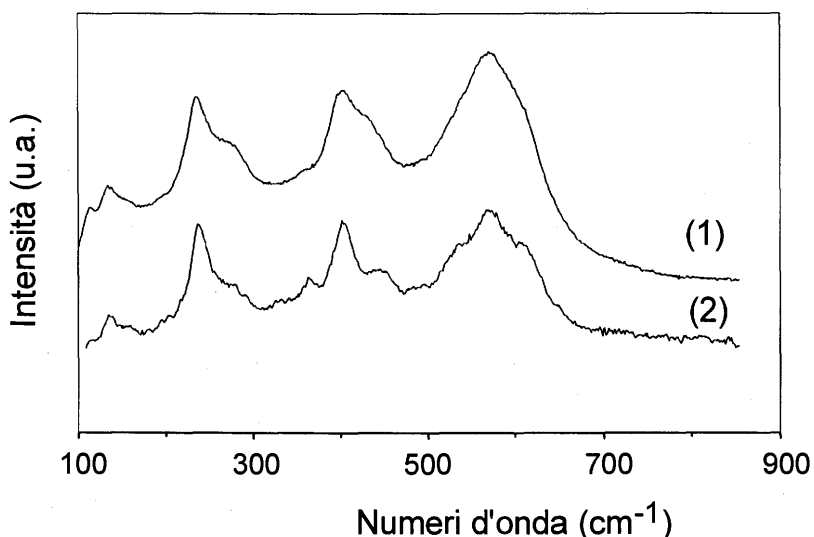


Figura 4.35 Spettri Raman di Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (1) e Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (2) ridotti a 1273 K e riossidati a 700 K.

La tabella 4.24 riporta gli effetti dei trattamenti termici sulla microstruttura dei campioni. I campioni, calcinati a 723 K per 5 h, presentano un'area superficiale significativamente inferiore sia a quella del supporto puro (64 m²g⁻¹) che a quella di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (53 m²g⁻¹). Subiscono inoltre una sinterizzazione più marcata rispetto a Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ raggiungendo, dopo una riduzione a 1000 K, il valore di area superficiale del supporto puro riciclato (10-11 m²g⁻¹).

Tabella 4.24 Modifiche dell'area superficiale di campioni di Pt e Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ indotte dai trattamenti termico, riduttivo e ossidativo *in situ*. ^a

Campione	Trattamento ^b			Area BET (m ² g ⁻¹)
	T (K)	gas	tempo (h)	
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂				42
	900	N ₂	5	18
	473	H ₂	2	18
	1000	H ₂	2	10
Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂				35
	900	N ₂	5	11
	473	H ₂	2	11
	1000	H ₂	2	11

^a Tutti i campioni sono stati degasati a 623 K prima dell'adsorbimento di N₂;

^b Trattamenti in flusso di N₂ (20 ml min⁻¹), H₂ (20 ml min⁻¹) e O₂ (20 ml min⁻¹).

Tabella 4.25 Dimensione media delle particelle. ^a

Campione	diametro particelle	
	fresco	riciclato
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	5.4	12.7
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	5.0	27.8
Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	5.1	21.7

^a Dati ottenuti dall'applicazione della formula di Scherrer (21) ai diffattogrammi a raggi X dei campioni considerati.

In particolare l'area superficiale di Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ collassa a 11 m²g⁻¹ già dopo trattamento a 900 K in N₂. Non è quindi presente nel caso di Pt e Pd il positivo effetto di stabilizzazione dell'area superficiale osservato nel caso di Rh. In accordo con ciò, le dimensioni medie delle particelle di Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ e

Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, determinate con la formula di Scherrer (21), risultano notevolmente più grandi di quelle di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (tabella 4.25).

Il volume totale dei pori dei campioni supportati con Pt e Pd è in entrambi i casi di 0.05 ml g⁻¹ e non viene variato dai trattamenti termici. Non è inoltre presente alcun contributo dei micropori.

In tabella 4.26 sono riportati i risultati del chemiadsorbimento di H₂ sui tre campioni supportati con Rh, Pt e Pd. Mentre in presenza di Rh, il pretrattamento termico blocca lo "spillover", ciò non accade in presenza di Pt. Infatti, il chemiadsorbimento di H₂ su Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ a 305 K, risulta tre volte quello misurato a 233 K. Va osservato che, nonostante la riduzione di [PtO_xCl_y]_s avvenga a circa 600 K, una riduzione isoterma a 473 K in H₂ puro è in grado formare Pt metallico.

Tabella 4.26 Chemiadsorbimento di H₂^a su M/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Campione ^b	Temperatura di riduzione (K)	H/M ^c (308 K)	H/M ^c (233 K)
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	473	0.27	0.27
	1000	0.21	0.20
	350 ^c	1.36	0.44
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	473	0.69	0.22
	1000	0.11	0.10
	350 ^c	0.18	0.10
Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	350	0.64	-
	473	0.03	-
	1000	0.01	-
	350 ^c	0.05	-

^a Estrapolazione lineare dell'isoterma; intervallo di pressioni per Rh e Pt 100-450 torr, Pd 1-4 torr, tempo di equilibrio 10 min.

^b Campione pretrattato in N₂ a 900 K per 5h prima della riduzione;

^c Chemiadsorbimento di idrogeno alle temperature indicate;

^d Campione ridotto a 1000 K, riossidato a 700 K per 0.5 h in flusso di O₂ (20 ml min⁻¹) e riridotto a 350 K.

Il valore di $H/M = 0.64$ osservato su $Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ridotto a 350 K suggerirebbe che anche in questo caso si abbia un notevole contributo dovuto allo "spillover". Non è però possibile eliminare completamente lo "spillover" operando a 233 K in quanto a bassa temperatura si avrebbe la formazione indesiderata del β -idruro di palladio. Le misure sono quindi condotte a 305 K, in un intervallo di basse pressioni (1-4 torr) al fine di minimizzare il contributo dello "spillover". Dopo riduzione a 1000 K di $Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, analogamente a quanto visto in presenza di Rh, lo "spillover" viene bloccato e si ottiene lo stesso valore di H/Pt a 233 e a 305 K. Una successiva riossidazione a 700 K seguita da una riduzione a 350 K, temperatura inferiore a quella di riduzione del "bulk" osservata nella seconda TPR di $Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (figura 4.34 traccia 5), porta a $H/Pt = 0.18$ e 0.10 misurati rispettivamente a 305 e 233 K. Ciò indica la presenza di Pt metallico dopo riduzione a 350 K e una parziale riattivazione dello "spillover". La minore capacità di attivazione dell'idrogeno da parte di $Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ riciclato rispetto all'analogo sistema in presenza di rodio viene compensata da una maggiore distorsione nel reticolo degli ossigeni, come osservato dagli spettri Raman (figure 4.33 e 4.35). La somma di tali contributi al miglioramento delle proprietà redox si bilanciano bene in presenza di Pt e Rh portando ad un analogo profilo di riduzione dei due campioni riciclati.

Diverso è il caso di $Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Infatti, dopo una riduzione nel "bulk", a 473 o 1000 K (cfr. figura 4.34) il rapporto H/M tende a zero, indicazione di un'incapsulamento del metallo all'interno della soluzione solida (73). Nemmeno una riossidazione a 700 K è in grado di ripristinare la originale dispersione metallica (tabella 4.26). Mentre quindi $Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ è in grado di attivare l'idrogeno dopo una riduzione a 350 K, esso perde quasi completamente tale capacità dopo una riduzione che coinvolge il "bulk" del supporto. Conseguentemente la seconda TPR presenta un massimo di riduzione a temperatura superiore rispetto al caso di Rh e Pt. Va osservato comunque che la riduzione del supporto risulta completa a circa 515 K (figura 4.34, traccia 6), temperatura che è 550 K più bassa rispetto a quella di Rh/ CeO_2 riciclato (figura 4.32). Sembra quindi probabile che il notevole incapsulamento del Pd nella soluzione solida a seguito dei processi redox, con conseguente riduzione della capacità di attivazione dell'agente riducente, sia compensata dalla notevole distorsione del reticolo degli ossigeni del supporto. Quest'ultima porta ad un aumento della mobilità dell'ossigeno nel "bulk" del sistema e conseguentemente favorisce i processi redox.

4.2.4 Effetto dell'aggiunta di droganti nei sistemi ad alta area superficiale

La figura 4.36 riporta le TPR degli ossidi misti $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Ga}$) ottenute sui campioni freschi dopo il pretrattamento termico standard utilizzato per i campioni di alta area superficiale (cfr parte sperimentale).

Il campione $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ fresco presenta un picco di riduzione a 822 K con una spalla a 700 K (figura 4.36 traccia 1). Tale profilo non viene modificato drogando il sistema con 1% in moli di Y^{3+} (figura 4.36 traccia 2). Aumentando il contenuto molare di Y^{3+} fino a 5% (figura 4.36 tracce 3-4), il massimo di tale picco di riduzione si sposta a 796 K mentre la spalla a 700 K diminuisce di intensità.

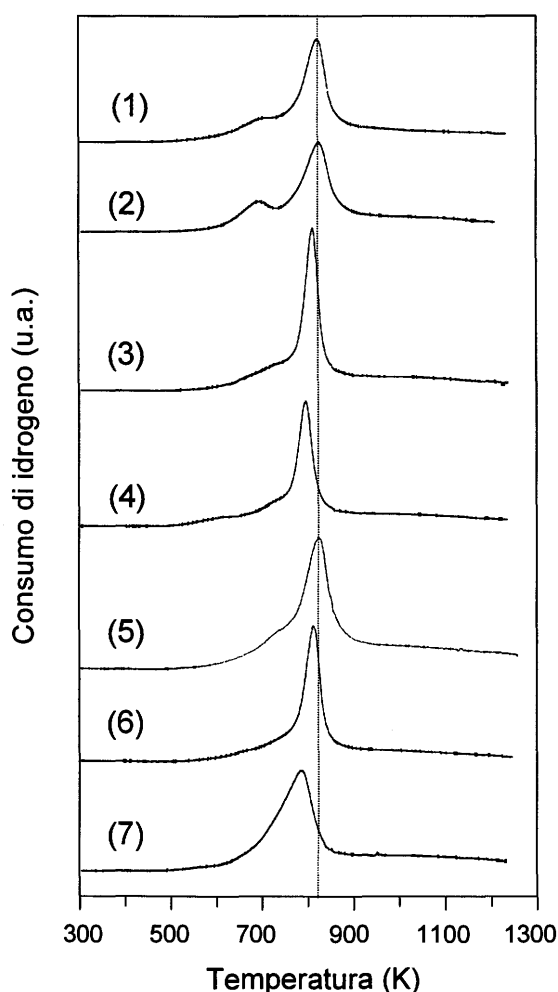


Figura 4.36 TPR dei campioni freschi (1) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (2) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.39}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$, (3) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$, (4) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$, (5) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$, (6) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{La}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ e (7) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$.

A parità di concentrazione molare di drogante (2.5%), i profili di riduzione sono simili (figure 4.36 tracce 4, 6 e 7) per Y^{3+} e La^{3+} mentre il campione con Ga^{3+} presenta un picco di riduzione sostanzialmente più largo.

Come osservato precedentemente, le proprietà redox di CeO_2 e $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ sono correlate alla microstruttura, la quale viene modificata dai trattamenti termici. E' stato pertanto studiato il comportamento riduttivo dei sistemi sottoposti a serie di TPR/ossidazione a 700 K. Una tipica sequenza di TPR ottenuta sul campione $Ce_{0.6}Zr_{0.375}Y_{0.025}O_{1.9875}$ è riportata in figura 4.37. Risultati qualitativamente simili sono stati ottenuti per i campioni drogati con La e Y a contenuto molare di drogante 2.5 o 5%.

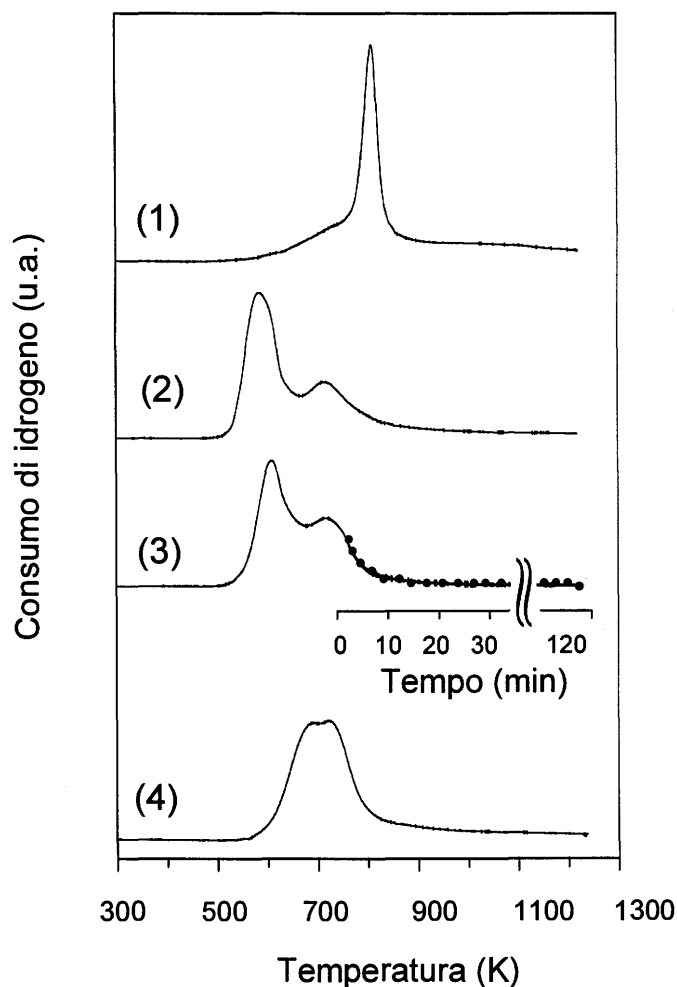


Figura 4.37 TPR di $Ce_{0.6}Zr_{0.375}Y_{0.025}O_{1.9875}$ (1) fresco e (2) dopo 3 successive TPR a 1273 K e riossidazioni a 700 K, (3) TPR fino a 750 K seguita da una riduzione isoterma di 2 h del campione riciclato dal passaggio (2) e (4) TPR del campione riciclato dal passaggio (3).

In generale i campioni freschi presentano un intenso picco di riduzione con una spalla a più bassa temperatura (cfr. figura 4.36). Dopo riossidazione a 700 K, la successiva TPR presenta due nuovi picchi: il primo dei quali è intenso e localizzato a bassa temperatura mentre il secondo si trova in prossimità della spalla descritta in precedenza (figura 4.37, traccia 2). La presenza di due picchi di riduzione nelle TPR fino a 1273 K dei campioni riciclati può essere interpretata analogamente a quanto visto nei campioni a bassa area superficiale, sulla base dell'associazione dei difetti indotta dal processo riduttivo (40,48). Tale profilo di riduzione non viene modificato da ulteriori cicli di questo tipo. Se però il campione viene sottoposto ad una riduzione isoterma al di sopra di 750 K, come nel trattamento riportato in figura 4.37 traccia 4, il successivo profilo di riduzione risulta ulteriormente modificato. Nel caso di $Ce_{0.6}Zr_{0.375}Y_{0.025}O_{1.9875}$ si osservano due picchi allargati e di intensità confrontabili a 680 e 722 K rispettivamente. Va sottolineato che tali cambiamenti non sono indotti da riduzioni isoterme a temperature inferiori a 750 K. Rispetto a quest'ultimo profilo non sono state osservate ulteriori modifiche per cicli redox successivi.

La soluzione solida $Ce_{0.6}Zr_{0.375}Ga_{0.025}O_{1.9875}$ presenta un comportamento redox diverso in quanto, già nel corso del primo ciclo del campione, si ottiene un profilo di riduzione analogo a quello finale riportato in figura 4.38. Il raggio ionico del catione Ga^{3+} (0.62 Å) risulta notevolmente più piccolo di quello di Ce^{4+} (0.97 Å) e Zr^{4+} (0.84 Å). È possibile che le dimensioni ridotte del drogante favoriscano i processi diffusivi del catione all'interno della soluzione solida rendendo più veloci i processi di riarrangiamento strutturale che avvengono durante la TPR.

Infine anche i campioni $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, $Ce_{0.6}Zr_{0.39}Y_{0.01}O_{1.995}$ e $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{1.95}$ subiscono un'unica modifica del profilo di riduzione dopo la prima TPR raggiungendo l'aspetto finale riportato in tracce 1, 2 e 5 di figura 4.38. Il campione riciclato di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ presenta tre picchi di riduzione centrati a 650, 720 e 840 K. Parte del processo riduttivo avviene quindi a temperature inferiori a quelle del campione fresco, mentre la componente principale è spostata a più alta temperatura (840 K rispetto 822 K). Esattamente identico risulta il comportamento del campione $Ce_{0.6}Zr_{0.39}Y_{0.01}O_{1.995}$. Il drogaggio con 10% molare di Y^{3+} , non modifica significativamente il primo profilo di riduzione a temperatura programmata, ma induce drastici cambiamenti nel comportamento redox del sistema riciclato. Infatti la seconda TPR, il cui aspetto non subisce successive modifiche, presenta due nuovi picchi di riduzione: uno di debole intensità a 650 K ed il secondo, intenso, a 877 K.

In figura 4.38 è riportato il confronto delle TPR dei campioni riciclati.

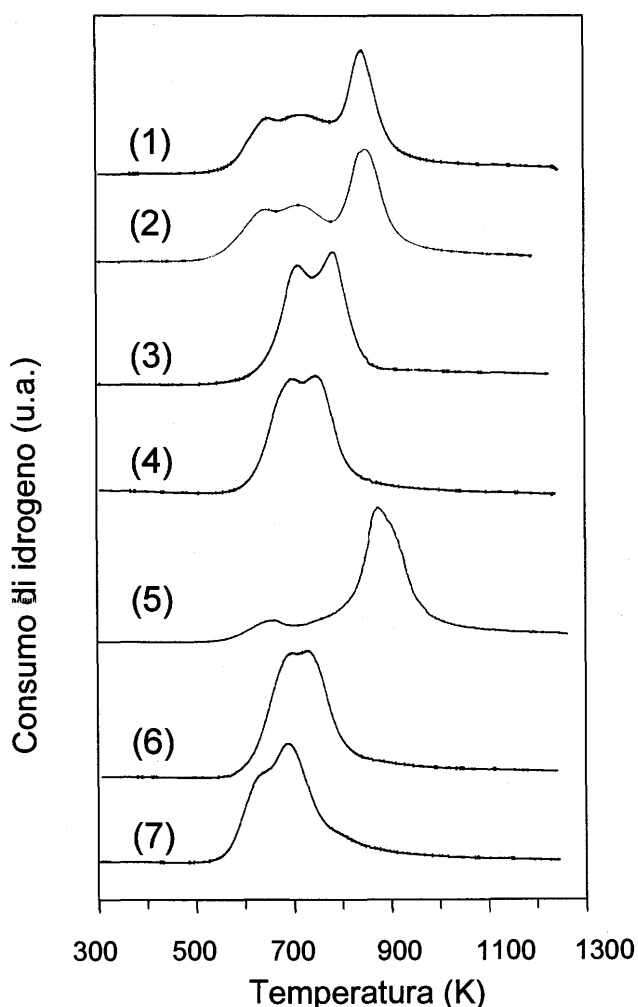


Figura 4.38 TPR dei campioni riciclati (1) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, (2) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.39}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$, (3) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$, (4) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{La}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$, (5) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$, (6) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ e (7) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$.

A parità di concentrazione di drogante (2.5% molare), si osserva un generale miglioramento delle proprietà redox rispetto alla soluzione solida pura. Y^{3+} risulta essere il catione più promettente al fine di favorire la riduzione della soluzione solida $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, poichè presenta la più bassa temperatura di riduzione. Tale capacità sembra essere legata alle dimensioni del catione drogante. Infatti Y^{3+} (1.015 Å) ha un raggio ionico simile a quello di Ce^{4+} (0.97 Å); La^{3+} , che è meno efficiente nella promozione della riducibilità del sistema, ha un raggio ionico (1.018 Å) maggiore rispetto a Ce^{4+} ed infine Ga^{3+} è notevolmente più piccolo (0.62 Å).

Va osservato inoltre che, per modificare il comportamento redox di $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ è necessario superare una minima concentrazione di drogante (2.5% molare). Infatti il drogaggio all'1% molare in Y^{3+} non modifica le proprietà redox della soluzione solida $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ (figure 4.36 tracce 1 e 2 e figura 4.38 tracce 1 e 2). Un aumento del contenuto di Y^{3+} fino al 5% molare, favorisce nettamente la riducibilità del sistema riciclato. Per contenuti molare di Y^{3+} elevati (10%), si ottiene il risultato opposto: la temperatura del processo principale di riduzione risulta superiore a quella della soluzione solida non drogata (figura 4.38 traccia 5).

Va sottolineato che in quest'ultimo caso dopo il trattamento redox si osserva nel diffrattogramma a raggi X del campione la comparsa delle righe caratteristiche di Y_2O_3 indicazione di una parziale separazione di fase (74).

La quantità di ossigeno adsorbito (OSC) a 700 K misurata dopo riduzioni a differenti temperature è riportata in tabella 4.27.

Tabella 4.27 Ossigeno adsorbito a 700 K su campioni preridotti.

Campione	O_2 adsorbito ^a ($\text{ml O}_2 \text{ g}^{-1}$)			
	(1273 K) ^b	(650 K) ^c	(750 K) ^c	(850 K) ^c
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$	17.0	10.3	14.1	14.6
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.39}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$	17.3	10.1	13.9	15.5
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	16.8	12.8	14.3	15.2
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	16.6	12.1	14.8	17.0
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.30}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	15.2	3.8	10.3	13.2
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{La}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	17.3	13.0	14.1	15.0
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$	17.9	12.8	15.5	16.4

^a Deviazione standard $\pm 0.01 \text{ m mol O}_2 \text{ g}^{-1}$;

^b Valore medio misurato durante tutte le TPR condotte fino a 1273 K;

^c Riduzione isoterma condotta alla temperatura indicata per 2 ore.

Quantità costanti di ossigeno adsorbito sono state misurate sui vari campioni durante le successive TPR fino a 1273 K. I valori delle OSC ottenuti dopo riduzione isoterma si riferiscono a campioni già sottoposti per quattro volte a TPR fino a 1273 K seguita da riossidazione a 700 K. Il processo riduttivo è essenzialmente legato alla coppia redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Esso risulta estremamente efficiente in tutti i

campioni considerati. Infatti, durante le TPR condotte fino a 1273 K, circa il 75% di Ce^{4+} presente viene ridotto. Significativo è il confronto con CeO_2 ad alta area superficiale (tabella 4.16), ridotta a 1273 K, per la quale la quantità di O_2 adsorbito risulta di 11.3 ml g^{-1} . All'aumentare del contenuto molare di Y^{3+} e quindi del numero di vacanze di ossigeno all'interno della soluzione solida, diminuisce la possibilità del sistema di riossidersi e consistentemente si osserva che la OSC, misurata dopo riduzione a 1273 K, diminuisce. Dopo sinterizzazione dei campioni, mentre CeO_2 non presenta capacità di immagazzinare ossigeno se ridotta a bassa temperatura, le soluzioni solide pure e ancor di più quelle in presenza di cationi droganti, presentano un'elevata OSC (tabella 4.27).

Analogamente a quanto già osservato per il campione $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ad alta area superficiale, a seguito dei trattamenti redox si hanno delle modifiche strutturali anche nei campioni $Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, La^{3+}, Ga^{3+}$). Infatti, i relativi spettri Raman dei campioni riciclati dopo TPR risultano differenti da quelli dei campioni freschi. In particolare si osserva una diminuzione dell'intensità della banda a 472 cm^{-1} associata con il modo Raman T_{2g} e la comparsa di due bande addizionali a 490 e 425 cm^{-1} (figura 4.39). Nell'interpretazione della promozione delle proprietà redox di $Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}M_xO_{2-x/2}$ dopo sinterizzazione, accanto agli effetti dovuti all'introduzione di un catione drogante, è quindi necessario considerare anche l'influenza dovuta alla distorsione del reticolo degli ossigeni.

Significative modifiche si hanno anche nello spettro di diffrazione di raggi X delle polveri. La figura 4.40 mostra i diffrattogrammi delle soluzioni solide $Ce_{0.6}Zr_{0.375}Y_{0.025}O_{1.9875}$, calcinata a 1273 K e dopo riciclaggio. Si osserva la comparsa, a seguito dei trattamenti redox, di una serie di nuovi picchi intensi al di sotto di 25° (2θ). Non risulta possibile indicizzare quest'ultimo diffrattogramma secondo le fasi finora note del sistema $Ce_mZr_{1-m}O_2$. Va ricordato che l'esatta natura del diagramma di stato è ancora oggetto di discussione a causa della presenza di diverse fasi stabili e metastabili. Ad esempio, recentemente è stata osservata la formazione di una nuova fase *cubica* per il sistema ternario ZrO_2 - CeO_2 - $CeO_{1.5}$. La formazione di una nuova fase, che presenta però la stessa composizione chimica del campione di partenza, sembra probabile anche se non si può escludere una parziale separazione di fase. Infatti, separazioni di fase a seguito di riduzione sono state osservate in $Ce_mZr_{1-m}O_2$ solo al di sopra di 1473 K, quando la diffusione cationica diventa significativa. La presenza di picchi a basso angolo viene osservata in tutti i campioni riciclati. Inoltre, all'aumentare del contenuto di Y^{3+} , le intensità relative dei picchi a basso angolo aumentano,

suggerendo che la trasformazione osservata sia favorita dalla presenza del drogante.

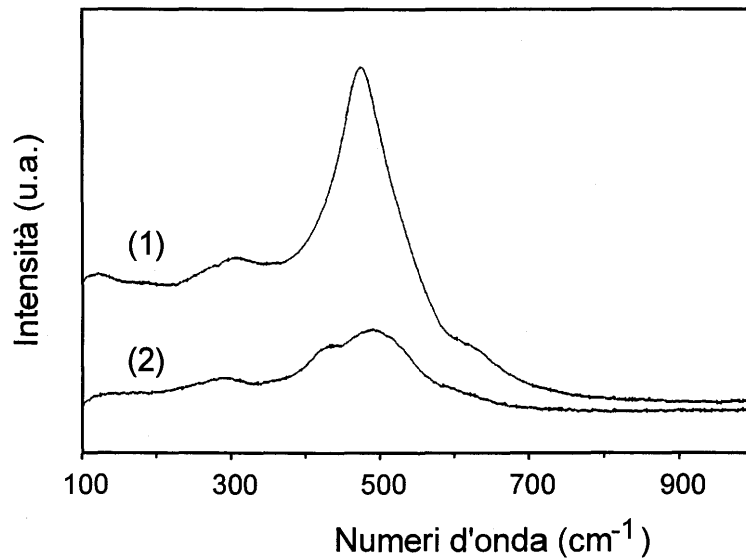


Figura 4.39 Spettro Raman di $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ (1) fresco e (2) dopo tre cicli di TPR condotte fino a 1273 K e ossidazioni a 700 K.

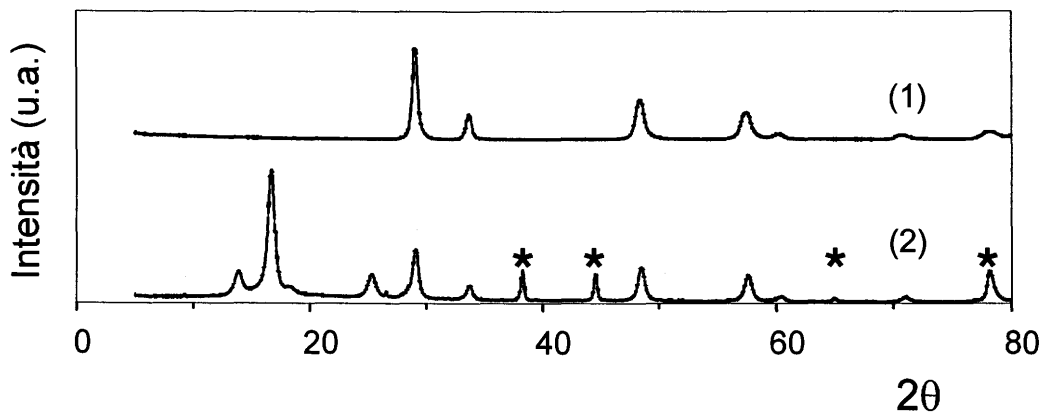


Figura 4.40 Diffratogramma di $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.375}\text{Y}_{0.025}\text{O}_{1.9875}$ (1) calcinato a 1273 K e (2) dopo riduzione isoterma a 750 K e ossidazione a 700 K. I picchi indicati con l'asterisco sono relativi ad Al del portacampioni.

4.3 Attività catalitica

La riduzione di NO con CO è una delle più importanti vie per l'eliminazione degli ossidi di azoto dai gas di scarico degli autoveicoli. Abbiamo pertanto voluto esaminare il comportamento catalitico dei sistemi a base di $M/Ce_mZr_{1-m}O_2$, con particolare attenzione al ruolo del supporto nel promuovere l'attività del metallo a basse temperature di reazione. L'interesse per lo studio dell'interazione tra il supporto e il metallo è originato dall'osservazione che la riduzione in idrogeno ad alta temperatura (HTR "High Temperature Reduction") di metalli supportati su ossidi può portare in certi casi a delle proprietà catalitiche non usuali. In particolare Tauster *et al* (75,76) hanno riportato che metalli nobili supportati su ossidi di metalli di transizione (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e CeO_2) se ridotti ad alta temperatura possono presentare una forte interazione metallo supportato-supporto (SMSI "Strong Metal-Support Interaction") che blocca la capacità di chemiadsorbimento di H_2 e CO. Inoltre, HTR è in grado di indirizzare la chemoselettività di un catalizzatore di idrogenazione che di aumentare in modo transiente l'attività catalitica nella reazione di idrogenazione di CO_2 . In quest'ultimo caso, l'aumento dell'attività catalitica è stato attribuito alla creazione di siti di Ce^{3+} localizzati al perimetro delle particelle del metallo supportato che promuovono la dissociazione di CO_2 .

4.3.1 Sistemi a bassa area superficiale

E' stata esaminata l'influenza del pretrattamento in H_2 sull'attività dei catalizzatori a base di $M/Ce_mZr_{1-m}O_2$ nella reazione di $CO + NO$. Le misure di TPR (figura 4.23), indicano chiaramente che per riduzione a 473 K si ha essenzialmente la riduzione di Rh_2O_3 supportato mentre per riduzione a 673 K si ottiene un sistema del tipo Rh/CeO_yZrO_2 ($y = 1.78$). Sono stati pertanto utilizzati quali catalizzatori della reazione $CO + NO$ il sistema $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, preridotto rispettivamente a 473 e 673 K effettuando un confronto diretto con Rh/CeO_2 .

Come si può osservare in figura 4.41, i catalizzatori presentano un'iniziale attività che decresce nel tempo a causa di un generale fenomeno di disattivazione per raggiungere dopo 6-8 ore uno stato stazionario. Successivamente sono state misurate le energie apparenti di attivazione per le conversioni di NO e CO durante

i cicli termici descritti nella parte sperimentale. I risultati sono riportati in tabella 4.28.

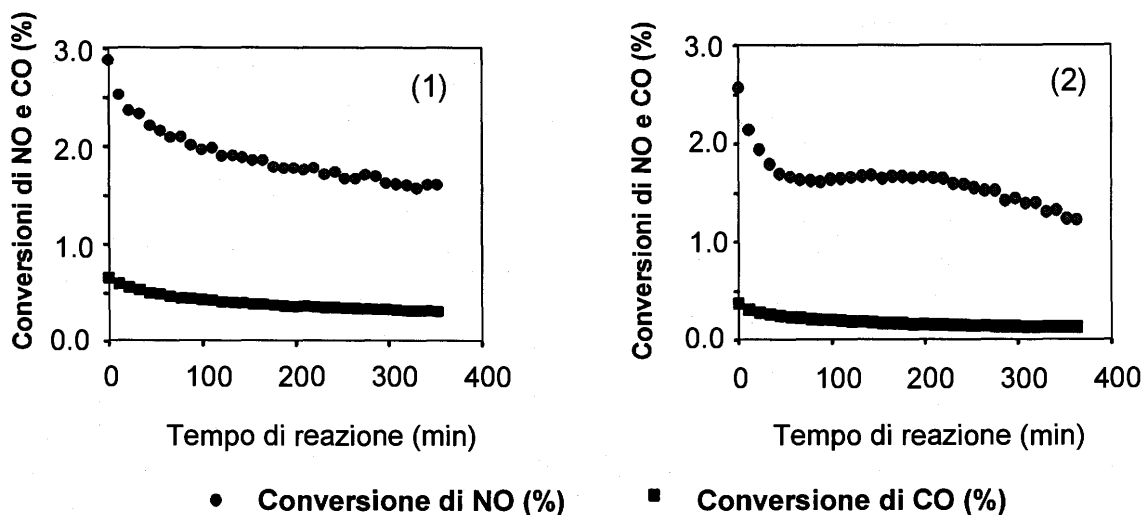


Figura 4.41 Riduzione di NO con CO a 473 K catalizzata da $\text{Rh/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ preridotto a 473 K (1) e 673 K (2).

Tabella 4.28 Riduzione di NO con CO su $\text{Rh/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ e Rh/CeO_2 : velocità di conversione di NO (R_{NO}) ed energia di attivazione apparente.

Ciclo	CeO ₂ (%mol)	T ^a (K)	R _{NO} ^b	Energia di attivazione (kJ mol ⁻¹) ^c					
				(473-500 K)		(500-553K)		(473-540K)	
				NO	CO	NO	CO	NO	CO
1	60	473	4.1					125	130
2		673	3.7	65	100	146	147		
3 ^d		-	0.6	117	92	146	142		
4 ^d		673	1.3	75	96	138	142		
5	100	473	3.5					125	130
6		673	2.6					125	134

^a Temperatura di riduzione;

^b Velocità di conversione di NO (R_{NO}) misurate a 473 K in stato stazionario, (moli di NO convertite $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^8$);

^c Deviazione standard $\pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$;

^d Catalizzatore riciclato dal ciclo 2.

Vi è un interessante differenza tra l'energia di attivazione apparente osservata su $\text{Rh/CeO}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ridotto a 673 K e gli altri sistemi studiati: Rh/CeO_2 ridotto a 473 e 673 K, $\text{Rh/CeO}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ridotto a 473 K. Due valori di energia di attivazione apparente, rispettivamente al di sotto e al di sopra di 500 K, sono state ottenuti nel primo caso, mentre per tutti gli altri campioni tutto l'intervallo di temperature investigato è caratterizzato da un singolo valore di energia di attivazione (figura 4.42).

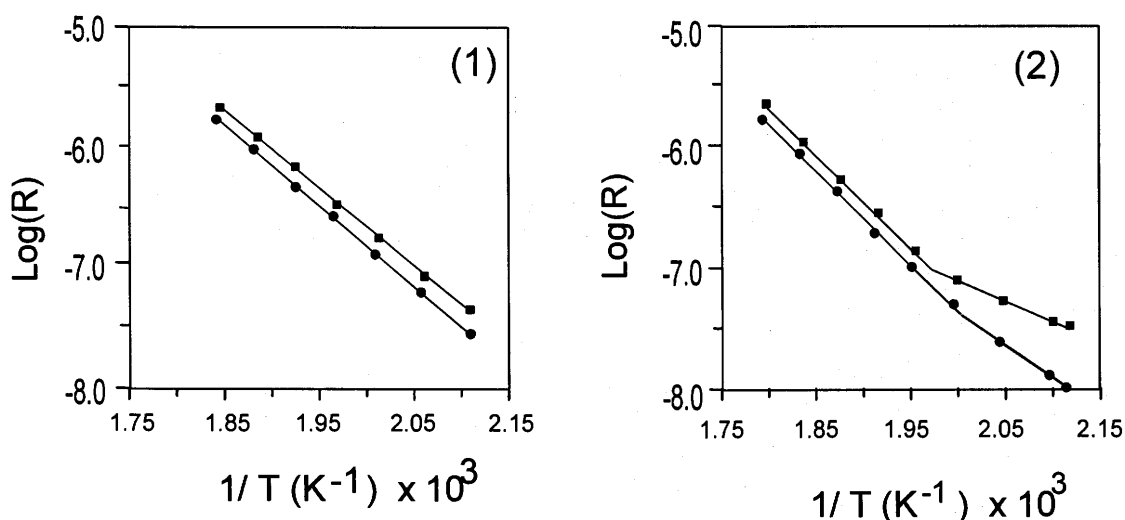
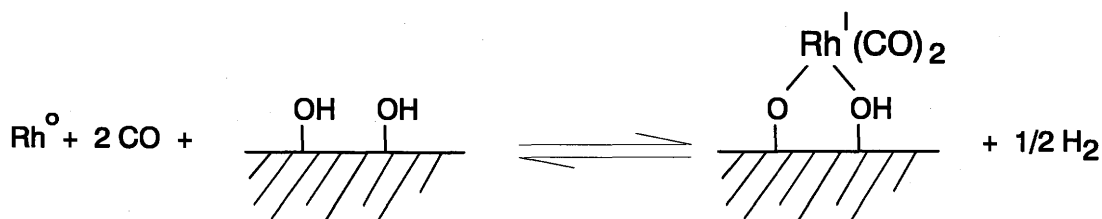


Figura 4.42 Diagramma di Arrhenius per le conversioni di NO (■) e CO (●) misurate su $\text{Rh/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ridotto a (1) 473 K e (2) 673 K.

Si nota come l'energia di attivazione apparente per la conversione di NO al di sotto dei 500 K sia piuttosto bassa (tabella 4.28). Invecchiando il catalizzatore per effetto dei cicli termici (473-773 K) in condizioni di reazione, l'energia di attivazione apparente aumenta (tabella 4.28). Al contrario, se viene effettuata una riduzione intermedia dopo il riciclo la bassa energia di attivazione inizialmente osservata viene ripristinata. Va evidenziato però che i successivi trattamenti in idrogeno diminuiscono l'attività del catalizzatore (confronto righe 1 e 4 tabella 4.28). È stato suggerito che durante la riduzione una parte del rodio possa venir inglobato nel reticolo anionico della struttura fluoritica (77), causando una diminuzione dell'attività catalitica.

Il cambiamento nell'energia di attivazione per la conversione di NO non può essere attribuito ad un cambio della selettività da N_2O a N_2 all'aumentare della temperatura poichè nell'intervallo considerato la selettività è pressochè costante.

La presenza di due distinte energie di attivazione per la reazione di NO con CO è stata osservata anche su Rh/Al₂O₃ ed attribuita ad un cambio dello stadio limitante la velocità di reazione (78-80). Studi recenti (81) suggeriscono che essa possa essere associata ad una variazione della morfologia delle particelle di rodio a causa dei processi di aggregazione/disgregazione indotti dal CO su rodio supportato. La presenza di gruppi OH superficiali promuove i processi di disgregazione ossidativa che portano alla diminuzione delle dimensioni medie delle particelle secondo lo schema riportato di seguito (82,83).



Perciò, una variazione nella morfologia delle particelle indotta da tali processi può essere, in linea di principio, responsabile del cambio di energia di attivazione. I campioni considerati, a causa della loro bassa area superficiale, presentano però una quantità limitata di gruppi OH superficiali disponibile per i processi di disgregazione ossidativa. Infatti si osserva una singola energia di attivazione per i campioni di Rh/CeO₂ e Rh/CeO_{0.6}Zr_{0.4}O₂ ridotto a 473 K. Perciò la presenza di due distinte energie di attivazione per Rh/CeO_{0.6}Zr_{0.4}O₂ ridotto a 673 K sembra avere una diversa origine.

CeO₂ ridotto mostra un'elevata capacità di riossidersi, riducendo una gran varietà di composti contenenti ossigeno come ad esempio CO₂ (84,85), H₂O (85) e NO (86). Per questo motivo è stata studiata la conversione di NO in assenza di CO su sistemi Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ preridotti. Come si può osservare in figura 4.43, la riduzione a 473 K di Rh/CeO_{0.6}Zr_{0.4}O₂ non promuove la conversione di NO. Una riduzione a 673 K invece, porta ad una discreta capacità di conversione di NO da parte del sistema. La riduzione di NO a N₂ ed N₂O è dovuta ad una concomitante ossidazione del supporto preridotto data l'assenza di O₂ tra i prodotti di reazione.

Va anche osservato che la massima velocità di conversione di NO in assenza di CO è di un ordine di grandezza superiore a quella della reazione di NO con CO (3.8 · 10⁻⁸ moli NO convertite g_{cat}⁻¹ s⁻¹ e 3 · 10⁻⁷ moli NO convertite g_{cat}⁻¹ s⁻¹ rispettivamente). L'effetto di inibizione del CO sulla velocità di conversione di NO suggerisce una competizione del CO nella coordinazione ai siti responsabili della

conversione di NO data la possibilità di ricoprimento della superficie del supporto per formazione di carbonati.

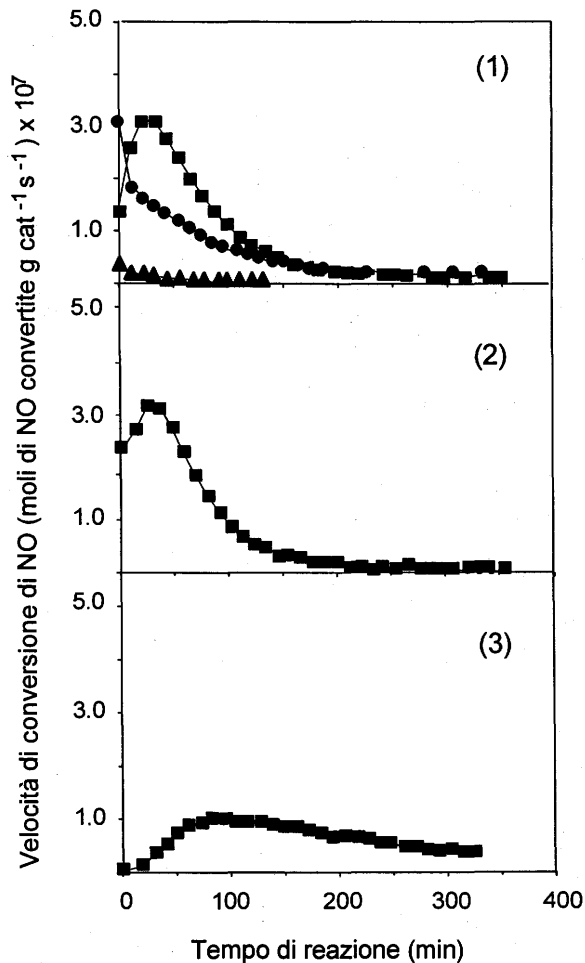


Figura 4.43 Velocità di conversione di NO a 473 K misurata su (1) Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, ridotto a 473 K (▲), ridotto a 673 K (■), riciclato e ridotto a 673 K (●); (2) Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, ridotto a 673 K e (3) Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ ridotto a 1073 K.

Il ruolo primario del supporto nella conversione di NO è confermato dal fatto che anche in presenza di Pt o addirittura in assenza di metallo nobile, NO è efficacemente decomposto purchè la soluzione solida sia stata preventivamente ridotta ad una temperatura sufficientemente elevata da garantire la formazione di vacanze di ossigeno nel "bulk" (figura 4.43). Assumendo un'area superficiale di 1 m²g⁻¹ e la presenza di soli siti di Ce³⁺ in superficie, la riossidazione del supporto richiederebbe approssimativamente 12 μmol di NO g_{cat}⁻¹ (28). Ad un valore medio di velocità di conversione per NO di 0.25 μmol di NO g_{cat}⁻¹s⁻¹, la superficie

del supporto risulterebbe riossidata dopo appena 50 s di reazione. Quindi le curve riportate in figura 4.43 sono associate con la riossidazione nel "bulk" del supporto, in quanto il primo punto sperimentale riportato è stato campionato dopo 5 minuti di reazione.

L'esistenza di processi ossidoriduttivi che coinvolgono il "bulk" sono evidenziati anche da misure XANES. Il campione calcinato di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mostra una tipica soglia di assorbimento Ce L_{III} di un composto di Ce(IV) con tre distinte righe indicate con B_1 , B_2 e C (87,88). La risoluzione utilizzata fa sì che la riga (B_1) appaia come una spalla dell'intensa riga B_2 . Al contrario, il Ce(III) è caratterizzato da una intensa riga B_0 . Questa riga risulta spostata di 1.85 eV a più alta energia rispetto B_1 . Nessuna differenza significativa è stata osservata tra gli spettri di CeO_2 pura e quello di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ riportato in figura 4.44 traccia 1.

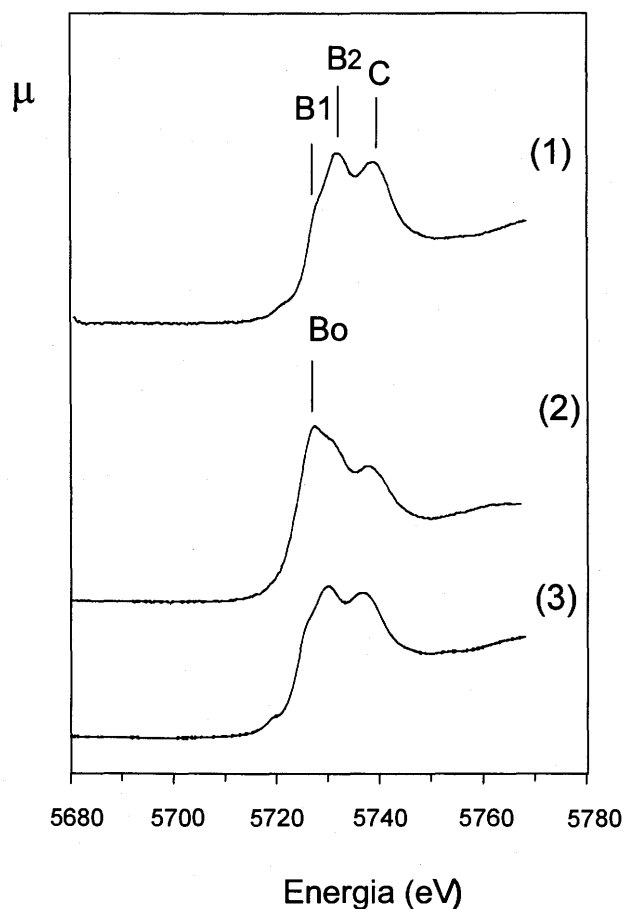


Figura 4.44 Spettri XANES alla soglia Ce L_{III} del campione *cubico* $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: (1) fresco; (2) ridotto a 673 K e (3) trattato in NO diluito in He a 473 K.

Piccole quantità di Ce^{3+} sono state invece osservate sia in Rh/CeO_2 (87) e Pd/CeO_2 (88) preparati a partire da precursori contenenti cloro e ciò è stato attribuito alla formazione in superficie di ossicloruri di cerio che sono termicamente stabili fino a 723 K (89). L'assenza di Ce^{3+} può essere interpretata sulla base della area superficiale che essendo estremamente bassa, impedisce una forte interazione tra le particelle del metallo e la superficie del supporto. Dopo riduzione del campione $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a 673 K, la presenza di Ce^{3+} nel "bulk" è chiaramente confermata dalla comparsa della riga B_0 (figura 4.44 traccia 2). Dopo trattamento del campione ridotto in flusso di NO a 473 K, l'intensità della riga B_0 diminuisce per ripristinare quindi lo spettro caratteristico dello stato di ossidazione IV del cerio (figura 4.44 traccia 3). Ciò indica che il riempimento delle vacanze di ossigeno avviene a spese della riduzione di NO. Durante lo stesso esperimento non si è osservata alcuna variazione apprezzabile nello spettro XANES misurato alla soglia K dello zirconio suggerendo che i processi redox non coinvolgano lo zirconio.

La formazione di Ce^{3+} dopo riduzione a 673 K nel campione $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ è stata confermata anche da misure di suscettività magnetica che hanno mostrato un momento magnetico di $3.5 \cdot 10^{-6}$ emu g^{-1} a 294 K. Assumendo che solamente Ce^{3+} contribuisca al momento magnetico, è stata stimata una composizione di $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{1.85}$ dopo la riduzione a 673 K che è in buon accordo con $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{1.87}$ ottenuto dagli esperimenti di TPR dopo LT. Dopo trattamento del catalizzatore in flusso di NO, non è stata osservata suscettività magnetica, attestando quindi la completa riossidazione del supporto. Il buon accordo tra il grado di riduzione misurato dalla suscettività magnetica e dalla TPR conferma che il processo ossido/riduttivo avviene essenzialmente ai siti di cerio.

Le energie di attivazione apparente per la conversione di NO su $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, supportati e non con metalli nobili, (tabella 4.29) sono state misurate in maniera analoga a quanto fatto per la reazione di NO con CO. Esse rientrano nell'intervallo di energie di attivazione misurate per la riduzione di NO con CO catalizzata da $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ridotto a 673 K. Ciò suggerisce che, indipendentemente dalla natura del metallo nobile supportato, vi sia un comune meccanismo di reazione responsabile per la riduzione di NO nelle due reazioni. Non è però possibile escludere una qualche partecipazione del metallo supportato nella dissociazione di NO. Esiste infatti una diversa dipendenza dal tempo delle velocità di reazione riportate in figura 4.43 tracce 1-3. La selettività nella formazione di N_2O , che è il maggior prodotto di reazione a basse temperature (90), può fornire qualche

indicazione sul ruolo del metallo nella conversione di NO. Selettività di 71% in N_2O è stata osservata su $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ ridotto a 473 K (tabella 4.29) in cui la dissociazione di NO avviene essenzialmente sui cristalliti di rodio metallico. Infatti, a 473 K la riduzione del supporto è limitata alla superficie. Nei catalizzatori preridotti a 673 K (in presenza di Rh o Pt) o a 1073 K (in assenza di metallo nobile) in modo tale da creare vacanze di ossigeno nel "bulk", la selettività aumenta secondo l'ordine: $Rh < Pt < \text{supporto}$ (tabella 4.29). Ciò sembra essere consistente con la ben nota capacità del rodio di dissociare facilmente NO (91), tuttavia la più alta selettività in N_2O osservata sul campione ridotto a 673 K rispetto a quello ridotto a 473 K suggerisce un limitato ruolo del metallo nella dissociazione di NO nel primo caso. Infatti, una riduzione ad alta temperatura dovrebbe favorire la sinterizzazione delle particelle di rodio ed è stato osservato per Rh/Al_2O_3 che un aumento della dimensione delle particelle di metallo favorisce la dissociazione di NO e conseguentemente la formazione di N_2 (81).

Tabella 4.29 Conversione di NO su sistemi a base di $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ supportati e non, ridotti a varie temperature.

Ciclo	Metallo	Temperatura di riduzione (K)	Energia di attivazione ^a (kJ mol ⁻¹)	Selettività in N_2O (%)
1	Rh	473		71
2	Rh	673	67	89
3 ^b	Rh	673		84
4	Pt	673	58	92
5 ^c	Pt	673		87
6	-	1073	58	97

^a Misurata nell'intervallo di temperature 473-500 K, deviazione standard ± 8 kJ mol⁻¹;

^b Catalizzatore riciclato dal passaggio 2;

^c Catalizzatore riciclato dal passaggio 4.

Il limitato ruolo del metallo nella dissociazione di NO a basse temperature è ulteriormente confermato dalle ossidazioni a temperatura programmata (TPO) di catalizzatori ridotti utilizzando NO quale ossidante (figura 4.45): tutte le TPO presentano un singolo picco centrato a circa 470-505 K corrispondente all'evoluzione di N_2O e N_2 .

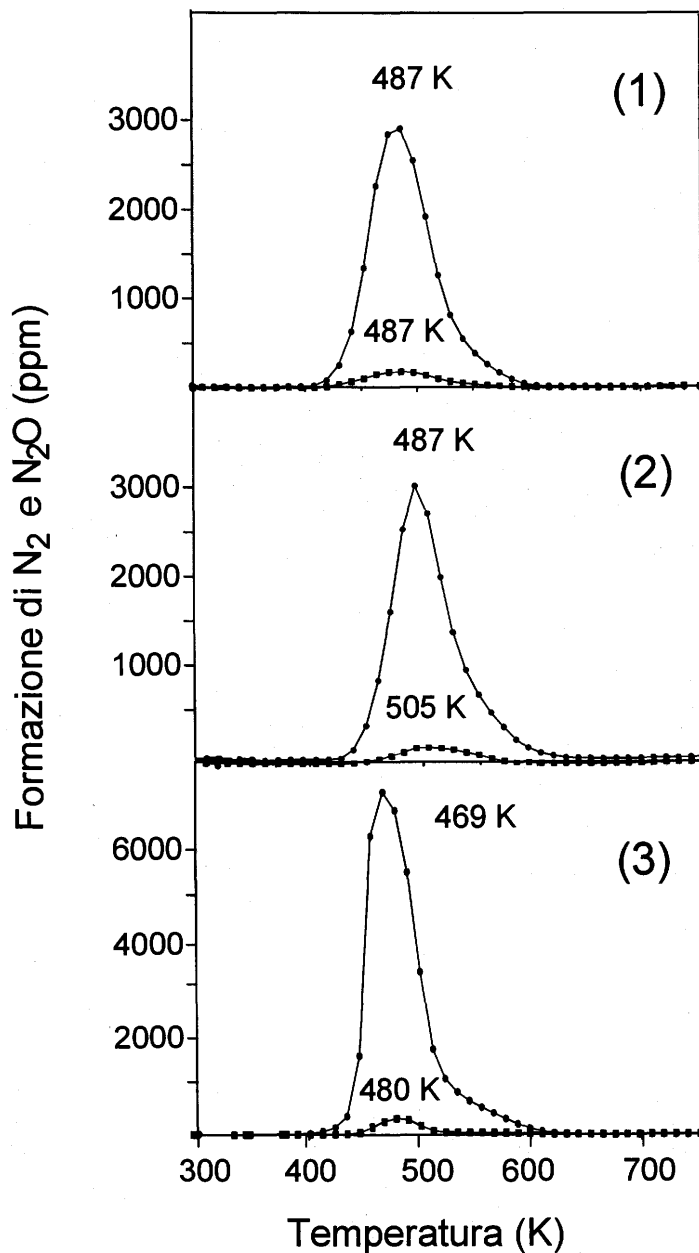


Figura 4.45 Ossidazione in temperatura programmata (TPO) con NO: formazione di N₂ (■) e N₂O (●) (1) Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ ridotto a 673 K; (2) Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, ridotto a 673 K; (3) Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, ridotto a 1073 K.

Il consumo di idrogeno e la quantità di ossigeno immagazzinato rispettivamente durante la TPR e la conversione di NO sono riportati in tabella 4.30.

I campioni supportati con rodio e platino presentano un'elevata capacità di scambio di ossigeno. Il buon accordo tra le quantità di idrogeno ed ossigeno scambiate è in accordo con l'indicazione che la conversione di NO avvenga alle

spese di una concomitante riossidazione del supporto. I valori ottenuti per il campione $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ richiedono qualche commento: la discrepanza tra il basso consumo di idrogeno e l'elevata capacità di immagazzinamento di ossigeno va imputata alle differenti condizioni sperimentali utilizzate nel corso della TPR e della TPO. Infatti mentre durante la TPR, dalla quale è stato misurato il consumo di idrogeno, è stata utilizzata una miscela di H_2 al 5% in Ar, la riduzione del campione prima della TPO è stata effettuata in H_2 puro. In presenza di metalli nobili supportati, l'idrogeno è attivato efficientemente e quindi, utilizzando H_2 puro o diluito, si ottiene un grado di riduzione confrontabile. In assenza di tale contributo, l'attivazione di H_2 sul supporto risulta difficoltosa e quindi l'uso di H_2 puro aumenta significativamente il grado di riduzione rispetto a quello misurato durante la TPR. La quantità di ossigeno immagazzinata sul supporto puro è circa il doppio di quella dei campioni supportati con rodio e platino data l'elevata temperatura di riduzione.

Tabella 4.30 Conversione di NO su catalizzatori $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ supportati e non, ridotti a varie temperature.

Prova	Metallo	Temperatura di riduzione ^a (K)	Consumo di H_2 ^b (ml g^{-1})	Quantità equivalente di O_2 rilasciata ^c (ml g^{-1})	O_2 adsorbito (ml g^{-1}) ^d
1	Rh	673	17.5	8.8	10.7
2 ^e	Rh	673			10.7
3	Pt	673	20.6	10.3	10.9
4 ^f	Pt	673			9.7
5	-	1073	8.2	4.1	17.9

^a Tempo di riduzione 2 h, temperatura di partenza temperatura ambiente, velocità di riscaldamento 10 K min^{-1} ;

^b Deviazione standard $\pm 1\text{-}2 \text{ ml H}_2 \text{ g}^{-1}$, misurato durante la riduzione in H_2 (5%) in Ar;

^c Calcolato dal consumo di H_2 ;

^d Calcolato dagli esperimenti di conversione di NO, $\pm 2 \text{ ml O}_2 \text{ g}^{-1}$, riduzione condotta in H_2 puro;

^e Catalizzatore riciclato dal passaggio 1;

^f Catalizzatore riciclato dal passaggio 3.

Nella figura 4.45 si osserva che vi sono delle differenze nelle temperature dei picchi; la riossidazione del supporto puro sembra essere favorita rispetto a quella dei campioni supportati. Va ricordato a tal proposito che la formazione di Ce^{3+}

dopo riduzione espande il reticolo della soluzione solida (15,17,92). Pertanto nel caso di $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, il maggior grado di riduzione del supporto porta ad una struttura più aperta favorendo la riossidazione del supporto ridotto.

Selettività nella formazione di N_2O di 94, 95 e 94% sono state misurate durante le TPO rispettivamente dei campioni supportati con rodio e platino, e del supporto puro. Ciò suggerisce un'unica "driving force" per la riduzione di NO. L'osservazione che durante lo stesso esperimento non sia stata osservata alcuna formazione di N_2 o N_2O da un catalizzatore di $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indica chiaramente che la "driving force" per la riduzione di NO è rappresentata dalla presenza delle vacanze di ossigeno.

L'importanza delle vacanze di ossigeno superficiali o vacanze associate (79,80) nel determinare il comportamento catalitico di sistemi M/CeO_2 è stata enfatizzata da vari autori (27,84,93,94). Le vacanze di ossigeno associate con ceria ridotta in prossimità delle particelle di metallo nobile sono state indicate quali possibili siti promotori della conversione di NO e CO (27,93,94), mentre solo recentemente sono stati osservati effetti a lunga distanza che coinvolgono gli atomi di ossigeno nel "bulk" di CeO_2 . Infatti, decomposizioni in temperatura programmata di CO da Rh/CeO_2 hanno dimostrato che avviene una migrazione dell'ossigeno dal reticolo della ceria al metallo (46). Serre *et al* (47) hanno inoltre osservato un aumento della velocità di ossidazione di CO su catalizzatori preridotti di Pt/CeO_2 che è stato attribuito alla presenza di vacanze di ossigeno nel "bulk". Inoltre, è stata osservata un'elevata OSC in sistemi del tipo $\text{Pt, Rh}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ che è stata interpretata sulla base della formazione di vacanze di ossigeno nel "bulk" a seguito dell'incorporazione di La^{3+} nella soluzione solida (95). L'attiva partecipazione dell'ossigeno reticolare in varie reazioni di ossidazione è stata ampiamente dimostrata. I dati qui riportati indicano che le vacanze di ossigeno nel "bulk" svolgono un ruolo importante nella promozione della velocità di reazioni di scambio di ossigeno anche in processi riduttivi.

La similitudine del comportamento nelle TPO dei vari campioni suggerisce che l'attivazione di NO avvenga principalmente sulla superficie del supporto. Esistono infatti evidenze di un forte chemiadsorbimento di NO su CeO_2 (96). A bassa temperatura non è stato possibile osservare alcuna formazione di N_2 o N_2O poichè le vacanze superficiali di ossigeno inizialmente presenti si riossidano istantaneamente. Aumentando quindi la temperatura, viene promossa la migrazione dell'ossigeno nel "bulk" e si instaura un gradiente di vacanze di ossigeno che fornisce la "driving force" per la riduzione di NO. La partecipazione

del metallo nobile o dell'interfaccia metallo-supporto nella riduzione di NO appare limitata, mentre il loro contributo all'aumento della velocità di ossidazione di CO è importante. Recentemente, Zafiridis e Gorte (36) hanno riportato evidenze sperimentali di un importante ruolo svolto dalla migrazione dell'ossigeno da CeO_2 a Rh nell'aumento dell'attività catalitica di Rh/ CeO_2 nell'ossidazione di CO. Questa migrazione di ossigeno può essere in grado di fornire la via per rigenerare le vacanze di ossigeno necessarie per la dissociazione di NO formando un ciclo catalitico del tipo riportato in figura 4.46.

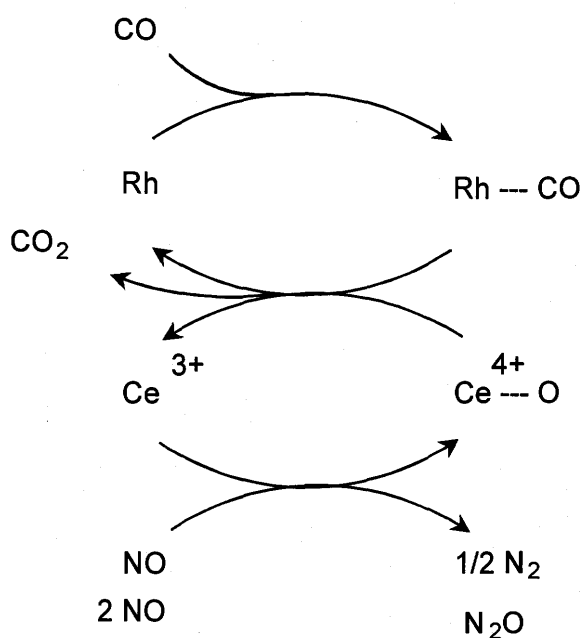


Figura 4.46 Schema proposto per la riduzione di NO su siti di Ce^{3+} .

Al di sopra dei 500 K, la mobilità dell'ossigeno risulta abbastanza elevata da annichilire le vacanze di ossigeno nel "bulk", distruggendo così il gradiente di vacanze. Non si osserva riduzione di NO sul supporto riossidato e quindi si misura un'energia di attivazione di 125 kJ mol^{-1} per la conversione di NO, che è associata con un ciclo catalitico del metallo.

Un altro aspetto importante riguarda gli effetti del riciclo sull'attività di Rh/ $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$. L'iniziale periodo di induzione osservato durante la riduzione di NO (figura 4.43) non sembra poter essere attribuito alla riossidazione di atomi di rodio inglobati nel reticolo. Infatti, riciclando il catalizzatore con una intermedia riduzione, l'effetto inibitore dovrebbe essere ancora presente. Al contrario, al ripetersi dei cicli riduttivi/ossidativi, il catalizzatore diventa sempre più pronto a

sostenere cicli redox e non si osserva più alcun periodo di induzione. Come osservato in precedenza, il processo di riduzione nel "bulk" è strettamente correlato alle proprietà strutturali e in particolare alla presenza di difetti strutturali. La riduzione di CeO_2 porta a una notevole espansione della cella elementare a causa delle maggiori dimensioni del catione Ce^{3+} (raggio ionico 1.10 Å) rispetto a Ce^{4+} (raggio ionico 0.97 Å) e la successiva riossidazione riporta nuovamente il parametro di cella ai valori iniziali (87). Sembra ragionevole che, con il succedersi dei cicli redox, le tensioni indotte dai continui cambiamenti del parametro di cella, possano facilmente portare alla formazione di difetti strutturali, promuovendo la mobilità dell'ossigeno nel "bulk". Si ricorda a tal proposito la formazione di mesoporosità indotta dai cicli redox nel campione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad elevata area superficiale. Poiché quindi, la mobilità dell'ossigeno sembra essere lo stadio limitante i processi redox nel "bulk", un suo aumento si rifletterà in un incremento dell'iniziale velocità di riossidazione

Recentemente, è stato osservato che il notevole aumento della capacità di idrogenazione di CO_2 osservato dopo riduzione a 773 K di Rh/CeO_2 risulta strettamente correlato alle dimensioni dei cristalliti di CeO_2 (97). Questo positivo effetto non si osserva su catalizzatori del tipo $\text{Rh/CeO}_2\text{-SiO}_2$ con particelle di CeO_2 di dimensioni al di sotto di 8 nm (29). Ciò è consistente con il ruolo proposto per le vacanze di ossigeno nel "bulk" nell'aumento dell'attività catalitica di sistemi a base di CeO_2 . Padestre e Baiker (98) hanno osservato che impulsi di aria portano un catalizzatore a tre vie in uno stato ossidato con conseguente riduzione delle conversioni di NO_x e di idrocarburi e solamente dopo una riduzione in condizioni di miscela ricca, si riottiene nuovamente un'elevata efficienza. La notevole promozione dei processi ossido/riduttivi nei sistemi $\text{M/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ rispetto a Rh/CeO_2 , rende questi sistemi estremamente interessanti per l'applicazione nell'industria automobilistica, poiché i siti di Ce(VI) nel "bulk" possano diventare facilmente disponibili per i processi redox anche in condizioni transienti.

4.3.2 Sistemi ad alta area superficiale

La reazione di riduzione di NO con CO catalizzata da $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ è stata studiata anche con sistemi ad elevata area superficiale. L'influenza del pretrattamento riduttivo e la relativa stabilità termica di tali sistemi sono stati esaminati al fine di comprendere il ruolo svolto dal supporto nel modificare l'attività del metallo. La figura 4.47 riporta la conversione di NO in funzione della temperatura di reazione misurata su $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ preridotto a 473 K. Tale andamento è significativamente diverso da quello generalmente osservato nei catalizzatori a tre vie commerciali (cfr capitolo 1.3). La conversione di NO risulta elevata già a basse temperature raggiungendo un massimo a circa 470 K. Aumentando ulteriormente la temperatura, l'attività del sistema cresce nuovamente raggiungendo il 100% di conversione di NO a circa 550 K. La curva conversione di CO vs temperatura segue lo stesso comportamento.

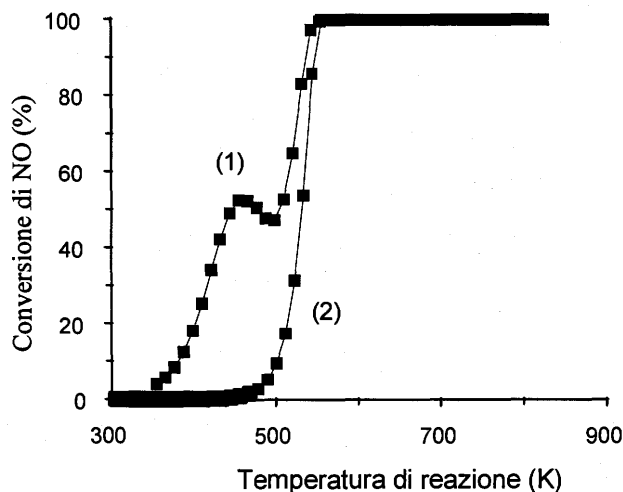


Figura 4.47 Riduzione di NO con CO catalizzata da $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale preridotto a 473 K: Conversione di NO in funzione della temperatura su campione fresco (1) e riciclato (2).

Il picco a 470 K non viene più osservato sul catalizzatore immediatamente riciclato dopo trattamento in condizioni di reazione al di sopra di 550 K. In questo caso si osserva il tipico andamento sigmoide della conversione vs temperatura (figura 4.47 traccia 2). Apparentemente lo "stato attivo" del catalizzatore viene distrutto aumentando la temperatura di reazione al di sopra di 550 K. Quando però tale catalizzatore viene ridotto nuovamente in H_2 a 473 K, si rigenera lo "stato attivo" e si riosserva il picco a 470 K nella curva conversione vs

temperatura. E' da notare che una frazione di NO viene convertita già a temperatura ambiente mentre non si osservano conversione di CO o formazione di O₂. Ciò indica una riduzione di NO a spese di una concomitante riossidazione del supporto.

Al fine di verificare se tale comportamento possa essere correlato ai cicli redox che coinvolgono il "bulk" del sistema Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ abbiamo effettuato una serie di misure di spettroscopia XANES *in situ*. Alcuni risultati sono riportati in figura 4.48. Gli spettri XANES alla soglia L_{III} del Ce sono stati modellizzati secondo la procedura proposta da El Fallah *et al* (87). Tale metodo consente di determinare le quantità relative di Ce⁴⁺ e Ce³⁺ presenti nel campione in esame.

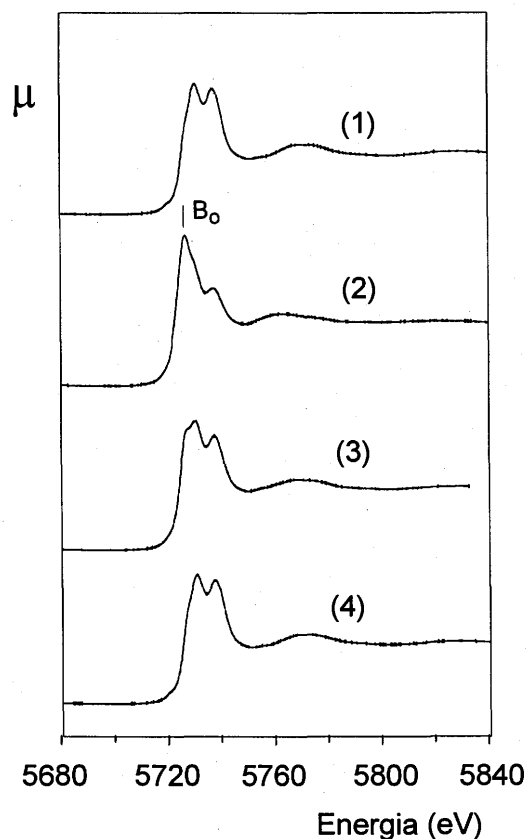


Figura 4.48 Spettri XANES *in situ* di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ fresco (1), ridotto a 473 K (2), il campione precedente dopo trattamento in NO + CO a 295 K per 2 ore (3) e il campione precedente dopo trattamento in NO + CO a 473 K per 2 ore (4).

Nel campione Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ fresco tutto il Ce presente ha stato di ossidazione +4. Il campione Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ridotto a 473 K presenta invece la

tipica banda B_0 (figura 4.48 traccia 2) caratteristica di Ce(III) (87). La modellizzazione di tale spettro indica che il Ce^{3+} costituisce il 40% del totale in ottimo accordo con quanto osservato da misure di TPR (39%).

Il trattamento in flusso di NO e CO del campione preridotto porta ad una sostanziale riossidazione del campione già a temperatura ambiente come rilevato dalla diminuzione dell'intensità della riga B_0 caratteristica del Ce(III) (figura 4.48 traccia 3). Va osservato che dopo 2 ore di reazione a 295 K non si ha una completa riossidazione di Ce^{3+} del supporto. Infatti, il Ce^{3+} costituisce ancora il 10% del totale. Riscaldando il campione in flusso di NO e CO fino a 473 K, la riossidazione procede ulteriormente fino all'ottenimento di uno spettro XANES (figura 4.48, traccia 4) molto simile a quello del composto di partenza fresco (figura 4.48 traccia 1). La modellizzazione di tale spettro esclude, nei limiti della sensibilità della tecnica XANES, la presenza di Ce^{3+} .

Per quanto riguarda l'attività catalitica a temperatura costante, tipicamente $Rh/Ce_mZr_{1-m}O_2$ preridotto a 473 K presenta un'elevata attività che decresce lentamente nel tempo (4-6 h) fino a raggiungere un valore stazionario (figura 4.49). Tale diminuzione iniziale dell'attività catalitica è un fenomeno che si osserva generalmente su catalizzatori supportati con rodio (78,81). Diverse potrebbero essere le cause di tale comportamento tra cui ad esempio la formazione di carbonati. Infatti, un loro accumulo sulla superficie del catalizzatore potrebbe inibire la capacità del supporto preridotto di ridurre efficacemente NO.

Il confronto tra l'attività iniziale di Rh/Al_2O_3 e quella di $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ rivela un'elevata differenza nella conversione iniziale di NO. Dopo 5 minuti di reazione a 473 K (CO/NO = 1), si osservano conversioni di NO di 6% e 70% rispettivamente per Rh/Al_2O_3 e $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, in accordo con un'iniziale rapida riossidazione del supporto.

E' da notare tuttavia che la velocità di conversione di NO misurata in condizioni di stato stazionario sul catalizzatore $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ preridotto a 473 K, risulta circa tre volte superiore a quella dopo trattamento in NO + CO fino a 773 K o di Rh/Al_2O_3 confermando la presenza di uno "stato attivato" (figura 4.47).

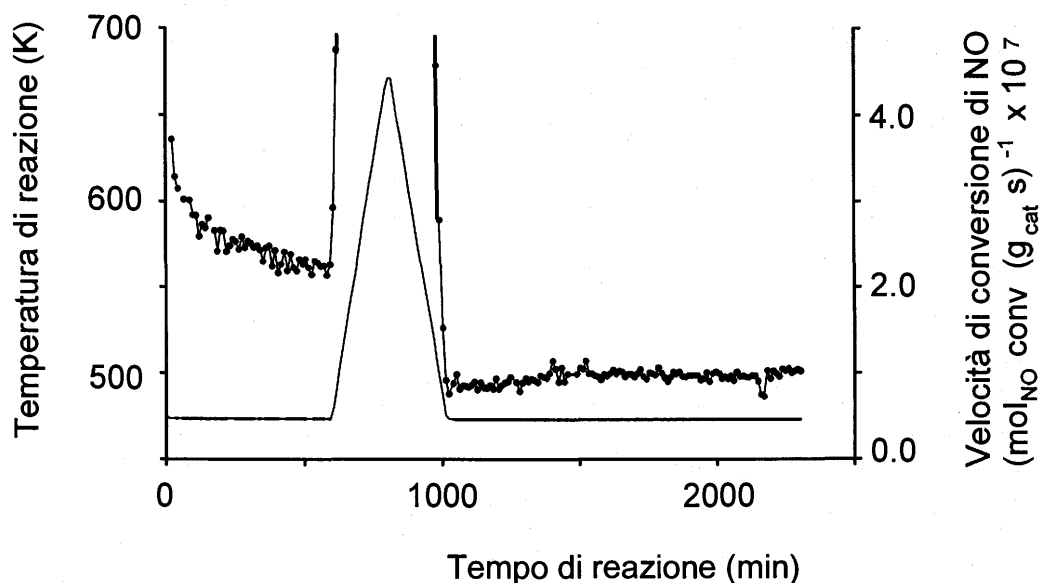


Figura 4.49 Riduzione di NO con CO catalizzata da $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale preridotto a 473 K: Velocità di conversione di NO (•) e temperatura (—) di reazione in funzione del tempo di reazione.

La tabella 4.31 riporta i dati ottenuti in condizioni di stato stazionario per $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ ($m = 0.5, 0.6$).

Dopo aver raggiunto lo stato stazionario, i catalizzatori sono stati sottoposti ad una serie di cicli termici fino a 773 K (1 K min^{-1}) in condizioni di reazione al fine di valutare la stabilità della loro attività. Alla fine di ogni ciclo di temperatura, il catalizzatore è stato lasciato in flusso di NO e CO a 473 K per 8 h e quindi si è misurata l'attività catalitica del campione, indicato di seguito come catalizzatore ciclato. Durante le rampe di temperatura in salita e discesa, sono state misurate le energie di attivazione apparenti.

In generale, lo "stato attivo" generato dalla riduzione a 473 K (tabella 4.31) decade lentamente a seguito dei cicli termici in presenza di NO e CO, con conseguente diminuzione della velocità di reazione. In maniera analoga si osserva un aumento dell'energia di attivazione apparente rispetto al campione fresco per raggiungere valori dello stesso ordine di quelli misurati su $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ (tabella 4.31). Inoltre, la temperatura di "light-off" per NO, corrispondente alla conversione del 50%, aumenta durante i cicli termici (figura 4.50). La temperatura di "light-off" misurata in discesa risulta significativamente più elevata rispetto a quella misurata in salita. Dopo prolungato trattamento del campione, una riduzione a 473 K non è più in grado di ripristinare l'iniziale elevata attività (tabella 4.31).

Tabella 4.31 Velocità di reazione ed energia apparente di attivazione misurate su Rh/Al₂O₃ e Rh/Ce_mZr_{1-m}O₂ (m = 0.5, 0.6).

Prova	Catalizzatore	Pre-trattamento (Gas, Temperatura e Tempo)	velocità di reazione ^a (* 10 ⁹)	Energia di attivazione (kJ mol ⁻¹) ^b	
				salita	discesa
1	Rh/Al ₂ O ₃	H ₂ , 473 K, 2h	70	115	121
2		NO + CO, 473-773 K	32	134	131
3	Rh/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	H ₂ , 473 K, 2h		67	86
4		NO + CO, 473-773 K			
5	Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	H ₂ , 473 K, 2h	224	66	87
6		NO + CO, 473-773 K	117	129 ^c	139 ^c
7		NO + CO, 473-773 K ^d	25	118	138
8		H ₂ , 473 K, 2h	27	120	146
9		O ₂ , 700 K, 0.5 h, H ₂ , 473 K, 2h	43	123	129
10		O ₂ , 700 K, 0.5h, H ₂ , 1073 K, 2h	179	86	106
11		NO + CO, 473-773 K	157	92	110
12		NO + CO, 473-773 K ^d	124	94	113

^a Velocità di conversione di NO misurata allo stato stazionario dopo 8 ore di reazione a 473 K (moli di NO convertite * (g catalizzatore)⁻¹ * s⁻¹);

^b Energie di attivazione apparenti per la conversione di NO misurate durante le rampe di temperatura in salita e discesa nell'intervallo 473-530 K;

^c Conversioni inferiori a 20%, deviazione standard ± 8 kJ mol⁻¹;

^d Catalizzatore riciclato.

La formazione di depositi di tipo carbonioso sulla superficie del catalizzatore durante la reazione può essere esclusa come causa di disattivazione poiché anche un'ossidazione a 700 K e una successiva riduzione a 473 K non modificano sostanzialmente l'attività del catalizzatore riciclato (tabella 4.31). Al contrario una riduzione a 1073 K del campione riciclato ripristina l'iniziale elevata attività. Infatti,

si ottengono velocità di reazione analoghe a quelle del campione fresco ridotto a 473 K (tabella 4.31).

La riduzione a 1073 K modifica sostanzialmente la stabilità di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ rispetto ai cicli termici in condizioni di reazione. Ancora una volta si osserva una parziale disattivazione, ma in questo caso, dopo aver riportato la temperatura a 473 K, si ha una significativa e progressiva riattivazione del catalizzatore (figura 4.51).

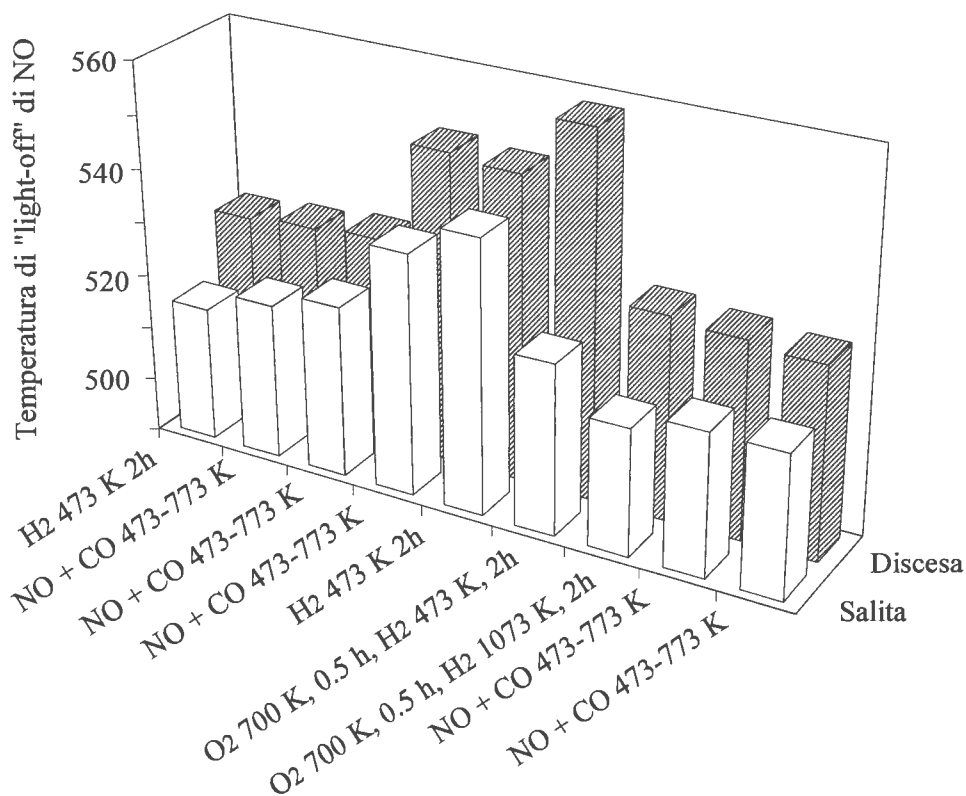


Figura 4.50 Effetto dei pretrattamenti e dell'invecchiamento sulla temperatura di "light-off" per la conversione di NO su $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale. Le misure sono state effettuate durante le rampe di temperatura in salita e in discesa.

Dopo la riduzione a 1073 K, l'energia di attivazione apparente per la conversione di NO misurata durante le rampe di temperatura in salita è di circa 85-95 kJ mol^{-1} , valore prossimo a quello del campione fresco ridotto a 473 K. Anche la temperatura di "light-off" per la conversione di NO ritorna al valore del campione fresco. A differenza di quanto osservato per la velocità di reazione, una semplice ossidazione a 700 K del campione riciclato seguita da una riduzione a

473 K è già in grado di ripristinare la temperatura di "light-off" del catalizzatore fresco. Quest'ultimo trattamento induce però solo un abbassamento transiente della temperatura di "light-off", che si osserva solo nel caso della prima salita e che scompare già nella rampa di discesa. Il trattamento ossidativo seguito da una riduzione a 1073 K porta invece all'ottenimento di uno "stato attivo" notevolmente più stabile rispetto alla disattivazione. Infatti, la temperatura di "light-off" per la conversione di NO rimane pressochè costante in tutti i successivi cicli termici. La promozione delle proprietà redox del supporto osservate dopo riduzione ad alta temperatura (capitolo 4.3.2) sembra essere responsabile delle migliori prestazioni catalitiche a bassa temperatura di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ dopo riduzione 1073 K.

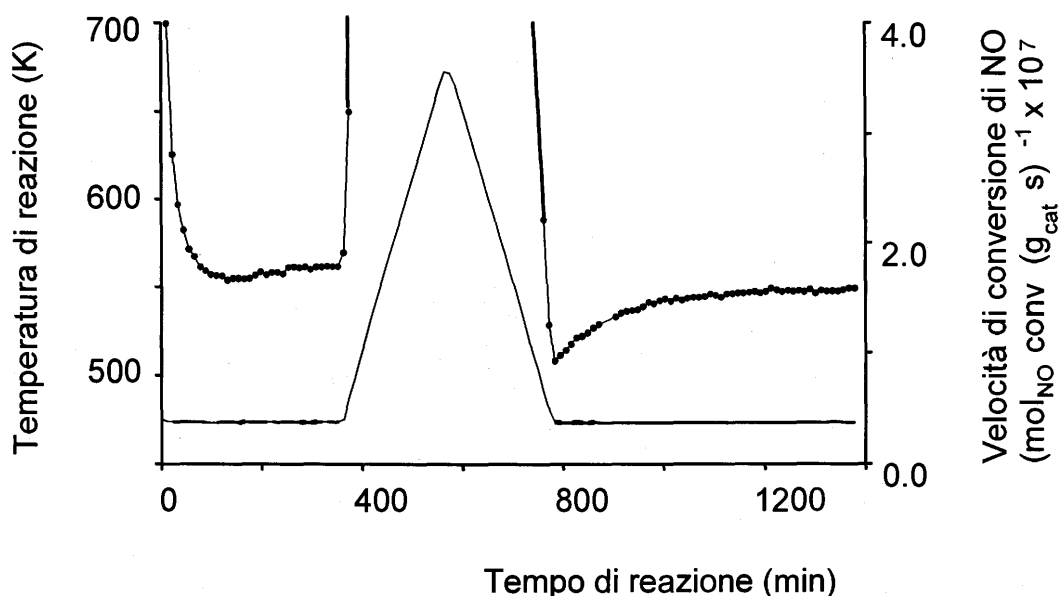


Figura 4.51 Riduzione di NO con CO catalizzata da $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ ad alta area superficiale preridotto a 1073 K: Velocità di conversione di NO (•) e temperatura (—) di reazione in funzione del tempo di reazione.

I valori delle energia di attivazione apparenti riportati in tabella 4.31 sono stati ottenuti dal diagramma di Arrhenius: velocità di reazione vs $1/T$ nell'intervallo di temperatura tra 473-530 K. I dati utilizzati sono stati ottenuti durante le rampe di temperatura. Poichè l'aumento dell'energia di attivazione apparente di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a seguito dei cicli termici appare legata alle trasformazioni che il catalizzatore subisce durante i trattamenti, sono state misurate anche le energie di attivazione apparenti in condizione di stato stazionario. Viene così misurata la

velocità di reazione ad una data temperatura dopo parecchie ore di reazione. Al fine di ottenere le informazioni cinetiche desiderate si è operato a basse conversioni e in condizioni tali da escludere limitazioni di tipo diffusionale. Durante le rampe di temperatura in salita, nel diagramma di Arrhenius, si osservano due distinte zone, caratterizzate da due energie di attivazione al di sopra e al di sotto di circa 500 K (figura 4.52). In tabella 4.32 sono riportate le energie di attivazione apparenti misurate in condizioni stazionarie su $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ preridotto a 473 e 1073 K.

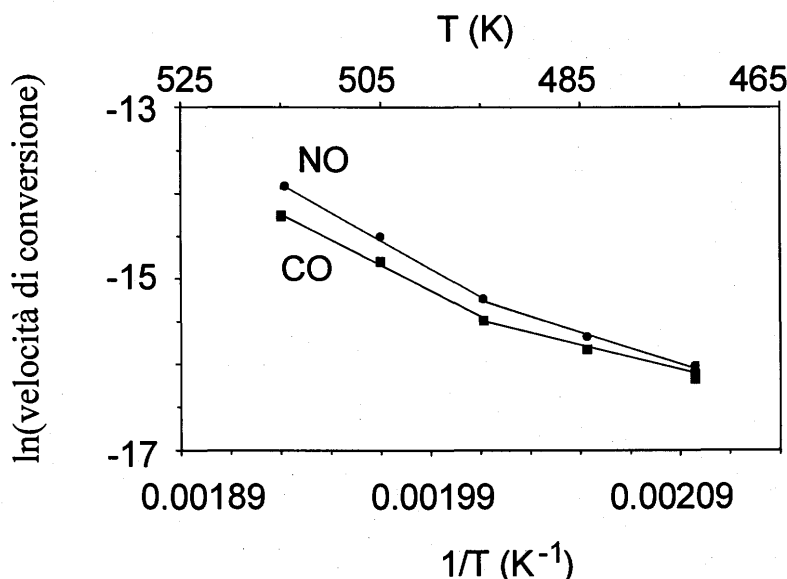


Figura 4.52 Diagramma di Arrhenius per $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ad alta area superficiale ridotto a 1073 K. I dati sono stati raccolti in stato stazionario.

Si osservi che indipendentemente dal pretrattamento del campione l'energia di attivazione apparente misurata al di sotto di 500 K per la conversione di NO risulta piuttosto bassa. Essa è confrontabile con quella misurata in condizioni transienti sul campione fresco appena ridotto a 473 K o dopo riduzione a 1073 K. Questa bassa energia di attivazione è associata alla riduzione di NO per dare N_2O , il prodotto principale a basse temperature, mentre l'energia di attivazione per la formazione di N_2 è superiore a 100 kJ mol^{-1} .

Anche in questo caso i cambiamenti nell'energia di attivazione apparente per la riduzione di NO con CO non sembrano essere associabili con una modifica della morfologia delle particelle di rodio in condizioni di reazione analoga a quella osservata su $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (81).

Tabella 4.32 Energie di attivazione apparenti misurate in stato stazionario su Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Pre-trattamento	Intervallo di temperatura (K)	Energia di attivazione (kJ mol ⁻¹) ^a			
		NO	CO	N ₂	N ₂ O
H ₂ a 473 K	471-497	82	52	104	77
"	497-526	125	111	126	124
H ₂ a 1073 K	476-497	77	60	107	67
"	497-517	138	125	129	142

^a Energia apparente di attivazione per la conversione di NO e CO, e la formazione di N₂ e N₂O. Deviazione standard ± 8 kJ mol⁻¹.

Infatti, gli spettri I.R. di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (figura 4.53) raccolti in presenza di CO a 473 e 523 K mostrano in entrambi i casi l'esclusiva presenza di due bande a 2080 e 2020 cm⁻¹ assegnate rispettivamente allo "stretching" simmetrico e asimmetrico di due carbonili geminali. Sono invece assenti le bande a 2073-2030 cm⁻¹ e 1850 cm⁻¹ assegnate rispettivamente alla coordinazione lineare e a ponte di CO. La specie Rh^I(CO)₂ è generalmente associata con la presenza di rodio altamente disperso (82).

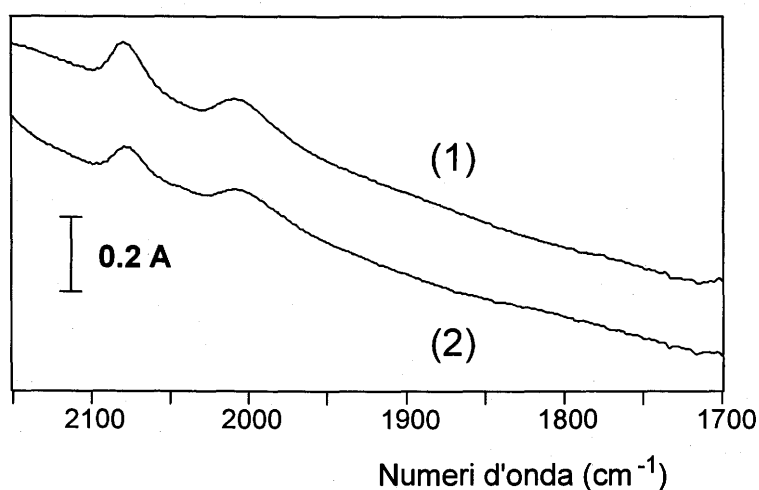


Figura 4.53 Spettri I.R. di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ in CO a (1) 473 K e (2) 523 K.

La presenza della specie carbonilica digeminale a 523 K consente di escludere un'interpretazione della variazione dell'energia apparente di attivazione sulla base dei fenomeni di disgregazione e agglomerazione delle particelle metalliche ed inoltre indica l'importante ruolo svolto dal supporto nello stabilizzare la dispersione metallica in condizioni di reazione.

Al fine di comprendere la natura dei siti attivi formati durante la riduzione dei sistemi del tipo di $\text{Rh/Ce}_m\text{Zr}_{1-m}\text{O}_2$ sono stati condotti degli esperimenti di TPR e TPO utilizzando CO e NO rispettivamente come riducente e ossidante. Questo tipo di esperimenti consente di ottenere informazioni sul tipo di interazioni che i due reagenti hanno separatamente con il catalizzatore. I risultati sono riportati in figura 4.54 e 4.55 mentre la tabella 4.33 mostra la quantità di ossigeno scambiata durante tali esperimenti.

Tabella 4.33 Quantità di ossigeno scambiata durante gli esperimenti TPR/TPO condotti su $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Prova ^a	Tecnica ^b	Pre-trattamento	O ₂ scambiato (ml g _{cat} ⁻¹)
1	TPO (1)	H ₂ , 473 K	12
2	TPR (1)	NO, 773 K	17
3	TPO (2)	H ₂ , 1073 K	16
4	TPR (2)	NO, 773 K	18
5	TPO (3)	CO a 773 K	17
6	TPR (3)	NO, 773 K	18
7	TPO	NO + CO, 473 K	tracce
8	TPO	NO + CO, 523 K	1

^a Campioni riciclati dalla precedente prova, ad eccezione del primo esperimento;

^b Valori ottenuti negli esperimenti (1), (2) e (3) di figura 4.54 (TPO) e 4.55 (TPR).

Le TPO dei campioni $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ appena ridotti (H₂, 473 e 1073 K) mostrano una parziale riossidazione del supporto già a temperatura ambiente,

mentre la maggior parte della ossidazione avviene in un unico processo caratterizzato da un picco allargato a circa 400-470 K. Ad eccezione del sistema preridotto a 473 K in H_2 , la quantità di ossigeno scambiata è sostanzialmente costante suggerendo una paragonabile efficienza dei due riducenti CO e H_2 in termini del grado di riduzione finale del supporto.

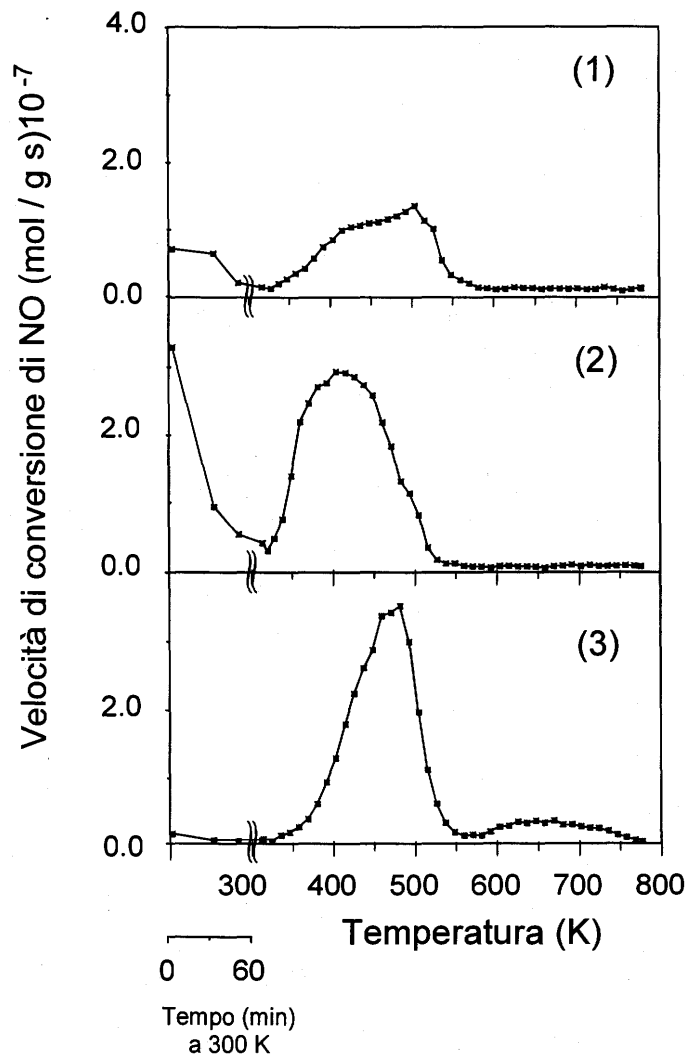


Figura 4.54 Ossidazione in temperatura programmata (TPO) utilizzando NO quale agente ossidante di $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (1) preridotto a 473 K, (2) preridotto a 1073 K e (3) riciclato dal trattamento (2) e ridotto in CO a 773 K.

Dopo riduzione in CO, il contributo della riossidazione a temperatura ambiente scompare mentre permane il picco a 400-470 K nella TPO (figura 4.54 traccia 3). Poichè la riossidazione a temperatura ambiente è generalmente associata con

processi superficiali, o subsuperficiali, tale osservazione suggerisce che vi sia un possibile ricoprimento dello stesso da parte di specie adsorbite quali ad esempio carbonati.

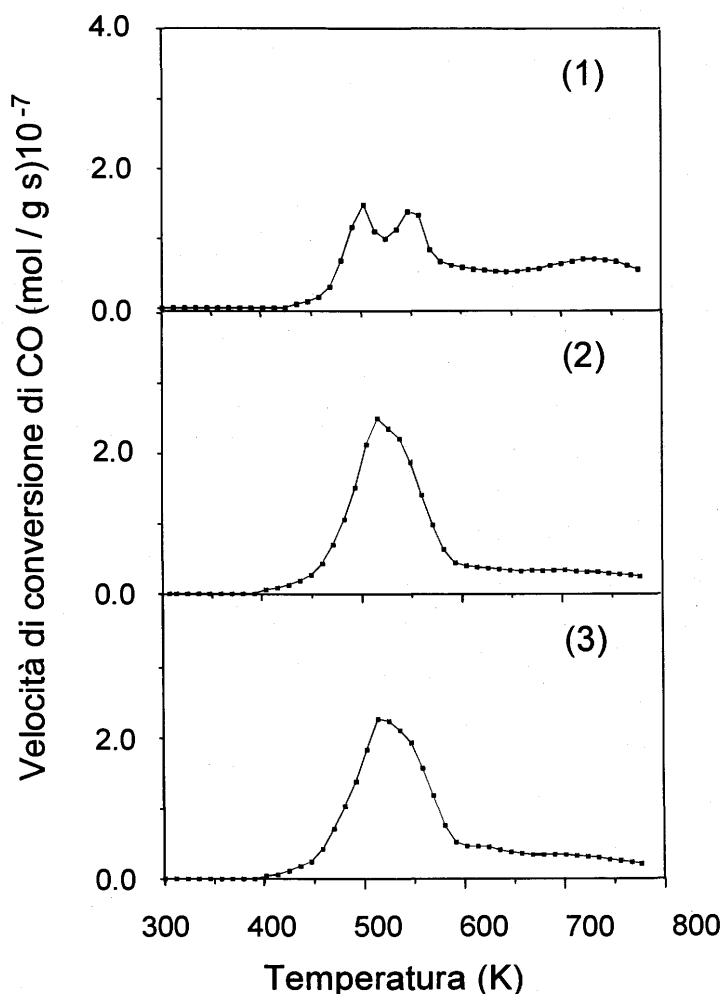


Figura 4.55 Riduzione in temperatura programmata (TPR) utilizzando CO quale agente riducente di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (1) preidotto a 473 K e riossidato durante la TPO in NO fino a 773 K, (2) preidotto a 1073 K e riossidato durante la TPO in NO fino a 773 K e (3) riciclato dal trattamento (2) e riossidato durante la TPO in NO fino a 773 K.

La TPR in CO di $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ preidotto a 473 K e riossidato durante la TPO in NO, presenta due picchi a 480 e 570 K (figura 4.55 traccia 1). Un ulteriore contributo al profilo di riduzione è fornito da un picco centrato a circa 740 K che risulta meno intenso dei precedenti e molto allargato, tanto da sovrapporsi parzialmente con quello a 570 K. In maniera analoga a quanto osservato per le

TPR in H_2 , la riduzione ad alta temperatura modifica sostanzialmente le proprietà redox del sistema. Infatti, dopo riduzione a 1073 K e successiva riossidazione, si osserva un unico picco di riduzione in CO centrato a circa 530 K (figura 4.55 traccia 2). Tuttavia, la riduzione con H_2 di $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ riciclato avviene a 440 K rispetto al massimo a 530 K che si osserva utilizzando CO quale riducente.

Il confronto tra le informazioni ottenute dai profili di ossidazione in NO con quelle ottenute dalla conversione di NO durante la reazione di NO con CO risulta importante al fine di comprendere il ruolo del supporto a base di $Ce_mZr_{1-m}O_2$ nella promozione dell'attività catalitica. La presenza di uno solo dei reagenti o di entrambi implica non soltanto una diversa competizione per i siti di adsorbimento, e quindi un differente grado di ricoprimento ma soprattutto la possibilità di diversi meccanismi di reazione. Esistono però evidenze che, a basse temperature, sia durante la TPO che durante la reazione di NO con CO, sia operante uno stesso meccanismo per la conversione di NO. Infatti, dopo riduzione in CO a 773 K, la curva: conversione di NO vs temperatura calcolata dalla TPO nella zona delle basse temperature, corrisponde a quella osservata durante la reazione di NO con CO. Inoltre, durante i due esperimenti, per conversioni inferiori al 20%, è stata misurata la stessa energia di attivazione apparente per la conversione di NO (75 kJ mol^{-1}).

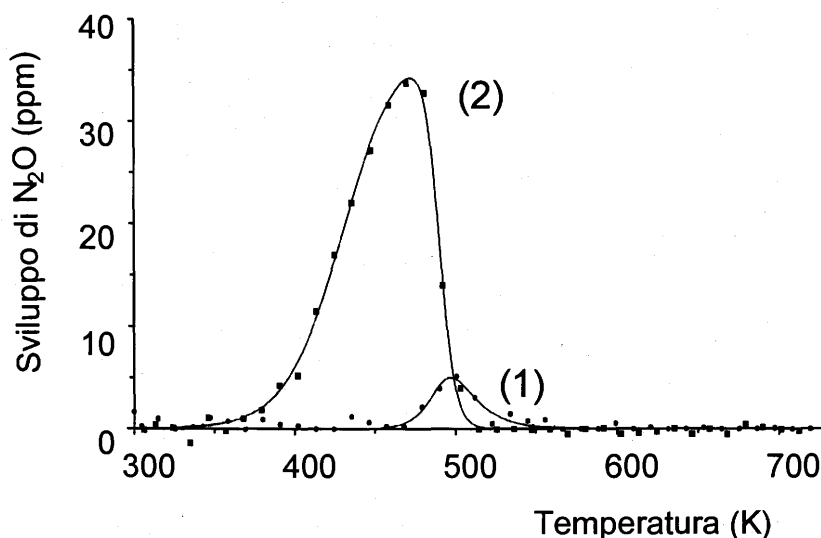


Figura 4.56 Evoluzione di N_2O durante la TPO in NO di 0.053 mg di $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ dopo riduzione a 1073 K e trattamento in NO + CO per 8 ore a (1) 473 K e (2) 523 K.

La presenza di specie ossidabili in condizioni di reazione è stata analizzata con la tecnica TPO. Il campione $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, ridotto in H_2 a 1073 K e quindi riossidato durante la TPO in NO, è stato trattato in flusso di NO e CO a 473 K fino al raggiungimento dello stato stazionario. Dopo aver desorbito i reagenti in flusso di He alla stessa temperatura, il campione è stato sottoposto ad una TPO in NO al fine di determinare la quantità di specie ossidabili presente. Lo stesso esperimento è stato effettuato portando però la temperatura di reazione a 523 K, temperatura alla quale lo "stato attivato" viene distrutto. Il catalizzatore trattato in condizioni di reazione a 473 K non presenta significativi fenomeni riossidativi a differenza di quanto osservato dopo reazione a 523 K (figura 4.56 e tabella 4.33). La figura 4.56 mostra l'evoluzione di N_2O durante la TPO in NO. N_2O è il principale prodotto di reazione, mentre è trascurabile la formazione di N_2 e non si osserva evoluzione di O_2 . Va osservato che la quantità assoluta di specie ossidabili trovate dopo reazione a 523 K è relativamente piccola suggerendo che tali specie possano essere localizzate essenzialmente sulla superficie o negli strati immediatamente inferiori ad essa.

In base alle evidenze fin qui riportate, il diverso comportamento del sistema al variare della temperatura può quindi essere interpretato in termini di una partecipazione attiva del supporto nella reazione di NO con CO secondo lo schema proposto per i sistemi a bassa area superficiale (cfr. fig. 4.46). L'attivazione/disattivazione del ciclo intorno ai 500 K sembra essere associabile ad un equilibrio tra le forme $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

Al di sotto di 500 K l'equilibrio è spostato verso la forma ridotta del cerio, la quale è responsabile dell'efficiente conversione di NO a basse temperature. Al di sopra dei 500 K, la riduzione di NO è invece meno efficiente a causa della maggiore labilità degli atomi di ossigeno presenti sulla superficie del catalizzatore.

4.4 Bibliografia

1. Smith, D.K. and Newkirk, H.W. *Acta Crystallogr.* **18**, 983 (1965).
2. Garvie, R.C. *J. Phys. Chem.* **69**, 1238 (1965).
3. Garvie, R.C. and Goss, M.F. *J. Mater. Sci.* **21**, (1986).
4. Garvie, R.C. *J. Phys. Chem.* **82**, 218 (1978).
5. Mitsuhasi, T., Ichihara, M., and Tatsuke, U. *J. Amer. Ceram. Soc.* **57**, 97 (1974).
6. Livage, J., Doi, K., and Mazieres, C. *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 349 (1968).
7. Tani, K., Yoshimura, M., and Somiya, S. *J. Amer. Ceram. Soc.* **66**, 11 (1983).
8. Chatterjee, A., Pradhan, S.K., Datta, A., De, M., and Chakravorty, D. *J. Mater. Res.* **9**, 263 (1994).
9. Wang, Y.R., Lu, K.Q., Wang, D.H., Wu, Z.H., and Fang, Z.Z. *J. Phys-Condens Matter* **6**, 633 (1994).
10. Martin, U., Boysen, H., and Frey, F. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **49**, 403 (1993).
11. Yashima, M., Arashi, H., Kakihana, M., and Yoshimura, M. *J. Amer. Ceram. Soc.* **77**, 1067 (1994).
12. Yashima, M., Morimoto, K., Ishizawa, N., and Yoshimura, M. *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 2865 (1993).
13. Yashima, M., Hirose, T., Katano, S., Suzuki, Y., Kakihana, M., and Yoshimura, M. *Phys. Rev. B-Condensed Matter* **51**, 8018 (1995).
14. Tani, K., Yoshimura, M., and Somiya, S. *J. Amer. Ceram. Soc.* **66**, 506 (1983).
15. Meriani, S. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater.* **109**, 121 (1989).
16. Yashima, M., Morimoto, K., Ishizawa, N., and Yoshimura, M. *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 1745 (1993).
17. Meriani, S. and Spinolo, G. *Powder Diffraction* **2**, 255 (1987).
18. Horward, C.J., Hill, R.J., and Reichert, B.E. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **44**, 116 (1988).
19. Vlaic, G., Navarra, G., Regnard, J.-R., Williams, C.E., and Jérôme, R. *J. Phys. II France* **5**, 665 (1995).
20. McKale, A.G., Veal, B.W., Paulikas, A.P., Shaw, S.K., and Knapp, G.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).

21. Anderson, J.R. "Structure of Metallic Catalysts", Chap.6, pp.289-387, London, Academic Press, 1975.
22. McBride, J.R., Hass, K.C., Poindexter, B.D., and Weber, W.H. *J. Appl. Phys.* **76**, 2435 (1994).
23. Pal'guev, S.F., Alyamosvkii, S.I., and Volchenkova, Z.S. *Russ. J. Inorg. Chem.* **4**, 1185 (1959).
24. Kim, D., Jung, H., and Yang, I. *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 2106 (1993).
25. Kim, D.J., Hyun, S.H., Kim, S.G., and Yashima, M. *J. Amer. Ceram. Soc.* **77**, 597 (1994).
26. Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R. "Introduction to Ceramics", 2nd.ed., Chap.10, pp.448-515, New York, Wiley, 1976.
27. Yao, H.C. and Yu Yao, Y.F. *J. Catal.* **86**, 254 (1984).
28. Perrichon, V., Laachir, A., Bergeret, G., Frety, R., Tournayan, L., and Touret, O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 773 (1994).
29. Laachir, A., Perrichon, V., Badri, A., Lamotte, J., Catherine, E., Lavalley, J.C., El Fallah, J., Hilaire, L., Le Normand, F., Quemere, E., Sauvion, N.S., and Touret, O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1601 (1991).
30. Vis, J.C., van't Blik, H.F.J., Huizinga, T., van Grondelle, J., and Prins, R. *J. Catal.* **95**, 333 (1985).
31. Ricken, M., Nolting, J., and Riess, I. *J. Solid State Chem.* **54**, 89 (1984).
32. Zotin, F.M.Z., Tournayan, L., Varloud, J., Perrichon, V., and Frety, R. *Appl. Catal. A-Gen.* **98**, 99 (1993).
33. Fierro, J.L.G., Soria, J., Sanz, J., and Rojo, J.M. *J. Solid State Chem.* **66**, 154 (1987).
34. Killner, J.A. and Steele, B.C.H. "Non-Stoichiometric Oxides", (Sorensen, O.T. Ed.), Chap.5, pp.233-267, New York, Accademic Press, 1981.
35. Soria, J., Mertinez-Arias, A., and Conesa, J.C. *Vacuum* **43**, 437 (1992).
36. Zafiris, G.S. and Gorte, J. *J. Catal.* **139**, 561 (1993).
37. Aldo, K., Morita, S., and Watanabe, R. *Yogyo Kyokaishi* **94**, 732 (1986).
38. Kofstad, P. "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", pp.67-93, New York, Wiley, 1972.
39. Fair, R.B. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 800 (1975).
40. Powers, R.W. and Mitoff, S.P. "Solid Electrolytes General Priciples, Characterization, Materials, Applications", Chap.9, New York, Accademic Press, 1978.

41. Haven, Y. "Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications", Chap.5, New York, Accademic Press, 1978.
42. Etsell, T.H. and Flengas, S.N. *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
43. Ilett, D.J. and Islam, M.S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3833 (1993).
44. Harrison, B., Diwell, A.F., and Hallett, C. *Plat. Met. Rev.* **32**, 73 (1988).
45. Nunan, J.G., Robota, H.J., Cohn, M.J., and Bradley, S.A. *J. Catal.* **133**, 309 (1992).
46. Jim, T., Okuara, T., Mains, G.J., and White, J.M. *J. Phys. Chem.* **91**, 3310 (1987).
47. Serre, C., Garin, F., Belot, G., and Maire, G. *J. Catal.* **141**, 9 (1993).
48. R.M. and Hooper, A. "Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications," Chap.18, , New York, Accademic Press, 1978.
49. Martin, D. and Duprez, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **77**, 201 (1993).
50. Cho, B.K. *J. Catal.* **131**, 74 (1991).
51. Li, C., Domen, K., Maruya, K., and Onishi, T. *J. Amer. Chem. Soc.* **111**, 7683 (1989).
52. Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Lavecchia, R., and Cioci, F. *J. Catal.* **148**, 709 (1994).
53. Kundo, J., Abe, H., Sakata, Y., Maruya, K., Domen, K., and Onishi, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* **84**, 511 (1988).
54. Bolis, V., Morterra, C., Volante, M., Orio, L., and Fubini, B. *Langmuir* **6**, 695 (1990).
55. Bosman, H.J.M., Kruissink, E.C., van der Spoel, J., and van den Brink, F. *J. Catal.* **148**, 660 (1994).
56. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Sieminiewska, T. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
57. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition.ed., New York, (U.S.A.), Academic Press, 1982.
58. Harkins, W.D. and Jura, G. *J. Chem. Phys.* **11**, 430 (1943).
59. Lecloux, A.J. (Anderson, J.R. and Boudart, M., Eds.), Chap.4, pp.171-230, Berlin, Springer-Verlag, 1981.
60. Perrichon, V., Laachir, A., Abouarnadasse, S., Touret, O., and Blanchard, G. *Appl. Catal. A-Gen.* **129**, 69 (1995).
61. Barret, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P. *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
62. Heussner, K.H. and Claussen, N. *J. Amer. Ceram. Soc.* **72**, 1044 (1989).

63. Zhy, H., Hirata, T., and Muramatsu, Y. *J. Amer. Ceram. Soc.* **75**, 2843 (1992).
64. Yashima, M., Ishizawa, N., and Yoshimura, M. *J. Amer. Ceram. Soc.* **75**, 1541 (1992).
65. Hagenmuller, P. "Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications," Chap. 4, New York, Accademic Press 1978.
66. Taylor, K.C. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **35**, 457 (1993).
67. Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Rodriguez-Izquierdo, J.M., Perrichon, V., and Laachir, A. *J. Catal.* **137**, 1 (1992).
68. Bernal, S., Calvino, J.J., Cifredo, G.A., Gatica, J.M., Omil, J.A.P., and Pintado, J.M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3499 (1993).
69. Bernal, S., Botana, F.J., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Cifredo, G.A., Jobacho, A., Pintado, J.M., and Rodriguez-Izquierdo, J.M. *J. Phys. Chem.* **97**, 4118 (1993).
70. Jones, A. and McNicol, B. "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", New York, M. Dekker 1986.
71. Giannantonio, R., Ragaini, V., and Magni, P. *J. Catal.* **146**, 103 (1994).
72. Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H., and Voelter, J. *J. Catal.* **81**, 8 (1983).
73. Badri, A., Binet, C., and Lavalley, J.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1603 (1996).
74. Yokokawa, H., Horita, T., Sakai, N., Dokiya, M., Van Herle, J., and Kim, S.G. *Denki Kagaku* **64**, 690 (1996).
75. Tauster, S.J., Fung, S.C., and Garten, R.L. *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978).
76. Tauster, S.J. and Fung, S.C. *J. Catal.* **55**, 29 (1978).
77. Sanchez, M.G. and Gazquez, J.L. *J. Catal.* **104**, 120 (1987).
78. Hecker, W.C. and Bell, A.T. *J. Catal.* **84**, 200 (1983).
79. Oh, S.H. *J. Catal.* **124**, 477 (1990).
80. Oh, S.H. and Eickel, C.C. *J. Catal.* **128**, 526 (1990).
81. Kaspar, J., de Leitenburg, C., Fornasiero, P., Trovarelli, A., and Graziani, M. *J. Catal.* **146**, 136 (1994).
82. Solymosi, F. and Pasztor, M. *J. Phys. Chem.* **89**, 4789 (1985).
83. Smith, A.K., Hughes, F., Théolier, A., Basset, J.M., Ugo, R., Zanderighi, G.M., Bilhou, G.M., Bilhou-Bougnol, V., and Graydon, V.F. *Inorg. Chem.* **18**, 3104 (1979).

-
84. Trovarelli, A., Dolcetti, G., de Leitenburg, C., Kaspar, J., Finetti, P., and Santoni, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1311 (1992).
 85. Otsuka, K., Hatano, M., and Morikawa, A. *J. Catal.* **79**, 493 (1983).
 86. Hertz, R.K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 451 (1981).
 87. El Fallah, J., Boujana, S., Dexpert, H., Kiennemann, A., Majerus, J., Touret, O., Villain, F., and Le Normand, F. *J. Phys. Chem.* **98**, 5522 (1994).
 88. Le Normand, F., Hilaire, L., Kili, K., Krill, G., and Maire, G. *J. Phys. Chem.* **92**, 2561 (1988).
 89. Klevtsov, P.C.R. *Acad. Sci. Ser. C* **266**, 385 (1966).
 90. Hecker, W.C. and Bell, A.T. *J. Catal.* **85**, 389 (1984).
 91. Root, T.W., Schmidt, L.W., and Fisher, G.B. *Surface Sci.* **134**, 30 (1983).
 92. Meriani, S. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater.* **71**, 365 (1985).
 93. Diwell, A.F., Rajaram, R.R., Shaw, H.A., and Truex, T.J. "Catalysis and Automotive Pollution Control II", (Crucg, A. Ed.), pp.139, Amsterdam, Elsevier, 1991.
 94. Munuera, G., Fernandez, A., and Gonzales-Elipe, A.R. "Catalysis and Automotive Pollution Control II", (Crucg, A. Ed.), pp.207, Amsterdam, Elsevier, 1991.
 95. Miki, T., Ogawa, T., Haneda, M., Kakuta, N., Ueno, A., Tateishi, S., Matura, S., and Sato, M. *J. Phys. Chem.* **94**, 644 (1990).
 96. Niwa, M., Furukawa, Y., and Murakami, Y. *J. Coll. Interface. Sci.* **86**, 260 (1982).
 97. Trovarelli, A., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., and Lorca, J.L. *J. Catal.* **151**, 111 (1995).
 98. Padeste, L. and Baiker, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 1113 (1994).

Capitolo 5. Conclusioni

5. CONCLUSIONI

5.1 Conclusioni

Le soluzioni solide di tipo $Ce_mZr_{1-m}O_2$ costituiscono attualmente il più avanzato tipo di supporto impiegato in molti catalizzatori a tre vie. La loro natura ceramica, che garantisce un'elevata stabilità termica, li rende estremamente interessanti in vista delle applicazioni commerciali (1). Inoltre, la formazione di una soluzione solida migliora notevolmente la capacità di immagazzinamento e di rilascio di ossigeno (OSC), importante fattore per incrementare l'efficienza di un convertitore catalitico (2). Infatti, tali sistemi, agiscono come sistemi tampone di ossigeno, e assistono quindi la regolazione del rapporto aria/combustibile. Mantenendo quest'ultimo prossimo al valore stechiometrico, è possibile ottenere la più alta conversione simultanea di NO_x , CO ed idrocarburi (2,3). La caratterizzazione dei sistemi $Rh/Ce_mZr_{1-m}O_2$ ($m = 0.1 - 0.9$) a bassa area superficiale ha evidenziato che all'aumentare del contenuto di ZrO_2 si ha una diminuzione della temperatura di riduzione di Ce^{4+} nel "bulk" raggiungendo il valore minimo di 600 K per t'' $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Questa temperatura risulta circa 500 K più bassa rispetto a quella di riduzione nel "bulk" di Rh/CeO_2 . L'elevata efficienza dei processi redox che coinvolgono il "bulk" di $Rh/Ce_mZr_{1-m}O_2$ è stata interpretata sulla base di una maggiore mobilità degli atomi di ossigeno all'interno del reticolo cristallino. Quest'ultima è favorita all'aumentare del contenuto di ZrO_2 all'interno della soluzioni solide di struttura *cubica* (fase *c* e t'') e conseguentemente lo sono i processi redox. Per quanto riguarda invece i campioni a struttura tetragonale (t e t'), a causa dell'anisotropia, l'andamento risulta opposto al precedente (4). Inoltre, l'introduzione di quantità crescenti di ZrO_2 nella soluzione solida con CeO_2 porta all'ottenimento di diverse coordinazioni locali M-O. Bassi contenuti di ZrO_2 portano a piccole distorsioni nel reticolo degli ossigeni rispetto alla struttura di tipo fluoritico di CeO_2 . Aumentando la percentuale di ZrO_2 le variazioni diventano più significative. Nel caso di t'' $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ la contrazione del parametro a di cella, dovuta alla sostituzione di Ce^{4+} (0.97 Å) con il più piccolo Zr^{4+} (0.84 Å), e la tendenza di Zr a mantenere la sua tipica distanza Zr-O favoriscono la diminuzione del numero di

coordinazione dello Zr da 8 a 6. Due ossigeni risultano così allontanati dalla prima sfera di coordinazione dello Zr e posti ad una distanza superiore a 2.60 Å, suggerendo una loro notevole mobilità (5). La rimozione completa di questi due atomi di ossigeno per atomo di Zr porta ad una stechiometria Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75} che in buon accordo con quella di Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.80} misurata sperimentalmente dopo riduzione (4). Quando invece il contributo di ZrO₂ è predominante, la struttura della soluzione solida diventa tetragonale o addirittura monoclina, simile cioè a quella del componente principale.

I comportamenti redox dei sistemi a base di CeO₂ dipendono inoltre dall'iniziale microstruttura. Infatti, l'aumento dell'area superficiale porta ad un significativo abbassamento della temperatura di riduzione (6). Il confronto tra CeO₂ (196 m²g⁻¹) e Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (60-90 m²g⁻¹) indica che i processi ossido/riduttivi inducono in entrambi i campioni una profonda ristrutturazione microstrutturale. In entrambi i casi una riduzione fino a 1273 K collassa l'area superficiale portandola a circa 10 m²g⁻¹. Il fenomeno di espansione e contrazione della cella cristallografica a seguito dei processi redox porta però alla formazione di una discreta mesoporosità prevenendo una più drastica diminuzione di area superficiale. Sorprendentemente, mentre la sinterizzazione porta alla perdita della capacità di riduzione a bassa temperatura di CeO₂, induce delle modifiche strutturali al reticolo anionico di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ che facilitano la riduzione nel "bulk". Conseguentemente, già a basse temperature, si osserva un'elevata efficienza della coppia redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ nel campione sinterizzato Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (7,8). Questi effetti sulle proprietà redox vengono esaltati in presenza di Rh (9), Pt o Pd. Il metallo nobile attiva efficientemente l'idrogeno, abbassando significativamente la temperatura di riduzione di Ce⁴⁺ superficiale e di una parte di quello nel "bulk" rispetto al supporto puro. La più efficiente capacità riduttiva dei sistemi freschi si osserva per Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ poichè in questo caso il Pd è presente allo stato metallico già a temperatura ambiente. Ancor più evidenti sono gli effetti nei campioni sinterizzati. Infatti, in presenza del metallo nobile la riduzione del campione riciclato avviene in un unico processo a bassa temperatura. Parallelamente si osserva un'elevata OSC anche dopo una riduzione a bassa temperatura dei sistemi sinterizzati a base di Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Viceversa, tale proprietà non viene osservata nell'additivo commerciale (CeO₂) presente nelle odierne marmitte catalitiche (7).

L'introduzione di cationi metallici trivalenti (Y^{3+} , La^{3+} e Ga^{3+}) quali droganti della soluzione solida indica un ruolo importante delle dimensioni degli stessi al fine di ottimizzare le proprietà redox dei sistemi. Nette differenze di comportamento sono presenti nei campioni riciclati. L'introduzione di vacanze di ossigeno, a seguito del drogaggio con cationi trivalenti, favorisce la riducibilità di tutti i sistemi riciclati. La più significativa diminuzione della temperatura di riduzione si osserva in presenza di Y^{3+} che presenta il raggio ionico più simile a quello di Ce^{4+} . Inoltre, al fine di osservare delle variazioni significative sulle proprietà redox risulta necessario superare una minima quantità di drogante (2.5% mol). Va infine tenuta in considerazione l'esistenza di un limite superiore per il contenuto molare di drogante determinato dalle caratteristiche di solubilità all'interno della soluzione solida (10).

Interessante risulta il ruolo attivo svolto dai sistemi $Ce_mZr_{1-m}O_2$ nella riduzione di NO in presenza di CO. Due sono i meccanismi individuati con cui il supporto partecipa alla conversione di NO: 1) riossidazione nel "bulk" del supporto preridotto; 2) ciclo catalitico in condizioni stazionarie, presente al di sotto dei 500 K, relativo all'equilibrio Ce^{4+}/Ce^{3+} in superficie del supporto.

Per il primo meccanismo, la riduzione di NO, con formazione di N_2 e N_2O a spese della riossidazione del supporto, risulta molto efficiente. La presenza dell'agente riducente CO rallenta la riossidazione di Ce^{3+} , suggerendo l'esistenza, a basse temperature, anche di un ciclo catalitico mediato dal supporto. ZrO_2 non sembra partecipare direttamente alla promozione della conversione di NO ma è responsabile dell'elevata mobilità dell'ossigeno nel "bulk", facilitando così la formazione di vacanze di ossigeno. Ad alta temperatura (> 500 K), la velocità di riossidazione del supporto risulta sufficientemente elevata da annullare immediatamente le vacanze di ossigeno e conseguentemente risulta più attivo il ciclo catalitico di riduzione di NO mediato da Rh. L'attivazione dell'agente riducente, sia esso H_2 o CO, sui sistemi a bassa area superficiale, risulta difficoltosa e la presenza di un metallo nobile risulta necessaria al fine di favorirne il processo (11). Tutto ciò suggerisce una via di sostituzione del metallo prezioso Rh, utilizzato per la sua capacità di decomporre NO, con metalli meno costosi ma efficienti nell'attivazione di H_2 e CO.

Il secondo meccanismo si osserva solamente nei sistemi ad alta area superficiale. In questo caso si nota inizialmente un'attività molto elevata, specialmente a basse temperature, per decrescere poi nel corso della reazione

(12). Significativi fenomeni di disattivazione del catalizzatore si osservano in condizioni di reazione a seguito di trattamenti termici in rampa di temperatura (473-773 K). Una drastica sinterizzazione del campione per riduzione ad alta temperatura, è in grado di riattivare il sistema e di renderlo più stabile rispetto alla disattivazione. Tutto ciò in analogia a quanto osservato per le proprietà redox dei sistemi ad alta area superficiale. La sinterizzazione in H_2 è infatti in grado di favorire le prestazioni di tali sistemi.

5.2 Bibliografia

1. Eur.Pat., EP 337809, Appl. 18/10/1989; Ger.Offen., DE 37377419, Appl. 19/5/1988
2. Taylor, K.C. "Catalysis-Science and Technology", (Anderson, J.R. and Boudart, M. Eds.),Chap.2, Berlin, Springer-Verlag, 1984.
3. Taylor, K.C. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **35**, 457 (1993).
4. Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., and Graziani, M. *J. Catal.* **151**, 168 (1995).
5. Vlaic, G., Kaspar, J., Geremia, S., Fornasiero, P., and Graziani, M. *J. Catal.* **000** (1997).
6. Perrichon, V., Laachir, A., Bergeret, G., Frety, R., Tournayan, L., and Touret, O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 773 (1994).
7. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., and Graziani, M. *J. Catal.* **162**, (1996).
8. Balducci, G., Fornasiero, P., Di Monte, R., Kaspar, J., Meriani, S., and Graziani, M. *Catal. Lett.* **33**, 193 (1995).
9. Fornasiero, P., Kaspar, J., and Graziani, M. *J. Catal.* submitted, (1996).
10. Vidmar, P., Fornasiero, P., Kaspar, J., Di Monte, R., and Graziani, M. *J. Catal.* submitted, (1997).
11. Ranga Rao, G., Fornasiero, P., Di Monte, R., Kaspar, J., Vlaic, G., Balducci, G., Meriani, S., Gubitosa, G., Cremona, A., and Graziani, M. *J. Catal.* **162**, 1 (1996).
12. Fornasiero, P., Balducci, G., Kaspar, J., Meriani, S., Di Monte, R., and Graziani, M. *Catal. Today* **29**, 47 (1996).