

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di laurea magistrale in
Ingegneria dei Materiali

SINTESI, DROGAGGIO E ATTIVITA' DI
PEROVSKITI MEDIANTE FLAME SPRAY

Relatore: Prof. Paolo Canu

Laureando: Enrico Frison

ANNO ACCADEMICO: 2017-2018

Abstract

Nell'industria chimica è sempre stato di fondamentale importanza l'utilizzo di catalizzatori per le reazioni, sia per quanto riguarda gli aspetti produttivi, che per il controllo dell'inquinamento atmosferico.

In questo lavoro di Tesi si è studiato il processo di sintesi di *Flame Spray* per la realizzazione di perovskiti; tale tecnica, oltre che consentire di lavorare con un metodo di sintesi continuo, permette di ottenere una buona riproducibilità delle polveri. Tale processo permette di ottenere un'elevata resa di produzione di polveri catalitiche in tempi contenuti, candidandosi come promettente metodo anche in applicazioni di scale-up industriale.

È stato poi svolto un lavoro comparativo teso ad analizzare eventuali differenze tra perovskiti sintetizzate attraverso *Flame Spray* e materiali analoghi realizzati con sintesi tradizionali di tipo batch. Il lavoro di differenziazione è stato condotto su test di attività catalitica nei confronti dell'ossidazione del monossido di carbonio sia in presenza di ossigeno, che in presenza di NO.

I risultati ottenuti indicano che perovskiti realizzate mediante *Flame Spray* presentano complessivamente le performance migliori, poiché sono caratterizzate da una temperatura minore di attivazione del catalizzatore e permettono di convertire i reagenti presenti nelle miscele ossidanti a temperature più basse.

Indice

Abstract

Introduzione

Capitolo 1	1
Analisi critica dello stato dell'arte.....	1
1.1 Vantaggi di processo in continuo.....	1
1.2 Apparecchiature di riferimento	2
1.2.1 Composizione e geometria della fiamma	2
1.2.2 Soluzione iniettata alla fiamma	6
1.2.3 Attrezzature complementari	8
1.2.4 Apparecchiature per analisi dei parametri operazionali	9
Capitolo 2	11
Confronto fra tecnica continua di Flame Spray e tecniche batch	11
2.1 Set up utilizzato per sintesi di catalizzatori mediante <i>FS</i>	12
2.1.1 Bruciatore	13
2.1.2 Sistema di alimentazione della soluzione liquida.....	16
2.1.3 Sistema di raccolta polveri	17
2.1.4 Tubo collettore.....	19
2.1.5 Soffiante	21
2.2 Principi della tecnica continua FS	22
2.3 Principi della tecnica batch per la sintesi di perovskiti.....	23
2.3.1 Generalità delle perovskiti.....	23
2.3.2 Tecnica Batch per realizzazione di perovskiti.....	25
2.3.3 Catalisi eterogenea.....	26
2.4 Apparecchiature per la caratterizzazione delle polveri	26
2.4.1 Analisi al microscopio ottico.....	27

2.4.2 Analisi XRD (X-Ray Diffraction).....	27
2.4.3 Analisi BET.....	29
2.4.4 Analisi XPS.....	32
2.5 Test di attività catalitica.....	33
2.5.1 Reazioni ossidative.....	34
2.5.2 Set up generale sperimentale.....	34
2.5.3 Hiden – Spettrometro di massa.....	39
2.5.4 IRTracer-100 per analisi quantitative.....	41
2.5.5 Trasduttore di pressione MPX5100.....	44
2.5.6 Forno OMRON e software CX-Thermo.....	44
Capitolo 3.....	47
Caratterizzazione e attività delle polveri.....	47
3.1 Preparazione della soluzione per ottenere LaMnO_3 con metodo sol gel.....	47
3.2 Preparazione della soluzione per ottenere $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ con metodo <i>FS</i>	49
3.3 Preparazione della soluzione per ottenere $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ con metodo <i>FS</i>	50
3.4 Metodo operativo per la sintesi di perovskiti mediante FS.....	50
3.5 Caratterizzazione delle polveri.....	54
3.5.1 Morfologia delle polveri.....	54
3.5.2 Analisi XRD.....	56
3.5.3 Area specifica superficiale.....	61
3.5.4 Risultati XPS.....	62
3.6 Metodo operativo per testare l'attività catalitica delle polveri.....	65
3.7 Spettrometro all'infrarosso per analisi quantitative.....	66
3.7.1 Rette di calibrazione.....	66
3.8 Test catalitici effettuati.....	71
3.8.1 Test su polveri LaMnO_3	71
3.8.2. Test su $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	76

3.8.3. Test su $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	82
3.8.4. Effetto del drogaggio	85
3.8.5. Test di ossidazione di CO e riduzione di NO	86
3.8.6 Valutazione della perdita di peso durante calcinazione in flusso.....	93
Conclusioni.....	97
Nomenclatura.....	99
Appendice A.....	103
Bibliografia.....	109

Introduzione

L'abbattimento di sostanze inquinanti in atmosfera ha assunto grande rilievo sia in ambito sociale che economico.

Per soddisfare le esigenze imposte dall'intera comunità internazionale, è necessario operare sia sulla riduzione delle sostanze inquinanti derivanti da processi produttivi industriali, ma anche nel controllo delle emissioni da parte di autovetture a combustibile fossile. In questa prospettiva, l'utilizzo di catalizzatori riveste un ruolo fondamentale come applicazione all'interno di marmitte catalitiche o di filtri industriali.

È necessario quindi investigare tecniche produttive in grado di garantire alte rese di catalizzatore nel tempo e ricercare quei catalizzatori che meglio permettono di ridurre le sostanze inquinanti in atmosfera.

Le perovskiti sono materiali che presentano qualità catalitiche elevate a fronte di bassi costi di realizzazione e l'assenza di metalli nobili nella struttura cristallina.

In questo lavoro di Tesi viene affrontata una ricerca su più fronti; dapprima viene svolto uno studio sulla tecnica di *Flame Spray* che permette di lavorare con un processo in continuo per l'ottenimento di perovskiti. Infatti, al contrario delle normali tecniche tradizionali batch, che richiedono lunghi tempi per la realizzazione di questi materiali, la tecnica di *Flame Spray* permette di ottenere perovskiti in un tempo molto più ristretto con un processo in continuo e con una produzione più elevata.

In seguito viene svolta una ricerca di miglioramento delle performance del catalizzatore, grazie all'inserimento di agenti droganti nella struttura cristallina della perovskite.

Il lavoro di Tesi si articola quindi in questo modo: inizialmente viene presentato lo stato attuale della ricerca sulla tecnica di *Flame Spray*, descrivendo alcuni impianti pilota attualmente in uso in centri di ricerca. In seguito viene presentato il setup realizzato in laboratorio per l'ottenimento di perovskiti con continuità e il metodo attraverso il quale è possibile ottenere perovskiti attraverso sintesi in fiamma. Vengono poi esposti gli strumenti di analisi utili alla caratterizzazione delle perovskiti e viene poi descritto il setup utilizzato per testare l'attività catalitica delle polveri in presenza di una miscela ossidante.

Sulla base dei risultati ottenuti attraverso questo tipo di test, si è svolto un lavoro di comparazione tra le performance di polveri ottenute attraverso la tecnica di *Flame Spray* e

la tecnica tradizionale batch. Inoltre si è anche valutato come l'inserimento di agenti droganti all'interno della struttura perovskitica vada ad influire sul comportamento catalitico delle polveri.

Capitolo 1

Analisi critica dello stato dell'arte

Il progresso scientifico nell'ambito dell'Ingegneria dei Materiali è il risultato di avanzamenti sia nella ricerca di nuovi composti con proprietà particolari, che nello sviluppo tecnologico atto a realizzare questi nuovi prodotti. Tale progresso è quindi il risultato di una cooperazione tra più discipline.

Il seguente lavoro tratta della sintesi di polveri per catalizzatori attraverso la tecnica di *Flame Spray*: le esigenze contingenti agli ultimi anni, sia in ambito industriale che sociale, richiedono una produzione elevata di catalizzatori da utilizzare in diverse applicazioni. La produzione di questi materiali deve quindi indirizzarsi verso la realizzazione di prodotti più efficienti e verso un volume produttivo consistente.

1.1 Vantaggi di processo in continuo

Per soddisfare la realizzazione di volume cospicuo di catalizzatori in tempi ridotti è necessario lavorare con un processo in continuo. Il metodo di *Flame Spray* si colloca tra le alternative che rispettano tale richiesta e ha manifestato risultati soddisfacenti per la realizzazione di perovskiti.

Il tradizionale metodo di sintesi di questi prodotti si basa su una tecnica batch che non permette di ottenere apprezzabili quantità di materiale in poco tempo (Glisenti A., 2016). Essenzialmente vengono fatti sciogliere ossidi e sali contenenti gli ioni dei precursori metallici che devono costituire il reticolo della perovskite, in una soluzione a base acquosa contenente anche acido citrico, acido nitrico e ammoniaca. Tale soluzione viene poi mantenuta in agitazione ad alta temperatura in modo che il solvente evapori. Le polveri che si ottengono vengono infine trattate termicamente a temperatura intorno ai 700°C evitando che la sinterizzazione ne comprometta le caratteristiche superficiali. Questo metodo verrà esposto nel dettaglio in seguito al par. §3.1.

Al contrario, con la tecnica di *Flame Spray* è possibile lavorare in continuo e attualmente le rese riscontrate negli esperimenti laboratoriali è dell'ordine dei 250g/ora (Madler L., 2002),

mentre si stanno studiando degli scale-up in ambito industriale per produzioni più elevate. Essenzialmente viene iniettata una soluzione contenente dei precursori metallici all'interno di una fiamma, la quale alza la temperatura della soluzione forzando il solvente ad evaporare. In seguito allo stazionamento in fiamma, si vengono a collezionare delle polveri che presentano già le caratteristiche richieste per il loro impiego come catalizzatori; ulteriori cicli termici ne possono migliorare o peggiorare le performance.

I tempi di realizzazione risultano quindi fortemente ridotti e il processo risulta facilmente controllabile alimentando in entrata una portata costante di soluzione contenente i precursori metallici.

1.2 Apparecchiature di riferimento

La tecnica *FS* ha suscitato interesse in ambito accademico e industriale e quindi sono state installate diverse apparecchiature nei laboratori di ricerca. Quelle a cui si fa riferimento nella seguente trattazione sono quella presente al Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Ingegneria di Processo *dell'ETH di Zurigo* e quella installata al Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica *dell'Università degli Studi di Milano*. Altre configurazioni sono state installate in laboratori di ricerca, ma le condizioni operative di queste apparecchiature risultano meno controllate e quindi si farà minor riferimento a questi setup; a titolo di esempio, apparati *FS* sono presenti nel Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Minerali *dell'Universidad Nacional de Colombia* e nel Dipartimento di Ingegneria dei Materiali della *Dokuz Eylul University* in Turchia.

1.2.1 Composizione e geometria della fiamma

Le caratteristiche della fiamma al bruciatore hanno effetti sulle proprietà finali delle polveri che si formano. La composizione della miscela che alimenta la fiamma fa variare la temperatura massima che essa raggiunge e quindi la temperatura alla quale vengono trattate le particelle. La portata della miscela di gas in alimentazione è importante in quanto ha effetti sul tempo di permanenza delle particelle all'interno della fiamma e quindi sul grado di sinterizzazione delle particelle; gradi di sinterizzazione elevati portano a particelle più compatte tra di loro e quindi ad un'area superficiale specifica ridotta.

La miscela in alimentazione alla fiamma è composta da un gas combustibile e da un gas ossidante; questi gas possono raggiungere l'ugello, da cui parte la fiamma, già premiscelati

tra loro, oppure la sostanza combustibile raggiunge l'ugello e poi entra in contatto con il gas dispersivo formando una fiamma diffusiva.

Per completare la panoramica attorno ai fattori che caratterizzano la fiamma, è opportuno accennare al coefficiente di equivalenza ϕ ; si tratta di un fattore numerico ricavabile dal rapporto tra le portate che alimentano la fiamma in condizioni stechiometriche e in condizioni reali.

$$\phi = \frac{(\dot{n}_{oxidant}/\dot{n}_{fuel})_{stoich}}{(\dot{n}_{oxidant}/\dot{n}_{fuel})_{real}} \quad (1)$$

Dove $(\dot{n}_{oxidant}/\dot{n}_{fuel})_{stoich}$ è il rapporto tra portata molare di gas ossidante e combustibile in condizioni stechiometriche e $(\dot{n}_{oxidant}/\dot{n}_{fuel})_{real}$ è il rapporto tra portata molare di gas ossidante e combustibile in condizioni reali.

Nell'impianto di Zurigo, sono state compiute delle analisi utilizzando una miscela premiscelata di metano/ossigeno e metano/aria; si sono variate le portate di flusso del gas dispersivo, rispettivamente ossigeno e aria, da 1.7 a 6.3 l/min e si sono valutati gli effetti sulla fiamma. In particolare si sono compiuti quattro esperimenti a diverse condizioni operative [Fig1.1] (Madler L., 2002).

La geometria della fiamma assume la seguente configurazione: sei fiammelle premiscelate da metano e ossigeno, sono posizionate concentricamente a un ugello da cui viene iniettata la soluzione.

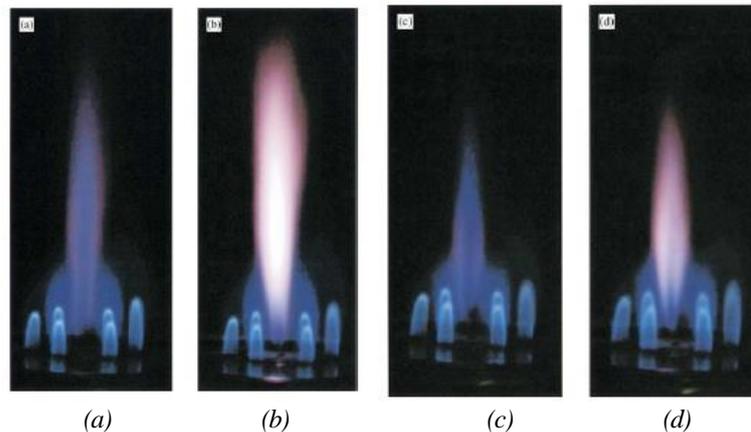


Figura 1.1: Effetto della composizione sulla fiamma: (a) aria a 1 bar, portata di 2.8 l/min, (b) ossigeno a 1 bar, portata di 2.8 l/min, (c) aria 2 bar, portata di 4.6 l/min e (d) ossigeno a 2 bar, portata di 4.6 l/min.

All'interno della fiamma è stato iniettato uno spray di particelle, in modo da poter valutare l'influenza che la fiamma ha sulle gocce iniettate. Dal confronto tra le immagini, si può notare che nelle fiamme in cui l'aria è l'agente dispersivo, si nota che la parte centrale della fiamma è più scura e ciò indica la presenza di un'alta densità di particelle.

Quando invece si utilizza dell'ossigeno come gas ossidante, si ottiene una fiamma più luminosa; inoltre non si nota la zona più scura come nei casi precedenti, e quindi si può supporre che in queste condizioni, l'evaporazione del solvente nelle particelle è più veloce poiché l'ossigeno accelera la combustione e riduce il tempo di vita delle gocce iniettate.

Diminuendo la portata del gas diffusivo, si aumenta la concentrazione di gocce all'interno della fiamma, quindi la concentrazione locale di combustibile/solvente evaporato aumenta e con ciò aumenta anche la lunghezza della fiamma, a titolo di esempio, la lunghezza di fiamma aumenta da 40 a 80 mm diminuendo la portata iniettata da 4.0 a 1.7 l/min [Fig.1.2] (Madler L., 2002).

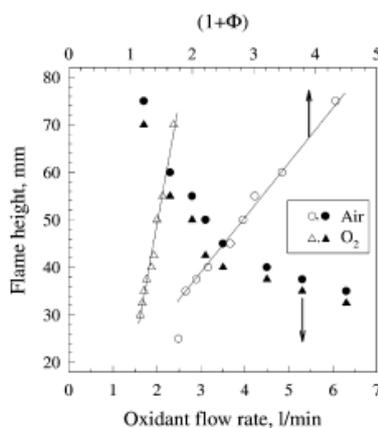


Figura 1.2: Altezza della fiamma in relazione del flusso di gas ossidante.

Anche l'area superficiale specifica delle particelle risente notevolmente delle portate di gas usate nella fiamma. Per esempio, aumentando il flusso di ossigeno da 1.7 a 3.2 l/min, l'area specifica delle particelle aumenta da 233 a 315 m^2/g . Dopo questo valore massimo di area superficiale, si ha un netto calo per portate maggiori di ossigeno arrivando a un valore di 136 m^2/g ad una portata di 6.3 l/min. Lo stesso comportamento si riscontra usando l'aria come gas disperdente, raggiungendo un massimo di area superficiale di 391 m^2/g per una portata di 2.8 l/min (Madler L., 2002).

Alla variazione di area specifica superficiale, corrisponde anche una variazione della dimensione media delle particelle, infatti aumentando la portata del gas dispersivo da 1.7 a 2.8 l/min, la dimensione delle particelle diminuisce drasticamente da 24 a 12 μm . Aumentando ulteriormente la portata fino al valore di 6.3 l/min, si raggiunge una dimensione delle particelle pari a 6 μm [Fig.1.3].

A seguito delle considerazioni fatte, la miscela scelta per alimentare la fiamma ha una portata totale di gas pari a 1.4 l/min, composta rispettivamente da una portata di 0.76 l/min di metano e di 0.64 l/min di ossigeno; il rapporto equivalente della miscela è $\phi=2.3$.

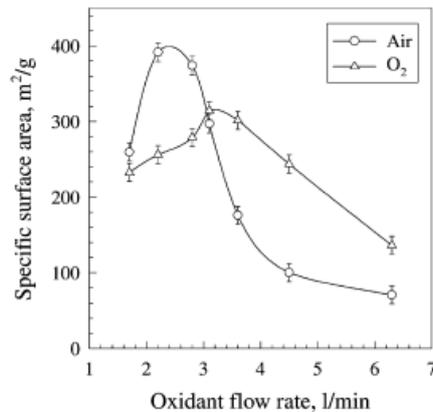


Figura 1.3: Variazione dell'area superficiale specifica delle particelle al variare della portata di gas ossidante.

Nell'impianto *FS* presente all'Università degli Studi di Milano si sono compiute delle analisi simili a quelle sopra riportate. La geometria del bruciatore corrisponde a quella di un tubo capillare, con diametro interno pari a 0.6 mm che termina al centro di un ugello verticale avente diametro pari a 0.5 mm, il quale è a sua volta connesso a una pompa a siringa che permette l'alimentazione della soluzione. In questa apparecchiatura si è deciso di utilizzare solo ossigeno nella premiscelazione della fiamma a causa dell'instabilità che ha la fiamma quando in alimentazione c'è aria come agente disperdente e a seguito di una migliore dispersione delle particelle. Anche in questo caso, notando che portate troppo elevate di ossigeno accorciano la fiamma, fino a comportarne l'estinzione, si è utilizzata una miscela stechiometrica, in modo da garantire una fiamma compatta e stabile: 1 l/min di ossigeno e 0.5 l/min di metano.

Nell'apparecchio presente alla *Dokuz Eylul University*, la fiamma è alimentata da una miscela composta da metano e ossigeno. In questo caso però non sono state riportate le portate dei gas che compongono la miscela in alimentazione (Demirci S., 2015).

All'*Universidad de Colombia*, l'apparecchiatura *FS* è stata realizzata per la realizzazione di nanopigmenti. Esiste quindi un diverso fine pratico rispetto agli esperimenti sopra citati; tale differenza si riscontra anche nella composizione della fiamma, che in questo caso è alimentata da una portata di acetilene e ossigeno. La geometria della fiamma è ancora diversa rispetto alle precedenti, infatti si tratta di un setup più semplice da realizzare [Fig.1.4] (Betancur-Granados Natalia, 2017).

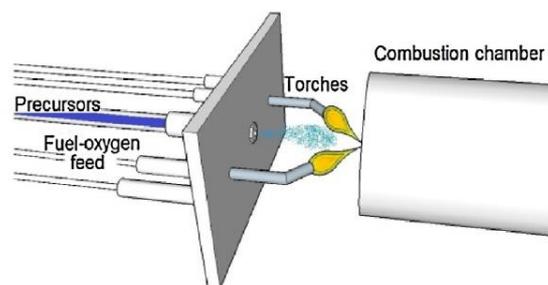


Figura 1.4: Geometria della fiamma nel setup presente all'Universidad de Colombia.

1.2.2 Soluzione iniettata alla fiamma

A seconda delle polveri che si vogliono realizzare, la soluzione iniettata alla fiamma cambia di composizione.

Nella tecnica *FS* si possono avere due configurazioni a seconda delle soluzioni in alimentazione: *vapor-fed aerosol flame synthesis (VASF)* e *liquid-fed aerosol flame synthesis (LAFS)* a seconda quindi che la soluzione in entrata sia allo stato liquido o gassoso. I casi che saranno presi in considerazione appartengono alla seconda categoria, la quale si scompone in altre due sottocategorie a seconda che la soluzione vada ad alimentare la fiamma o meno. Se la soluzione infatti è a base acquosa, allora la fiamma tende a spegnersi, mentre se all'interno sono presenti dei composti che bruciano in fiamma, allora essa tende ad alimentarsi ulteriormente. Tale distinzione nella composizione della soluzione deve essere tenuta in considerazione alla luce degli effetti, esposti precedentemente, delle diverse condizioni operative della fiamma.

La miscela in alimentazione è essenzialmente composta da i precursori metallici sciolti all'interno di un solvente; devono essere rispettate le condizioni di stabilità del precursore nella soluzione e quindi si devono mantenere concentrazioni di precursore opportune rispetto al solvente. A rigor di logica, aumentando la concentrazione dei precursori in soluzione, aumenta anche la produttività dell'impianto.

Nell'esperimento all'*ETH* di Zurigo, la soluzione in alimentazione è composta da esametildissilossano (HMDSO) e da un combustibile in grado di alimentare la fiamma, aventi rapporto molare di 0.1 tra di loro; per studiare l'influenza che ha il combustibile sulla fiamma, si è variata la natura chimica dello stesso, utilizzando etanolo, iso-ottano e metanolo. È stato riscontrato che con iso-ottano si raggiunge una temperatura di fiamma più elevata rispetto agli altri combustibili, poiché si assiste a una più veloce evaporazione e combustione causate da una maggiore energia chimica della miscela; usando invece iso-ottano, si ottiene un grado di sinterizzazione più elevato delle particelle, poiché si aumenta

il tempo di permanenza delle particelle nella fiamma e la temperatura alla quale queste vengono trattate. La temperatura di fiamma più bassa viene riscontrata con il metanolo presente nella soluzione (Madler L., 2002).

Da Fig. 1.5 è possibile avere conferma di quanto detto; a parità di area specifica superficiale delle particelle, è necessario aumentare la portata di gas dispersivo in alimentazione alla fiamma rispettivamente se la miscela è a base di iso-ottano, etanolo o metanolo.

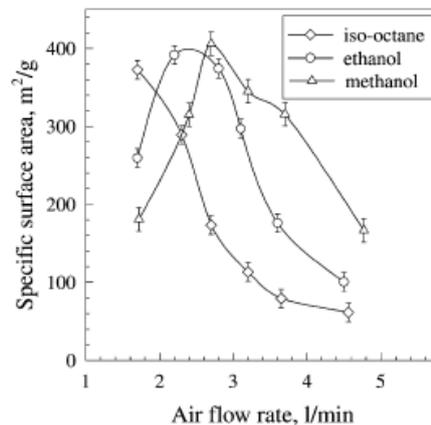


Figura 1.5: Influenza del combustibile presente nella soluzione sull'area superficiale specifica delle nanoparticelle.

Nell'impianto citato si sono ottenute particelle di silicio SiO_2 , con una produzione di 9 g/h e alimentando 1 cm^3/min di miscela.

Nell'apparecchiatura presente alla *Dokuz Eylul University*, la miscela era alimentata con una portata di 5 ml/min. In questa condizione si sono ottenute particelle con una dimensione media di 50 nanometri, un'area superficiale specifica di $85.7 \text{ m}^2/\text{g}$ e caratterizzate da una dispersione dimensionale molto meno accentuata rispetto ai metodi di sintesi tradizionali.

Nell'impianto installato all'Università degli Studi di Milano, si sono studiati gli effetti che ha la portata in alimentazione di miscela rispetto all'area specifica superficiale delle particelle. È stato riscontrato che, aumentando la portata di liquido iniettato e mantenendo costante la portata di ossigeno al bruciatore, l'area superficiale specifica delle particelle non varia di molto.

Tale comportamento viene spiegato dal fatto che la concentrazione delle particelle aumenta all'interno della fiamma, ma il loro tempo di permanenza diminuisce. Questi duplici effetti si compensano tra di loro, portando a dimensioni simili delle particelle. Se si vuole aumentare la produzione, a discapito di aumentare il grado di sinterizzazione delle particelle, è necessario aumentare la portata di liquido iniettato alla fiamma, mentre se si vuole aumentare la quantità di materiale mantenendo un'elevata area superficiale delle particelle,

bisogna aumentare sia la portata di liquido iniettato, sia quella di ossigeno in alimentazione alla fiamma in proporzione costante.

Sia nell'apparecchio presente a Zurigo che in quello a Milano, la miscela in alimentazione viene iniettata attraverso un ugello avente diametro interno di 0.5 mm e per evitare che vi siano delle fluttuazioni di portata in ingresso si è usata una pompa a siringa in grado di operare in un range di flusso che va da 0.2 a 10 cm³/min.

Si sono analizzati due regimi differenti in base agli effetti che il gas dispersivo/ossidante compie sul prodotto formato. Nel primo regime, aumentando la portata di gas in alimentazione alla fiamma, si aumenta la velocità del jet particellare fino a che non si raggiunge una pressione critica di 0.89 bar; in questa condizione il tempo di permanenza delle particelle nella fiamma diminuisce e con ciò diminuisce anche il grado di sinterizzazione delle particelle, aumentando l'area specifica superficiale delle stesse. Per portate di gas ossidante più alte, si è in presenza del secondo regime, in cui il contributo di calore derivante dalle fiamme diminuisce poiché parte del calore deve essere impiegato per riscaldare il gas disperdente (Madler L., 2002).

1.2.3 Attrezzature complementari

Per la raccolta delle polveri in uscita dalla fiamma è necessario porre un tubo collettore in modo tale che le particelle prodotte non vengano disperse nell'ambiente circostante.

La configurazione dell'apparecchiatura all'ETH di Zurigo [Fig.1.6] adotta un cammino posizionato a 12 cm sopra la fiamma in direzione verticale.

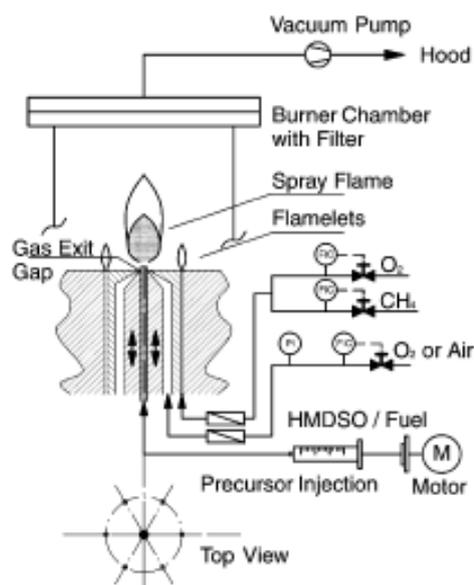


Figura 1.6: Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura presente all'ETH di Zurigo.

Il tubo collettore è lungo 15.5 cm e ha un diametro interno di 12 cm. Al suo interno sono posizionati dei filtri in fibra di vetro che hanno la funzione di raccogliere le particelle prodotte.

L'impianto presente a Milano [Fig.1.7] si serve di un precipitatore elettrostatico cilindrico per la raccolta delle polveri avente una differenza di potenziale pari a 10 kV. Questa configurazione permette di recuperare circa l'80% delle particelle prodotte, al contrario dei sistemi di raccolta meccanici che hanno un valore percentuale minore.

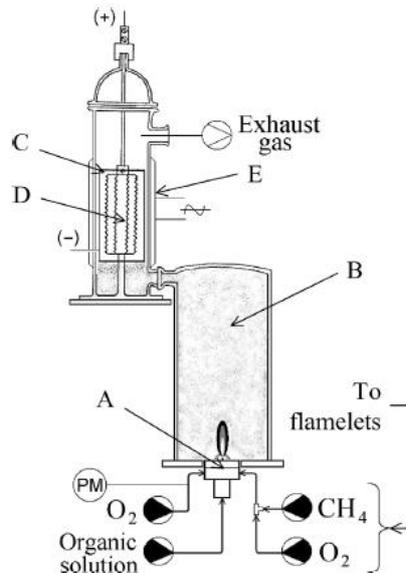


Figura 1.7: Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura presente all'Università degli Studi di Milano.

Per far in modo che attraverso il tubo collettore vi sia un flusso costante, la parte terminale del camino è collegato a una pompa a vuoto. Nell'impianto di Zurigo si lavora con un flusso costante di 130 l/min e per mantenere tale flusso costante, bisogna avvalersi di un inverter in grado di misurare la differenza di pressione tra l'entrata del camino e la sua uscita.

1.2.4 Apparecchiature per analisi dei parametri operazionali

Le particelle che si formano in uscita dalla fiamma possono già essere direttamente analizzate con strumenti di spettroscopia, ma per migliorarne la qualità è opportuno compiere alcuni trattamenti.

Per ottenere una struttura cristallina più uniforme, i nanopigmenti realizzati attraverso FS all'Universidad Nacional de Colombia vengono calcinati a 540°C per 4 ore in modo da eliminare i carboni residui dal processo in fiamma (Betancur-Granados Natalia, 2017). Per le analisi superficiali ci si avvale di TEM (*Transmission Electron Microscopy*) e dell'analisi di adsorbimento BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e considerando le particelle sferiche è

possibile ricavarne il diametro medio. La composizione chimica delle particelle si ottiene attraverso tecniche di analisi termica come *TGA (ThermoGravimetric Analysis)* e tecniche di spettroscopia come lo spettrometro di massa.

Dalle analisi effettuate si possono ricavare importanti informazioni sulla dinamica di combustione delle polveri che possono essere utilizzate per ulteriori sviluppi applicativi.

Conoscendo la dimensione iniziale delle gocce in entrata alla fiamma e la composizione della soluzione, attraverso l'Eq.2 (Chirello Gian Luca, 2005) si ricava che la dimensione teorica delle particelle corrisponde a 600 nm, valore ben lontano da quello ricavato attraverso analisi BET di 12-20 nm.

$$D_p = D_d \sqrt[3]{M \cdot N_A \cdot V_{uc} / Z_i} \quad (2)$$

In cui D_p è il diametro delle particelle, D_d è il diametro delle gocce di soluzione nello spray, M la concentrazione molare, N_A il numero di Avogadro, V_{uc} il volume dell'unità cristallina e Z_i il numero di molecole presenti nell'unità cristallina.

Si può pensare quindi che le particelle che si raccolgono e che vengono analizzate con tecnica BET abbiano subito un processo di formazione secondaria derivante da particelle primarie create in fiamma, oppure che tali particelle più piccole derivino dalla rottura delle particelle primarie cave a causa dell'evaporazione del solvente residuo intrappolato.

Capitolo 2

Confronto fra tecnica continua di Flame Spray e tecniche batch

Flame Spray (FS) è un promettente metodo di sintesi per la produzione di una grande varietà di particelle su scala industriale. È un metodo che si basa sulla combustione, in fase gassosa, di uno spray ottenuto dall'atomizzazione di una soluzione liquida metallo-organica.

Tale processo permette di ottenere delle polveri caratterizzate da alta area specifica superficiale e che possono essere utilizzate per diverse applicazioni, come la realizzazione di catalizzatori, di biomateriali e materiali per l'immagazzinamento di gas.

A seconda delle condizioni di lavoro imposte, è possibile ottenere composti con diverse caratteristiche, in particolare si ricercano quei parametri che permettono di ottenere polveri con elevata purezza cristallina, alta mobilità ionica attraverso il reticolo cristallino e buona resistenza alle alte temperature.

La tecnica *FS* può essere vantaggiosamente utilizzata per la realizzazione di perovskiti; i tradizionali metodi sol-gel di sintesi (Glisenti A., 2016) consentono di ottenere perovskiti con elevata purezza di fase, ma a basse temperature e con tempi molto elevati. Tale condizione non permette di ottenere materiali con elevata resistenza termica e quindi questo metodo di sintesi non è del tutto adeguato a realizzare materiali adatti alla funzione di catalizzatori ad alte temperature. Tra le varie tecniche, *Flame Spray* è considerata una delle più interessanti per la produzione di ossidi con struttura perovskitica, in quanto si ottengono elevate purezze di fase, ottenibili con metodi tradizionali solo a temperature maggiori di 700°C, unitamente ad alte rese produttive.

Un apparato per *FS* è essenzialmente composto da tre elementi: il bruciatore, il dispositivo di alimentazione della soluzione liquida e il sistema di raccolta polveri [Fig.2.1]. Altri dispositivi sono inseriti all'interno della struttura, in modo da migliorarne il funzionamento.

2.1 Set up utilizzato per sintesi di catalizzatori mediante FS

Per avvalersi della tecnica FS è necessario preparare in laboratorio un'apparecchiatura in grado di lavorare in continuo, realizzata con la seguente componentistica:

- Bruciatore: la geometria e le condizioni della fiamma influenzano le proprietà finali delle nanoparticelle;
- Sistema di alimentazione della soluzione liquida: ci si può avvalere di un semplice aerografo manuale, rimpiazzabile con un atomizzatore di tipo industriale;
- Sistema di raccolta polveri: la raccolta polveri può avvenire in diversi modi, ma si ricercano metodi che permettano di lavorare in continuo e consentano di recuperare alte percentuali delle particelle prodotte. Per questi motivi, in aggiunta a filtri metallici, ci si può avvalere anche di precipitatori elettrostatici.

Altre componenti presenti nel set-up permettono di lavorare con continuità, garantendo condizioni di lavoro stabili e controllabili:

- Tubo collettore, nel quale sono posizionati i sistemi di raccolta polveri e che permette di non disperdere nell'ambiente circostante le nanoparticelle prodotte nella fiamma;
- Pompa a vuoto: dispositivo in grado di mantenere una pressione minore di quella atmosferica in uscita del tubo collettore;
- Inverter: apparecchio che controlla la differenza di pressione tra l'inizio del tubo collettore e l'uscita dello stesso. Lavorando con una differenza di pressione costante, l'inverter, con il procedere dell'intasamento dei filtri, invia un segnale alla pompa a vuoto di aumentare il numero di giri in modo da garantire una maggior aspirazione di aria dal tubo collettore in mandata.

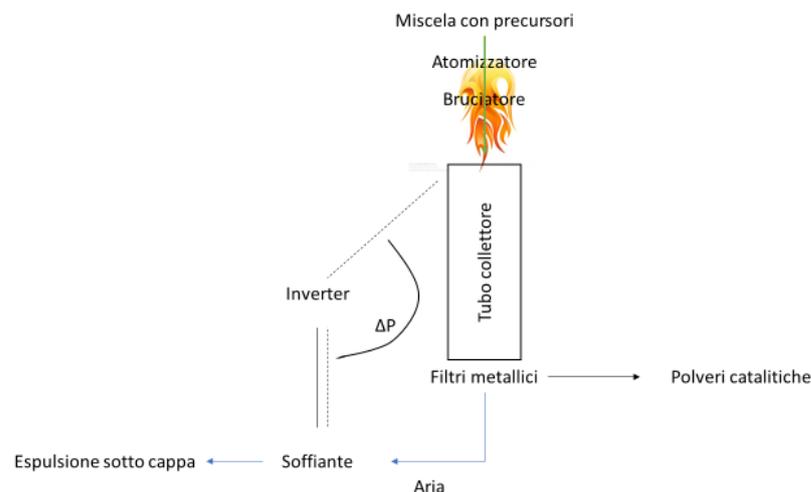


Figura 2.1: Set up sperimentale FS.

2.1.1 Bruciatore

Esistono diversi tipi di bruciatori, e la loro evoluzione è dimostrata dal loro impiego in ambito industriale.

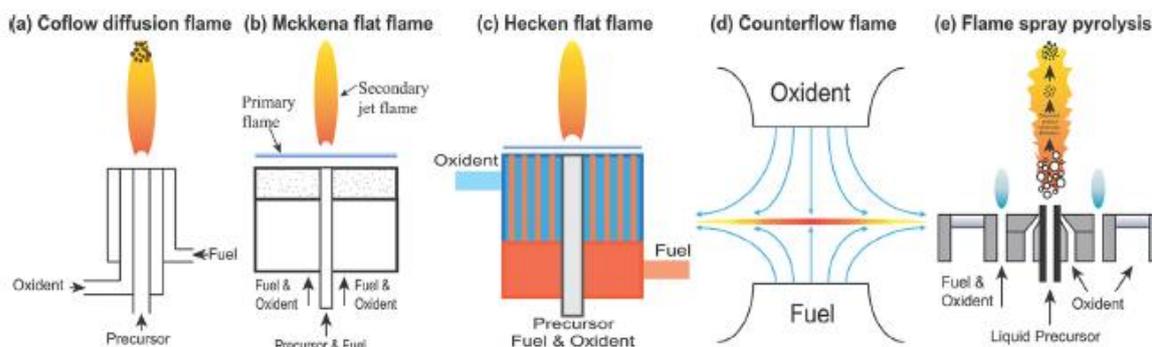


Figura 2.2: Esempi schematici di bruciatori usati in applicazioni industriali.

La Fig.2.2 illustra geometrie adottabili per bruciatori sia per la tecnica VAFS (*vapor-fed aerosol flame synthesis*) che LAFS (*liquid-fed aerosol synthesis*). Le prime tre sono bruciatori a “getto libero” che operano nelle seguenti condizioni: (a) fiamme diffusive a più anelli, (b) bruciatore McKenna e (c) bruciatore Hencken; (d) è la configurazione di fiamma a flusso opposto, mentre (e) è la configurazione solitamente adottata per FS (Shuiqing Li, 2016).

È da notare che la combustione avviene in modo differente a seconda che i reagenti, ossia combustibile e ossidante, siano già premiscelati o meno. Per fiamme premiscelate, i reagenti sono già uniti prima della combustione, mentre per fiamme diffusive, i reagenti sono inizialmente separati e poi si uniscono attraverso diffusione molecolare e convezione. Le fiamme diffusive sono generalmente più fredde rispetto a quelle premiscelate, poiché la fase di miscelazione limita il processo di combustione (Likun Ma, 2017).

Per molti materiali, la formazione delle particelle e la loro crescita è fortemente influenzata dal profilo tempo-temperatura della fiamma; devono quindi essere considerati diversi fattori, come la temperatura massima raggiunta, il tempo di permanenza dello spray all'interno della fiamma e il gradiente di temperatura che si instaura all'imbocco del tubo collettore.

In un tipico impianto FS, i precursori metallici disciolti all'interno di una soluzione liquida sono atomizzati in piccole goccioline di diametro medio nell'ordine dei 100 micron; lo spray che si forma viene bruciato da fiamme generate dalla combustione di metano e aria.

Al contrario della combustione di gocce formate da puro solvente, che bruciano uniformemente e in modo continuo, queste goccioline, costituite da precursori metallici,

solventi e agenti complessanti possono manifestare un comportamento di combustione dirompente, caratterizzato da tre fasi:

- Combustione controllata dalla diffusione del solvente volatile;
- Formazione di un guscio viscoso dovuto dalla decomposizione del precursore metallico poco volatile;
- Rottura del guscio a causa di nucleazione eterogenea.

La concentrazione del solvente e le sue caratteristiche di decomposizione hanno notevole importanza per il passaggio da una fase all'altra della combustione.

La composizione della fiamma ha effetti sul processo esposto; l'ossigeno puro utilizzato come ossidante brucia le particelle molto più velocemente dell'aria, quindi le particelle prodotte in queste condizioni, vengono mantenute ad alte temperature per un periodo di tempo prolungato, favorendo la formazione, attraverso sinterizzazione, di particelle ad alta cristallinità e caratterizzate da omogeneità di fase. L'area superficiale delle particelle, e quindi la dimensione media dei diametri, può essere controllata dalla composizione dell'ossidante e del combustibile, dalla portata di soluzione spruzzata e dalla concentrazione dei precursori.

È doveroso tenere in considerazione che la resa di produzione delle particelle in un impianto di laboratorio è dell'ordine dei grammi/ora. Si sono compiuti numerosi studi per uno *scale-up* della tecnica ed è stato analizzato che, aumentando l'angolo dello spray e allargando la fiamma, è possibile aumentare la resa di produzione delle nanoparticelle, mantenendo costante la dimensione media misurata negli esperimenti di laboratorio (Shuiqing Li, 2016).

2.1.1.1 Bruciatore installato

Il bruciatore utilizzato ha una configurazione tale da permettere il posizionamento di un aerografo al suo interno, in modo da poter iniettare la miscela al centro della fiamma; quest'ultima è una fiamma premiscelata, in grado di raggiungere temperature maggiori di 900°C che evitano la formazione di particolato che può contaminare le particelle finali.

Il bruciatore consiste di quattro torce in acciaio inossidabile, le cui parti terminali sono simmetricamente posizionate con geometria quadratica [Fig2.3].



Figura 2.3: Rappresentazione del bruciatore utilizzato.

Il combustibile (CH_4) viene alimentato attraverso un ugello alla base della torcia, mentre l'aria, ossia l'agente ossidante, viene risucchiata per effetto Venturi attraverso delle aperture posizionate lungo la superficie laterale della torcia.

Il metano in alimentazione è stoccato in bombola alla pressione di circa 200 bar, quindi è necessario posizionare un riduttore di pressione tra la bombola e l'inizio della linea di alimentazione al bruciatore. Per garantire una portata costante di combustibile, dopo il riduttore di pressione è stato posizionato un flussimetro; si tratta di un rotometro, ossia di un tubo graduato al cui interno è posizionato un corpo sferico che è spinto verso l'alto dal flusso di gas passante; maggiore è la portata di gas, maggiore è la spinta verso l'alto che riceve il corpo.

La portata di aria aspirata per effetto Venturi al bruciatore varia al variare del flusso di CH_4 impostato, ma non può essere controllata, poiché la dimensione delle aperture di risucchio rimane costante. A causa di ciò, non è sempre possibile fissare il giusto valore di ϕ [Eq.1] in grado di restituire una fiamma senza particolato; infatti se la portata di metano è troppo alta, l'aria risucchiata non è sufficiente a dare una fiamma stabile. La portata di CH_4 considerata adeguata per le sintesi svolte è compresa tra $80 \div 90$ ml/sec; per portate minori si assiste a una non completa combustione dello spray evidente poiché le polveri raccolte presentano una colorazione giallastra e sono difficilmente rimovibili dai filtri metallici.

2.1.2 Sistema di alimentazione della soluzione liquida

La soluzione che viene iniettata al bruciatore deve essere nebulizzata con l'ausilio di alcune strumentazioni. Si può utilizzare un'aeropenna in grado di lavorare a portate dell'ordine dei ml/min, con il vantaggio di avere un setup poco costoso e di facile progettazione, oppure si possono adoperare atomizzatori che hanno specifiche tecniche più precise e che permettono di lavorare con portate di miscela controllate. Diversi tipi di forze possono essere impiegate per questo processo, per esempio quelle che si creano per la pressione esercitata sulle particelle da parte di aria compressa o forze di repulsione elettrostatica tra le particelle stesse. Il grado di atomizzazione della soluzione ha notevoli effetti sulla dimensione delle particelle finali, ma anche sulle modalità di combustione delle gocce stesse e dipende dalle caratteristiche della soluzione come viscosità e tensione superficiale (Shafae Maziar, 2017). Per modificare le caratteristiche dello spray è necessario operare sulla pressione alla quale viene iniettata l'aria compressa all'entrata dell'aerografo.

2.1.2.1 Atomizzatore installato

Viene utilizzato un aerografo come quello riportato in Fig.2.4 che nebulizza la soluzione per mezzo di aria compressa.



Figura 2.4: Rappresentazione dell'atomizzatore utilizzato nel setup sperimentale.

Quando la leva manuale viene premuta, la valvola che permette il passaggio d'aria viene aperta, consentendo ad un ago di scendere e di aprire l'uscita all'ugello dell'aerografo. Una volta che la valvola è aperta, l'aria è in grado di fluire attraverso l'aerografo e va a creare una zona di depressione in prossimità dell'ugello. A causa di questa depressione, la soluzione viene aspirata e convogliata in prossimità dell'ugello, dove entra a contatto con il flusso di aria compressa che la nebulizza.

L'aria, proveniente da un compressore, viene convogliata ad un riduttore di pressione, nel quale viene impostata la portata di aria compressa che deve arrivare all'aerografo. Questo valore di portata è visibile su di un flussimetro ad aria posizionato tra il riduttore di pressione e l'imbocco all'aerografo.

Sono stati quindi misurati i valori di portata di liquido spruzzato in relazione alla pressione dell'aria compressa in arrivo all'aerografo; tenendo costante la pressione di aria in ingresso, si sono registrati i tempi necessari per nebulizzare una quantità di liquido nota. Considerando la soluzione acquosa in entrata e considerando una concentrazione omogenea di precursori, è stato quindi possibile calcolare la quantità di precursori nebulizzati nell'impianto nell'unità di tempo.

Un altro importante parametro da valutare durante l'attuazione dell'atomizzatore è lo *spray angle*, ossia l'angolo θ' con il quale la soluzione esce dall'ugello; è stato valutato che, aumentando la pressione dell'aria in ingresso all'aerografo, lo spray angle diminuisce di ampiezza. Diminuendo l'ampiezza dell'angolo è quindi più probabile che la soluzione venga nebulizzata interamente all'interno della fiamma, ma allo stesso tempo si aumenta la quantità di aria che deve essere riscaldata con conseguente sottrazione di calore di fiamma alle gocce di soluzione. In minima parte, valori più elevati di pressione di aria all'aerografo portano a velocità maggiori di uscita della soluzione dall'ugello e quindi anche il tempo di permanenza in fiamma della soluzione diminuisce. Nelle sintesi effettuate, è stata iniettata una portata di circa 2.5 ml/min di soluzione con un θ' di circa 15°.

2.1.3 Sistema di raccolta polveri

La raccolta delle particelle in uscita dalla fiamma può avvenire attraverso diversi metodi. Lungo il tubo collettore possono essere posizionati filtri metallici aventi maglia micrometrica e che possono fermare le particelle prodotte. Le maglie possono avere dimensione differente a seconda del posizionamento dei filtri lungo il percorso; è auspicabile posizionare prima filtri a maglia più grossa e poi filtri aventi dimensione minore degli spazi. Le maglie vanno dalla dimensione minore di 50 micron a quella maggiore di 500 micron. In questo modo le particelle possono fluire lungo il tubo e si collezionano lungo i filtri aventi maglia di dimensione confrontabile a quella degli agglomerati. Tale metodo è di facile installazione all'interno dell'apparecchiatura, con bassi costi iniziali di investimento, ma ha lo svantaggio di non permettere al set-up di lavorare con continuità, in quanto i filtri devono essere estratti per raccogliere le polveri. Inoltre, con il procedere della formazione di particelle e della loro deposizione sui filtri, si assiste ad un progressivo accumulo delle polveri, con conseguente intasamento del sistema. Diventa quindi complicato mantenere costante la differenza di pressione tra le estremità del tubo collettore, poiché viene richiesto alla pompa un maggior numero di giri, con conseguente instabilità dell'apparecchio.

Per ovviare a questi problemi si possono inserire più filtri metallici in serie e in ordine verranno attraversati dal flusso di particelle quelli con maglia più larga e poi quelli a maglia più stretta [Fig.2.5]. I filtri che intasano il setup sono quelli aventi dimensione della maglia confrontabile a quella degli agglomerati che si formano; è quindi opportuno bucare il primo filtro metallico che solitamente si intasa, in modo da far defluire le particelle lungo filtri con dimensione della maglia confrontabile a quella del filtro che si intasa. In questo modo le polveri si depositano su più filtri e l'intera apparecchiatura può lavorare con continuità anche per alcune ore consecutivamente.



Figura 2.5: Filtri metallici utilizzati come sistema di raccolta polveri.

In aggiunta ai filtri metallici, si può installare all'interno del tubo collettore un precipitatore elettrostatico (ESP) che permette di lavorare con continuità e garantisce una buona collezione delle polveri; tale metodo ha però come svantaggio di richiedere una certa complessità progettuale iniziale e la presenza di un generatore di tensione all'interno del setup.

Il processo di raccolta delle polveri si basa sul principio della separazione elettrostatica, la quale dipende dai seguenti processi:

- Formazione di portatori di carica;
- Ionizzazione delle nanoparticelle;
- Separazione delle particelle attraverso forza elettrostatica.

Il principio di funzionamento si basa su un elettrodo (solitamente un filo metallico) che viene posizionato all'interno del tubo e che viene collegato ad un generatore che applica una tensione ai suoi estremi [Fig.2.6]. Si viene quindi a creare un campo elettrostatico attorno al filo e in questo caso, data la geometria circolare del tubo, si genera una scarica a corona che ha la funzione di caricare elettricamente le molecole passanti attraverso il tubo collettore; in questo modo le particelle formate dopo il tempo di residenza in fiamma, vengono caricate elettricamente e, sottoposte all'azione del campo elettrico, vengono deviate lungo la parete

interna del condotto dove rimangono attaccate (Świerczok Arkadiusz, 2018). Lungo la parete interna può essere posizionato un foglio di alluminio facilmente rimovibile e dal quale vengono raccolte le particelle.

Per la raccolta ottimale delle polveri è però necessario tenere in considerazione diversi parametri, in modo particolare la resistività delle particelle. La resistività influenza infatti la capacità delle particelle di caricarsi elettricamente e di essere quindi attratte verso la parete interna del tubo. Il valore di resistività dipende in primis dalla natura chimica delle particelle, ma anche dalla porosità delle stesse; è quindi necessario operare nelle condizioni di fiamma ottimale per raggiungere diametri ottimali delle particelle e porosità adeguate.

Lo svantaggio principale di questa tecnica di raccolta delle polveri sta nel fatto che per essere implementata ha bisogno di diverse apparecchiature complementari, come il generatore di tensione che applica una differenza di potenziale tra elettrodo e tubo collettore e un modulo da inserire all'interno della colonna, costituito da materiale elettricamente neutro entro cui può essere inserito l'elettrodo. Inoltre per la raccolta delle polveri è comunque necessario interrompere la sintesi, poiché è necessario far raffreddare la colonna prima di poter estrarre le polveri. A causa di questi motivi, la raccolta delle polveri è stata effettuata con l'utilizzo di filtri metallici estraibili.

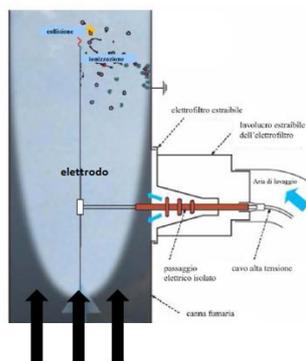


Figura 2.6: Rappresentazione schematica di set-up del precipitatore elettrostatico.

2.1.4 Tubo collettore

Il tubo collettore ha la funzione principale di non disperdere le particelle una volta che vengono formate in fiamma e deve essere di un materiale che disperda in maniera ottimale il calore generato dalla fiamma.

Il tubo collettore può essere un comune tubo aspirante utilizzato nell'installazione di stufe in ambienti domestici, ma una valida alternativa può essere un tubo in vetro Pyrex in grado di resistere ad alte temperature e al contempo di permettere il controllo visivo al suo interno.

La configurazione adottata nell'esperienza è stata progettata tenendo in considerazione di utilizzare filtri metallici come sistema di raccolta polveri. È stata quindi realizzata una colonna modulare [Fig.2.10]; il primo modulo A [Fig.2.7] è quello che è situato più in prossimità della fiamma ed è quindi soggetto alle più alte temperature. Al suo interno è stata posizionata una flangia metallica con l'intento di diminuire la sezione di passaggio del condotto, andando a creare una differenza di pressione tra imbocco e uscita del tubo collettore.



Figura 2.7: Rappresentazione modulo A.

Attraverso il modulo B [Fig.2.8], il flusso di aria diminuisce di temperatura fino ad arrivare al modulo C.

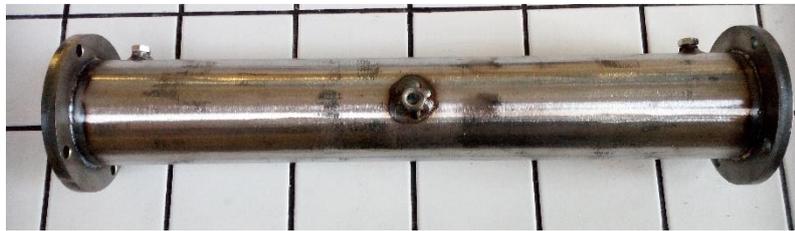


Figura 2.8: Rappresentazione modulo B.

Al termine del modulo C, è posizionato il pacco di dischi tra cui vengono inseriti i filtri metallici su cui si depositano le polveri. Questi sono fissati alla colonna grazie a delle viti fermate da galletti. Il modulo terminale E serve come modulo di raccordo tra tubo collettore e tubo flessibile in alluminio [Fig.2.9].



Figura 2.9: Da sinistra a destra: modulo C, pacco di dischi metallici, modulo E.



Figura 2.10: Veduta d'insieme della colonna modulare.

2.1.5 Soffiante

La soffiante è situata nella parte terminale dell'apparato e lavora a pressione di aspirazione variabile e a pressione di mandata costante [Fig.2.11]. È collegata direttamente all'inverter, dal quale riceve informazioni sul numero di giri da applicare. L'aspirazione che effettua la soffiante forza il passaggio delle particelle lungo il sistema di raccolta polveri, senza che vi sia dispersione di nanoparticelle nell'ambiente circostante.



Figura 2.11: Rappresentazione della soffiante Mapro utilizzata.

Bisogna fare attenzione al numero di giri che la soffiante compie; infatti, ad un progressivo intasamento dei filtri, l'inverter [Fig.2.12] manda il segnale di aumentare il numero di giri della pompa e ciò provoca una complessiva instabilità di funzionamento. Per ovviare a questa problematica, è stato elaborato un loop di controllo che monitora in modo istantaneo la differenza di pressione tra entrata e uscita della colonna *FS* (Bonollo, 2017).



Figura 2.12: Rappresentazione inverter Siemens Micromaster utilizzato.

Secondo la scheda tecnica della casa produttrice, l'aria in mandata della pompa non deve superare i 125°C perché potrebbe andare a danneggiare il funzionamento stesso della soffiante andando ad intaccare i circuiti elettrici presenti o le guarnizioni in materiale polimerico; particolare attenzione è stata posta alla temperatura dell'aria in uscita dal tubo in alluminio che è stata misurata con una termocoppia e ha dato valore di 120°C circa.

2.2 Principi della tecnica continua FS

Nella tecnica *FS* una soluzione liquida viene spruzzata verso una fiamma all'interno della quale avviene il processo di combustione. Tale processo segue diversi step e risente della natura chimica della soluzione utilizzata. In Fig.1.4 è presente una rappresentazione schematica dei vari steps che si susseguono all'interno della fiamma.

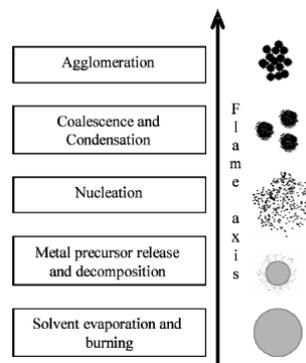


Figura 2.13: Steps di formazione e accrescimento delle particelle che intercorrono all'interno della fiamma.

La soluzione liquida viene alimentata in flusso costante per mezzo di un atomizzatore, in modo che le gocce di liquido vengano disperse istantaneamente all'uscita dello stesso. È stato notato che una buona dispersione delle particelle viene ottenuta utilizzando ossigeno, anziché aria, come agente disperdente/ossidante all'orifizio e la dimensione delle gocce dipende direttamente dal flusso di ossigeno/aria e liquido utilizzato (Madler L., 2002).

Il meccanismo di formazione delle particelle è direttamente correlato alle caratteristiche chimiche della soluzione chimica realizzata. Un parametro fondamentale è la volatilità del solvente; infatti se il solvente evapora facilmente, allora la formazione del prodotto procede attraverso la creazione di monomeri o clusters. Al contrario, una evaporazione meno marcata del solvente porta alla formazione di particelle più complesse chiamate a "guscio d'uovo", che si creano a causa dell'evaporazione *esplosiva* del solvente presente all'interno delle molecole complesse.

Dopo questo processo di nucleazione delle particelle, segue la coalescenza delle particelle e la loro sinterizzazione. Quest'ultimo processo deve essere monitorato in modo che la

porosità sia conforme a quella effettivamente desiderata. Una sinterizzazione prolungata può essere evitata abbassando la temperatura di fiamma e diminuendo il tempo di residenza delle particelle all'interno della fiamma stessa; tali parametri possono essere modulati in due modi (Chirello Gian Luca, 2005):

- Accorciando la lunghezza di fiamma modulando l'alimentazione del flusso di combustibile e agente ossidante;
- Aumentando la velocità di uscita dell'aerosol dall'aerografo.

2.3 Principi della tecnica batch per la sintesi di perovskiti

La tecnica di seguito riportata è usata al 'Dipartimento di Scienze Chimiche' dell'Università di Padova per la realizzazione di perovskiti; essa presenta problemi nel tempo necessario per la sintesi di catalizzatori, ma anche problemi nel controllo stesso della reazione che ha comportamento *runaway* a causa della sua alta esotermicità, risultando esplosiva se non adeguatamente controllata.

2.3.1 Generalità delle perovskiti

Le perovskiti sono ossidi metallici misti caratterizzate da formula generale $A^{[12]}B^{[6]}X_3^{[6]}$: esse sono costituite da un catione A di raggio confrontabile con quello dell'anione X e da un catione B più piccolo. Il catione più grande richiede numero di coordinazione pari a 12, mentre quello più piccolo ha bisogno di soli 6 ioni di coordinazione, cioè di un sito ottaedrico. I cationi più grandi, insieme agli anioni realizzano una struttura ad elevato impaccamento i cui siti ottaedrici sono occupati per un quarto dai cationi più piccoli (Guglielmi, 2013-2014). Solitamente l'anione X è associato all'atomo di ossigeno ed è per questo motivo che gli ossidi perovskitici sono descritti dalla formula ABO_3 .

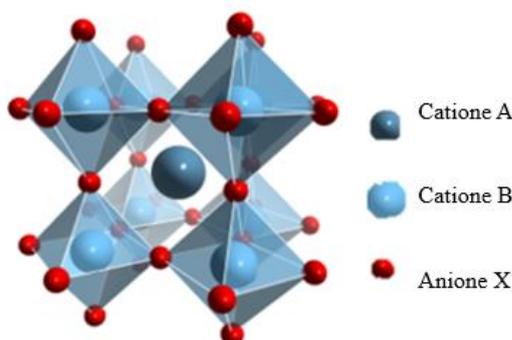


Figura 2.14: Struttura cristallina della perovskite.

La Fig.2.5 mette in evidenza gli ottaedri disposti a catena e legati tra loro attraverso i vertici e la struttura cubica compatta dovuta all'alto numero di coordinazione del catione A. Nel caso ideale, la distanza che intercorre tra due cationi B corrisponde al parametro reticolare a della cella cubica; la distanza tra il catione B e l'anione X è quindi $a/2$, mentre quella tra A e X corrisponde a $a\sqrt{2}/2$.

Viene quindi soddisfatta la seguente relazione tra i raggi ionici degli elementi presenti:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (3)$$

In cui r_A , r_B e r_X sono rispettivamente i raggi ionici dei cationi A, B e dell'anione X.

Può quindi essere introdotto un nuovo parametro t definito dalla relazione 4.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (4)$$

Nel caso ideale il parametro t ha valore unitario, mentre si discosta da tale valore nel caso in cui vengano inseriti degli elementi droganti nella struttura che vanno a cambiare il reticolo cubico cristallino; in questo caso il valore può essere compreso tra $0.75 < t < 1$. [da inserire citazioni]

È quindi possibile che siano presenti delle strutture cristalline diverse da quella cubica e ottaedrica, come quella ortorombica, romboedrica, tetragonale, monoclina e triclina.

Le perovskiti manifestano importanti proprietà che le rendono interessanti per diverse applicazioni, sono per esempio ferroelettriche ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e BaTiO_3), piezoelettriche ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$), ferromagnetiche (SrRuO_3) e alcune hanno inoltre proprietà di superconduzione ($(\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3})\text{CuO}_{3-x}$), di grande conduttività termica (LaCoO_3) nonché di optoelettricità (LaAlO_3).

Le perovskiti che contengono ioni di cobalto e manganese all'interno del proprio reticolo cristallino possiedono interessanti proprietà chimiche nella catalisi eterogenea, sia nelle reazioni elettrochimiche, che nelle reazioni di combustione.

In particolare sono usate nelle reazioni di:

- Ossidazione di idrocarburi (Sivaprakash Sengodan, 2018) , paraffine, olefine, composti aromatici e composti ossigenati;
- Abbattimento di NO_x a temperature maggiori di 750°C ; esse manifestano infatti alta stabilità ad alte temperature (You Rui, 2015);
- Alcune perovskiti trovano applicazione come catodi nelle celle combustibili ad alte temperature; per esempio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ha trovato applicazione in *ZrO₂-based SOFCs* (Chervin Christopher, 2005).

2.3.2 *Tecnica Batch per realizzazione di perovskiti*

Le proprietà finali delle perovskiti dipendono dal tipo di sintesi utilizzato per ottenerle; i metodi *solid-state* sono quelli solitamente implementato se sono presenti dei precursori in forma pura. In questo metodo due o più reagenti in forma di polvere sono mescolati assieme e fatti reagire ad alte temperature. Il limite principale che si riscontra in questa procedura è il trasporto di massa, il quale limita la completa conversione dei reagenti, infatti il meccanismo di reazione comincia lungo i punti di contatto fra particelle adiacenti e se la diffusione di reagenti viene bloccata, si possono creare delle zone in cui è presente del materiale non reagito (Pengfei Fu, 2017).

Per evitare questo problema sono stati sviluppati nuovi metodi di sintesi di perovskiti a temperature minori:

- *Sol-gel in acido citrico*: con questo metodo è possibile ottenere un polimero inorganico o un ceramico partendo da una soluzione e attraverso una trasformazione si passa da precursori in forma liquida a un *sol* e infine a una struttura solida reticolata chiamata *gel* (Glisenti A., 2016).

Per ottenere questo scheletro solido, è necessario avere in soluzione un agente chelante che coordini gli ioni metallici presenti in soluzione; è quindi possibile controllare la formazione di ossidi metallici o ceramici a partire da una soluzione liquida di partenza. Uno degli agenti complessanti più comuni è l'acido citrico per la sua semplice struttura organica.

- *Co-precipitazione*: due o più componenti sono mescolati tra di loro e fatti precipitare per mezzo di un agente precipitante. Tale metodo è utilizzato per esempio nella sintesi di nanocristalli di LaCoO_3 ; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sono utilizzati come precursori e viene utilizzata una soluzione di NaOH come agente precipitante. Una volta che la precipitazione avviene, il prodotto risultante viene centrifugato e lavato in acqua ed etanolo più volte, asciugato a 100°C e calcinato a 600°C (Seyedeh Behnaz Varandili, 2018).
- *Combustione di una soluzione*: avviene attraverso una reazione rapida e fortemente esotermica tra un sale metallico e un combustibile organico. Essendo che la gran parte del calore necessario alla reazione per avvenire viene fornito dalla reazione stessa, la miscela di reagenti deve essere riscaldata solamente fino ad una temperatura minore rispetto a quella alla quale avviene la trasformazione di fase (Vieten Josua, 2018).

2.3.3 Catalisi eterogenea

Le perovskiti sono utilizzate per reazioni di catalisi eterogenea, ossia reazioni di conversione in cui il catalizzatore si trova allo stato solido e reagisce con il fluido a cui è in contatto. La catalisi eterogenea, affinché avvenga, richiede una serie di stadi intermedi di reazione caratterizzati da una precisa cinetica, che possono essere schematizzati in questo modo:

- *Diffusione esterna*: diffusione dei reagenti dalla massa della corrente fluida alla superficie del catalizzatore;
- *Diffusione interna*: diffusione dei reagenti attraverso la rete dei pori del granulo di catalizzatore, fino alla superficie libera dello stesso;
- Adsorbimento sulla superficie catalitica dei reagenti: deve avvenire un'interazione tra le molecole di fluido e quelle di catalizzatore attraverso un legame di tipo chimico o fisico (nel caso della catalisi eterogenea il legame è di tipo chimico);
- Reazione chimica tra i reagenti presenti in miscela;
- Desorbimento dei prodotti di reazione;
- *Contro diffusione interna*: diffusione dei prodotti di reazione attraverso la rete dei pori del granulo fino alla superficie esterna;
- *Contro diffusione esterna*: diffusione dei prodotti dalla superficie esterna del catalizzatore alla corrente fluida che lo lambisce.

Questo meccanismo di reazione prevede quindi diversi fenomeni sia di tipo chimico che di trasporto e sono influenzati dalle caratteristiche del catalizzatore, come conformazione, posizione e densità dei siti attivi e cinetiche di reazione.

2.4 Apparecchiature per la caratterizzazione delle polveri

In questa sezione sono descritte le tecniche e le apparecchiature utilizzate per la caratterizzazione delle polveri ottenute attraverso la tecnica di *Flame Spray*. La morfologia delle polveri sintetizzate risente dei parametri applicativi; per valutarne la struttura macroscopica si è utilizzato un microscopio ottico in grado di misurare la dimensione media degli aggregati ottenuti direttamente dopo la sintesi. Per valutare invece la struttura cristallina si è usata l'analisi XRD, mentre per ricavare informazioni riguardanti l'area superficiale si è utilizzata la tecnica BET. Altre tecniche di analisi sono state utilizzate per avere una panoramica più dettagliata delle caratteristiche delle polveri.

2.4.1 Analisi al microscopio ottico

L'analisi al microscopio ottico *Olympus IX51* [Fig.2.15] permette di ottenere informazioni riguardo la struttura macroscopica delle polveri. Permette di ottenere un'immagine ingrandita delle particelle, senza però entrare nell'analisi nanometrica; è quindi possibile ricavare la dimensione media degli aggregati che si depositano lungo i filtri, azione che non è possibile con un'analisi ad occhio nudo.



Figura 2.15: Microscopio ottico Olympus IX51.

Il metodo di funzionamento è semplice: due lenti convergenti vengono poste lungo il percorso ottico che separa l'occhio dell'osservatore al campione. La lente obiettivo viene posta in vicinanza del campione in modo da ingrandirne l'immagine, mentre l'oculare è posizionato in vicinanza dell'occhio dell'osservatore. Gli oculari tradizionali permettono un ingrandimento 10x e i microscopi tradizionali sono equipaggiati con un'apparecchiatura che permette di sostenere dalle quattro alle sei lenti obiettivo e che è regolabile manualmente sia lungo la direzione verticale che quella orizzontale rispetto al piano di analisi.

La sorgente luminosa proviene da lampade alogene contenenti un filo di tungsteno e con una potenza che va dai 20 ai 100 watt. Il campione viene posizionato nel piano porta campioni e la superficie che deve essere visionata viene rivolta verso la lente obiettivo.

Il microscopio è collegato attraverso connessione USB ad un computer dal quale è possibile visualizzare e salvare l'immagine ingrandita del campione.

2.4.2 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)

L'analisi XRD è una tecnica che si adotta per valutare la struttura cristallina e la composizione chimica delle polveri in oggetto. Questo metodo di indagine si basa sul fenomeno dello scattering elastico e sul fenomeno della diffrazione di onde elettromagnetiche: una radiazione X viene direzionata verso il materiale in analisi e si studia

la sua interazione con i piani cristallografici che hanno distanze interatomiche dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda.

L'onda elettromagnetica in questione ha frequenza d'onda compresa tra $30 \cdot 10^{15}$ Hz e $300 \cdot 10^{18}$ Hz, corrispondente a lunghezze d'onda λ nel range che va dai 10 nm a 1 pm, mentre le distanze reticolari tra piani cristallini sono dell'ordine dei nanometri; si ha quindi fenomeno di diffrazione. Essa è infatti un fenomeno causato dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche scatterate dagli atomi posizionati su piani tra loro paralleli [Fig.2.16].

Servendosi della legge di Bragg è possibile ricavare il valore di distanza interplanare:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\vartheta \quad (5)$$

In cui:

- n è un numero intero positivo;
- λ corrisponde alla lunghezza d'onda della radiazione incidente al campione;
- d è la distanza interplanare;
- ϑ è l'angolo che si forma tra la direzione del fascio uscente il campione e la direzione del piano cristallino.

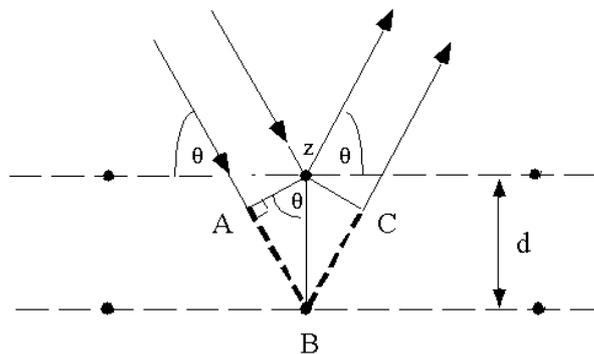


Figura 2.16: Principio su cui si basa la legge di Bragg.

Per avere interferenza costruttiva di fase, la quantità $2d \cdot \sin\vartheta$ deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda del raggio X incidente. Conoscendo il valore di λ e associando il valore puntuale di ϑ durante l'analisi, è possibile conoscere il valore di distanza interplanare d . L'interazione costruttiva tra onde in fase consegna un valore di intensità rilevata elevato, evidenziato in un diffrattogramma dalla presenza di picchi in corrispondenza di caratteristici valori di angoli ϑ .

Oltre alla distanza interplanare d è possibile calcolare anche gli indici di Miller della struttura cristallina, i parametri reticolari e il tipo di fase corrispondente (Epp, 2016).

2.4.2.1 Metodo di funzionamento del diffrattometro

L'onda elettromagnetica X viene generata da una sorgente, nel nostro caso una sorgente al rame, costituita essenzialmente da un tubo in vetro contenente gas a bassa pressione tra due elettrodi (un anodo e un catodo); quando una differenza di potenziale viene applicata tra i due elettrodi, gli elettroni e gli ioni migrano dal catodo all'anodo, aumentando la propria energia cinetica. In seguito alla collisione di ioni sul catodo, si producono altri elettroni che migrano verso l'anodo e da questa collisione si originano i raggi X.

La configurazione solitamente utilizzata nell'apparecchiatura XRD è quella di Bragg-Brentano [Fig.2.17]: il campione viene posizionato in una cella, chiamata camera di diffrazione, e la sorgente di raggi X si muove lungo una traiettoria circolare attorno al campione. Lungo questa traiettoria si muove anche un detector con la stessa velocità angolare, in modo tale da mantenere lo stesso angolo ϑ tra sorgente, campione e detector.

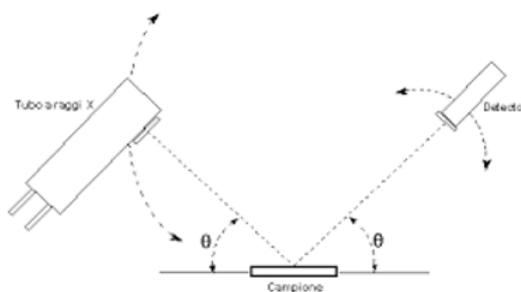


Figura 2.17: Geometria di Bragg-Brentano.

L'intensità dell'onda diffratta viene rilevata dal detector che quindi è in grado di restituire un valore di intensità per ciascun angolo ϑ analizzato; è quindi possibile generare un diffrattogramma, avente in ordinata i valori di intensità rilevata e in ascissa l'angolo 2ϑ spaziato.

2.4.3 Analisi BET

Questo metodo di indagine permette di ottenere il valore di area superficiale per unità di volume delle particelle. Il principio di funzionamento si basa sull'adsorbimento di molecole gassose di azoto da parte delle polveri indagate: maggiore è la quantità di azoto adsorbito sulla superficie, maggiore è l'area superficiale esposta delle particelle.

Questo metodo di analisi è stato sviluppato da Brunauer-Emmett-Teller (da cui prende il nome BET) e si avvale dell'adsorbimento di tipo fisico che può portare alla formazione di un ricoprimento sulla superficie delle particelle sotto forma di singolo strato atomico, ma anche di multilayer [Fig.2.18] (Naderi, 2015).

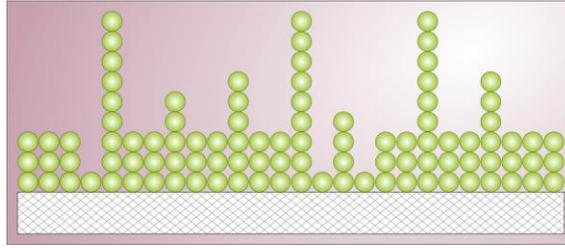


Figura 2.18: Illustrazione di adsorbimento multistrato.

Il test viene condotto a temperature e pressioni note e come gas adsorbito viene utilizzato una miscela costituita da 30% di azoto e 70% di elio.

L'isoterma BET lavora sulla seguente relazione:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{ML}} + \frac{(c-1)z}{cV_{ML}} \quad (6)$$

In cui: V = volume totale dell'adsorbito;

V_{ML} = volume del monolayer;

$c = e^{(\Delta H_{des,ML}^0 - \Delta H_{vap}^0)/RT}$ con ΔH entalpia di adsorbimento;

$z = p/p^*$;

p = pressione del gas in equilibrio col condensato;

p^* = tensione di vapore del liquido.

Dalla relazione (6) è possibile calcolare il valore di c e V_{ML} . Conoscendo il valore di temperatura e pressione alla quale è stato condotto il test, è possibile calcolare il numero di moli di gas adsorbito utilizzando la relazione dei gas perfetti:

$$pV = nRT \quad (7)$$

In cui: p = Pressione alla quale si svolge il test;

V = Volume totale dell'adsorbito;

n = Moli di gas adsorbito;

R = Costante universale dei gas il cui valore è pari a $R = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$;

T = Temperatura alla quale viene condotto il test.

Conoscendo il numero di moli adsorbite, è facilmente calcolabile il numero di molecole che sono state adsorbite e conoscendo l'area superficiale delle molecole è quindi possibile calcolare l'area superficiale delle polveri sulle quali è avvenuto il fenomeno di adsorbimento. La procedura di calcolo esposta è implementata automaticamente da un software che rielabora i dati provenienti dal *Chemisorption Analyzer* [Fig.2.19] e restituisce come output il valore di area superficiale espressa in m^2/g .



Figura 2.19: Autochem II, Chemisorption Analyzer utilizzato per la misura BET.

La polvere di cui si vuole conoscere l'area superficiale viene pesata e viene collocata all'interno di un reattore a forma di U con della lana di quarzo [Fig.2.20]; per garantire una misurazione precisa è necessario avere una quantità maggiore di 100 mg di polveri.

Il reattore viene inserito attraverso l'utilizzo di raccordi rapidi al macchinario di analisi e una termocoppia viene inserita dalla parte uscente del reattore.



Figura 2.20: Reattore utilizzato nell'analisi BET.

Attorno al reattore così inserito nel setup viene posizionata una fornace che, grazie a delle resistenze elettriche, permette di aumentare la temperatura del reattore. Prima di procedere all'analisi vera e propria delle polveri, si procede con un programma di pretrattamento:

vengono fatti fluire in continuo 30 ml/min di elio e allo stesso tempo si procede con un trattamento termico che prevede una rampa di temperatura a 50°C/min, 2 ore di stazionamento alla temperatura massima di 350°C e poi una rampa di raffreddamento a 90°C/min fino alla temperatura di 35°C.

A causa delle condizioni proibitive imposte della rampa di raffreddamento, si assiste ad un raffreddamento più lento. Complessivamente il processo di pretrattamento occupa circa tre ore, durante le quali le polveri vengono pulite da eventuali impurità.

Alla fine di questo processo, viene compiuta l'analisi vera e propria; la fornace viene disaccoppiata dal reattore e in questo modo è possibile inserire il reattore all'interno di bagni contenenti liquidi a temperatura stabile.

Viene cambiato il flusso di gas passante nel reattore, con una miscela composta dal 30% di azoto e 70% di elio, viene inserito il reattore all'interno di un bagno isoterma di azoto liquido alla temperatura di -188°C; durante questo bagno le polveri adsorbono le molecole di azoto che sono flussate lungo il reattore. In seguito viene inserito il reattore all'interno di un bagno contenente acqua alla temperatura ambiente di circa 20°C ed è in questo momento che le polveri deassorbono le molecole di azoto con cui si erano legate precedentemente.

L'adsorbimento e il deassorbimento di molecole si traducono in una composizione variabile della miscela in uscita al reattore: tale differenza di composizione viene analizzata per mezzo di un TCD.

L'acquisizione che si ottiene a monitor è un grafico in cui in ordinata si ha il segnale al TCD, mentre in ascissa il tempo su cui avviene la misurazione.

2.4.4 Analisi XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, indicata con la sigla XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), viene utilizzata per caratterizzare la superficie di materiali, permettendo di conoscere gli elementi chimici presenti sulla superficie e il tipo di legame presente tra gli atomi.

Il campione in esame viene colpito da un fascio di raggi X monocromatico e i fotoni emessi interagiscono con i primi strati atomici superficiali del materiale provocando fenomeni quali l'effetto fotoelettrico e l'emissione Auger; in questi casi un elettrone viene espulso dal materiale [Fig.2.21]. Misurando l'energia cinetica di questo elettrone è possibile risalire all'energia di legame indicativa dell'elemento chimico in esame secondo Eq.8:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{spettr} \quad (8)$$

Dove E_k è l'energia cinetica dell'elettrone rilasciato, $h\nu$ è l'energia del fotone emesso dalla sorgente, E_b è l'energia di legame dell'elettrone e che corrisponde alla quantità da calcolare e ϕ_{spettr} corrisponde alla funzione lavoro dello spettrometro di massa ed è caratteristica dello strumento.

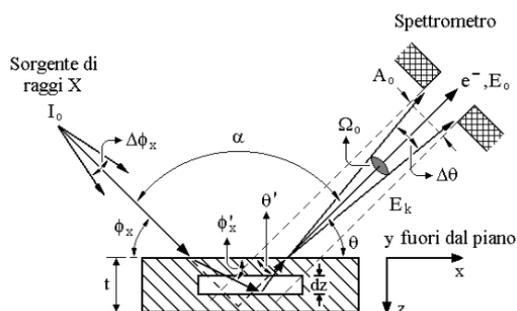


Figura 2.21: Geometria di analisi XPS.

Le sorgenti a raggi X sono anodi metallici che vengono bombardati da elettroni ad alta energia, circa di 15Kv, con la conseguente ionizzazione di un livello interno del materiale e il successivo rilassamento radiativo. I fotoelettroni emessi in seguito all'interazione tra la radiazione X ed il campione vengono risolti in energia da un analizzatore e successivamente un rivelatore ne determina l'intensità.

2.5 Test di attività catalitica

Una volta compiute le analisi caratterizzanti delle polveri ottenute, si sono selezionati i campioni che manifestano caratteristiche compatibili con una buona attività catalitica.

Le perovskiti sintetizzate hanno proprietà ossidative e possono trovare applicazione in diversi ambiti, sia per l'abbattimento di CO che di NO. Per questo motivo si sono posizionate le polveri di catalizzatore all'interno di un reattore ed è stato condotto un test catalitico alla presenza di diversi reagenti; il reattore è stato mandato in temperatura e si è controllata l'evoluzione dei reagenti con il variare della temperatura (De Lima R.K.C., 2009).

L'analisi qualitativa dei composti che si formano durante il test viene condotta dallo spettrometro di massa Hiden, mentre l'analisi quantitativa dei prodotti formatosi viene effettuata con lo spettrometro all'infrarosso IRTracer-100.

2.5.1 Reazioni ossidative

Le perovskiti sintetizzate hanno ottime proprietà ossidative nei confronti di diversi composti. Negli ultimi anni hanno assunto notevole interesse quei catalizzatori che riescono a condurre reazione di abbattimento di sostanze inquinanti a basse temperature.

In particolare notevoli energie si stanno impiegando per l'ossidazione di CO a composti meno inquinanti e nocivi per l'uomo; le nuove regolamentazioni ambientali spingono verso una minore emissione di CO e di altri composti organici volatili e per risolvere queste necessità è necessario adottare nuove tecniche industriali di abbattimento.

Il monossido di carbonio è un prodotto che si genera a causa di reazioni di combustione non complete che avvengono in condizioni deficitarie di ossigeno.

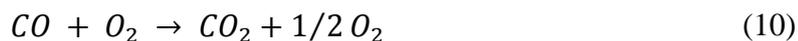
Ottimi risultati nell'abbattimento di CO si sono ottenuti utilizzando del platino su un supporto di allumina, ma l'alto costo del platino richiede l'utilizzo di altri materiali che manifestano caratteristiche comparabili ad un minor costo. Le perovskiti si collocano in questo contesto: il loro relativo basso costo e la loro facile realizzazione, permette la loro applicazione in filtri catalitici.

La reazione in esame è la seguente:



Dall'ossidazione del monossido di carbonio si ottiene anidride carbonica che ha proprietà inquinanti e nocive di molto minori rispetto a quelle del CO.

I test che vengono implementati in laboratorio sono effettuati in condizioni di sovrabbondanza di ossigeno:



Un'altra reazione avente particolare interesse è la riduzione di NO in presenza di CO; a seconda del catalizzatore utilizzato si possono riscontrare diversi comportamenti; solitamente si assiste ad un miglioramento della riduzione di NO in presenza di CO, ma il grado di conversione non dipende dalla concentrazione di CO presente (Kasemo, 2003). Inoltre la reazione di riduzione del NO non è del tutto scontata; a seconda dei siti catalitici attivi sulla superficie del catalizzatore, si può assistere a riduzione di NO o ossidazione di CO (Hong He, 2007) (Meiqing Shen, 2013).

2.5.2 Set up generale sperimentale

In questo paragrafo viene illustrato l'impianto utilizzato per misurare l'attività dei catalizzatori sintetizzati. Le reazioni di ossidazione enunciate nella sezione precedente

vengono facilitate dalla presenza di catalizzatori e nel caso particolare si vuole studiare l'influenza che hanno questi catalizzatori e le differenze che li contraddistinguono da quelli sintetizzati tramite tecnica batch; si intende dunque analizzare l'influenza della composizione della miscela in entrata al reattore, analizzando la composizione in uscita a diverse temperature del reattore. La miscela in entrata dipende dal test che viene effettuato: nel caso della reazione di ossidazione di CO, la miscela è composta da 1% di CO, 1% di O₂ e un inerte per differenza, nel nostro caso elio.

Nel caso invece del test per l'ossidazione di CO e riduzione di NO, la miscela è composta da 1% di CO, 1% di NO e 98% di He.

Ogni gas è stoccato in una bombola esterna al laboratorio con pressione fino a 200 bar, ciascuna delle quali è collegata a dei riduttori di pressione in prossimità della bombola che la riducono a circa 8 bar per la distribuzione nelle linee che entrano nei laboratori. Qui c'è un altro riduttore di pressione a muro che abbassa ulteriormente la pressione del gas a 5 bar [Fig.2.22].



Figura 2.22: Riduttori di pressione a muro.

Il gas viene quindi inviato ad un distributore con più uscite [Fig.2.23], dal quale è possibile inviare il gas ad un flussimetro azionando la corrispondente valvola di apertura mediante dei tubi collegati con raccordi rapidi.

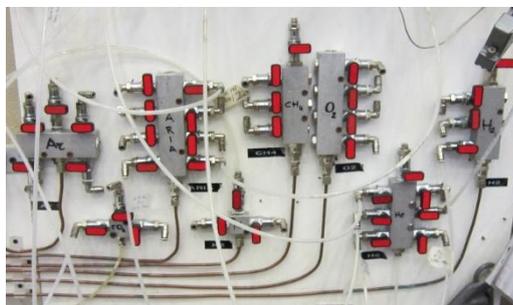


Figura 2.23: Distributori a più uscite.

Il flussimetro è un regolatore di portata massivo e ognuno ha un fondo scala diverso [Tab.2.1]. Per ogni gas componente della miscela si individua il flussimetro a seconda delle

portate parziali necessarie per ottenere simultaneamente una definita portata totale ad una certa composizione [Tab.2.1]. Tramite calibrazioni (fatte su azoto e corrette con fattori di conversione associati al composto) si può ricavare il setpoint del flussimetro per garantire la portata desiderata. Una volta fatto ciò, si azionano i flussimetri da computer e si convogliano i composti in uscita dai flussimetri in un unico condotto che va ad alimentare il reattore.

Tabella 2.1: Configurazione e caratteristiche dei flussimetri utilizzati.

Label	Marca	Range (ml/min)	Fluido usato
MF-20	Brooks	0-170	He
MF-11	Bronkhorst	0-10	O ₂
MF-12	Bronkhorst	0-10	CO
MF-20	Brooks	0-170	NO mix

Per collettare le portate, si utilizzano raccordi rapidi a T e L, che colleghino le portate all'interno di tubazioni in polietilene a bassa densità (LDPE) di diametro interno $\phi_{int} = 2mm$ e diametro esterno $\phi_{ext} = 4mm$.

La miscela così formata è pronta per entrare al reattore formato da tubo in quarzo di diametro interno di 8 mm, diametro esterno di 10 e lunghezza 60 cm, che viene inserito all'interno di un forno (Watlow) a temperatura programmabile: in questo tubo sono posizionate dai 60 mg ai 100 mg di polveri catalitiche, le quali vengono depositate su della lana di quarzo, in modo tale che lo scorrimento sia evitato, mentre sull'estremità inferiore della lana di quarzo è posizionata una termocoppia, in modo da registrare la variazione di temperatura prima e dopo il letto catalitico che ha un'altezza complessiva di circa tre cm. Naturalmente, per la configurazione adottata, è impossibile misurare la temperatura puntuale sulla superficie cataliticamente attiva, perché il valore di temperatura è misurato a qualche millimetro dal punto in cui avviene la reazione: la temperatura registrata non è esattamente quella reale di reazione.

Le polveri sono posizionate all'interno del tubo di quarzo in modo che, una volta inserito nel forno, si ritrovino tra la metà e i due terzi del forno (perché è un tratto sufficientemente isoterma non soggetto alle dispersioni termiche delle estremità). Una volta posizionato il catalizzatore e la termocoppia da sotto in direzione opposta al flusso, si fissa il tutto con raccordi esterni di fissaggio, all'estremità del tubo in quarzo che si monta all'interno del reattore [Fig.2.24]. Il tubo viene inserito dall'alto, perché il forno non è apribile, facendo attenzione a non rompere il tubo di quarzo che è molto fragile.



Figura 2.24: Tubo di quarzo inserito nel forno riscaldante.

Il reattore viene riscaldato con una resistenza elettrica e la temperatura interna è controllata da un programma di riscaldamento (Omron - CX thermo) impostato: negli esperimenti considerati si riscalda il reattore fino a 400 °C con una velocità costante di 3°C/min, poi si mantiene la temperatura massima per circa 100 minuti e in seguito si esegue un raffreddamento controllato del reattore con una velocità costante di 3°C/min. Si noti che l'esperimento è in regime transitorio ma si assume che la velocità di aumento della temperatura sia sufficientemente lenta perché il catalizzatore operi praticamente attraverso una successione di stati stazionari.

A seconda della temperatura impostata al forno la velocità dei gas attraverso il letto catalitico sarà diversa, poiché diversa è l'energia che viene ceduta alle molecole di gas.

Inoltre in entrata e in uscita dell'intercapedine tra forno e tubo di quarzo viene posizionata della lana di quarzo per evitare dispersioni di calore dovute a correnti di aria, che facilmente si instaurano per convezione naturale. La termocoppia in uscita dal letto catalitico viene monitorata con un acquisitore analogico digitale a sua volta pilotato da un programma in Matlab.

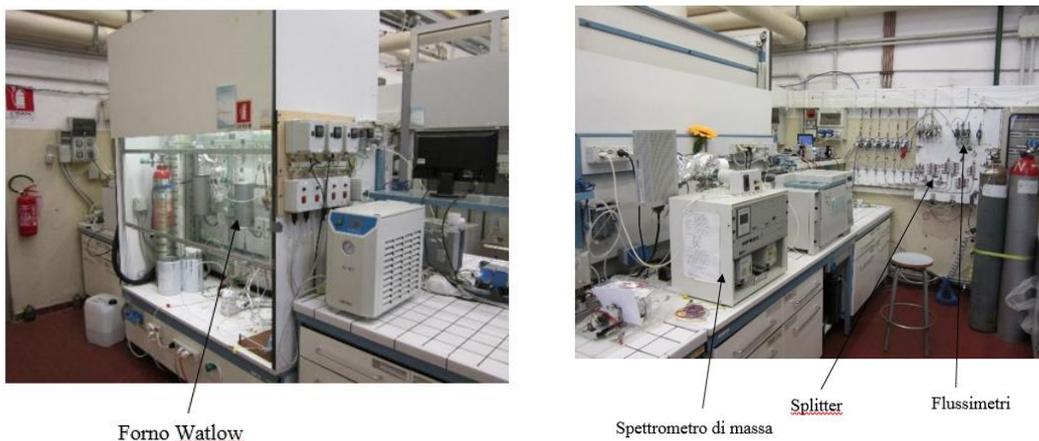
Quando viene inviata la miscela al reattore, essa entra in contatto con il letto catalitico ad una certa velocità, funzione della temperatura alla quale si trova il forno in quel momento. Con l'aumentare della temperatura, a seguito del procedere del test, la velocità con la quale si muove la miscela aumenta, incrementando anche il valore di resistenza che essa trova con il letto catalitico. Tale incremento di resistenza si traduce in un aumento complessivo della pressione all'interno del tubo in quarzo. L'innalzarsi della pressione all'interno del tubo può comportare il distacco dei raccordi di fissaggio dal tubo in quarzo; per questo motivo, in alcuni test, si è deciso di posizionare in entrata al reattore un trasduttore di pressione che monitora l'andamento della variazione di pressione.

La miscela in uscita dal reattore viene divisa in un raccordo a T [Fig.2.25] per l'analisi in parallelo delle composizioni. La sonda di diametro pari a 1/16" sottostante al raccordo a T serve a mandare la miscela allo spettrometro di massa, mentre l'altra uscita alimenta il flusso al FT-IR.



Figura 2.25: Raccordo a T per analisi in parallelo della miscela.

Una volta che la miscela viene esaminata dal FT-IR, il flusso viene convogliato ed espulso sotto cappa.



Forno Watlow

Spettrometro di massa

Splitter

Flussimetri

Figura 2.26: veduta d'insieme delle apparecchiature di laboratorio.

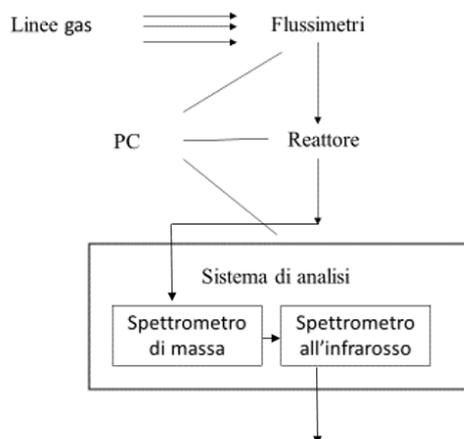


Figura 2.27: Schema generale dell'impianto utilizzato per le prove di reazione.

2.5.3 Hiden – Spettrometro di massa

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che può essere applicata sia per l'identificazione di composti sconosciuti, sia per l'analisi di sostanze in tracce. Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z), tramite l'applicazione di campi magnetici statici o oscillanti.

Una molecola si ionizza a causa dell'espulsione di un elettrone; il catione radicalico che si forma (ione molecolare) in parte si frammenta originando molecole e/o radicali neutri (che lo strumento non rileva), in parte generando cationi e/o radicali cationi (ioni frammento). Lo ione molecolare e i vari ioni che si originano per frammentazione (cationi e radicali cationi) vengono discriminati in base al loro rapporto massa/carica e rivelati da un detector.

Durante l'esperimento di spettrometria di massa si ha dunque la ionizzazione e la separazione di molecole in fase gassosa che vengono poi rivelati. In seguito alla loro rivelazione si ottiene uno spettro di massa che rappresenta l'abbondanza relativa degli ioni in funzione del loro rapporto massa/carica.

Nello specifico, lo strumento utilizzato è un analizzatore a quadrupolo della HIDEN ANALYTICAL (modello HPR-20 QIC, con unità centrale HAL/3F RC 301) [Fig.2.29].



Figura 2.29: spettrometro di massa utilizzato per le analisi.

Il gas campionato viene aspirato attraverso un capillare tramite una pompa a vuoto e parte viene espulso dalla linea di bypass attraverso la pompa di bypass, mentre il resto entra nello strumento attraverso un orifizio.

Passato l'orifizio si ha accesso al cuore dello strumento: il quadrupolo. Esso è costituito da un gruppo di quattro barre metalliche, di forma cilindrica, che fungono da elettrodi dell'analizzatore, chiamato anche filtro di massa. Gli ioni provenienti dalla sorgente sono accelerati da un potenziale ed immersi nello spazio, a sezione quadrata, tra le barre. Le barre

diagonalmente opposte sono collegate elettricamente tra loro, una al polo positivo di un generatore variabile in corrente continua, e l'altra coppia al polo negativo. Ad ogni coppia è inoltre applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza. Questo campo elettrico fisso, unito a quello oscillante con frequenze dell'ordine delle onde radio, fa muovere gli ioni secondo traiettorie sinusoidali, consentendo solo a quelli di una data massa di attraversare l'intero quadrupolo e giungere al rilevatore. La modulazione del segnale radio consente di scandire l'intero arco delle masse, che rientrano nel range di identificazione dello strumento. Lo strumento è inoltre dotato di un software con cui poter gestire le analisi, MasSoft. Con tale programma è possibile impostare l'albero degli eventi, ovvero la sequenza di analisi con indicate le masse di cui si vuole monitorare l'andamento nel tempo. L'impostazione di tali masse non è del tutto scontata: è infatti possibile che alcune specie diano segnali corrispondenti alla massa dei frammenti risultanti dalla ionizzazione. Il segnale di output, fornito dall'Hiden in tempo reale tramite MasSoft, è la pressione parziale delle specie monitorate. La scala delle pressioni parziali, sulla destra del grafico [Fig.2.28], è di tipo logaritmico.

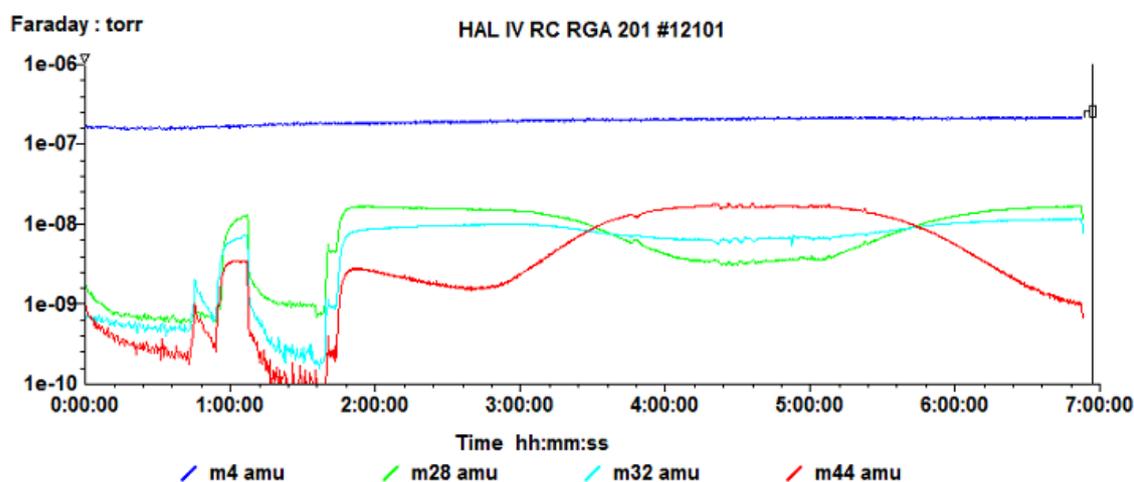


Figura 2.28: Grafico che si ottiene durante l'analisi qualitativa allo spettrometro di massa.

Il grafico esposto evidenzia l'evoluzione delle sostanze in miscela con l'evolvere del tempo; in particolare, durante il test di ossidazione del monossido di carbonio in presenza di ossigeno, si analizza l'andamento della massa atomica 4 (elio), 28 (monossido di carbonio), 32 (ossigeno) e 44 (anidride carbonica).

All'inizio del test si nota un andamento irregolare, poiché in quel momento si stavano svolgendo le calibrazioni giornaliere degli strumenti e i flussimetri venivano azionati. Poco prima delle due ore i profili di pressioni parziali si posizionano su valori costanti e da quel momento comincia il test: la pressione parziale dell'elio rimane pressoché costante ed

elevata nel tempo poiché si tratta dell'inerte di reazione. La pressione parziale di CO e O₂ vanno via via diminuendo con il procedere del tempo a favore di un aumento di pressione parziale di anidride carbonica. Le pressioni parziali sono correlabili alla concentrazione delle sostanze presenti in miscela e pertanto sono indicative delle concentrazioni puntuali.

L'analisi allo spettrometro di massa è quasi continua: l'intera estensione del range di masse, 0-200 amu, avviene in pochi secondi e quindi l'evoluzione della miscela è monitorata pressoché in tempo reale.

2.5.4 IRTracer-100 per analisi quantitative

Solitamente l'analisi all'IR viene effettuata con carattere qualitativo per ricavare informazioni riguardo alle sostanze presenti. Con l'utilizzo di sostanze gassose è possibile compiere anche un'analisi quantitativa che permette di ottenere il valore di concentrazione delle specie in miscela. Nello specifico le analisi sono state condotte con IRTracer-100 della casa produttrice Shimadzu [Fig.2.30].



Figura 2.30: IRTracer-100 utilizzato per le analisi.

2.5.4.1 Principi di funzionamento

La radiazione infrarossa si riferisce a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra la regione del visibile e quella delle microonde. La zona che presenta maggior interesse per l'analisi di composti chimici è quella compresa fra 4000 e 400 cm⁻¹.

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra radiazione elettromagnetica e la materia e su base sulla spettroscopia di vibrazione: quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa, l'energia ceduta viene convertita in energia vibrazionale da parte della molecola. Sono due i modi fondamentali con cui la molecola può vibrare:

- *Vibrazione di stretching (stiramento)* [Fig.2.31]: dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica;

- *Vibrazione di bending (piegamento)* [Fig.2.31]: dovuto a variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo. In questo caso si possono avere vibrazioni sul piano (*scissoring e rocking*) o vibrazioni fuori dal piano (*wagging e twisting*).

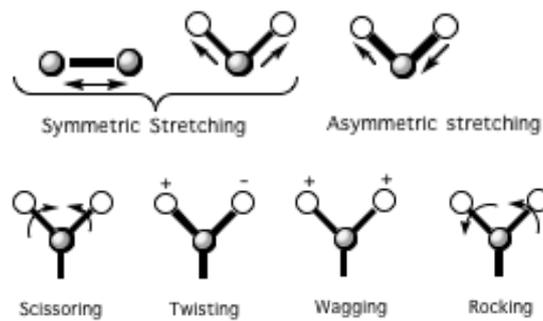


Figura 2.31: Modi vibrazionali possibili.

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva. Quando si ha una tale variazione, la molecola produce un campo elettrico oscillante: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

$$\mu = q \cdot d \quad (11)$$

in cui:

μ = momento dipolare;

q = carica elettrica;

d = distanza vettoriale.

L'intensità ad una determinata lunghezza d'onda dipende dal valore del momento dipolare del legame e quindi dall'elettronegatività relativa degli atomi coinvolti nel legame.

Nel caso della CO_2 , che possiede un momento dipolare nullo, lo stiramento simmetrico dei legami carbonilici non porta ad assorbimento nell'IR perché ogni momento dipolare associato ad un legame $\text{C}=\text{O}$ è annullato dall'altro (la vibrazione simmetrica non distrugge il centro di simmetria del sistema). Invece lo stiramento asimmetrico comporta la comparsa di un momento dipolare variabile nel tempo, e questo porta ad assorbimento.

Lo spettro IR, ottenuto diagrammando l'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, sebbene sia riferito alla molecola nella sua interezza, è caratterizzato da dei picchi riferibili a gruppi funzionali specifici, facenti parte della sua struttura [Fig.2.32].

È proprio grazie alla riproducibilità di questi picchi, e soprattutto dei valori caratteristici di assorbimento, che è possibile risalire alla struttura della molecola in esame.

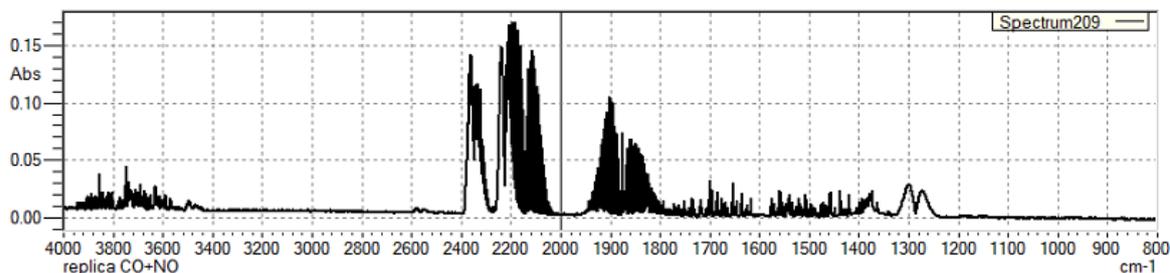


Figura 2.32: Esempio di spettro caratterizzante l'evoluzione della miscela nel corso del test.

2.5.4.2 Principi dell'analisi quantitativa

La miscela in uscita dal reattore viene convogliata all'IRTracer-100 per l'analisi quantitativa: qui è presente una cella che viene attraversata lungo le facce laterali, in KBr, dal raggio all'infrarosso [Fig.2.33, Fig.2.34]. All'estremità apposta della sorgente IR è presente un detector che analizza l'assorbimento della miscela nel tempo.

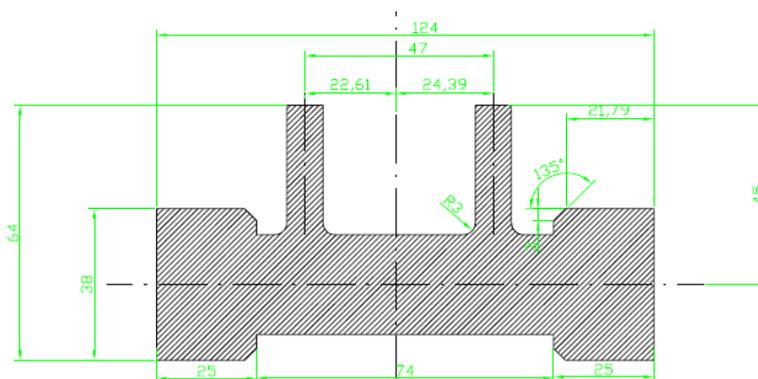


Figura 2.33: Rappresentazione della cella, veduta laterale.

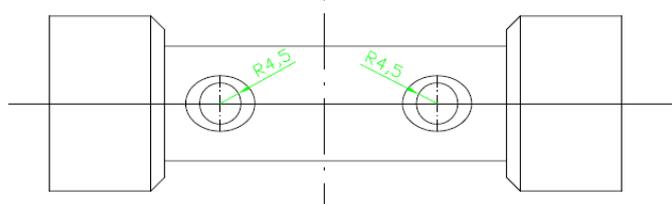


Figura 2.34: Rappresentazione della cella, veduta dall'alto.

La miscela entra ed esce dalla cella in modo continuo e quindi l'analisi IR permette di avere indicazioni puntuali sulle caratteristiche della miscela. Le informazioni ricavate devono tener conto dei limiti a cui l'analisi quantitativa all'IR è soggetta; la cella infatti ha una geometria tale da permettere la formazione di volumi morti al suo interno: la concentrazione delle specie presenti all'interno della cella non corrisponde esattamente alla concentrazione delle specie presenti all'uscita della miscela dal reattore. Inoltre, lavorando con portate di

gas inferiori ai 100 ml/min, il volume della cella non viene riempito istantaneamente e si verificano fenomeni dovuti al lavaggio della cella.

Il lavoro seguente si basa essenzialmente sulla comparazione di più esperimenti compiuti con le medesime condizioni operative, quindi complessivamente le informazioni ricavate possono essere considerate attendibili per lo scopo proposto.

L'assorbanza della miscela è direttamente proporzionale alla concentrazione delle specie presenti, quindi monitorando il valore di intensità di picchi opportunamente individuati all'interno dello spettro, è possibile attribuire ad un valore di intensità un corrispondente valore di concentrazione. Per far ciò è necessario inserire nel database di calcolo dello strumento delle rette di calibrazione che vadano ad indagare la variazione di intensità di picco con il procedere della reazione.

2.5.5 Trasduttore di pressione MPX5100

Il trasduttore di pressione utilizzato è corrisponde a un sensore monolita di silicio avente caratteristiche piezoelettriche e viene inserito in alimentazione del tubo in quarzo nel quale sono state posizionate le perovskiti da testare. Nello specifico si è utilizzato il trasduttore MPX5100 della casa produttrice NXP.

Esso confronta la pressione con la quale la miscela entra al reattore con la pressione atmosferica attraverso un valore di resistenza elettrica in mV. Questo valore viene poi convertito in una differenza di pressione in mbar attraverso una retta di calibrazione.

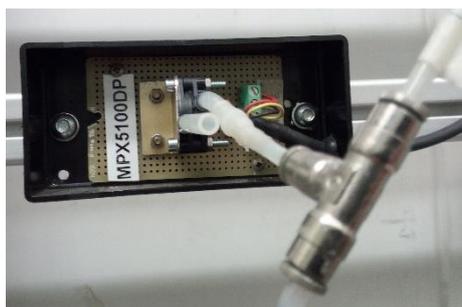


Figura 2.35: Rappresentazione del trasduttore di pressione adoperato.

2.5.6 Forno OMRON e software CX-Thermo

Le reazioni catalitiche avvengono impostando un programma di temperatura. Solitamente questo programma prevede una rampa di riscaldamento, uno stazionamento isoterma alla temperatura massima raggiunta e poi una rampa di raffreddamento.

L'attuazione di questo programma avviene utilizzando un forno Watlow controllato dal PC di comando per mezzo del software CT-Thermo. Il forno tubolare presenta al suo interno delle resistenze elettriche che surriscaldandosi aumentano la temperatura interno del forno. Una termocoppia è inserita all'interno del tubo in quarzo e la sua estremità è situata in corrispondenza della lana di roccia che sostiene il letto catalitico: la temperatura che misura è quella associata alla temperatura di conversione catalitica e viene raccolta dal software CX-Thermo per regolare la temperatura nel forno. Se la temperatura misurata si discosta da quella teorica di set point istantaneo, il software aumenta il valore della resistenza elettrica, con conseguente dissipazione di calore che va ad aumentare la temperatura interna al reattore.

Strutturalmente il forno è composto appunto da resistenze elettriche immerse in materiale ceramico in grado di sostenere le alte temperatura alle quali si ha necessità di condurre gli esperimenti.

Grazie al software CX-Thermo è possibile impostare il programma di temperatura desiderato e conoscere in tempo istantaneo il valore di alcuni parametri di processo con un tempo di campionamento di dieci secondi da una misurazione alla sua successiva. Ad ogni campionamento è possibile conoscere la temperatura effettiva presente nel forno (misurata dalla termocoppia inserita), la temperatura istantanea di setpoint, la temperatura finale di setpoint e l'incremento di potenza richiesto per aumentare le resistenze elettriche del forno.

Capitolo 3

Caratterizzazione e attività delle polveri

Di seguito vengono esposte le procedure di sintesi per la realizzazione delle soluzioni da utilizzare durante la tecnica di *Flame Spray*. Viene poi spiegato il metodo di lavoro seguito per la realizzazione di nanopolveri in fiamma, correlando i risultati che si ottengono dalla caratterizzazione delle particelle con i parametri applicativi utilizzati.

Viene in seguito esposto il metodo di lavoro seguito per testare l'attività catalitica delle polveri, confrontando le performance di diverse polveri.

3.1 Preparazione della soluzione per ottenere LaMnO_3 con metodo sol gel

Questo metodo di sintesi della soluzione da cui ricavare perovskiti è stato sviluppato e ottimizzato al *Dipartimento di Scienze Chimiche* dal gruppo di ricerca afferente alla prof.ssa Antonella Glisenti.

La procedura descritta in seguito è quella che viene seguita per la realizzazione della perovskite LaMnO_3 , mentre vengono effettuate delle varianti riguardo al tipo di precursori usati nel caso si vogliano ottenere perovskiti parzialmente drogate.

Per il calcolo della quantità di precursori da inserire, è necessario conoscere la quantità di perovskite finale che si vuole ottenere; i calcoli che seguono sono atti ad ottenere una massa finale di prodotto pari a 5g.

Essendo che il peso molecolare di LaMnO_3 è 241.84 g/mol, le moli finali che si vogliono ottenere sono pari a 0.02 mol. I precursori metallici da inserire sono l'ossido di lantanio La_2O_3 e acetato di manganese tetraidrato $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e per ottenere le quantità finali di LaMnO_3 desiderate, è necessario inserire 0.01 mol di La_2O_3 , corrispondenti a 3.37g, e 0.02 mol di $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pari a 5.07g. Tali precursori sono sciolti separatamente in acqua deionizzata, aggiungendo 45 ml di acido nitrico HNO_3 ; questa quantità è stata calcolata considerando che per ogni grammo di perovskite finale, devono essere inseriti 9 ml di acido nitrico.

La soluzione viene posta su di una piastra riscaldante e viene mantenuta in agitazione attraverso l'azione meccanica di un magnete.

Poi viene aggiunto l'agente complessante, ossia l'acido citrico, in grado di creare una sorta di reticolazione fra i vari ioni metallici presenti in soluzione. La quantità necessaria di acido citrico dipende quindi dalla quantità di ioni metallici presenti in soluzione e deve rispettare la seguente condizione:

$$n_{C_6H_8O_7} = 1.9 \cdot (n_{La^{3+}} + n_{Mn^{2+}}) \quad (12)$$

Affinché non avvenga la precipitazione dei precursori metallici nella soluzione, è importante controllarne il valore di pH, che deve rientrare nel range compreso tra 7-8. Tale condizione viene rispettata inserendo in soluzione della soluzione acquosa di ammoniaca al 30% che permette di raggiungere il valore basico di pH richiesto; in questo modo l'acido citrico è in grado di complessare efficacemente gli ioni metallici presenti in soluzione. A questo punto è necessario aspettare che l'acqua presente in soluzione evapori e questo è lo step più dispendioso in termini di tempo, poiché tale evaporazione viene compiuta alla temperatura di 150°C ed impiega un tempo minimo di 5 ore. Si mantiene questa bassa temperatura perché è necessario che il gel presente in soluzione non bruci prima che tutta la quantità di acqua sia completamente evaporata. In questo modo al termine delle 5 ore, si ottiene un gel secco spugnoso dato dalla reticolazione degli ioni metallici nella matrice organica dell'acido citrico. Riscaldando il gel fino alla temperatura di 200°C, si assiste alla decomposizione esotermica dei sali di nitrato come NH_4NO_3 e all'ossidazione della matrice organica. Questo ultimo step è molto esotermico, con un immediato rilascio di calore attraverso una fiamma ed è anche lo step più critico da controllare, poiché grandi quantità di materiale potrebbero portare ad un rilascio di energia improvviso, di grande entità e disuniforme nella massa. Al termine di questo processo, il materiale che si ottiene è molto spugnoso e le perovskiti che si ottengono si trovano allo stato amorfo. È necessario quindi compiere un ultimo processo di calcinazione a 700°C per 6 ore in modo da avere delle perovskiti con una struttura reticolare ben definita.

La soluzione iniettata in fiamma per l'ottenimento di polveri attraverso *FS* è stata realizzata con gli stessi materiali utilizzati per la tecnica batch. I precursori sono stati inseriti in un'unica soluzione, ma non si è dovuto compiere alcun ciclo termico per l'evaporazione del solvente e la creazione del network solido. In alcune prove è stato aggiunto dell'etanolo nella soluzione, prevedendo una miglior combustione dello spray in fiamma.

3.2 Preparazione della soluzione per ottenere $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ con metodo FS

Questa sintesi è stata compiuta per verificare che la tecnica FS possa essere utilizzata anche per ottenere nanopolveri con una composizione chimica più complessa. Non è infatti scontato l'ottenimento di perovskiti con una struttura cristallina definita e con una composizione chimica precisa, in cui vengano mantenuti costanti i rapporti molari tra gli ioni solo attraverso un breve passaggio in fiamma.

La soluzione preparata permette di ottenere complessivamente 5 g di perovskite drogata $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Per ottenere questa particolare struttura è necessario avere a disposizione i precursori metallici necessari: La_2O_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e SrCO_3 .

Sono state calcolate le moli corrispondenti a 5 g di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, ossia 0.02159 mol e poi si sono calcolate il numero di moli da inserire per ogni precursore metallico. Rispettando le condizioni enunciate nel §2.3.3, si sono calcolate anche le quantità di acido nitrico e acido citrico da inserire. Nella tabella seguente vengono espresse le quantità utilizzate per ogni materiale [Tab.3.1].

Tabella 3.1: materiali e rispettive quantità impiegati nella sintesi di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

Composto	Quantità
La_2O_3	2.8137 g
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.2917 g
SrCO_3	0.6375 g
Acido nitrico	45 ml
Acido citrico	15.76 g

Ogni precursore metallico è stato pesato su una bilancia ed è stato sciolto all'interno del rispettivo becker con dell'acqua deionizzata. Parte dei 45 ml di acido nitrico sono stati equipartiti tra i vari becker contenenti i precursori metallici in modo da migliorarne la solubilizzazione.

Infine l'acido citrico, che è il composto solido presente in maggior quantità, viene sciolto in acido citrico con dell'acqua in un becker di dimensioni maggiori ed è in questo becker che viene svuotato il contenuto degli altri contenitori che avevano al loro interno i precursori metallici in soluzione.

La soluzione così formata viene posizionata su una piastra riscaldante alla temperatura di circa 150°C e mantenuta in agitazione. Infine con l'aiuto di una cartina tornasole si misura il pH della soluzione; se il pH non è compreso all'interno del range $7 \div 8$, si aggiunge goccia

a goccia dell'altro acido nitrico in modo da ottenere il valore di acidità richiesto. È importante lavorare in un range di pH controllato, in modo da evitare fenomeni di precipitazione.

3.3 Preparazione della soluzione per ottenere $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ con metodo FS

È stata preparata una nuova soluzione contenente precursori tali da poter permettere l'ottenimento di una perovskite avente al suo interno due elementi droganti, uno per il catione in posizione A e uno per il catione in posizione B. Nello specifico, dalla soluzione si vogliono ottenere 5 g di polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Il procedimento è stato lo stesso utilizzato nelle sintesi precedenti e in questo caso vengono utilizzati i seguenti precursori con le quantità associate [Tab.3.2].

Tabella 3.2: Materiali e rispettive quantità impiegati nella sintesi di $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Composto	Quantità
La_2O_3	1.8739 g
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.9471 g
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2.4347 g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2.0071 g
Acido nitrico	45 ml
Acido citrico	16.79 g

La_2O_3 è stato sciolto all'interno di acido nitrico, mentre gli altri precursori, sotto forma di sali, sono stati sciolti in acqua. I vari precursori sono stati quindi inseriti all'interno di un unico becker e posizionati su di una piastra riscaldante per circa venti minuti. Il pH della soluzione è stato misurato con un piaccametro e ha dato valore 7.98. Il colore finale della soluzione si discosta da quello ottenuto nella soluzione precedente, poiché è stato sciolto all'interno il nitrato di nichel di colore verdastro; pertanto, il colore finale della soluzione è bluastro.

3.4 Metodo operativo per la sintesi di perovskiti mediante FS

La tecnica *Flame Spray* si avvale di metodiche utilizzate nella tradizionale tecnica batch esposta precedentemente e implementa nuove modifiche a causa del diverso setup sperimentale di cui si avvale.

La tecnica prevede la realizzazione di una miscela da iniettare in fiamma e tale miscela ricalca quella realizzata per la tecnica batch esposta nei §3.1 e §3.2. A differenza della tecnica batch, una volta che i vari precursori vengono mescolati in un unico becker, non si lascia il solvente ad evaporare, ma si versa la soluzione realizzata all'interno di una beuta in modo da esser conservata. Per le successive sintesi, si inserisce il quantitativo di miscela desiderato all'interno di un contenitore graduato nel quale è inserito il tubo che porta la miscela all'aerografo. A seconda della pressione dell'aria in uscita dall'aerografo, la portata di miscela risucchiata varia per effetto Venturi. L'aerografo è inserito verticalmente al centro del bruciatore a quattro torce e la miscela viene iniettata nella fiamma con una portata di circa 2.5ml/min.

Per migliorare la combustione della soluzione all'interno della fiamma sono state realizzate anche delle soluzioni che contenessero dei composti che durante la combustione andassero ad aumentare la temperatura della fiamma. A tal proposito è stato inserito in alcune soluzioni dell'etanolo e in altre anche una soluzione acquosa di ammoniacale. Il quantitativo inserito non deve compromettere però il valore del pH della soluzione: sia etanolo che ammoniacale, se inseriti in grosse quantità, andrebbero a far precipitare i precursori metallici presenti in soluzione. La concentrazione volumetrica di ammoniacale in soluzione è stata fatta variare da 0% all'11%, mentre la concentrazione volumetrica di etanolo dallo 0% al 19%.

Per verificare che il valore di pH rimanga all'interno del range prestabilito, si controlla la soluzione con una cartina tornasole.

Lo spray che si genera passa all'interno della fiamma entro cui avviene la combustione ed entra poi nel tubo collettore; qui passano quindi le polveri che si sono generate dalla combustione dello spray in fiamma che vengono poi raccolte sui filtri metallici interposti. La soffiante che è collegata all'uscita del tubo collettore permette al flusso di aria contenente lo spray di fluire lungo il tubo collettore con velocità costante: alla soffiante è infatti collegato l'inverter che impone la stessa differenza di pressione tra entrata ed uscita del tubo collettore durante tutta la prova.

Una volta che le polveri vengono intrappolate nei filtri, l'aria in uscita dal tubo viene convogliata ed espulsa sotto cappa.

Quando la soluzione da iniettare è terminata, viene spento il bruciatore e si estraggono i filtri per procedere alla raccolta delle polveri: la raccolta viene fatta manualmente, grattando la superficie dei filtri con una spatola da laboratorio e raccogliendo le polveri all'interno di un contenitore.

Le polveri che invece sono intrappolate tra le maglie dei filtri vengono raccolte attraverso un lavaggio in una macchina a ultrasuoni [Fig.3.1]: i filtri vengono inseriti in un bagno di acqua deionizzata e posti in una vasca a ultrasuoni. A causa della vibrazione meccanica, le polveri sono in grado di uscire dalle maglie metalliche e migrano nella soluzione di acqua deionizzata: per

poterle dividere è necessario far evaporare l'acqua attraverso l'azione termica di una piastra riscaldante.



Figura 3.1: Rappresentazione di vasca a ultrasuoni utilizzata per il lavaggio dei filtri.

Quando il solvente è completamente evaporato, si forma nel fondo del becker uno strato contenente le polveri che deve essere raschiato con una spatola per essere raccolto all'interno di un porta campioni. Il fondo formato risente morfologicamente della presenza più o meno elevata di composti organici presenti: maggiore è la quantità di composti organici, più il fondo è giallognolo e facilmente rimovibile. Queste polveri non possono però essere direttamente utilizzate per i test catalitici e devono essere quindi trattate termicamente per eliminarne le impurità. Per far ciò si procede alla calcinazione delle polveri che può avvenire con diverse modalità:

- *Calcinazione in muffola*: le polveri vengono inserite in un porta campioni in vetro Pyrex e inserite in muffola: il programma di temperatura solitamente utilizzato prevede una rampa di riscaldamento che porta dalla temperatura ambiente a 700°C in 2 ore, un tratto in isoterma a 700°C per 6 ore e poi un raffreddamento
- *Calcinazione in flusso*: le polveri vengono inserite all'interno di un tubo di quarzo e fissate con della lana di roccia. Il tubo viene poi inserito all'interno di un reattore contenente delle resistenze riscaldanti. Il programma di temperatura imposto prevede una rampa di riscaldamento che porta il campione da temperatura ambiente alla temperatura di 400°C con 2°C/min. Poi la condizione rimane isoterma per circa un'ora alla temperatura di 400°C e in seguito si ha raffreddamento controllato a -2°C/min per ritornare alla temperatura ambiente. Nel contempo viene fatta fluire una miscela con portata proporzionale alla quantità di catalizzatore inserito e di composizione pari al 95% di elio e 5% di ossigeno. Tale composizione è di tipo ossidante e permette al materiale organico presente nelle polveri di bruciarsi.

La differenza sostanziale che si riscontra tra i due tipi di calcinazione è il diverso aspetto morfologico delle polveri al termine del trattamento al quale è associato un diverso comportamento ai test di catalisi.

Durante la calcinazione in flusso è poi possibile compiere delle analisi aggiuntive riguardo i composti che vengono eliminati durante il trattamento termico: attraverso l'accoppiamento con lo spettrometro di massa è possibile capire la natura dei composti eliminati, mentre con l'FT-IR è possibile misurare la quantità di CO e CO₂ rilasciati. Tale trattazione verrà approfondita nel paragrafo successivo §3.7.1.

A causa delle diverse granulometrie riscontrabili nelle polveri e negli agglomerati che le contengono, si procede alla loro setacciatura: vengono impilati uno sull'altro tre setacci aventi maglie rispettivamente di 300µm, 200µm e 100µm e posti su di un vibrovaglio [Fig.3.2] con oscillazione controllata per circa 2 minuti. Le polveri vengono poi raccolte e conservate all'interno di porta campioni.



Figura 3.2: Vibrovaglio e setacci utilizzati per dividere le polveri.

Tabella 3.3: Schema riassuntivo delle sintesi effettuate.

SIGLA	COMPOSIZIONE POLVERI	V SOL	m POLVERI	SETUP	CALCINAZIONE	AGGIUNTE IN SOLUZIONE	NOTE
EF1	LaMnO ₃		30 mg	vecchio - aerografo in metallo	no	-	polveri nerastre
EF2_1	LaMnO ₃	60 ml	116 mg	vecchio - aerografo in plastica	no	-	polveri giallognole
EF2_2	LaMnO ₃	60 ml	10 mg	vecchio - aerografo in plastica	2h, 700°C diminuzione peso -91,45%	-	polveri nerastre
EF2_3	LaMnO ₃	60 ml	88,3 mg	vecchio - aerografo in plastica	6h, 700°C diminuzione peso -92,5%	-	polveri nerastre
EF3	LaMnO ₃		286 mg	vecchio - aerografo in plastica	no	-	polveri grigiastre, sia bianche che nere
EF4_1	LaMnO ₃	45 ml	-	vecchio - aerografo in plastica	no	40 ml di soluzione + 5 ml di ammoniaca	recuperate da tubo/filtri

EF4_2	LaMnO3	45 ml	-	vecchio - aerografo in plastica	no	40 ml di soluzione + 5 ml di ammoniaca	recuperate da lavaggio
EF5_1	LaMnO3	55 ml	-	vecchio - aerografo in plastica	no	40 ml di soluzione + 5 ml di ammoniaca + 10 ml di etanolo	recuperate da tubo/filtri
EF5_2	LaMnO3	55 ml	-	vecchio - aerografo in plastica	no	40 ml di soluzione + 5 ml di ammoniaca + 10 ml di etanolo	recuperate da lavaggio
EF6_1	LaMnO3	60 ml	279,1 mg	vecchio - aerografo in plastica	600°C, 6h	75 ml di soluzione + 10 ml di ammoniaca + 20 ml di etanolo	recuperate da tubo
EF6_2	LaMnO3	60 ml	186,5 mg	vecchio - aerografo in plastica	Calcinazione in flusso	75 ml di soluzione + 10 ml di ammoniaca + 20 ml di etanolo	recuperate da filtri superficialmente
EF6_3	LaMnO3	60 ml	142,1 mg	vecchio - aerografo in plastica	no	75 ml di soluzione + 10 ml di ammoniaca + 20 ml di etanolo	recuperate da lavaggio
EF6_2	LaMnO3	60 ml	186,5 mg	vecchio - aerografo in plastica	4h, 600°C	75 ml di soluzione + 10 ml di ammoniaca + 20 ml di etanolo	recuperate da filtri superficialmente
EF7_1	La0.8Sr0.2MnO3	25 ml	28,8 mg	vecchio - aerografo in plastica	no	-	recuperate da filtri superficialmente
EF7_2	La0.8Sr0.2MnO3	25 ml	78,9 mg	vecchio - aerografo in plastica	700°C, 6h	-	recuperate da flangia interna
EF7_3	La0.8Sr0.2MnO3	25 ml	-	vecchio - aerografo in plastica	no	-	recuperate da lavaggio
EF7_4	La0.8Sr0.2MnO3	25 ml	213,6 mg	vecchio - aerografo in plastica	700°C, 6h	-	recuperate da lavaggio tubi
EF8	La0.8Sr0.2MnO3	25 ml	-	nuovo (setup e aerografo)	Calcinazione in flusso	-	recuperate da filtri superficialmente
EF9	La0.8Sr0.2MnO3	75ml	> 1 g	nuovo (setup e aerografo)	Calcinazione in flusso	-	recuperate da filtri superficialmente
EF9_1	La0.8Sr0.2MnO3	75ml	102 mg	nuovo (setup e aerografo)	700°C, 6h + calcinazione in flusso 5°/min, Tmax 400°, He+O2	-	recuperate da filtri superficialmente
EF10	La0.5Sr0.5Mn0.7Ni0.3O3	50 ml	88 mg	nuovo (setup e aerografo)	Calcinazione in flusso	-	recuperate da filtri superficialmente

3.5 Caratterizzazione delle polveri

Di seguito vengono esposte le analisi compiute sulle polveri ottenute mediante tecnica *FS*. Tali prove sono state effettuate per confermare l'ottenimento della fase perovskitica e per capire gli effetti che provocano caratteristici parametri applicativi o trattamenti.

3.5.1 Morfologia delle polveri

Le polveri sintetizzate sono state osservate al microscopio ottico, in modo da poter valutare qualitativamente la natura delle polveri sintetizzate e per avere informazioni riguardo la dimensione degli aggregati. Da questo metodo di analisi non è però possibile ricavare informazioni riguardo la composizione, la natura chimica e la struttura cristallina delle polveri, ma si possono ottenere informazioni qualitative riguardo la morfologia.

La configurazione adottata al microscopio ottico permette di ottenere immagini ingrandite all'8x delle polveri analizzate. L'ingrandimento finale è dato dall'interazione tra

l'ingrandimento dell'obiettivo 4x e della lente oculare 2x. Da notare che l'immagine viene acquisita direttamente dal computer a cui è collegato il microscopio ottico.

Dalle immagini ottenute si capisce come il grado di trattamento termico delle polveri abbia influenzato la morfologia finale delle stesse [Fig.3.3].

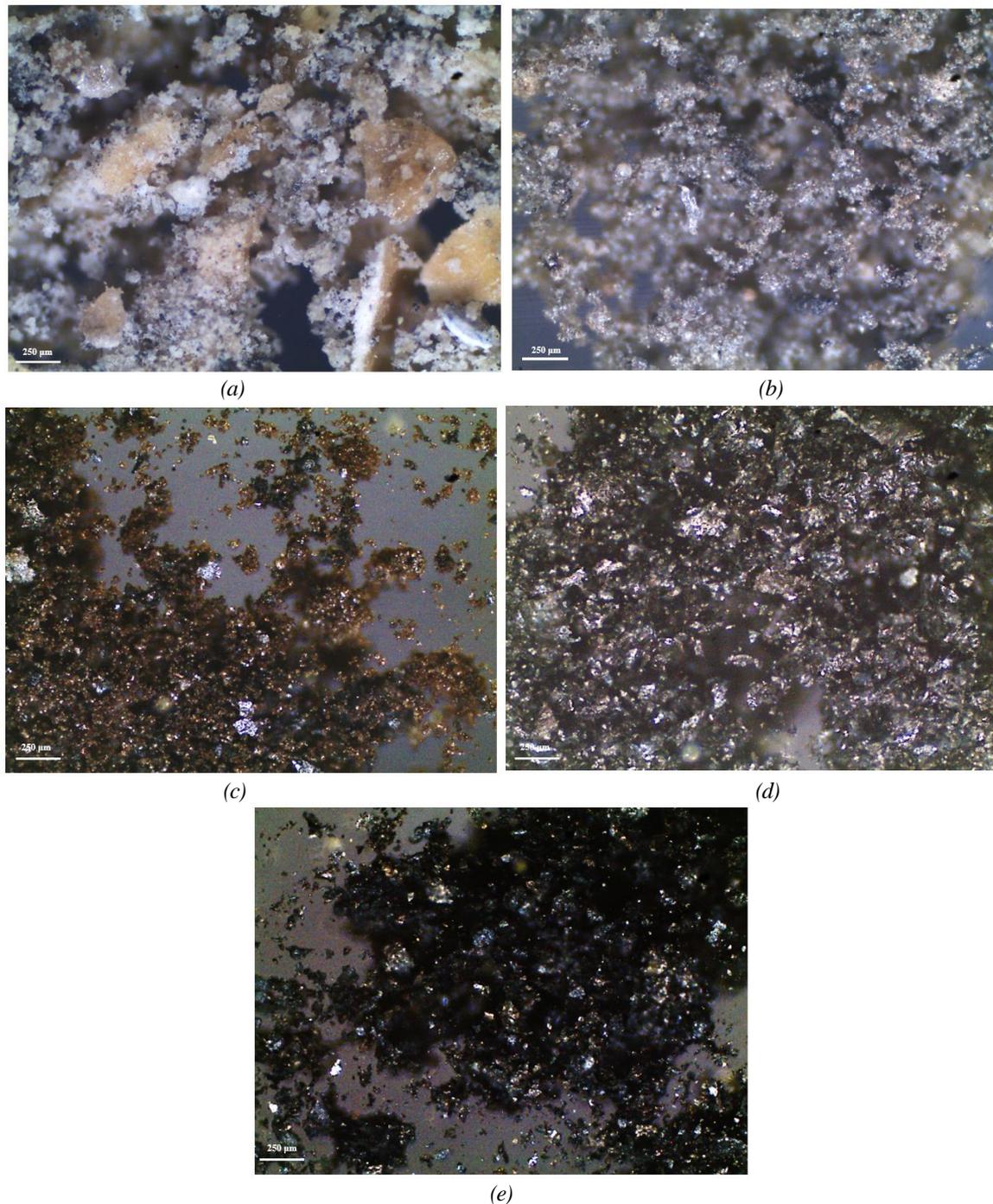


Figura 3.3: (a) perovskite LaMnO_3 ottenuta con tecnica FSP non completa che non permette l'eliminazione completa dei composti organici, (b) perovskite LaMnO_3 ottenuta con l'aggiunta di ammoniaca ed etanolo in soluzione, (c) perovskite LaMnO_3 ottenuta con aggiunta di ammoniaca ed etanolo in soluzione e trattata termicamente a 700°C per 4 ore, (d) perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ottenuta dopo calcinazione a 700°C per 6 ore, (e) perovskite LaMnO_3 ottenuta con sintesi batch tradizionale.

La Fig.3.3 (a) rappresenta delle polveri di LaMnO_3 sintetizzate con tecnica FS, ma con una portata di metano in fiamma non sufficiente a bruciare completamente i composti organici (EF2_1); come risultato si riscontra la presenza di agglomerati giallastri di grandi dimensioni. L'inserimento di etanolo in soluzione per la tecnica FS [Fig.3.3(b)], permette di ottenere una migliore combustione delle particelle; gli agglomerati organici sono di dimensioni minore rispetto al caso precedente ed esiste una migliore distribuzione dimensionale delle particelle. Le polveri complessivamente si presentano di colore grigiastro sinonimo di presenza sia di perovskite LaMnO_3 che di altri composti come ossidi.

Le Fig.3.3 (c) e Fig.3.3(d) è possibile notare come il trattamento termico alla temperatura di 700°C abbia influito sulla morfologia delle particelle, rendendole molto simili, almeno a prima vista, a quelle realizzate con la tecnica tradizionale batch. Dalle immagini si evince che vi è la totale assenza di agglomerati organici di grosse dimensioni, ma, rispetto alla figura (e) si può notare la presenza di una fase nerastra che sembra far da collante fra le particelle. Questa fase può essere il risultato della combustione ad alta temperatura dei composti organici e ha influenza sul comportamento catalitico delle polveri.

3.5.2 Analisi XRD

Dall'analisi XRD è possibile individuare le fasi presenti nelle polveri sintetizzate ed evidenziare eventuali differenze (Zhiming Gao, 2015).

In prima istanza sono state analizzate polveri LaMnO_3 ottenute tramite FS da uno stesso batch di reazione.

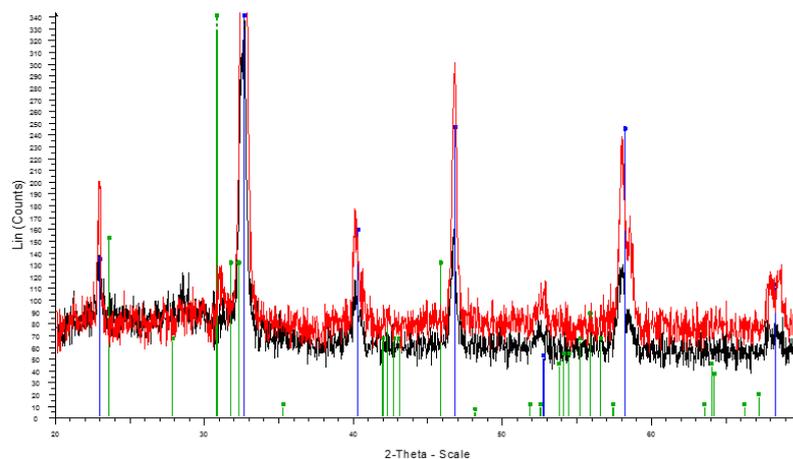


Figura 3.4: Diffattogramma di polveri LaMnO_3 a diversi tempi di calcinazione ottenuto da database XRD.

È possibile confrontare la posizione dei picchi presenti nel diffattogramma [Fig.3.4] con quelle presenti nel database del diffrattometro. Attraverso questa comparazione è possibile

affermare che la struttura cristallina principale presente è quella perovskitica con struttura LaMnO_3 (picchi in blu). Seppur in minor quantità è presente anche un'altra struttura perovskitica, ossia La_2MnO_4 che è una struttura perovskitica doppia (picchi in verde); in questa particolare struttura cristallina, si alterna uno strato di perovskite LaMnO_3 con uno strato di sale di rocca LaO .

È stato poi studiata l'influenza del trattamento termico in muffola in seguito a due diversi tempi di permanenza nel forno. In particolare sono stati compiuti i seguenti trattamenti termici:

- *calc1*: rampa di riscaldamento di 2 ore da temperatura ambiente a 700°C , stazionamento a temperatura isoterma di 700°C per 2 ore, raffreddamento fino a temperatura ambiente in aria;
- *calc2*: rampa di riscaldamento di 2 ore da temperatura ambiente a 700°C , stazionamento a temperatura isoterma di 700°C per 6 ore, raffreddamento fino a temperatura ambiente in aria.

A tempi maggiori di trattamento termico, corrisponde una maggior purezza della fase cristallina LaMnO_3 [Fig.3.5].

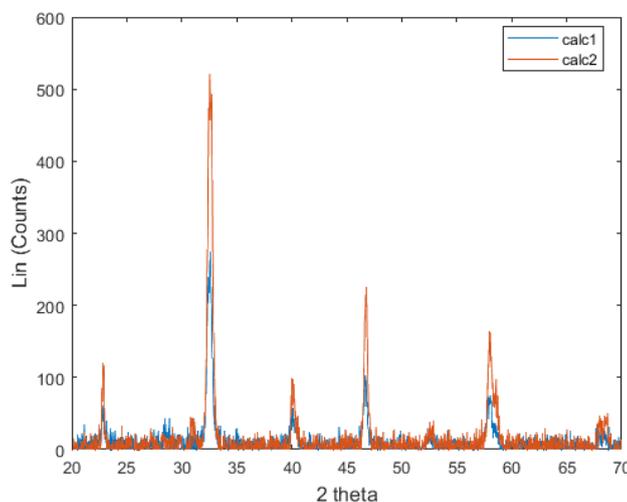


Figura 3.5: Diffratogramma di polveri LaMnO_3 a diversi tempi di calcinazione ottenuto attraverso elaborazione.

Durante l'esperimento di realizzazione di nanoparticelle mediante tecnica *FS*, le polveri che si formavano dopo il passaggio in fiamma della soluzione, oltre che a posizionarsi sui filtri metallici, aderivano anche lungo le pareti laterali del tubo collettore. Si sono compiuti dei prelievi in quattro diversi punti del setup, in modo da comprendere se il punto di prelievo incidesse sulla struttura cristallina.

Le polveri raccolte per queste analisi sono state ottenute inserendo in 75 ml della soluzione contenente i precursori metallici, 10 ml di ammoniaca e 20 ml di etanolo (EF6_).

Sono stati compiuti dei campionamenti di polvere in diverse parti del setup *FS*, in modo da evidenziare differenze fra polveri raccolte:

- dalle pareti laterali del tubo collettore;
- direttamente dalla superficie dei filtri;
- dal lavaggio agli ultrasuoni dei filtri;
- dai filtri e dopo calcinazione in muffola per 4 ore a 600°C.

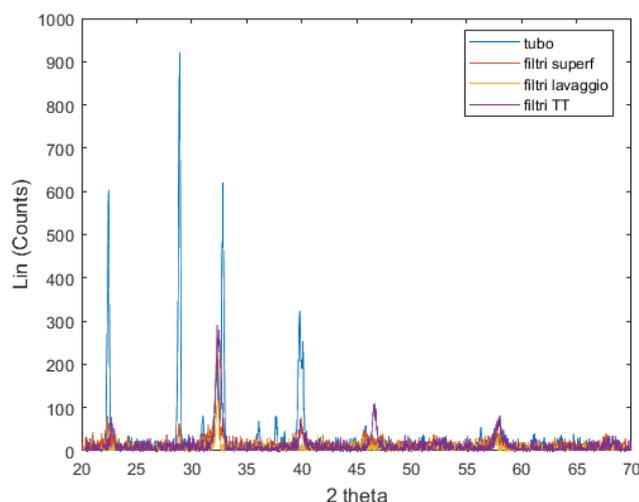


Figura 3.6: Diffratogramma di polveri LaMnO_3 in diversi punti di prelevamento con presenza di ammoniaca ed etanolo in soluzione.

Dal diffratogramma [Fig.3.6] si evidenzia che le polveri raccolte dal tubo presentano una maggior presenza di fasi cristalline. Dal confronto con i dati collezionati a database, dalle polveri prelevate dal tubo si riscontra la presenza di LaMnO_3 , $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . Il diffratogramma di queste polveri è molto nitido ed evidenzia la buona purezza delle numerose fasi presenti. Da quest'analisi è possibile supporre che le polveri depositate lungo il tubo collettore e che quindi non hanno compiuto la traiettoria ideale, hanno stazionato in fiamma per poco tempo; la soluzione è stata sottoposta alle alte temperatura di fiamma, ma i precursori metallici non hanno avuto il tempo sufficiente per coordinarsi tra loro in modo da poter assumere la struttura cristallina della perovskite.

Le polveri recuperate direttamente dai filtri contengono le fasi: LaMnO_3 , MnO_2 e Mn_2O_3 . Sono polveri con fasi meno cristalline rispetto a quelle recuperate dal tubo, ma non sono così sporche come le precedenti. Avranno quindi maggior interesse per l'attività catalitica.

Le polveri recuperate dai filtri dopo lavaggio agli ultrasuoni presentano le fasi: LaMnO_3 e $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$. Il diffrattogramma presenta un elevato rumore di fondo rispetto ai casi precedenti, sinonimo di un generale non elevato grado di purezza delle fasi cristalline.

Le polveri che invece sono state recuperate dai filtri e poi sottoposte a trattamento termico in muffola presentano la sola fase perovskitica LaMnO_3 . Sono quindi di oggetto di interesse per l'attività catalitica e in seguito a questa constatazione si deduce che per ottenere particelle con un'elevata presenza di fase perovskitica, le polveri raccolte dal setup *FS* devono essere sottoposte a trattamento termico.

Sono stati poi comparati gli effetti a cui porta la presenza di etanolo e ammoniaca nella soluzione contenente i precursori metallici.

Sono state quindi analizzati gli XRD di polveri ottenute da:

- Sol A: soluzione standard contenente i precursori metallici + TT₁;
- Sol B: soluzione standard contenente i precursori metallici + TT₂;
- Sol C: 75 ml di soluzione standard + 10 ml di ammoniaca + 20 ml di etanolo + TT₃.

In cui: - TT₁: calcinazione in muffola per 2h a 700°C;

- TT₂: calcinazione in muffola per 6h a 700°C;

- TT₃: calcinazione in muffola per 4h a 700°C;

La presenza di ammoniaca in soluzione (9.5% v/v) congiuntamente a quella di etanolo (19% v/v) non modifica la morfologia della fase perovskitica presente nelle polveri.

Si può notare da Fig.3.7, che la fase perovskitica è presente con maggior evidenza nelle polveri che hanno subito il processo di calcinazione più duraturo e provenienti dalla soluzione standard, senza aggiunta di alcun ulteriore composto.

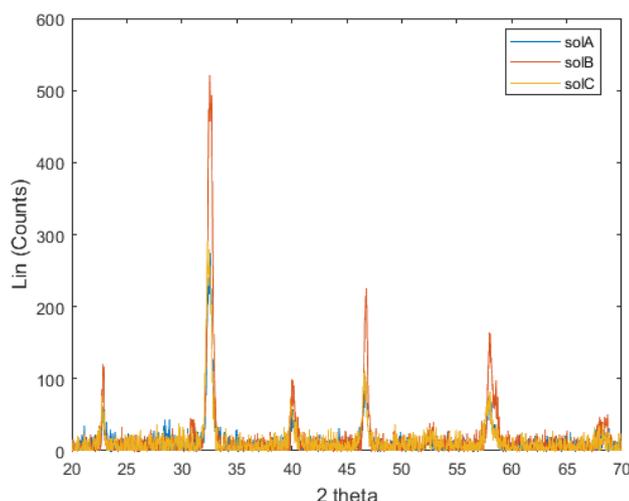


Figura 3.7: Diffrattogramma di polveri LaMnO_3 da SolA, SolB, SolC.

Sono state poi effettuate analisi XRD sulle polveri ottenute inserendo in soluzione l'agente drogante Sr.

Da questa analisi si vuole verificare che il drogante si inserisca all'interno della fase perovskitica senza comprometterne la struttura finale e per verificare che la sintesi *FS* sia riproducibile nel tempo.

Sono stati preparati quindi due batch di polveri dalla soluzione contenente precursori metallici in quantità tale da ottenere la fase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

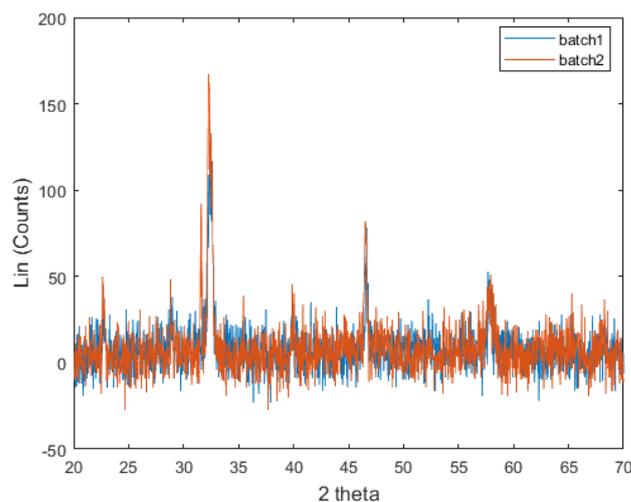


Figura 3.8: Diffattogramma di polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ di due batch distinti.

I due diffattogrammi [Fig.3.8] sono tra loro sovrapponibili e quindi si può dimostrare che il metodo *FS* è riproducibile per sintesi consecutive nel tempo.

I picchi nello spettro stanno ad indicare la presenza della fase perovskitica contenente il drogante Sr. Nel database del diffattogramma non erano presenti le posizioni che si avrebbero in presenza di sola fase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, ma era presente il dataset per polveri di composizione $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Le polveri analizzate hanno trovato coincidenza con il dataset di queste ultime polveri citate.

L'assenza di altre fasi presenti porta ad affermare che il drogante, presente in questa concentrazione, si lega alla struttura perovskitica.

I diffattogrammi presentano un elevato rumore di fondo; le polveri sono state analizzate senza che prima venisse effettuato alcun trattamento termico che ne aumentasse il grado di purezza: per questo motivo il rapporto tra intensità e rumore di fondo è molto elevato, sinonimo che esiste del materiale che non ha ancora reagito del tutto.

Dall'analisi su tutti i diffrattogrammi compiuti, si può affermare che il trattamento termico dopo la sintesi porta ad ottenere una fase più cristallina e più pura, poiché i reagenti residui come l'ossido di manganese tendono a scomparire per andare a formare la perovskite.

È altresì dimostrato che con la sintesi *FS* si formano i primi nuclei di perovskite, ma che è comunque necessario un trattamento termico ulteriore per arrivare ad una fase perovskitica cristallina.

Tali conclusioni sono inoltre validate ulteriormente dal diffrattogramma caratterizzante le polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ [Fig.3.9].

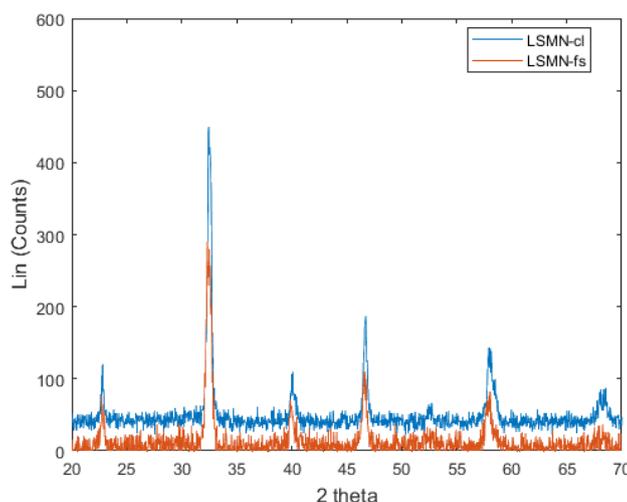


Figura 3.9: Diffrattogramma di polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ prima e dopo calcinazione in flusso.

3.5.3 Area specifica superficiale

Sono state compiute tre misurazioni BET per ogni campione di polveri con composizione $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ che hanno dato i seguenti valori: $6.14 \text{ m}^2/\text{g}$, $5.77 \text{ m}^2/\text{g}$ e $6.08 \text{ m}^2/\text{g}$; il valore medio di area specifica superficiale è quindi pari a $6.00 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tale valore corrisponde a circa la metà dell'area specifica superficiale riscontrata su perovskiti ottenute attraverso la sintesi tradizionale batch (pari infatti a $12 \text{ m}^2/\text{g}$). Il motivo può risiedere nel fatto che, mentre nella sintesi batch la riorganizzazione spaziale degli ioni avviene in modo graduale per mezzo del citrato, nella tecnica *FS* tale riorganizzazione avviene istantaneamente e gli ioni, seppur complessati in soluzione, hanno difficoltà a coordinarsi.

Per valutare l'impatto che ha avuto la sinterizzazione in muffola sulla porosità delle particelle è stata condotta un'analisi BET anche sulle particelle prelevate direttamente dall'impianto di *FS*. Il valore medio di area specifica superficiale misurato per le polveri è stato in questo caso di $9.19 \text{ m}^2/\text{g}$ (le singole misurazioni sono state: $9.68 \text{ m}^2/\text{g}$, $8.70 \text{ m}^2/\text{g}$ e

9.18 m²/g); tale misura seppur minore rispetto a quella calcolata per le particelle sintetizzate per via batch, è comunque maggiore del 65% rispetto al valore di area specifica superficiale misurato per le particelle calcinate in muffola.

Da questa considerazione si è preferito ricercare metodi alternativi per avere una miglior qualità delle polveri senza rincorrere alla tecnica della calcinazione in muffola.

Si è pensato di calcinare in flusso le polveri, ossia di inserire le polveri all'interno di un tubo di quarzo, il quale viene collocato all'interno di un forno a cui viene associato un programma di temperatura. All'interno del tubo in quarzo viene fatto fluire un gas inerte o ossidante che permette di eliminare il materiale organico intrappolato tra le particelle.

3.5.4 Risultati XPS

L'XPS è una tecnica di superficie e quindi dà indicazione sulle caratteristiche degli ultimi *layers* di materiale, che sono quelli che vengono a contatto con la miscela di reagenti durante un test catalitico.

Nel caso delle perovskiti è importante conoscere la struttura sia del bulk, che della superficie, poiché la conduzione degli ioni ossigeno lungo il reticolo riveste un ruolo importante nell'attività di catalisi; è quindi opportuno che anche gli ultimi layer di materiale abbiano struttura perovskitica, in modo da permettere la conduzione ionica fino ai siti dove la reazione di catalisi avviene.

Si sono testate le seguenti polveri:

- Polveri LaMnO₃ ottenute attraverso FS e a cui era stato aggiunto etanolo in soluzione (EF6_2).
- Polveri LaMnO₃ ottenute attraverso FS e a cui era stato aggiunto etanolo in soluzione (EF6_2 dopo test).
- Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ottenute attraverso FS prelevate direttamente dai filtri senza alcun post trattamento (EF9).
- Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ottenute attraverso FS prelevate direttamente dai filtri e sottoposte ad analisi BET (EF9bet).

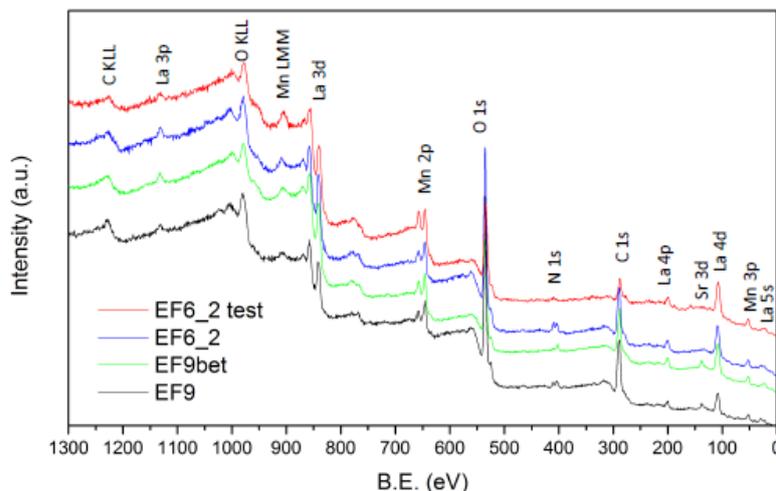
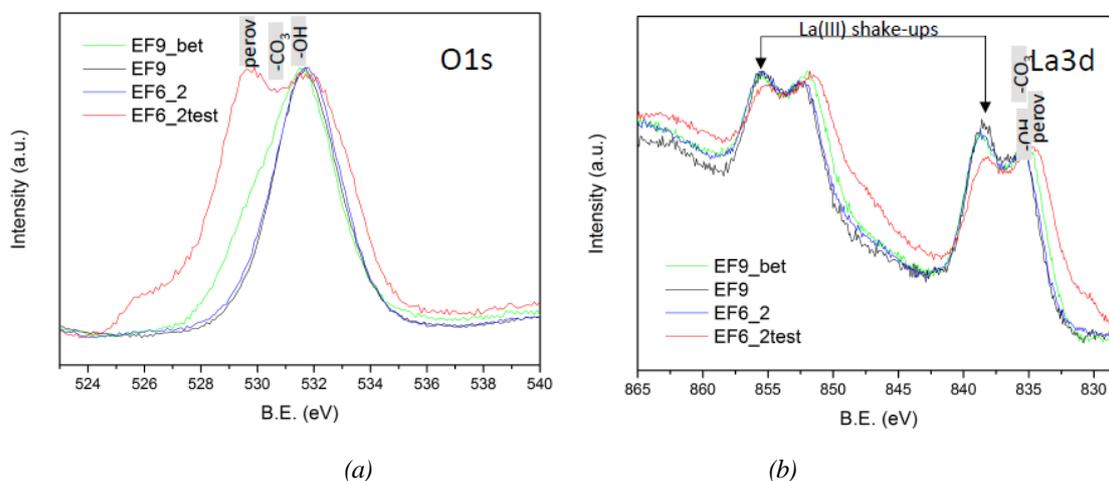


Figura 3.10: Survey scan delle polveri testate.

Dal *Survey scan* [Fig.3.10] è possibile notare la presenza degli elementi sulla superficie delle polveri. La, Mn, O, C per tutte e 4 le tipologie di polveri e lo Sr anche per le polveri in cui era inserito l'agente drogante. In tutte le polveri, tranne quelle che hanno subito il trattamento termico conseguente al test catalitico, è possibile notare la presenza di un residuo di azoto, probabilmente dovuto da una non completa combustione delle gocce durante sintesi *FS*.

È stata poi condotta un'analisi più dettagliata su gli elementi caratteristici delle perovskiti, quali l'ossigeno, il lantanio e il manganese; l'analisi si è concentrata quindi su range di energia di legame ridotti, in modo da evidenziare eventuali differenze.

L'unico campione a mostrare il segnale perovskitico, attraverso l'analisi del picco dell'ossigeno [Fig.3.11(a)], è quello di polveri che sono state sottoposte a un test catalitico e che quindi sono state sottoposte al trattamento di calcinazione in flusso. Si nota anche un lieve segnale corrispondente al picco perovskitico anche nel campione di polvere sottoposto ad analisi BET e che quindi aveva subito il trattamento termico che tale analisi comporta.



(a)

(b)

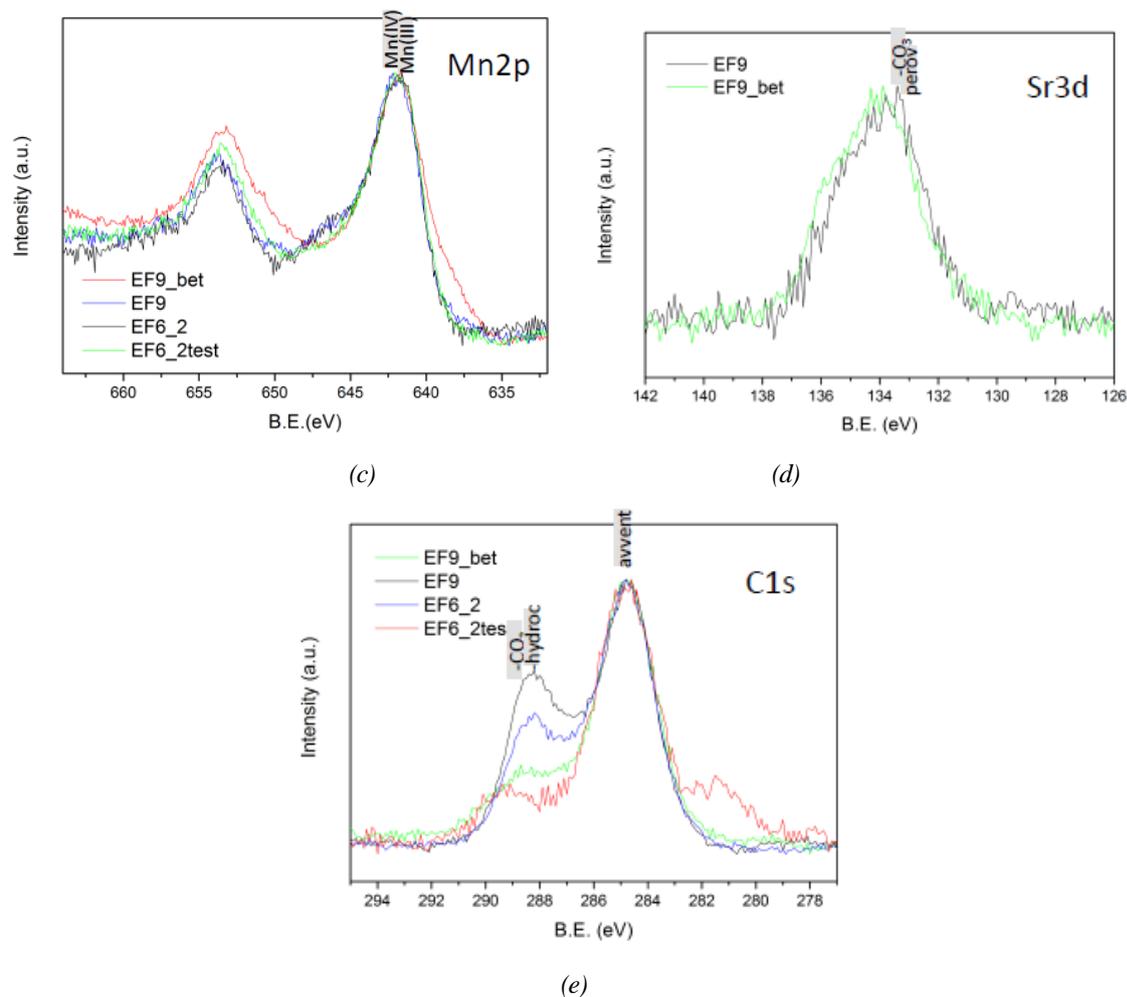


Figura 3.11: Spettro XPS dei picchi relativi a: (a) ossigeno, (b) lantanio, (c) manganese, (d) stronzio, (e) carbonio.

Tutti i campioni contengono La (III), poiché sono presenti dei contributi, visibili allo spettro [Fig.3.11(b)] nella posizione indicata con 'shake-ups' caratteristici di questo stato di ossidazione. Il profilo riconducibile alle polveri LaMnO₃ testate cataliticamente si discosta dal profilo delle altre polveri.

Dall'osservazione dello spettro relativo alla presenza di manganese [Fig.3.11(c)], si può affermare che questo elemento è presente allo stato di ossidazione +3 e +4 tipico dei manganati per tutti i campioni di polveri analizzati.

Dal picco dello stronzio [Fig.3.11(d)] si conferma la presenza di SrCO₃, confermato anche dalla presenza di ossigeno carbonatico anche nel picco di O_{1s}. Lo stronzio nei *layers* più superficiali non entra nella struttura perovskitica ed è presente solo sotto forma di carbonato, ossia nella forma del precursore con cui era stato inserito nella soluzione.

In tutti i campioni è presente il segnale del carbonio avventizio (alla posizione di 284.6 eV) poco significativo dal punto di vista dell'analisi poiché compare in tutte le misurazioni. I segnali a 288.5 e 289 eV, compatibili con la presenza di carbonati incombusti, diminuiscono

in intensità nei campioni che sono stati trattati termicamente. La spalla che si nota per le polveri EF6_2 alla posizione di 281 eV è tipicamente osservabile in carburi.

Dall'analisi globale degli spettri si può affermare che il trattamento termico di calcinazione in flusso delle polveri migliora le caratteristiche delle polveri stesse, donando una struttura cristallina perovskitica più pura anche nei *layers* più esterna dei granuli. In seguito al trattamento termico si nota anche una minor presenza di composti carboniosi.

Attraverso XPS è possibile compiere anche un'analisi quantitativa della percentuale di composti presenti sulla superficie [Tab.3.4] e confrontarla con la stechiometria attesa.

Tab3.4: Tabella con percentuali di elementi presenti sulla superficie delle polveri.

Polveri	Elementi	Percentuale misurata	Percentuale nominale
EF9	La	34.4	40
	Sr	7.7	10
	Mn	57.9	50
EF9_bet	La	38.9	40
	Sr	7.4	10
	Mn	53.7	50
EF6_2	La	45.9	50
	Mn	54.1	50
EF6_2 test	La	36.9	50
	Mn	63.1	50

3.6 Metodo operativo per testare l'attività catalitica delle polveri

Le polveri sintetizzate attraverso metodo *FS* vengono impiegate per test catalitici utilizzando il setup sperimentale esposto in §2.5.2.

Vengono inseriti dai 50 ai 100 mg di polveri all'interno di un tubo in quarzo avente diametro interno di 8 mm, diametro esterno di 10 mm e lunghezza di circa 60 cm. La quantità del catalizzatore inserito deve essere accuratamente misurato con una bilancia di precisione.

Le polveri vengono poi bloccate al suo interno con della lana di roccia e viene dunque posizionata una termocoppia nell'estremità inferiore, in modo da poter registrare la temperatura alla quale avviene la conversione catalitica. Va precisato che la temperatura acquisita dalla termocoppia non è esattamente quella presente tra le polveri di catalizzatore, poiché, per la geometria stessa dell'impianto, la termocoppia va posizionata al di sotto della

lana di quarzo nella quale avviene dissipazione di calore; la temperatura registrata è quindi lievemente inferiore a quella reale di conversione.

Il tubo così preparato viene inserito e fissato all'interno del forno in modo tale che la miscela di cui si vuole studiare la conversione sia in grado di fluire al proprio interno e di andare alle apparecchiature di analisi.

Per gli esperimenti catalitici, la portata complessiva da utilizzare si calcola tenendo conto della quantità di catalizzatore inserito secondo l'Eq.13:

$$\dot{V} = \frac{WHSV}{60 \cdot m} \quad (13)$$

In cui:

- WHSV (*weight hourly space velocity*) è pari a 6000 ml/gh e corrisponde a un fattore numerico utilizzato per confrontare test catalitici tra loro;
- m è la massa effettiva di catalizzatore inserito all'interno del tubo in quarzo espressa in grammi.

La portata così calcolata permette di eliminare l'effetto dovuto a tempi di contatto differenti che si hanno tra le molecole di gas e le polveri cataliticamente attive.

Una volta posizionato il tubo in quarzo e selezionata la miscela da usare, vengono attivati i flussimetri in modo che la miscela possa passare attraverso le polveri. Vengono poi attivate anche le apparecchiature di analisi, quali spettrometro di massa e spettrometro all'infrarosso. A questo punto anche il programma di temperatura che controlla la temperatura all'interno del forno viene avviato.

3.7 Spettrometro all'infrarosso per analisi quantitative

Per analizzare in modo puntuale l'evoluzione della miscela con il passare del tempo e quindi della temperatura ci si avvale dello spettrometro all'infrarosso. Tale strumento necessita di calibrazioni quotidiane, poiché lavora associando all'altezza di picchi caratteristici, un certo valore di concentrazione di una specie all'interno della miscela.

3.7.1 Rette di calibrazione

Le rette di calibrazione si ottengono inviando allo strumento una miscela contenente dell'inerte e il composto che si vuole investigare con composizione nota; si individua il picco che manifesta miglior proporzionalità lineare tra valore di intensità e concentrazione del

composto in miscela. Una volta individuato il picco, si ricava l'equazione della retta che correla valore di assorbanza alla concentrazione e si inserisce tale equazione nel software di calcolo dello strumento.

Da notare che il principio su cui lavora l'FT-IR è basato sull'energia di legame che si instaurano tra gruppi funzionali all'interno della molecola; valori di assorbanza si riscontrano quindi nelle porzioni di spettro corrispondenti ai legami presenti nella molecola. IRTracer-100 fornisce uno spettro in cui in ascissa si hanno i valori di lunghezza d'onda analizzati e in ordinata i valori di assorbimento della radiazione infrarossa. Per prima cosa deve quindi essere acquisito uno spettro iniziale di background indicativo delle condizioni iniziali presenti in cella e sulla base di questo spettro si analizzano le variazioni dei composti in miscela sulla base di variazioni dell'assorbimento della radiazione in corrispondenza di lunghezze d'onda prestabilite.

Di seguito viene esposto il metodo utilizzato per ricavare la retta di calibrazione del monossido di carbonio (il procedimento per gli altri gas è analogo).

Viene fatta fluire una portata pari a circa 400 ml/min di elio all'interno della cella che viene attraversata dal raggio infrarosso e viene acquisito da parte dello strumento il primo spettro in assorbanza; questo spettro serve da background per le misurazioni successive ed è appunto indicativo delle condizioni ambientali. La presenza di altri composti in miscela sono rilevabili dalla presenza di picchi che si discostano dalla linea di background.

Alla portata iniziale di elio viene poi aggiunta anche una portata di CO tale da ottenere una concentrazione dello 0.1% nella miscela totale. Sono stati acquisiti tre spettri della miscela a concentrazione stabile e poi si è incrementata la portata di monossido di carbonio in modo da incrementare la composizione nella miscela totale di un ulteriore 0.1%. Questo procedimento è stato iterato per un numero di volte che ha permesso di ottenere una miscela di composizione 1% di CO e 99% di elio.

Gli spettri ottenuti ad ogni composizione sono stati sovrapposti uno all'altro e si è notato un discostamento dalla linea di background nell'intervallo di lunghezze d'onda che va da 2025 a 2235 cm^{-1} . A questo punto si è voluto trovare quel picco che presentasse la maggior linearità tra intensità di segnale e concentrazione del componente nella miscela; all'interno dello spettro acquisito più numeri d'onda presentano linearità tra intensità di segnale e concentrazione, quindi si è imposto un test di sensibilità in modo da individuare quel picco tale che, a pari variazione di concentrazione, corrispondesse una maggior variazione di intensità di segnale.

Il test di sensibilità si basa sulla relazione 14:

$$S = \frac{\sum_{i=0.1}^1 \frac{(h_{i+0.1} - h_i)^2}{Y}}{9} \leq 1 \quad (14)$$

In cui:

$$Y = \frac{(h_{i+1} - h_i)^2}{9} \quad (15)$$

Nelle relazioni sopra citate, h_i corrisponde al valore di assorbimento registrato alla concentrazione i -esima, mentre h_{i+1} corrisponde al valore di assorbimento per il valore di concentrazione successivo all' i -esima.

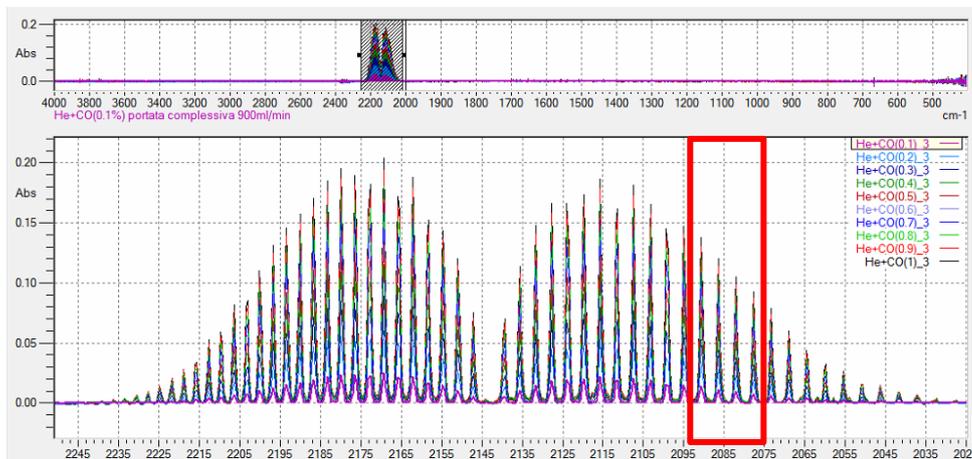


Figura 3.12: assorbanza vs lunghezza d'onda per concentrazioni variabili dallo 0.1% all'1% di CO in He.

Una volta individuato il picco avente le caratteristiche sopra enunciate [Fig.3.12], si calcola il valore della retta che interpola i valori di intensità di segnale ad ogni concentrazione [Fig.3.13]. Tale retta passa pressoché per l'origine e manifesta un coefficiente di regressione molto elevato che conferma la linearità tra concentrazione e intensità di segnale in assorbanza.

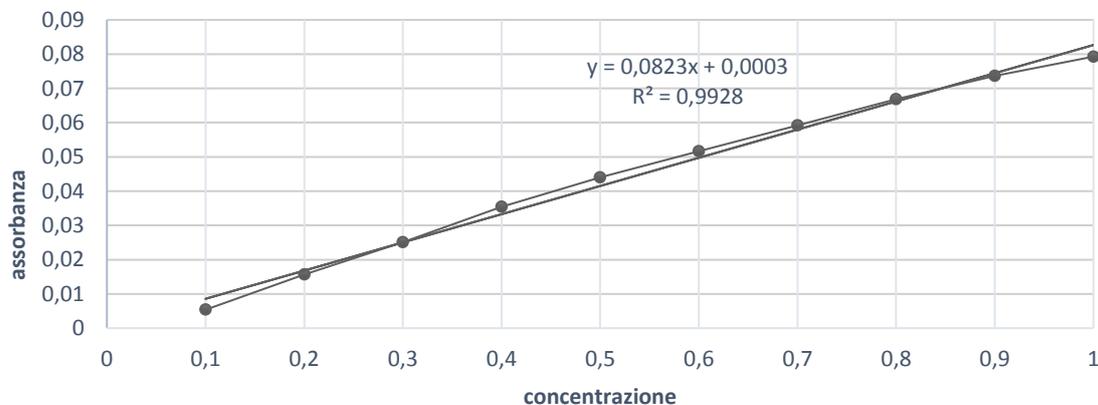


Figura 3.13: retta di calibrazione per calcolare la concentrazione di CO in miscela sulla lunghezza d'onda pari a 2073.306 cm^{-1} .

I valori che compaiono nella retta di calibrazione vengono inseriti all'interno della sezione "Time course" del software e così è possibile indagare la variazione di segnale durante l'acquisizione dei dati della miscela uscente dal reattore. In questo modo si ottiene il valore puntuale della concentrazione di monossido di carbonio nel tempo.

Lo stesso procedimento è stato compiuto anche per l'analisi della variazione di CO₂, ottenendo lo spettro alle varie concentrazioni e calcolando la retta di calibrazione tra assorbanza e lunghezza d'onda.

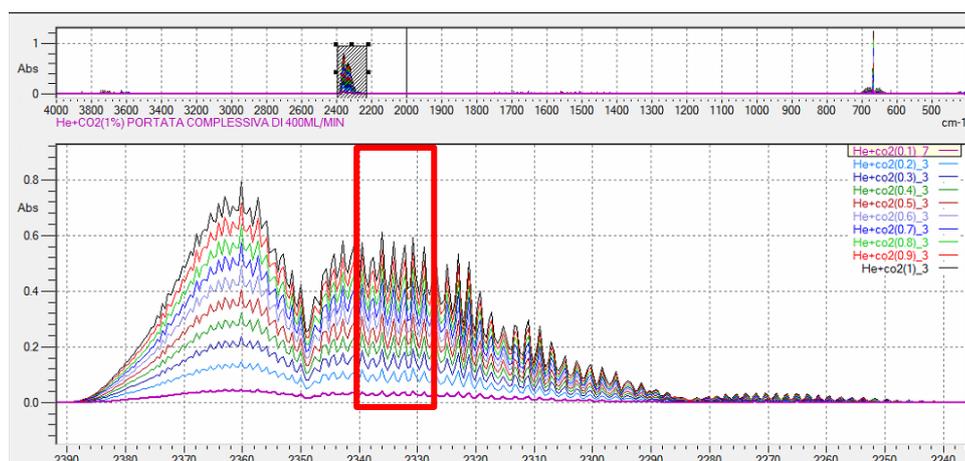


Figura 3.14: assorbanza vs lunghezza d'onda per concentrazioni variabili dallo 0.1% all'1% di CO₂ in He.

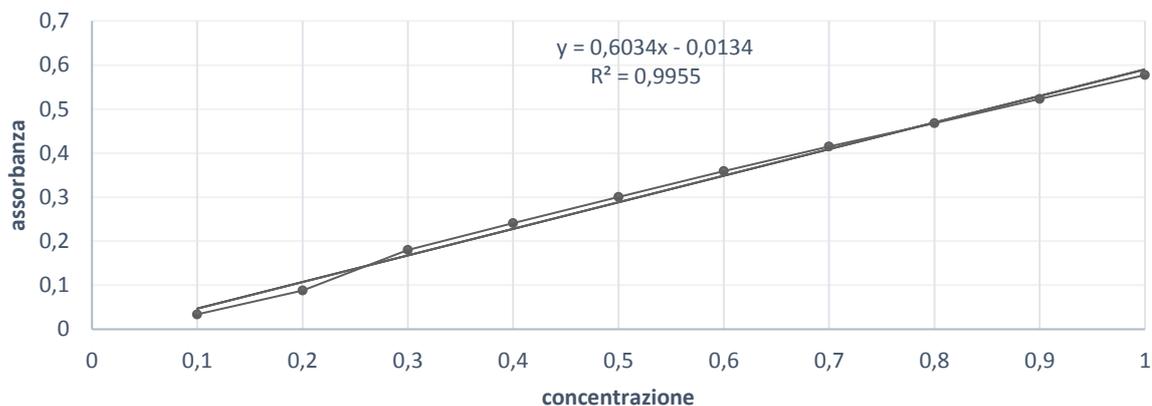


Figura 3.15: retta di calibrazione per calcolare la concentrazione di CO₂ in miscela sulla lunghezza d'onda pari a 2334.157 cm⁻¹.

A causa della sensibilità dello strumento alle variazioni ambientali che si manifestano anche nel corso della stessa giornata, prima di cominciare qualsiasi test è necessario procedere con calibrazioni giornaliere dello strumento: i picchi individuati nella calibrazione iniziale sono quelli caratteristici del composto e la calibrazione giornaliera avviene ottenendo la retta che

interpola i valori di assorbanza in tre diversi valori di concentrazione su quel determinato picco.

Tale operazione è resa necessaria dal fatto che le condizioni ambientali variano durante l'arco della stessa giornata e dal fatto che un diverso posizionamento, seppur lieve, della cella, può portare a diverse intensità di segnale.

Va tenuto inoltre conto che durante il corso di uno stesso esperimento, che può durare anche diverse ore, si assiste a una deriva del segnale nel tempo. I dati ottenuti presentano questo fenomeno e devono essere interpretati tenendo conto di ciò.

Nella figura seguente viene mostrato il fenomeno di deriva a cui si assiste facendo fluire una portata costante di elio e andando ad analizzare l'altezza del picco indicativo del CO e della CO₂ nell'arco temporale di 7 ore. In definitiva, tale cambiamento di segnale induce ad una variazione della concentrazione di 0.03% per il CO e di 0.075% per la CO₂.

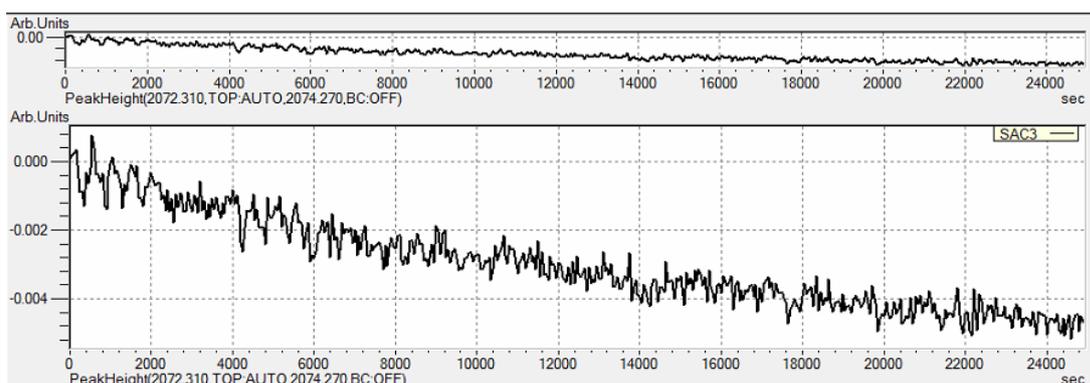


Figura 3.16: Fenomeno di deriva per l'acquisizione del segnale di CO.

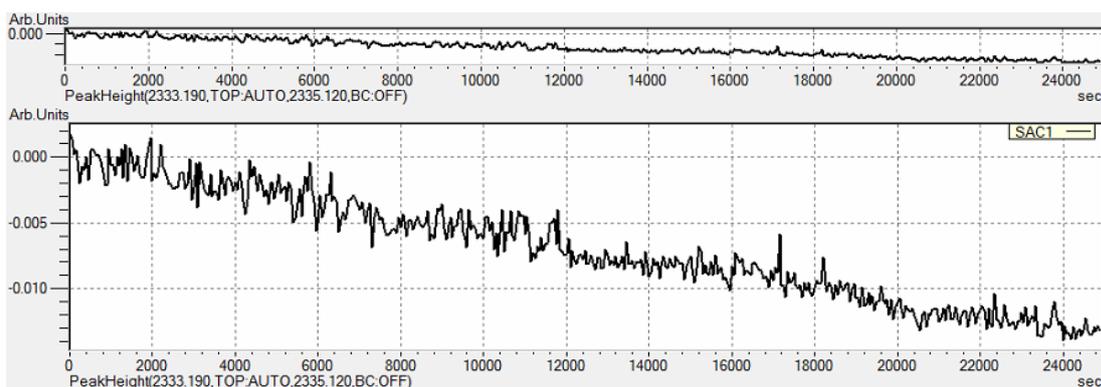


Figura 3.17: Fenomeno di deriva per l'acquisizione del segnale di CO₂.

Riassumendo, ad ogni specie monitorata durante i test catalitici è stato associato un valore di λ da seguire a cui è associato un preciso numero d'onda [Tab.3.5].

Tabella 3.5: Range e numero d'onda per ogni composto seguito durante le analisi.

Composto	Numero d'onda specifico	Range numero d'onda
CO	2073.3	2072.31 / 2074.27
CO ₂	2334.16	2333.19 / 2335.12
NO	1900.2	1898.76 / 1901.66
N ₂ O	2237.72	2237.24 / 2238.21
NO ₂	1630.197	1629.71 / 1631.16

3.8 Test catalitici effettuati

Di seguito vengono riportati i test catalitici effettuati utilizzando le polveri sintetizzate mediante tecnica *FS* e attraverso tecnica tradizionale batch

Sono stati compiuti test di ossidazione del monossido di carbonio e test di riduzione di NO per testare l'effettiva attività catalitica delle particelle. Questo tipo di test è stato effettuato su polveri LaMnO₃ La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ e La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ sintetizzate sia mediante *FS* che attraverso sintesi batch.

È stato quindi svolto un lavoro di comparazione tra polveri sintetizzate con tecniche differenti e polveri contenenti un diverso contenuto di drogaggio.

Sono poi stati compiuti dei test per analizzare l'ossidazione di CO e riduzione di NO in miscela con elio in presenza di perovskiti La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ e La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃.

3.8.1 Test su polveri LaMnO₃

Inizialmente si sono testate polveri LaMnO₃ che hanno subito post trattamenti differenti:

- polveri LaMnO₃ dopo calcinazione in flusso: sono stati fatti flussare 52.7ml/min di miscela con composizione (4% CO + 96% aria). Il programma di temperatura prevede rampa di riscaldamento a 3°C/min da temperatura ambiente a 600°C, tratto in isoterma a 600°C per 45 minuti e rampa di raffreddamento da 600°C a temperatura ambiente con rampa di raffreddamento di 3°C/min.
- polveri LaMnO₃ dopo calcinazione in muffola: il programma di temperatura prevede rampa di riscaldamento da temperatura ambiente a 700°C in due ore, stazionamento isoterma a 700°C per sei ore e raffreddamento fino a temperatura ambiente in aria.

La miscela utilizzata per testare l'attività di ossidazione del monossido di carbonio ha la seguente composizione: 1% di CO, 1% di O₂ e 98 % di elio.

Per ogni test si sono ricavati 4 tipi di grafici:

- (a): illustra l'evoluzione delle frazioni molari di CO e CO₂ rispetto al tempo;
- (b): evidenzia la concentrazione percentuale di CO e CO₂ in miscela rispetto alla temperatura. Qui è possibile notare fenomeni di isteresi.
- (c): fornisce il bilancio percentuale di carbonio puntuale nel tempo. Per test condotti con buona precisione, ogni valore è compreso nel range ± 0.15 .
- (d): dà il valore della conversione di monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Grazie a questo grafico è possibile compiere una successiva comparazione tra le performance delle varie classi di polveri.

Questi grafici sono stati ottenuti con elaborazione al software MATLAB R2017b [Appendice A].

Sono stati inseriti 52.7 mg di polveri LaMnO₃ calcinate in flusso ed è stata impostata la portata operativa con il metodo WHSV.

Il test ha permesso di ottenere i seguenti dati:

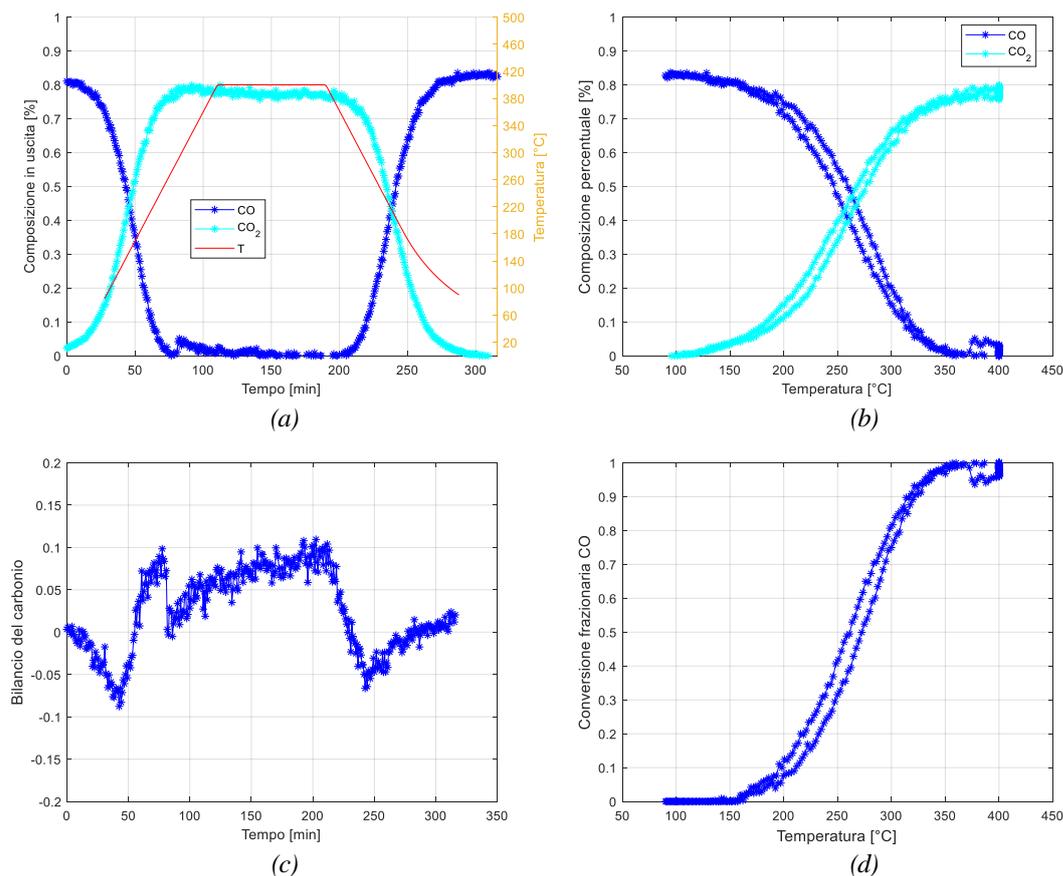


Figure 3.18: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri LaMnO₃ sintetizzate con FS post trattate con calcinazione in flusso.

Sono state poi testati 47.5 mg di polveri LaMnO_3 calcinate in muffola. Anche in questo caso, in seguito alla bassa quantità di catalizzatore inserito, è stato difficoltoso realizzare la miscela con le concentrazioni desiderate, poiché a fronte di una poca massa inserita, è necessario impostare una bassa portata di miscela e quindi è necessario lavorare con i fondo scala dei flussimetri, quindi, anziché avere una composizione all'1% di CO è stata realizzata una miscela avente lo 0.8% in miscela di monossido di carbonio.

La concentrazione di CO in entrata alla miscela è dello 0.9% anziché all'1% e la portata complessiva è stata di 50.6 ml/min.

A differenza del test precedente, questa volta la temperatura massima raggiunta dal reattore è stata di 500°C ed è stata cambiata quando il test era in corso d'opera; era stato notato che a temperature di poco inferiori ai 400°C la conversione del CO era ancora lontana dall'essere completa e quindi si è optato per una temperatura massima operativa maggiore; inoltre si era notata una maggiore temperatura di attivazione del catalizzatore che presagiva il fatto che la conversione completa sarebbe avvenuta a temperature ben maggiori [Fig.3.19] rispetto al caso precedente.

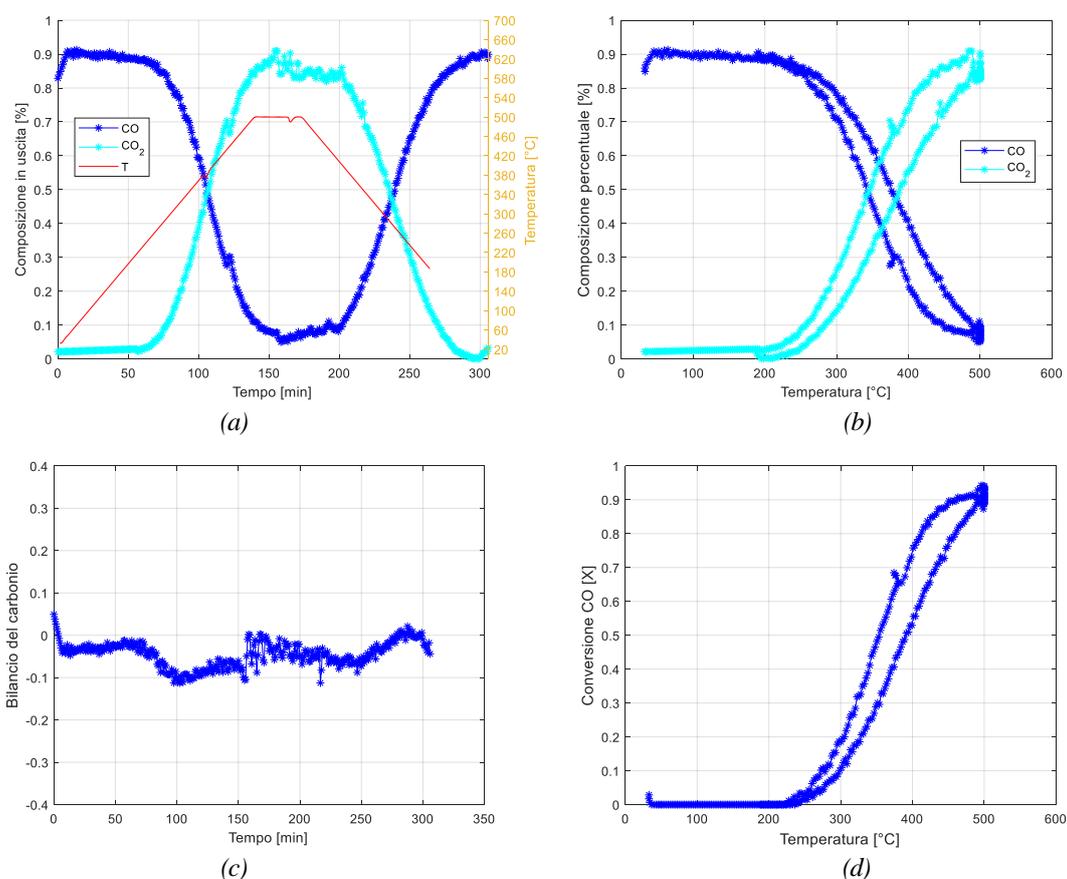


Figure 3.19: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo. Polveri LaMnO_3 sintetizzate con FS post trattate con calcinazione in muffola.

È stato poi condotto un test comparativo, utilizzando gli stessi parametri applicativi e le stesse apparecchiature, con polveri LaMnO_3 realizzate con la tecnica batch in sol gel: si vogliono quindi evidenziare differenze dovute al diverso metodo di sintesi delle particelle. Sono stati dunque inseriti nel reattore 100 mg di catalizzatore e la portata è stata realizzata pressoché con la composizione operativa desiderata. Il test ossidativo si è svolto regolarmente e di seguito sono riportati i grafici ricavati dall'elaborazione dati del test [Fig.3.20]. La temperatura massima è stata nuovamente impostata a 400°C e l'acquisizione della temperatura in rampa di raffreddamento è stata conclusa a circa 180°C e da quel momento in poi il reattore si è raffreddato in aria fino a temperatura ambiente.

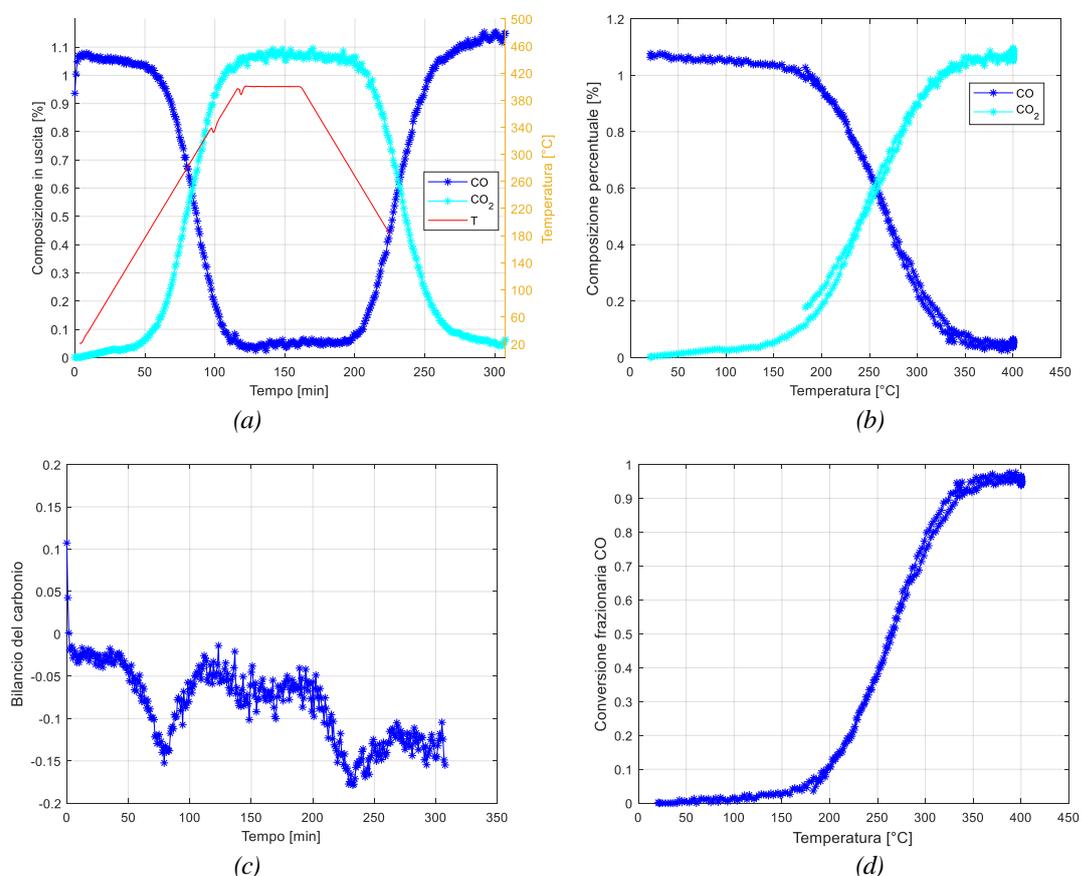


Figure 3.20: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri LaMnO_3 sintetizzate con tecnica batch.

Ricapitolando, sono stati compiuti test catalitici su tre tipologie di polveri LaMnO_3 :

- polveri LaMnO_3 sintetizzate mediante FS e poi calcinate in flusso (LMO-flux) [Fig.3.18];
- polveri LaMnO_3 sintetizzate mediante FS e poi calcinate in muffola (LMO-muff) [Fig.3.19];

- polveri LaMnO_3 sintetizzate mediante tecnica tradizionale batch (LMO-Batc) [Fig.3.20].

Quindi è possibile confrontare l'attività dei tre tipi di polvere nei confronti dell'ossidazione del monossido di carbonio.

Nel grafico che segue vengono riportati gli andamenti della conversione di CO rispetto alla temperatura per le tre classi di polveri.

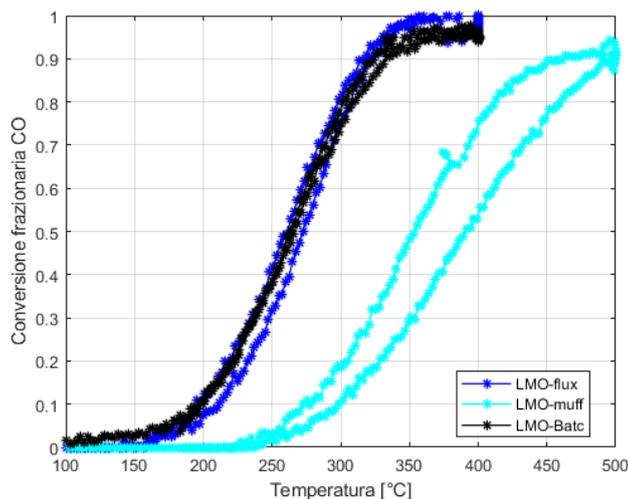


Figura 3.21: Confronto della conversione di CO per differenti batch di polveri LaMnO_3 .

Come si nota a prima vista dal grafico, le polveri che presentano le peggiori performance nei confronti dell'ossidazione del monossido di carbonio sono le polveri sintetizzate tramite *FS* e che hanno subito il post trattamento termico in muffola. Evidentemente, a causa di questo trattamento, il materiale organico presente tra le particelle, seppur bruciato, rimane intrappolato tra gli spazi interparticellari bloccando i siti cataliticamente attivi e inibendo l'attività del catalizzatore, inoltre a seguito di questo tipo di calcinazione, l'area superficiale diminuisce a causa della sinterizzazione tra le particelle.

Le polveri sintetizzate con metodo *FS* e calcinate in flusso hanno invece comportamento, in fase di riscaldamento, lievemente peggiore rispetto a quelle sintetizzate attraverso tecnica tradizionale batch; la temperatura di attivazione del catalizzatore è infatti leggermente superiore. Al raffreddamento le due classi di polveri tornano ad avere comportamento confrontabile.

Tale differenza però non può essere considerata discriminante per questo tipo di polveri; la differenza che si riscontra potrebbe essere spiegabile dal fatto che la termocoppia in un test era posizionata leggermente più distante dal letto catalitico rispetto al test analogo. La

differenza di temperatura è poco significativa e pertanto si può considerare simile il comportamento fra i due tipi di manganati.

Per le polveri sintetizzate attraverso *FS*, sia calcinate in flusso che calcinate in muffola, si nota il fenomeno dell'isteresi; tale fenomeno si riscontra quando un sistema, sottoposto ad una sollecitazione termica, risponde con un certo ritardo e in funzione degli eventi precedenti ai quali è stato sottoposto.

Tali eventi possono avere origine chimica, poiché il catalizzatore in fase di riscaldamento si ossida, diminuendo la sua capacità catalitica, oppure perché avvengono sequenze di adsorbimenti/desorbimenti preliminari alle reazioni.

Gli eventi che condizionano il fenomeno di isteresi possono anche avere origine termica e coinvolgere la fluidodinamica nel letto catalitico. È quindi plausibile supporre che lo shock termico a cui le particelle sono sottoposte durante la sintesi *FS* sia tale da manifestarsi anche in fenomeni futuri delle particelle.

L'isteresi non si riscontra invece nelle polveri sintetizzate attraverso il tradizionale metodo batch, infatti presentano la stessa attività nei confronti di CO sia in fasi di riscaldamento che in quella di raffreddamento.

3.8.2. Test su $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$

Dopo aver testato le polveri $LaMnO_3$ si sono analizzate le polveri contenenti il drogaggio Sr. Sono stati realizzati quindi diversi batch di polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ in modo da procedere con continuità con i test catalitici.

Vista la comodità con cui si recuperavano le polveri dal setup di *FS* direttamente dai filtri, si è voluto testare l'attività di queste polveri direttamente dall'impianto, senza compiere alcun post trattamento.

Sono quindi stati pesati 81 mg di catalizzatore $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ che poi sono stati inseriti all'interno del reattore.

È stata realizzata una miscela di composizione analoga a quella che si era utilizzata nei test precedenti, adeguando la portata complessiva alla quantità di catalizzatore.

Con l'aumentare della temperatura si riscontra un aumento della concentrazione di CO_2 in miscela senza che vi sia consumo di CO. Si suppone quindi che, con l'incremento della temperatura, il materiale organico presente all'interno delle polveri sporche cominci a bruciare e a liberare in miscela della CO_2 . Questa supposizione è confermata notando che, una volta che il monossido di carbonio è completamente ossidato, si forma molta più CO_2 di

quella che ci si aspetta. Con il passare del tempo e a temperatura stabile, si osserva che la CO_2 in uscita dal reattore si stabilizza ad un valore costante, sinonimo del termine della combustione del materiale organico presente.

A causa di questo fenomeno il bilancio di carbonio in entrata e in uscita dal reattore è fortemente diverso da zero: si nota infatti che, quando si ha over-produzione di CO_2 il bilancio di carbonio si discosta di molto dai valori compresi nel range di affidabilità

In questo caso si nota fenomeno di isteresi tra rampa di riscaldamento e di raffreddamento. La causa principale sta nell'assenza di materiale organico nelle polveri durante la fase di raffreddamento.

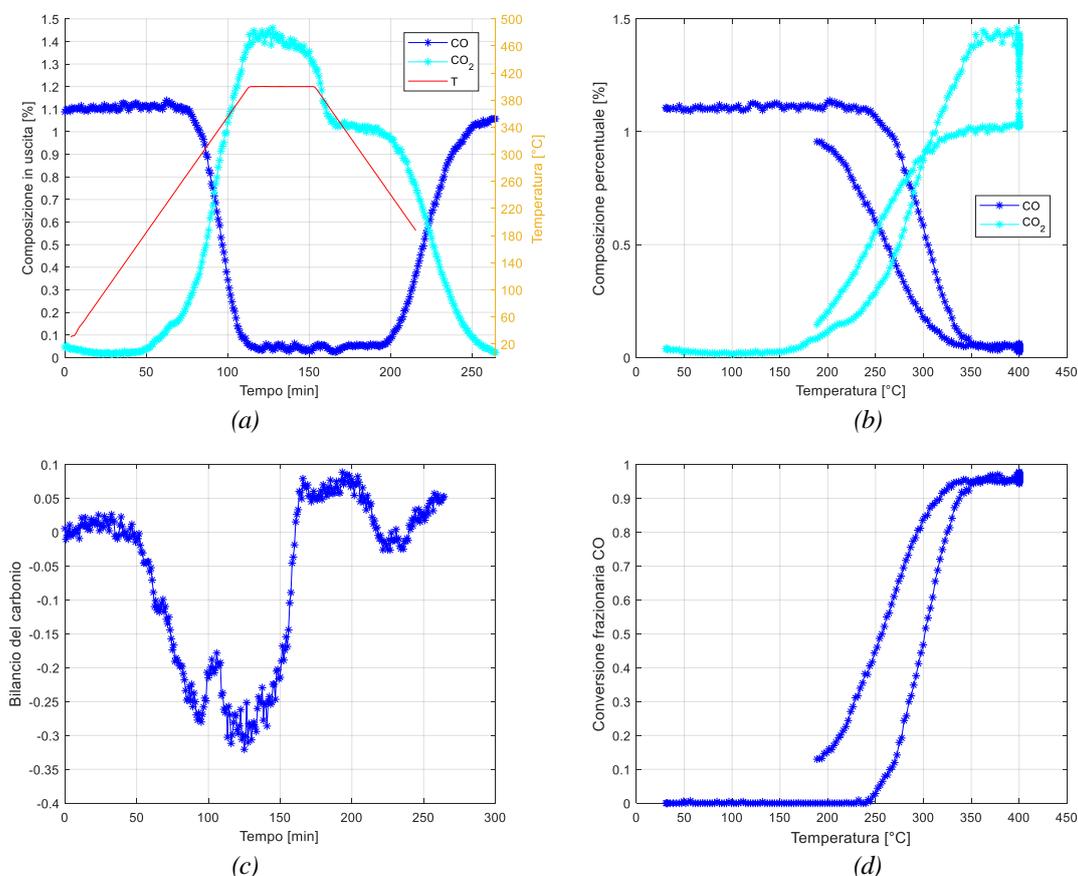


Figure 3.22: (a) andamento della concentrazione di CO e CO_2 rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO_2 rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ senza alcun post trattamento.

Una volta concluso questo test si è voluto effettivamente controllare il comportamento delle polveri drogate rispetto all'ossidazione nei confronti del monossido di carbonio senza che vi siano sovrapposizioni a causa di contributi dovuti dalla combustione di materiale organico. Si è compiuto un nuovo test utilizzando le stesse polveri della prova precedente, presupponendo che il materiale organico fosse stato completamente eliminato dal

trattamento termico precedente. La portata complessiva di miscela è stata impostata uguale alla precedente, ossia pari a 81 ml/min e con la stessa composizione.

Dall'elaborazione dati del test compiuto, non si verifica più sovrabbondanza di CO₂ e la conversione del monossido di carbonio avviene con regolarità. Non si verifica nemmeno il fenomeno di isteresi in modo così evidente rispetto al test precedente.

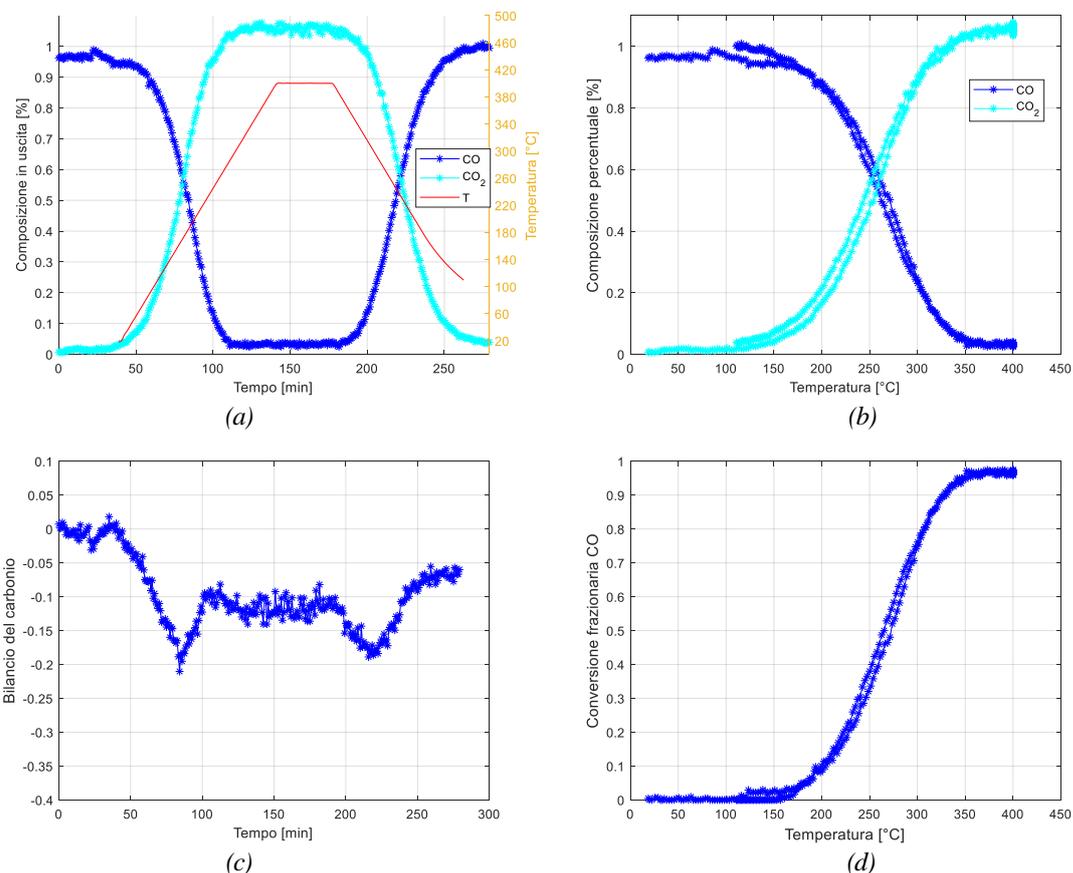


Figure 3.23: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ calcinate in flusso in miscela ossidante. Portata non adeguata alla massa di catalizzatore.

La portata complessiva impostata non ha però tenuto conto della diminuzione in peso delle particelle dovuta dalla combustione del materiale organico durante il trattamento di calcinazione in flusso.

I tempi di contatto non sono quindi quelli che si hanno utilizzando la relazione di WHSV, ma sono minori.

È stata valutata la perdita di peso del batch delle polveri utilizzate attraverso una TPO, in modo da poter adeguare la portata complessiva di miscela alla quantità effettiva di catalizzatore inserito. Il procedimento con cui si calcola la diminuzione in peso delle particelle viene spiegato in seguito al paragrafo §3.7.1.

La diminuzione in peso delle polveri è stata valutata pari a -17.09% e quindi da 81 mg di polveri si suppone che la massa di materiale ancora presente sia pari a circa 67 mg; la portata complessiva di miscela viene ricalcolata in modo da ottenere 67 ml/min complessivi.

La composizione teorica della miscela rispetta ancora la condizioni precedenti, ossia 1% di CO, 1% di O₂ e 98% di elio. A causa della bassa quantità di polveri inserite, la calibrazione dei flussimetri è risultata difficoltosa e la concentrazione di CO in entrata alla miscela è stata dell'1.25% circa.

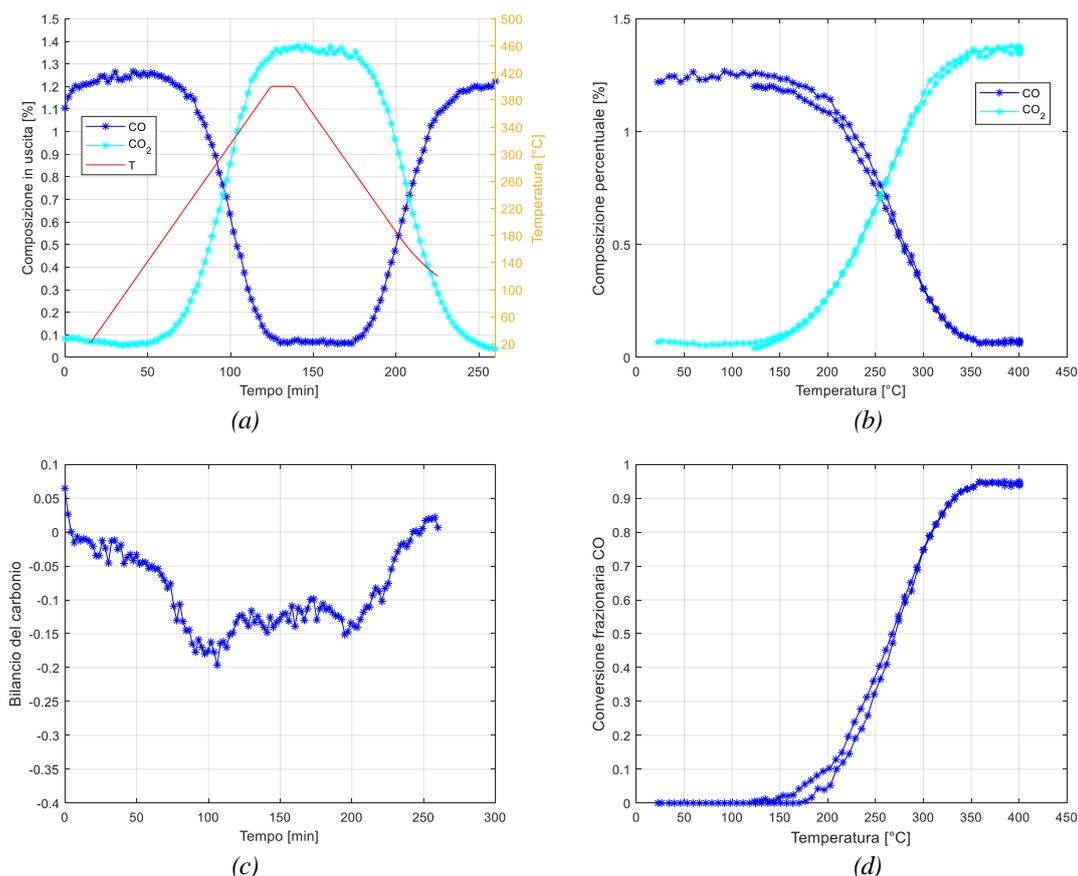


Figure 3.24: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ calcinate in flusso in miscela ossidante. Portata adeguata alla massa di catalizzatore.

Si possono confrontare gli andamenti delle conversioni di CO rispetto alla temperatura per le stesse polveri a cui è stata adeguata la portata in base alla quantità di catalizzatore utilizzato. Abbassando il valore della portata, il tempo di contatto tra polveri e miscela aumenta e quindi la reazione di catalisi avanza maggiormente. Tale miglioramento non si nota però in modo evidente dal confronto delle due curve; la temperatura di attivazione è pressoché la stessa per entrambe i test e anche la temperatura di completa conversione è confrontabile.

È noto che il valore di tempo di contatto tra miscela di gas e catalizzatore ha un'influenza significativa sulle performance catalitiche dello stesso (Ascaso Sonia, 2015). Non notando alcuna differenza significativa in questo caso, si può affermare che una diminuzione di portata del 17% circa, a questi valori operazionali, non influenza in modo apprezzabile le caratteristiche del catalizzatore testato. Tale conclusione non può però essere estesa a casi in cui si lavora con valori di portate maggiori.

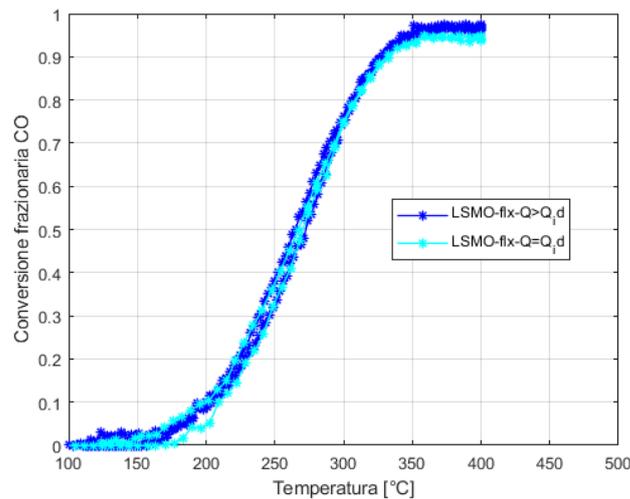
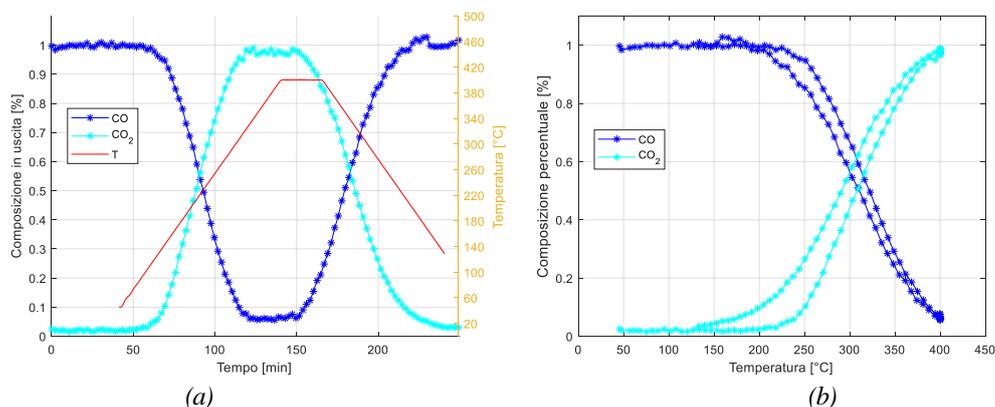


Figura 3.25: Confronto della conversione di CO per polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ con una portata di miscela pari a 67 ml/min e 81 ml/min.

Per evidenziare conseguenze nell'attività ossidativa nei confronti di CO a causa della tecnica di realizzazione delle perovskiti, si sono testate polveri analoghe $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ottenute attraverso la tecnica tradizionale batch. Le condizioni operative sono le stesse e di seguito vengono riportati i risultati ottenuti [Fig3.26].

Sono stati inseriti 92 mg di polvere di catalizzatore all'interno del reattore ed è stata realizzata una miscela con portata complessiva pari a 92 ml/min e ad una composizione all'1% di CO, 1% di O_2 e 98% di elio. È stato nuovamente impostato il programma di temperatura per arrivare al valore massimo di 400°C e si è avviato il test.



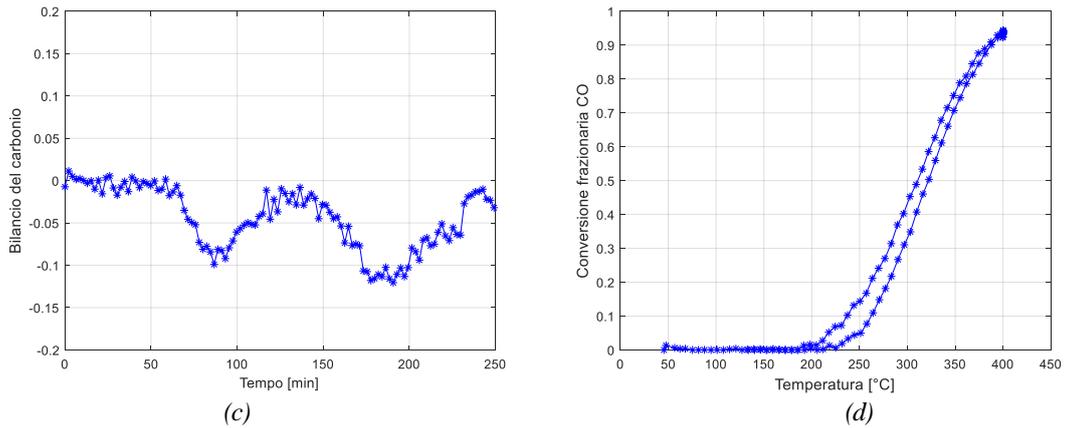


Figure 3.26: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ottenute attraverso tecnica batch.

È stato quindi possibile confrontare i risultati ottenuti, con quelli che si sono ricavati dai test con polveri derivanti dal processo in fiamma.

Dal confronto della conversione frazionaria di CO rispetto alla temperatura per i due campioni di polvere, è possibile notare che, sia la temperatura di attivazione del catalizzatore, sia la temperatura di completa conversione del CO, sono nettamente inferiori nel caso di perovskiti FS calcinate in flusso (EF9). Inoltre anche la cinetica di reazione è lievemente maggiore nel caso delle polveri sintetizzate in fiamma.

Da tali considerazioni, si deduce che il processo in fiamma consente di ottenere polveri con un miglior comportamento ossidativo.

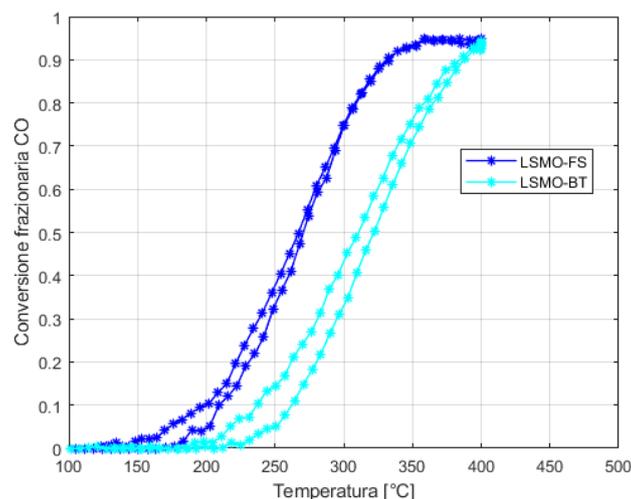


Figura 3.27: Confronto della conversione di CO per polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ottenute con tecnica FS e batch.

3.8.3. Test su $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_3$

È stata poi testata l'attività catalitica di polveri contenenti un agente drogante anche nella posizione B del catione perovskitico. Si sono quindi testate polveri $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ che contengono quindi Ni all'interno del reticolo cristallino.

92 mg di polveri sono state prima calcinate in flusso con la miscela adoperata nei test di ossidazione di CO, quindi con composizione: CO (1%), O₂ (1%) ed He (98%). È possibile notare [Fig.3.28] che la temperatura di attivazione del catalizzatore è molto elevata, infatti è maggiore ai 200°C. Ciò è dovuto dalla presenza di materiale organico ancora presente tra le polveri, che occupa i siti attivi bloccando l'azione catalitica. Dal confronto tra curva di raffreddamento e curva di riscaldamento è possibile notare che, a parità di temperatura registrata, si hanno rispettivamente rese di conversione superiori. In seguito a questo trattamento si ipotizza quindi una temperatura minore di attivazione del catalizzatore riscontrabile nei test successivi [Fig.3.29].

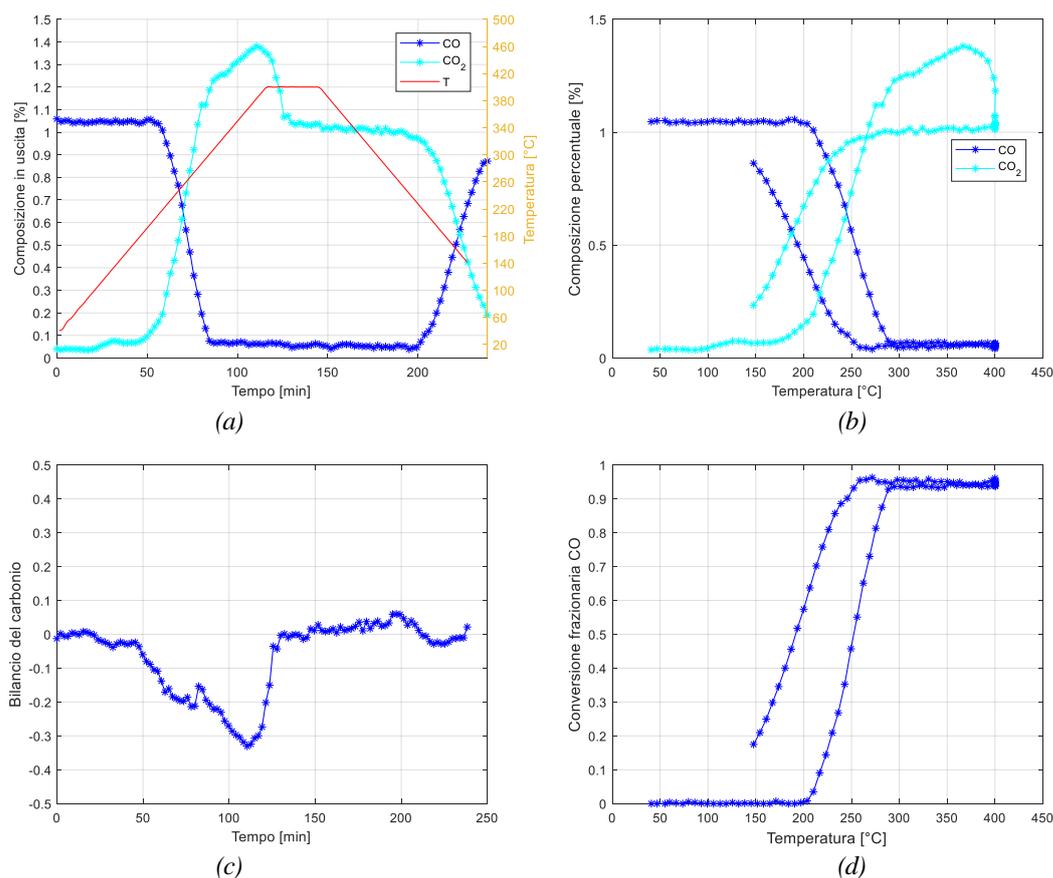


Figure 3.28: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ con materiale organico ancora presente, ottenute attraverso tecnica FS.

È stato condotto un test ossidativo, in presenza di CO e O₂ in He, sulle stesse polveri ripulite quindi dal materiale organico e calcinate in flusso. Come ipotizzato precedentemente si nota che la temperatura di attivazione del catalizzatore è molto minore rispetto al caso precedente, circa di 80°C. Inoltre anche la temperatura di completa conversione di CO risulta molto minore, infatti il test è stato concluso alla temperatura massima di 300°C. I risultati ottenuti sono esposti in Fig.3.29.

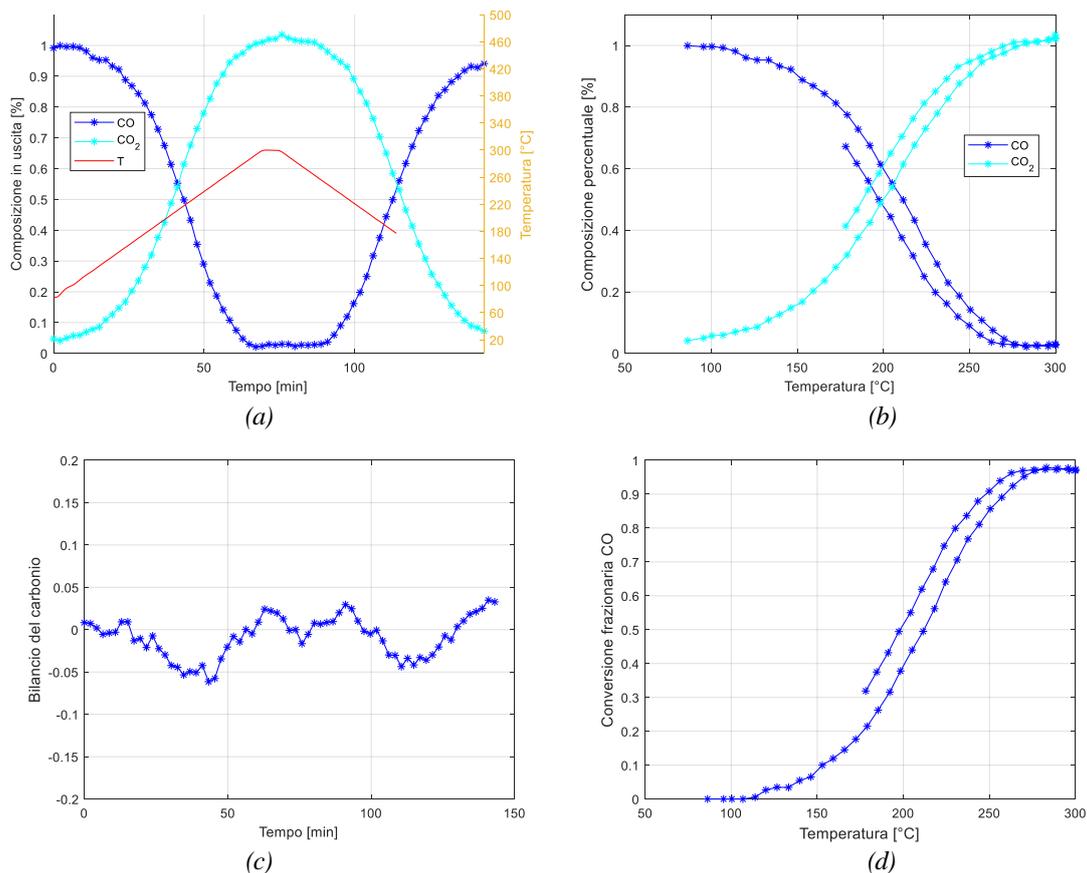


Figure 3.29: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ pulite ottenute attraverso tecnica FS.

Si sono poi testati 92 mg di polveri analoghe La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ ottenute però attraverso tecnica batch. I risultati sono esposti nei grafici seguenti [Fig.3.29] e le condizioni operative le stesse adottate nei test precedenti.

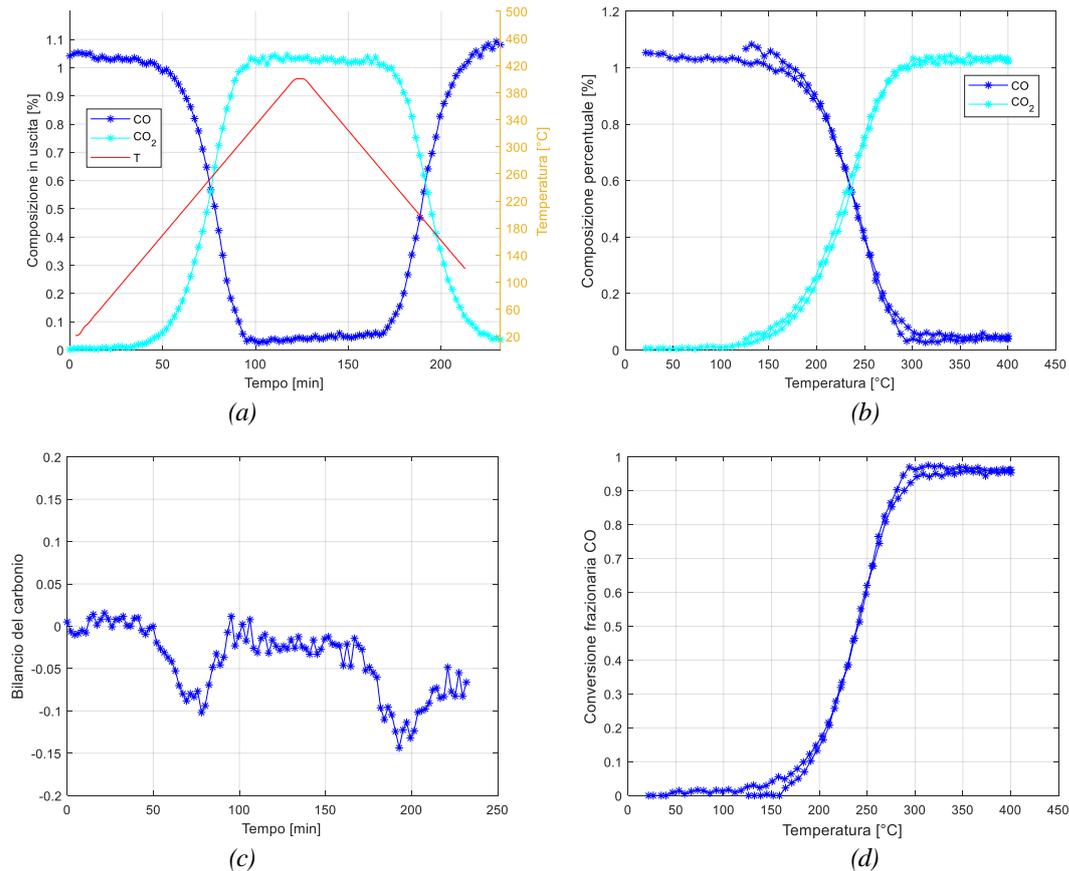


Figure 3.30: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ pulite ottenute attraverso tecnica batch.

È possibile confrontare l'attività catalitica per polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ ottenute con la tecnica FS e quella batch.

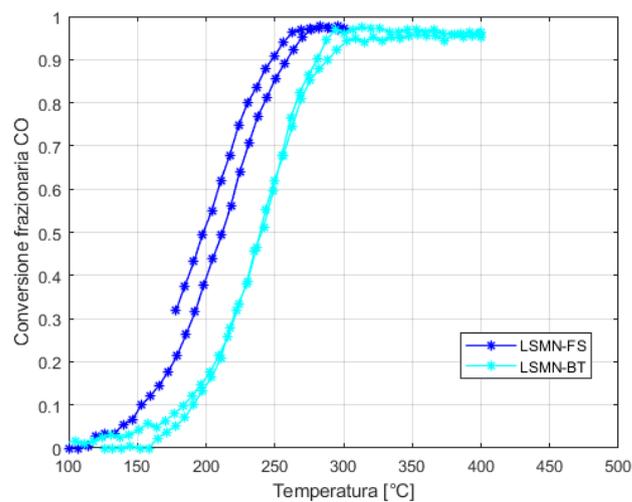


Figura 3.31: Confronto della conversione di CO per polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ ottenute con tecnica FS e batch.

È possibile vedere chiaramente che la temperatura di attivazione del catalizzatore e la temperatura di completa conversione sono minori nel caso di polveri *FS*. Per esempio alla temperatura di 200°C, le polveri realizzate in fiamma manifestano una conversione del 40% del monossido di carbonio, mentre le polveri sintetizzate via batch, alla stessa temperatura, convertono circa il 15% di CO.

3.8.4. Effetto del drogaggio

È altresì possibile confrontare l'attività catalitica delle polveri contenente l'agente drogante al proprio interno. Abbassare la quantità di lantanio a favore di un aumento di stronzio, permette di diminuire il costo di preparazione della soluzione da usare nella sintesi *FS* e permette di diminuire anche la tossicità delle polveri: lo stronzio infatti non ha nessuna criticità in termini di tossicità e quindi può essere più facilmente maneggiabile. L'atomo di stronzio, $Z = 38$ uma, ha dimensioni maggiori rispetto all'atomo di lantanio, $Z = 57$ uma, e i raggi atomici dei due elementi misurano rispettivamente 215 pm e 187 pm. La struttura perovskitica che si forma in seguito all'inserimento dell'agente drogante è quindi lievemente deformata a causa delle diverse dimensioni atomiche.

Come si nota dal grafico, le polveri contenenti lo stronzio (LSMO) hanno caratteristiche confrontabili per quanto riguarda l'attività di ossidazione del monossido di carbonio rispetto alle polveri che non hanno elemento drogante (LMO) e, avendo caratteristiche chimiche migliori rispetto alle polveri LaMnO_3 , sono più promettenti dal punto di vista applicativo. Si può inoltre dedurre che il contributo maggiore per l'attività ossidativa nei confronti del CO viene dato dal catione Mn.

Un discorso a parte va fatto per le polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSMN); esse contengono del Ni che sostituisce in basse percentuali il catione Mn. Per questo tipo di polveri si nota un drastico calo della temperatura di attivazione del catalizzatore e anche la temperatura di completa conversione viene raggiunta in minor tempo. Il Ni quindi migliora fortemente le caratteristiche delle polveri senza comprometterne la facilità di realizzazione attraverso tecnica *FS*.

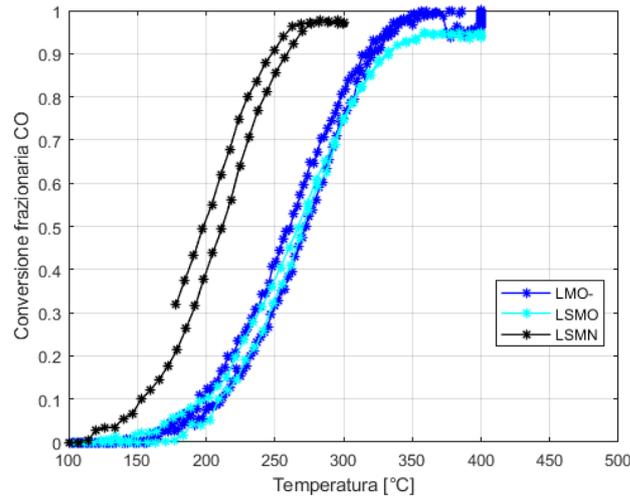


Figura 3.32: Confronto della conversione di CO per polveri LaMnO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ottenute con tecnica FS.

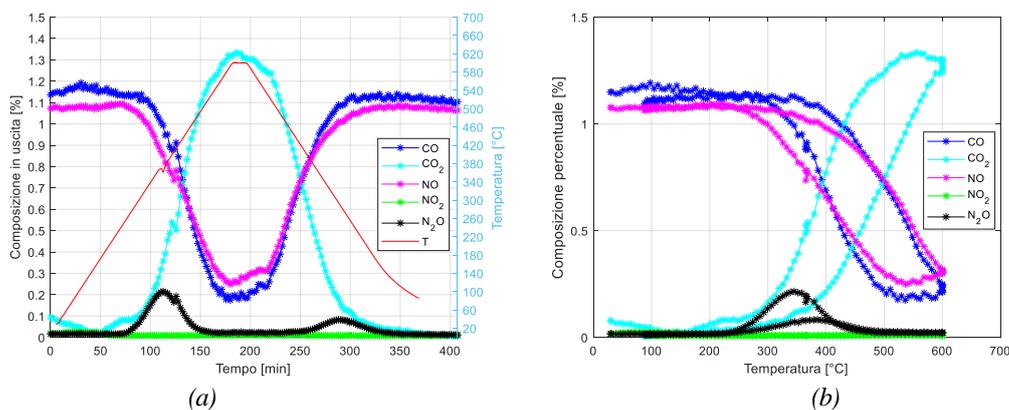
3.8.5. Test di ossidazione di CO e riduzione di NO

Confermata l'attività ossidativa del catalizzatore nei confronti del monossido di carbonio, si è voluto testare il comportamento delle polveri contenenti lo Sr come elemento drogante nei confronti di una miscela avente composizione; 1% di CO, 1% di NO e 98% di elio.

Si sono inserite al reattore 67 mg di polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ed è stata quindi realizzata una miscela di portata complessiva di 67 ml/min, studiando l'andamento della composizione con l'aumentare della temperatura.

Il nuovo programma di riscaldamento prevede di raggiungere la temperatura massima di 600°C con una rampa di temperatura costante di 3°C/min.

Durante l'esperimento è necessario considerare che l'NO può danneggiare le linee di alimentazione al reattore a causa della sua natura chimica, ma lavorando a basse concentrazioni si può pensare di utilizzare normali tubi in poliammide. Al contrario, per concentrazioni maggiori in miscela, è necessario utilizzare tubi in teflon. I risultati ottenuti dal test sono esposti di seguito [Fig.3.33].



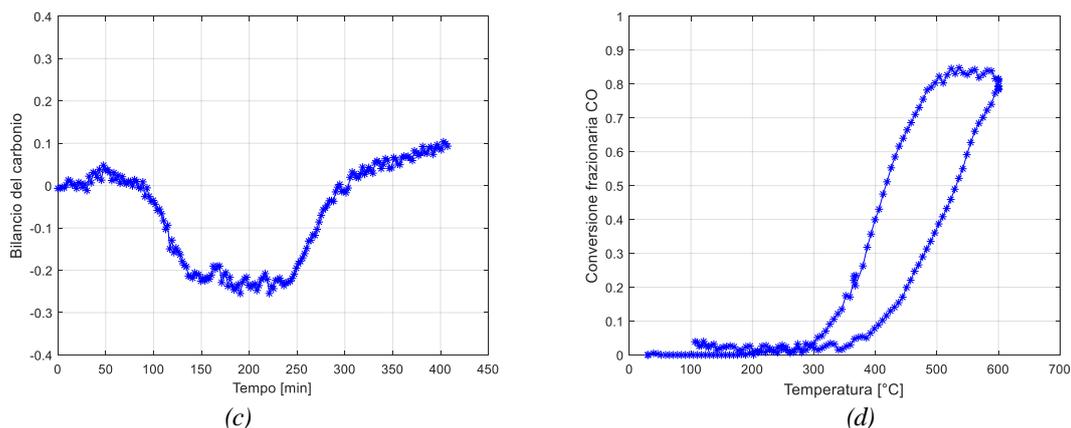


Figure 3.33: (a) andamento della concentrazione di CO , CO_2 , NO , NO_2 e N_2O rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO , CO_2 , NO , NO_2 e N_2O rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo, (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ calcinate in flusso in miscela ossidante. Portata adeguata alla massa di catalizzatore.

Da Fig.3.33(a) e Fig.3.33(b) è possibile valutare l'evoluzione della miscela nei confronti del tempo e della temperatura; si nota che il monossido di carbonio si ossida in anidride carbonica e nel contempo avvengono reazioni di riduzione di NO . Si assiste alla temperatura di circa $270^\circ C$, alla formazione di N_2O che raggiunge il suo massimo a $350^\circ C$. Per temperature maggiori la produzione di N_2O cala evidentemente a causa di una riduzione più spinta del NO . Si ipotizza che vi sia formazione di N_2 , che però non può essere indagato dallo spettrometro all'infrarosso, poiché si tratta di una molecola biatomica che non presenta vibrazioni molecolari rilevabili dal FT-IR. Nel programma di acquisizione dei segnali di assorbimento da parte dell'infrarosso si è impostata anche il numero d'onda relativo al composto NO_2 , che però non è mai rilevato in miscela e quindi si può concludere che non avviene ossidazione di NO .

Un aspetto di grande interesse è il fenomeno di isteresi che qui avviene per tutti i composti presenti in miscela in modo molto accentuato. Per comprendere a cosa fosse dovuto questo fenomeno si intende compiere un nuovo test che preveda due cicli di riscaldamento/raffreddamento.

Le polveri utilizzate in questo test sono polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ che hanno subito un post trattamento di calcinazione in muffola (6 ore a $700^\circ C$) e in seguito un trattamento di calcinazione in flusso con una miscela composta dal 5% di O_2 e 95% di elio alla temperatura massima di $400^\circ C$ (EF9_1).

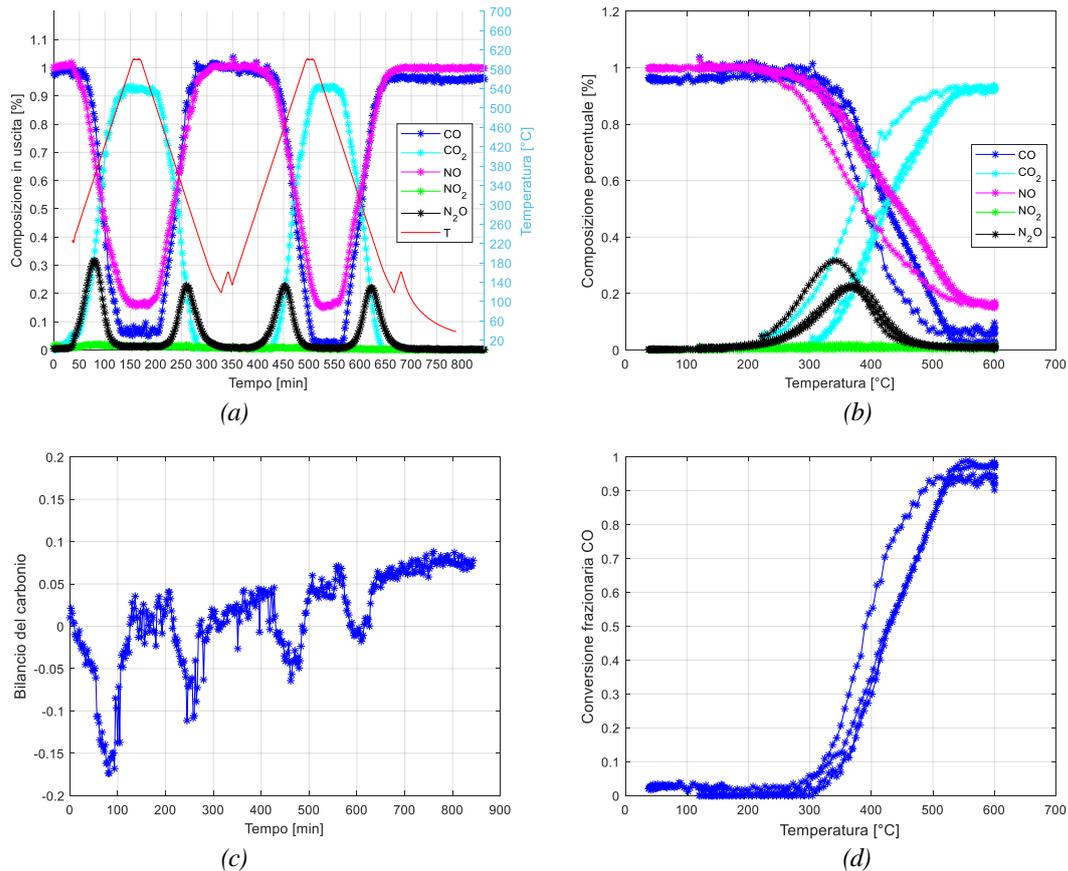
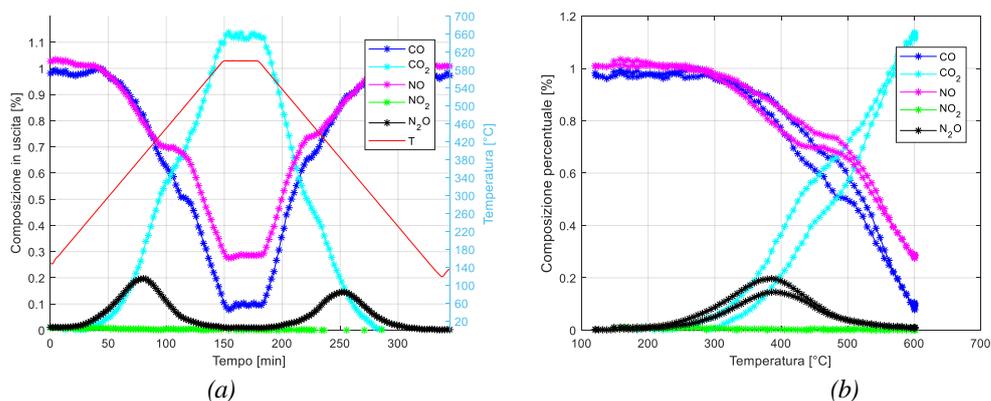


Figure 3.34: (a) andamento della concentrazione di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ calcinate prima in muffola e poi in flusso in miscela ossidante. Portata adeguata alla massa di catalizzatore.

Il profilo delle curve suggerisce che il materiale appena inserito sia soggetto a un fenomeno di stabilizzazione termica, ma già dal primo raffreddamento esso si stabilizza [Fig.3.34(c)]. Le curve di raffreddamento e riscaldamento che si originano dal secondo ciclo di temperatura sono infatti tra loro sovrapponibili.

A questo punto è stato testato il comportamento di polveri La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ sintetizzate attraverso tecnica tradizionale batch. È stata quindi testata la loro attività nei confronti dell'ossidazione del monossido di carbonio con riduzione di NO.



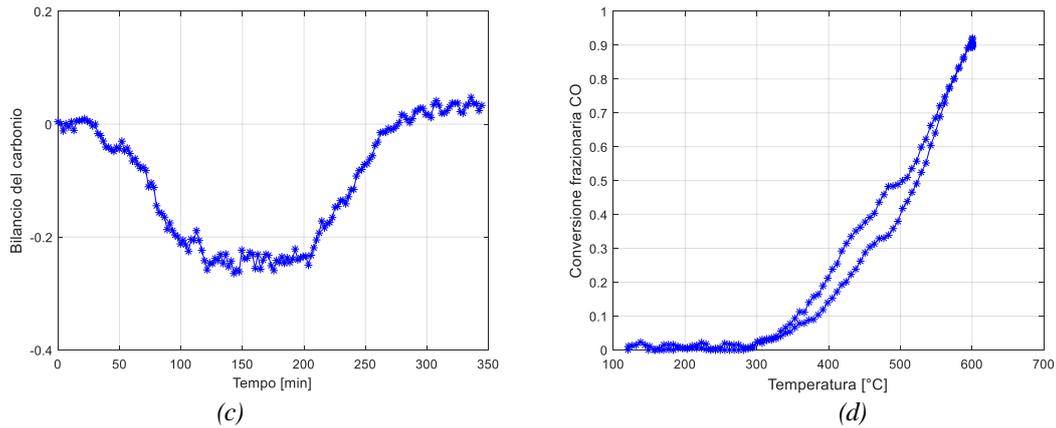


Figure 3.35: (a) andamento della concentrazione di CO , CO_2 , NO , NO_2 e N_2O rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO , CO_2 , NO , NO_2 e N_2O rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sintetizzate attraverso tecnica tradizionale batch.

Si notano dei profili di concentrazione diversi da quelli che si trovavano nei casi precedenti: a circa $450^\circ C$ in fase di riscaldamento si vede che vi è uno stazionamento del grado di conversione di CO , pur aumentando la temperatura. Esso può essere dovuto al fatto che la superficie attiva del catalizzatore subisce un particolare processo di ossidazione dei siti che ne blocca quindi l'attività. Un'altra spiegazione potrebbe risiedere in un cambiamento della struttura cristallina delle polveri, ma tale ipotesi è poco probabile, poiché alle temperature di lavoro, ossia a $500^\circ C$, le perovskiti sono termicamente stabili, avendo subito un precedente processo di calcinazione in muffola a $700^\circ C$ per 6 ore.

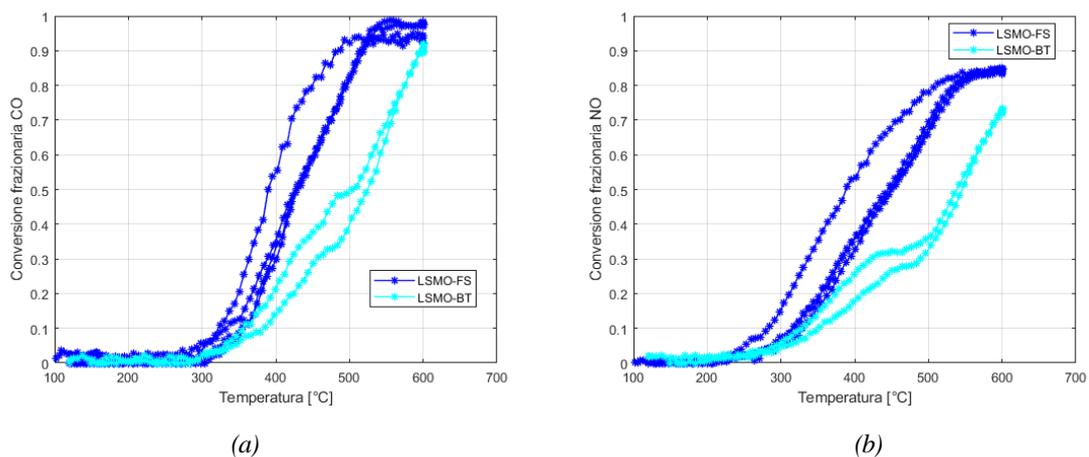


Figure 3.36: Confronto della conversione di CO (a) e di NO (b) per polveri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ottenute con tecnica FS e batch.

Dal confronto dei profili di conversione di CO e di NO rispetto alla temperatura, si può constatare che la temperatura di attivazione è la stessa per i due catalizzatori sintetizzati attraverso le due differenti tecniche [Fig.3.36], ma la temperatura di completa conversione

del monossido di carbonio e del monossido di azoto è minore nel caso delle polveri sintetizzate attraverso tecnica di *Flame Spray*.

Anche in questo caso si nota in modo evidente il fenomeno di isteresi dovuto dalla storia termica del materiale, seppur in modo meno evidente rispetto al caso delle polveri ottenute attraverso *FS*. Inoltre anche il profilo della curva mantiene un incremento costante con l'aumentare della temperatura.

Per questi motivi le performance migliori riguardo l'ossidazione di CO in presenza di NO fanno ricadere la scelta nelle perovskiti $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sintetizzate mediante *FS*.

È stata testata l'attività catalitica nei confronti dell'ossidazione di CO in presenza di NO per le polveri con composizione $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. La presenza di nichel all'interno del reticolo cristallino presuppone che l'attività della perovskite nei confronti della riduzione di NO sia superiore rispetto a quella di polveri che non contengono tale elemento (Shifa Zhong, 2015).

Si sono pesati 92 mg di polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ed è stata realizzata una miscela di portata complessiva pari a 92 ml/min con composizione al 98% di He, 1% di CO e 1% di NO.

I risultati che si ottengono vengono esposti in [Fig.3.37].

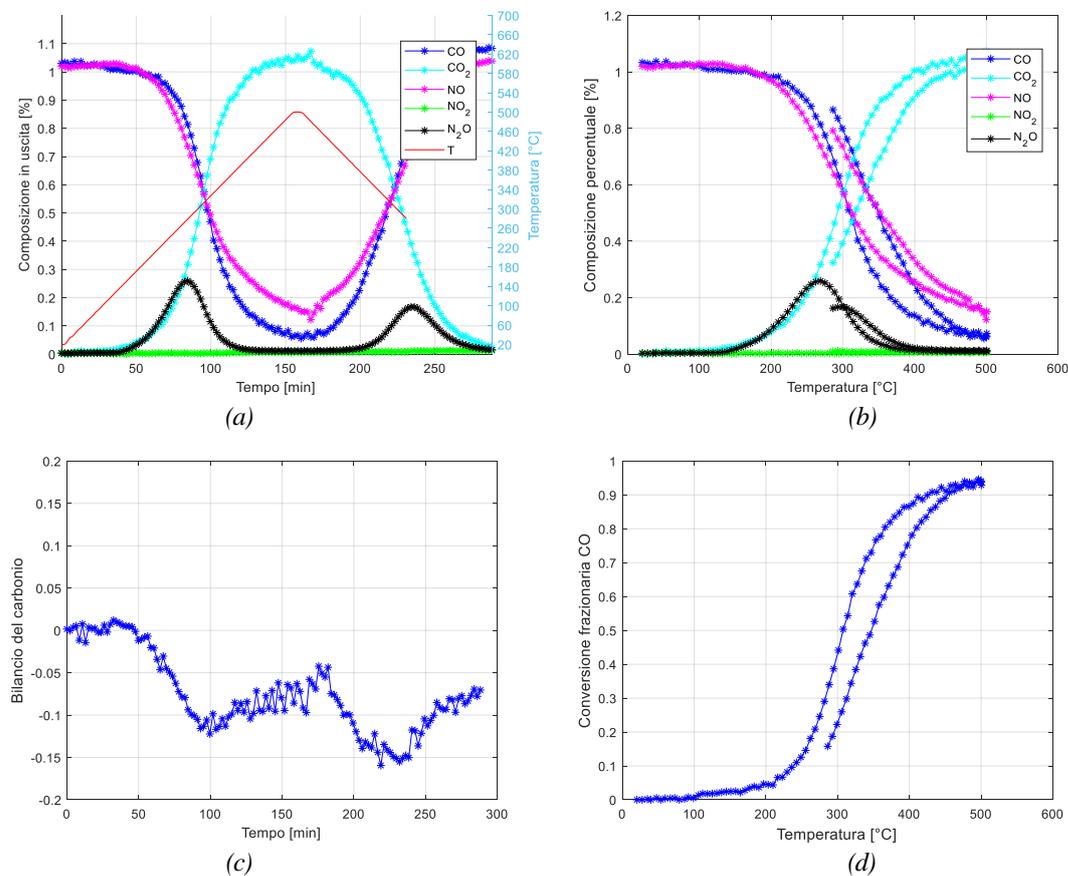


Figure 3.37: (a) andamento della concentrazione di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ sintetizzate attraverso tecnica FS e calcinate in flusso.

Si nota che alla temperatura di 500°C si assiste alla completa conversione del monossido di carbonio in anidride carbonica e come nel caso delle perovskiti La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ si assiste alla formazione di N₂O a partire da 150°C fino a circa 300°C; per temperature maggiori si ha riduzione più spinta di NO in N₂, che però non è visibile dallo spettrometro all'infrarosso.

Sono poi state testate polveri analoghe La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ realizzate però con la tecnica batch. Sono stati inseriti al reattore sempre 92 mg di polveri e si è mantenuta la miscela descritta nel test precedente. Dai risultati raccolti [Fig.3.38] è possibile notare che durante la reazione di conversione si assiste ad un intermedio di reazione con formazione di N₂O, più accentuato in fase di riscaldamento, che stabilizza la conversione. L'attività in fase di riscaldamento e in fase di raffreddamento è molto diversa e si assiste al fenomeno di isteresi.

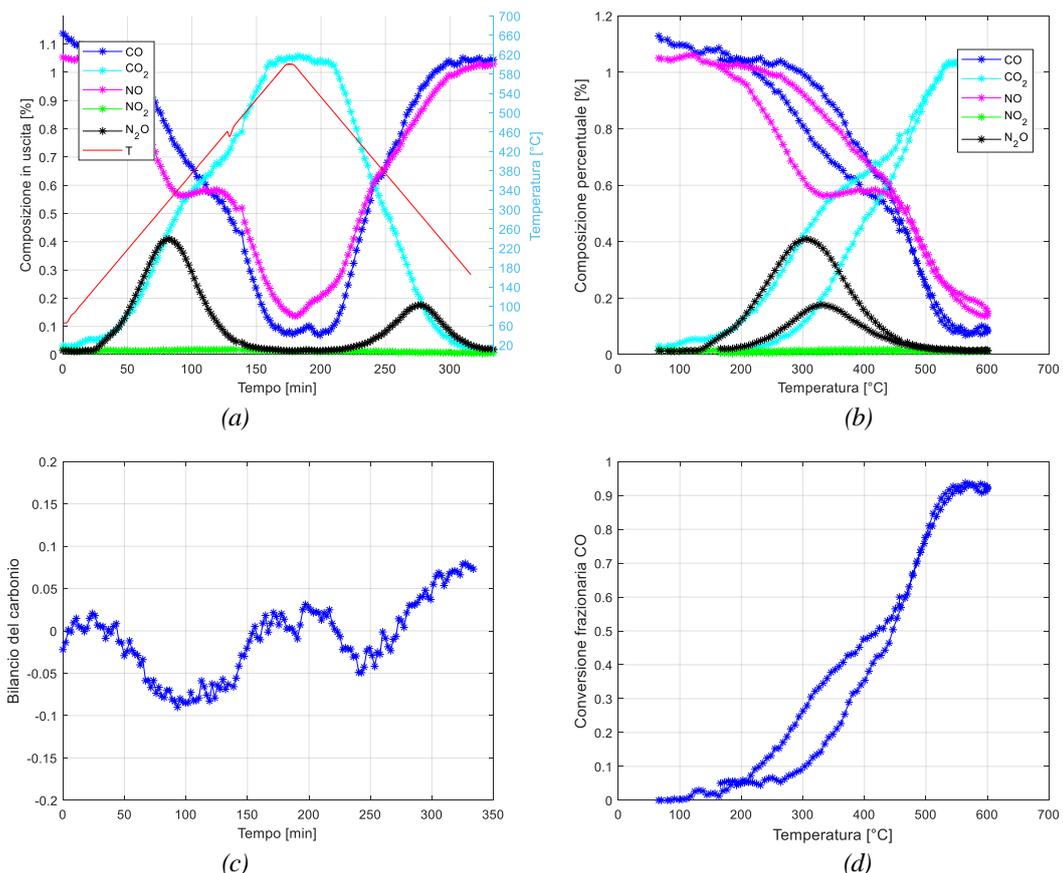


Figure 3.38: (a) andamento della concentrazione di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto al tempo, (b) frazioni molari di CO, CO₂, NO, NO₂ e N₂O rispetto alla temperatura, (c) bilancio del carbonio tra entrata e uscita al reattore nel tempo (d) conversione del monossido di carbonio rispetto alla temperatura. Polveri La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ sintetizzate attraverso tecnica batch.

In questo test è da notare la grande differenza dei profili delle concentrazioni di composti in fase di riscaldamento e di raffreddamento.

In questo modo è quindi possibile confrontare le caratteristiche delle polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sintetizzate con le due diverse tecniche sia nei confronti dell'ossidazione di CO che della riduzione di NO [Fig.3.39].

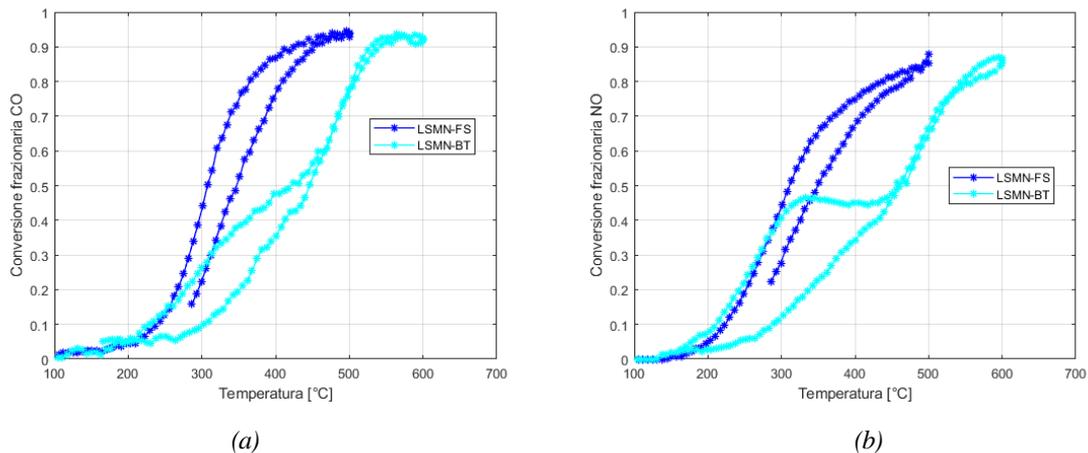


Figura 3.39: Confronto della conversione di CO (a) e di NO (b) per polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ottenute con tecnica FS e batch.

Come nei casi precedenti, si desume che la realizzazione di polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ attraverso tecnica di *Flame Spray* porti ad ottenere migliori performance in termini di ossidazione di CO e riduzione di NO.

È altresì possibile vedere come l'inserimento di un agente drogante in posizione B della struttura perovskitica acceleri la conversione sia di CO che di NO [Fig.3.40].

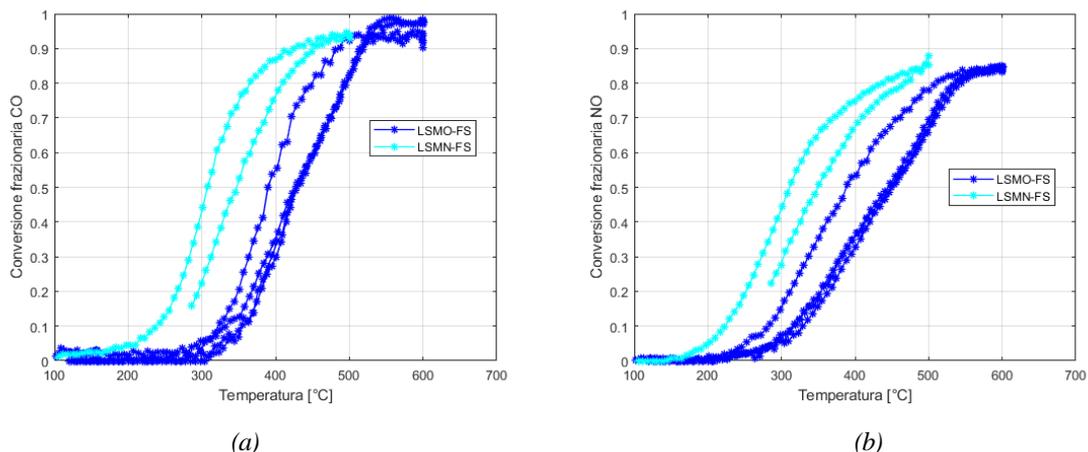


Figura 3.40: Confronto della conversione di CO (a) e di NO (b) per polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ottenute con tecnica FS.

3.8.6 Valutazione della perdita di peso durante calcinazione in flusso

Si è constatato che se polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, che non hanno subito alcun post trattamento in seguito alla sintesi FS, venivano utilizzate per testarne il comportamento nei confronti dell'ossidazione di CO, queste rilasciavano in miscela CO e CO_2 in quantità anomala a causa della combustione di materiale organico intrappolato tra le particelle.

Si è quindi voluto determinare a quanto ammonta il quantitativo di CO e CO_2 rilasciato in miscela dovuto al riscaldamento e quanto inficia questo rilascio nel peso finale delle polveri una volta concluso il test.

Per valutare l'ammontare della diminuzione percentuale in peso delle polveri dopo il test di ossidazione del monossido di carbonio ci si avvale di due metodi:

- metodo sperimentale;
- metodo numerico.

Per entrambi i metodi l'apparecchiatura utilizzata è la stessa che si è usata per i test catalitici. Con il metodo sperimentale si misura la quantità di polveri prima e dopo il test di ossidazione di CO. Tale misurazione può essere affetta da errori dovuti dalla presenza della lana di roccia che può falsare il valore del peso finale misurato e dalle operazioni di caricamento e svuotamento del tubo in quarzo. Infatti, si può misurare con esattezza la massa di polveri inserita al reattore, ma una volta bloccate le polveri con della lana di roccia, questa si sporca delle particelle che rimangono lì intrappolate.

È quindi necessario valutare la massa in entrata e in uscita al reattore anche della lana di roccia.

Con il metodo numerico, invece, si ricavano mediante FT-IR le curve di rilascio di CO e CO_2 in miscela con inerte e ossigeno in seguito a riscaldamento fino a 400°C .

Una volta che si conosce la quantità rilasciata si può calcolare anche la diminuzione in massa che comporta questo rilascio e sottrarre tale contributo alla massa iniziale di polveri inserite.

3.8.6.1 Metodo numerico

Sono stati inseriti 79.8 mg di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ all'interno del tubo in quarzo e fissati con della lana di roccia. Il tubo è stato inserito all'interno del reattore ed è stato collegato ai tubi che convogliano la miscela in alimentazione dai flussimetri al letto catalitico.

È stato impostato il programma di temperatura che prevedeva per i primi 40 minuti una rampa di riscaldamento di $1^\circ\text{C}/\text{min}$, poi una rampa di riscaldamento a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere la temperatura massima di 400°C , uno stazionamento isoterma per 45 minuti

alla temperatura massima e poi un raffreddamento costante a 2°C/min fino a temperatura ambiente.

La miscela in entrata al reattore ha la seguente composizione: 5% di O₂ e 95% di He. La miscela aveva quindi carattere ossidante e una portata complessiva di 100 ml/min.

La miscela in uscita al reattore è stata analizzata attraverso FT-IR e si è deciso di analizzare l'evoluzione di CO e CO₂ nel tempo e nella temperatura. I grafici che si ottengono dall'elaborazione dati sono i seguenti:

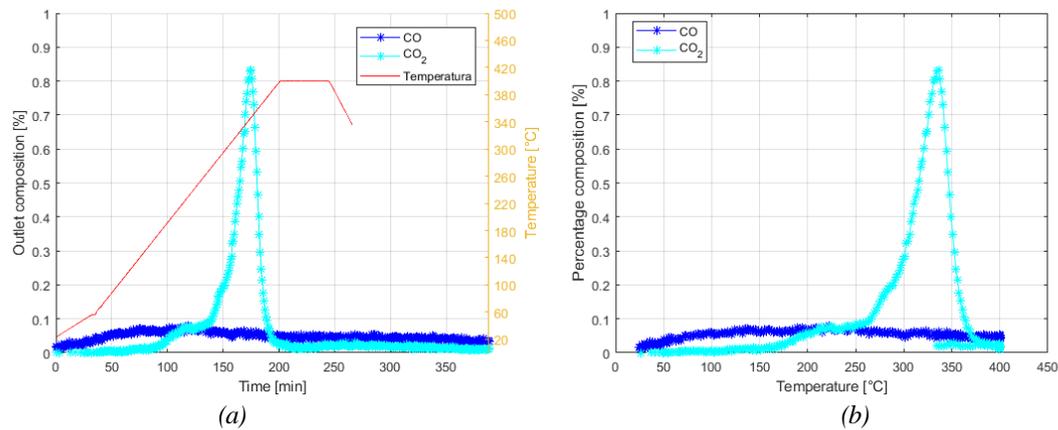


Figure 3.41: (a) andamento della concentrazione di CO e CO₂ rispetto al tempo e alla temperatura, (b) frazioni molari di CO e CO₂ rispetto alla temperatura.

Dai grafici è possibile notare un picco molto elevato di rilascio di CO₂; alla temperatura di circa 160°C si nota che della CO₂ comincia a prodursi, mentre a temperature maggiori di 250°C si ha un aumento brusco della produzione di anidride carbonica fino a raggiungere il valore massimo di 0.83% in miscela. Alla temperatura di 400°C la CO₂ è stata completamente rilasciata e si ipotizza quindi che a questa temperatura e con questo rate di riscaldamento si abbia la completa combustione del materiale organico tra le particelle.

L'andamento della produzione di CO è invece differente da quello dell'anidride carbonica; si assiste a rilascio di monossido di carbonio già a più basse temperature e la concentrazione massima rilasciata in miscela non supera mai il valore dello 0.1%.

Una volta ottenute queste curve è stato possibile calcolare la quantità massiva di CO e CO₂ (m_{CO} e m_{CO_2}) rilasciate con il seguente processo di calcolo (si assume che la diminuzione in peso delle polveri sia dovuto al solo rilascio di carbonio in miscela):

$$m_{CO} = \left[\int_{t=50min}^{t=200min} (\dot{V}_{CO}) dt \right] \rho_{CO} \quad (16)$$

$$m_{CO_2} = \left[\int_{t=50min}^{t=200min} (\dot{V}_{CO_2}) dt \right] \rho_{CO_2} \quad (17)$$

Con $\rho_{CO} = 1.14 \text{ kg/m}^3$ e $\rho_{CO_2} = 1.98 \text{ kg/m}^3$, rispettivamente la densità di monossido di carbonio e di anidride carbonica.

Conoscendo il peso molecolare delle specie presenti è possibile calcolare la massa di carbonio effettiva che si perde dal rilascio di CO e CO₂ rispettivamente ($m_{c/co}$ e m_{c/co_2}):

$$m_{c/co} = m_{CO} \cdot \frac{PM_C}{PM_{CO}} \quad (18)$$

$$m_{c/co_2} = m_{CO_2} \cdot \frac{PM_C}{PM_{CO_2}} \quad (19)$$

Sommando i due contributi derivanti dai due rilasci m_c , si ottiene la massa teorica di carbonio rilasciato in miscela.

$$m_c = m_{c/co} + m_{c/co_2} \quad (20)$$

Attraverso questo procedimento è stato valutato che alla fine del trattamento termico, il peso finale delle particelle fosse di 66.16 mg, con una diminuzione del 17.09% rispetto al valore iniziale.

3.8.6.2 Metodo sperimentale

Il metodo sperimentale è stato effettuato in parallelo con il metodo numerico.

Le polveri, di cui si conosce la massa, vengono fissate all'interno del tubo in quarzo con della lana di roccia. È quindi necessario conoscere la differenza tra materiale inserito prima e dopo l'esperimento ossidativo. Per far ciò in modo accurato è necessario calcolare anche il contributo percentuale di rilascio di umidità da parte della lana di roccia in seguito a trattamento termico ad elevate temperature; in queste condizioni, per calcolare la diminuzione percentuale in peso si opera secondo il seguente procedimento:

- Ci si avvale di un raccordo apribile [Fig.3.42] in entrambe le estremità e lo si pesa con una bilancia di precisione. Il raccordo utilizzato pesa 38.4663 g.



Figura3.42: Rappresentazione del raccordo apribile utilizzato.

- Si riempie il raccordo con della lana di roccia e poi lo si chiude in entrambe le estremità facendo attenzione a lasciare uno spazio sufficiente che permetta all'umidità di uscire. La massa di lana di roccia inserita è pari a 0.2957 g e complessivamente il raccordo con la lana di roccia al suo interno pesa 38.7620 g.
- Si colloca il raccordo all'interno della muffola e si avvia un programma di riscaldamento. La temperatura massima raggiunta è stata di 400°C per circa due ore.
- Si raffredda il raccordo in aria fino a temperatura ambiente, lo si apre in entrambe le estremità e si estrae la lana di roccia per poterla pesare con la bilancia di precisione. Il peso del raccordo con la lana di roccia dopo il trattamento termico è di 38.7608 g, mentre la massa di lana di roccia misurata è pari a 0.2928 g.

Confrontando la massa del raccordo avente la lana di roccia al suo interno prima e dopo il trattamento termico si calcola che la diminuzione percentuale in peso della lana di roccia a causa del rilascio di umidità è pari a -0.4058%.

La massa di polveri inserita all'inizio del test è pari a 79.8 mg, mentre la lana di roccia usata per fissare le polveri è pari a 246.8 mg. Complessivamente sono stati inseriti 326.6 mg di materiale.

Una volta terminato il test, il materiale estratto dal reattore, complessivo sia di catalizzatore che di lana di roccia, è pari a 316.9 mg.

Tenendo in considerazione il contributo dovuto al rilascio di umidità da parte della lana di roccia, si desume che la massa finale di sole polveri in uscita dal reattore sia pari a 71.1 mg con una diminuzione complessiva pari a -10.9%.

I risultati ottenuti attraverso metodo sperimentale e metodo numerico differiscono tra loro per un errore di circa 6.25% e nei calcoli per l'adeguamento della portata in funzione della quantità di catalizzatore si è utilizzata la diminuzione in peso calcolata dal metodo sperimentale.

Conclusioni

Il lavoro di Tesi svolto ha come obiettivo quello di indagare l'effettiva realizzazione di perovskiti attraverso una tecnica di produzione in continuo, studiando gli effetti che tale tecnica ha nel comportamento catalitico di questi materiali.

In seguito ai risultati raccolti è possibile affermare che la tecnica di *Flame Spray* permette di ottenere perovskiti a partire da una soluzione contenente precursori metallici sciolti al proprio interno, con una buona riproducibilità. Sono state realizzate tre diversi tipi di soluzione; una per ottenere polveri del tipo LaMnO_3 , un'altra che permette di sostituire il catione del lantanio in posizione A con dello stronzio in modo da ottenere $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ e un'ultima soluzione che sostituisce anche il catione di manganese in posizione B con del nichel per ricavare polveri $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Tutti i tipi di polveri sono stati sintetizzati con tecnica *Flame Spray* senza inconvenienti e garantendo una buona riproducibilità.

È stata poi testata l'attività catalitica delle polveri con una miscela avente composizione all'1% di CO, 1% di O_2 e 98% di elio. Inizialmente si è valutato che tipo di post trattamento termico dovessero subire le polveri affinché presentassero le migliori attività; si è concluso che le polveri che subivano una calcinazione in flusso alla temperatura massima di 400°C con una miscela ossidante, presentassero miglior attività nei confronti di un successivo test di ossidazione rispetto a polveri calcinate in muffola.

In seguito si è svolto un lavoro comparativo tra polveri aventi agente drogante nella struttura cristallina; polveri LaMnO_3 e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ presentano circa lo stesso comportamento all'attività ossidativa nei confronti di CO, ma essendo lo stronzio un elemento meno tossico rispetto al lantanio, si preferisce averlo all'interno della struttura cristallina. Polveri che presentano nichel parzialmente sostituito al manganese in posizione B, ossia polveri del tipo $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, presentano le migliori performance in termini di ossidazione del monossido di carbonio; sia la temperatura di attivazione del catalizzatore, sia la temperatura di completa conversione del CO sono di molto minori rispetto ai due tipi di polveri precedenti.

È stato poi condotto un'analisi comparativa con polveri analoghe realizzate attraverso tecnica tradizionale batch: è stato notato che, a parte per polveri LaMnO_3 che presentano

comportamento simile tra loro, per le perovskiti parzialmente sostituite si ha un netto miglioramento delle performance catalitiche.

Lo stesso tipo di analisi comparativa è stata svolta per polveri $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ in presenza di una miscela all'1% di CO, 1% di NO e 98% di elio. Anche in questo caso la presenza di un elemento in posizione B della struttura perovskitica migliora l'attività del catalizzatore. Inoltre anche in questo caso la tecnica di *Flame Spray* migliora il comportamento catalitico delle polveri, abbassando la temperatura di attivazione del catalizzatore e diminuendo la temperatura di completa conversione della reazione.

In base a tali risultati, la tecnica *Flame Spray* si candida come valida alternativa al processo di sintesi di perovskiti, aumentando la resa produttiva delle stesse nel tempo e migliorandone l'attività catalitica nei confronti dell'ossidazione del monossido di carbonio in presenza di ossigeno e in presenza di monossido d'azoto.

Successivi sviluppi potranno essere tesi al controllo dei parametri applicativi da impostare al setup di *FS* durante la sintesi delle perovskiti, quali la temperatura della fiamma, la portata di combustibile da far arrivare al bruciatore, la pressione di aria compressa all'aerografo. Sarà necessario implementare metodi di raccolta polveri più efficienti, in modo da poter lavorare per tempi più prolungati; attualmente l'impianto può lavorare con continuità per circa un'ora e produrre circa 2 g di catalizzatore.

Possibili applicazioni conseguenti a questo lavoro di Tesi riguarderanno un eventuale scale-up della tecnica a livello industriale, ma anche un'indagine sulla produzione di polveri con caratteristiche chimiche particolari in grado di operare anche con miscele più complesse.

Nomenclatura

ϕ	=	coefficiente di equivalenza della fiamma
$\dot{n}_{oxidant}$	=	portata molare di gas ossidante
\dot{n}_{fuel}	=	portata molare di combustibile
D_p	=	diametro delle particelle
D_d	=	diametro delle gocce
M	=	concentrazione molare
N_A	=	numero di Avogadro
V_{uc}	=	volume dell'unità cristallina
Z_i	=	numero di molecole presenti nell'unità cristallina
ϑ'	=	angolo di spray
r_A	=	raggio del catione A
r_B	=	raggio del catione B
r_X	=	raggio dell'anione X
a	=	parametro reticolare
$A^{[12]}B^{[6]}X_3^{[6]}$	=	struttura cristallina della perovskite
t	=	parametro reticolare unitario
n	=	numero intero positivo
λ	=	lunghezza d'onda
d	=	distanza interplanare
2ϑ	=	angolo di Bragg
V	=	volume totale dell'adsorbito
V_{ML}	=	volume del monolayer
p	=	pressione del gas in equilibrio con il condensato
p^*	=	tensione di vapore del liquido
n	=	moli di gas adsorbito
R	=	costante universale dei gas
T	=	temperatura
E_k	=	energia cinetica dell'elettrone
$h\nu$	=	energia del fotone emesso

E_b	=	energia di legame
Φ_{spettr}	=	funzione lavoro dello spettrometro di massa
Φ_{int}	=	diametro interno del tubo in quarzo
Φ_{ext}	=	diametro esterno del tubo in quarzo
m/z	=	rapporto massa su carica dello ione
μ	=	momento dipolare
q	=	carica elettrica
d	=	distanza vettoriale
\dot{V}	=	portata volumetrica della miscela
m	=	massa del catalizzatore
S	=	sensibilità
Y	=	coefficiente numerico
h_i	=	valore di assorbimento alla lunghezza d'onda <i>i-esima</i>
h_{i+1}	=	valore di assorbimento alla lunghezza d'onda <i>i+1-esima</i>
ρ_{co}	=	densità del monossido di carbonio
ρ_{CO_2}	=	densità dell'anidride carbonica
m_{co}	=	massa del monossido di carbonio liberato
m_{CO_2}	=	massa di anidride carbonica liberata
$m_{c/co}$	=	massa di carbonio associato alla liberazione di monossido di carbonio
m_{c/CO_2}	=	massa di carbonio associato alla liberazione di anidride carbonica
m_c	=	massa di carbonio liberato

Acronimi

FS	=	Tecnica Flame Spray
HMDSO	=	Esametildissilossano
VASF	=	Vapor-fed aerosol flame synthesis
LAFS	=	Liquidi-fed aerosolo flame synthesis
TGA	=	ThermoGravimetric Analysis
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
BET	=	Brauner-Emmett-Teller
ESP	=	Precipitatore elettrostatico
XRD	=	X-Ray Diffraction

TCD	=	Thermal Conductivity Detector
XPS	=	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
LDPE	=	Low Density PolyEthylene
FT-IR	=	Spettrometro all'infrarosso
WHSV	=	Weight hourly space velocity
LMO	=	LaMnO_3
LSMO	=	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$
LSMN	=	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$
TT ₁	=	Calcinazione in muffola per 2h a 700°C;
TT ₂	=	Calcinazione in muffola per 6h a 700°C;
TT ₃	=	Calcinazione in muffola per 4h a 700°C;

Appendice A

```
% programma per analizzare misure da FTIR
% associandogli T estratte da cxthermo

clc
close all
clear all
warning off all

% ===== DATI =====

%% DATI DA IMPOSTARE -----
---

Told = 1; % = 1 per i dati in formato Labview; = 0 per i dati in formato
matlab
conv_neg = 0; % se = 1 permette conversioni negative; se =0 le
conversioni negative vengono azzerate

TC = 1; % 1 è l'inlet, 2 è l'outlet
nump = --; % DA INSERIRE: numero della prova
pos = 1; % =1 se le misure di riferimento sono all'inizio del file del
gc, =2 se sono alla fine
refer = 10; % se pos=1 considera le prime 'refer' misure, se pos=2
considera le misure dalla 'end-refer' alla end per prenderle come
riferimento

titolo= ('prova--');
ncomp = --; % da compilare, sapendo quante lambda sono state seguite
durante l'analisi
NC = --; % da compilare, sapendo quanti spettri sono stati acquisiti

winp = 1; %ampiezza del filtro sulle composizioni
% NT = 2; % numero della TC da rilevare
negl = [1 0]; % tcd, =0 sui composti su cui non si deve calcolare la
conversione, =1 per i composti su cui calcolarla

%% ----- Nel caso di TPO -----

TPO = 0; % = 1 nel caso di tratti di una TPO, corregge i bilanci atomici
rispetto al caso standard di test di attività

%% ----- DATI DA LEGGERE -----
direc = 'C:\Users\lucia\Google Drive\Flame spray pyrolysis\'; % directory
principale
excel='Diario_FSP.xlsx';
dir_data= 'Data\';
Spec = [direc dir_data 'IR\Prova',num2str(nump),'\Spectrum0.dx'];
Spec = regexprep(Spec,'$', '');
V = xlsread([direc excel], 'Diario', strcat('R', num2str(nump)));
[canc , catal] = xlsread([direc
excel], 'Diario', strcat('D', num2str(nump)));
HR = xlsread([direc excel], 'Diario', strcat('Q', num2str(nump)));
P = 1; % pressione in atm
R = 8.314; % J/mol K (=Pa m3/mol K)
Tamb = 25; % °C
rho_mol = P*101325/R/(Tamb+273); % densità molare in ingresso mol/m3
```

```

ndot_tot0 = rho_mol*(V*10^-6); % portata molare totale in ingresso
mol/min

%% ----- ORA INIZIO AQUISIZIONE IR -----
-
jcampStruct = jcampread(Spec);
tline = jcampStruct.Notes{9,1};
dum=stread(tline, '%s', 'delimiter', '<'>');
dh=stread(char(dum(2)), '%s', 'delimiter', ' '); % date d/m/y
% d = dh(1,1);
d=stread(char(dh(1)), '%d', 'delimiter', '/'); % date m/d/y
h=stread(char(dh(2)), '%s', 'delimiter', ' ');
t=stread(char(h(1)), '%d', 'delimiter', ':'); % time h:m:s
tIR =datenum([(d(3)+2000),d(1),d(2),t]);

% ----- DATI ALTEZZE PICCHI IR -----
--

tir = [];
Conc = [];
for k= 1:ncomp
    f = strcat('SAC',num2str(k),'.txt'); % file con le percentuali
    fid = fopen([direc dir_data 'IR\Prova',num2str(nump),'\ ' f]);
    tline = fgetl(fid); % 1st line
    tline = fgetl(fid); % 2nd line
    tline = fgetl(fid); % 3rd line
    tline = fgetl(fid); % 4th line
    i =1;
    for i = 1:NC
        tline = fgetl(fid); % first data row
        dum=stread(tline, '%f', 'delimiter', '\t');
        dt1 = dum(1,1);

        % dt1 = stread(char(dt), '%f', 'delimiter', '.');
        Dt (i) = dt1(1)/(3600*24);

        tir (i) =(tIR+Dt (i));
        CIR(i) = dum(2,1);
        Conc (i, k) = CIR(i);
        i = i +1;
    end
end

tir = tir (1:NC);
tIRin = min(tir);
tIRfin = max(tir);

% % -----Segnale di riferimento in ingresso -----
% % calcolato come mediana
switch pos
    case 1
        rif = median(Conc(1:rifer,:));
    case 2
        rif = median(Conc(end-rifer:end,:));
end

%% ----- Acquisizione profili di T -----
--
dirr1 = [direc dir_data
strcat('temperature\Prova',num2str(nump),'\*.txt')];

```

```

d1 = dir(dirr1);
filenames = char(d1.name); % colonna con i nomi dei file, è un character
array
nf = cellstr(filenames);
nfile = length(nf);
ant = 15; % numero di minuti prima dell'inizio acquisizione T, deve
essere > della durata di una run

% ACQUISIZIONE TEMPERATURE DA CX-THERMO
% Da cxthermo di ricavano i vettori di t e T della termocoppia di
controllo
nn = 0;
for j = 1:nfile
    ff = char(nf(j));
    fid1 = fopen([direc dir_data
strcat('temperature\Prova',num2str(nump),'\'') ff]);
    i = 1;
    for i = 1:8
        tline = fgetl(fid1);
        i = i+1;
    end
    i=0;
    while 1
        tline = fgetl(fid1);
        if tline == -1
            break
        end
        dum = strread(tline,'%s','delimiter','\t');
        dum = strrep(dum,',','.');
        data = strread(char(dum(1)),'%s','delimiter',' ');
        data = strread(char(data),'%s','delimiter','_');
        d1 = strread(char(data(1)),'%d','delimiter','/'); % date
y/m/d
        hhmm = strread(char(data(2)),'%d','delimiter',':'); % time
hh:mm:ss
        tcx = datenum([d1(1),d1(2),d1(3),hhmm]); %
time as serial
        if tcx > tIRin-ant/1440
            i = i+1;
            t_cx(i) = tcx;
            Treg(i) = str2num(cell2mat(dum(3))); % T (process value)
            Tsp(i) = str2num(cell2mat(dum(4))); % internal set point
            MVreg(i) = str2num(cell2mat(dum(5))); % dosaggio calore
resistenza forno
            if tcx > (tIRfin+5/1440)
                t_T_reg(nn+1:nn+i) = t_cx;
                T_reg(nn+1:nn+i) = Treg;
                T_sp(nn+1:nn+i) = Tsp;
                MV(nn+1:nn+i) = MVreg;
                break
            end
        end
    end
    if tcx < tIRfin
        if tcx > tIRin-ant/1440
            t_T_reg(nn+1:nn+i) = t_cx;
            T_reg(nn+1:nn+i) = Treg;
            T_sp(nn+1:nn+i) = Tsp;
            MV(nn+1:nn+i) = MVreg;
            clear t_cx
            clear Treg

```

```

        clear Tsp
        clear MVreg
        nn = nn+i;
    end
end
end

% ----- ACCOPPIAMENTO %IR CON T -----

tT = t_T_reg;
T = T_reg;
tIR_i = (tir-tIRin)*1440;           % t dall'inizio prova, in minuti
tT = (tT-tIRin)*1440;               % tempo in minuti
TIR = interp1(tT,T,tIR_i);         % interpolazione delle T

% % ===== CALCOLO CONVERSIONI =====

C_x = [];
rif_x = [];

for i = 1:length(negl)
    if negl(1,i) == 1
        C_x = [C_x, Conc(:,i)];
        rif_x = [rif_x, rif(:,i)];
    end
end
[i,j] = size(C_x);

rif_x = repmat(rif_x,i,1);
X = (rif_x - C_x)./rif_x; % è la conversione
[i,j] = size(C_x);

if conv_neg == 0 %azzera le conversioni negative
    for riga = 1:i
        for colonna = 1:j
            if X(riga,colonna) < 0
                X(riga,colonna) = 0;
            end
        end
    end
end

% % ===== GRAFICI =====
% % ----- AREE GC -----
%
col = 'bcmgkry';
% Grafico in cui sono riportate le frazioni dei composti vs t vs T
figure
[assex, BM, T_lines] = plotyy(tIR_i,Conc,tT,T);
set(T_lines, 'Color', col(6));
set(BM(1), 'Color', col(1), 'marker', '*');
set(BM(2), 'Color', col(2), 'marker', '*');
% set(BM(3), 'Color', col(3), 'marker', '*');
% set(BM(4), 'Color', col(4), 'marker', '*');
% set(BM(5), 'Color', col(5), 'marker', '*');

set(gca, 'Box', 'off');
set(get(assex(1), 'XLabel'), 'String', 'Tempo [min]', 'FontSize', 11);
set(get(assex(1), 'YLabel'), 'String', 'Composizione in uscita
[%]', 'FontSize', 11);

```

```

set(get(assex(2), 'YLabel'), 'String', 'Temperatura [°C]', 'FontSize', 11);
set(assex(1), 'XTick', 0:50:tIR_i(end), 'Xlim', [0 tIR_i(end)]);
set(assex(1), 'YTick', -10:0.1:20, 'Ylim', [0 1.2]);
set(assex(2), 'YTick', 20:40:820, 'Ylim', [0 700]);
% title(titolo, 'FontSize', 12);
legend('CO', 'CO_2', 'T', 'location', 'best')
grid on;

%'NO', 'NO_2', 'N_2O',
figure
fraz=plot(TIR, Conc);
set(fraz(1), 'Color', col(1), 'marker', '*')
set(fraz(2), 'Color', col(2), 'marker', '*')
% set(fraz(3), 'Color', col(3), 'marker', '*')
% set(fraz(4), 'Color', col(4), 'marker', '*')
% set(fraz(5), 'Color', col(5), 'marker', '*')
hold on

xlabel('Temperatura [°C]')
ylabel('Composizione percentuale [%]', 'FontSize', 12)
ylim([0 1.2]);
legend('CO', 'CO_2', 'location', 'best')
grid on;

figure
fraz=plot(TIR, X);
set(fraz(1), 'Color', col(1), 'marker', '*')
xlabel('Temperatura [°C]', 'FontSize', 12)
ylabel('Conversione frazionaria CO', 'FontSize', 12)
ylim([0 1]);
grid on;

%%----- BILANCIO ATOMICO C -----
--
if TPO == 1
    N_C_t = (Conc(:,1) + Conc(:,2)).*ndot_tot0./100;    % mol/min di C ad
ogni istante, in OUT
    mC_OUT = trapz(tIR_i, N_C_t)*12*1000;
    disp(sprintf(' C da CO e CO2 uscenti = %.1f mg', ...
mC_OUT))
else
    N_C_t = (Conc(:,1) + Conc(:,2)).*ndot_tot0./100;    % mol/min di C ad
ogni istante, in OUT
    N_C_in = (mean(Conc(1:rifer,1))+
mean(Conc(1:rifer,2))).*ndot_tot0./100;
    N_C_in = repmat(N_C_in, [NC, 1]);
    mC_IN = trapz(tIR_i, N_C_in)*12*1000;
    mC_OUT = trapz(tIR_i, N_C_t)*12*1000;                % mg
    chiusura_C = (N_C_in - N_C_t) ./ N_C_in;
    disp(sprintf(' Errore % su C = %.1f %', ...
chiusura_C))
end

figure
carb=plot(tIR_i, chiusura_C);
set(carb(1), 'Color', col(1), 'marker', '*')
hold on

xlabel('Tempo [min]')
ylabel('Bilancio del carbonio', 'FontSize', 12)

```

```
ylim ([-0.2 0.2]);
grid on;

% % ===== SALVATAGGIO DATI E GRAFICI =====
dirGraf = strcat(direc, 'Processing\IR\Figure\Prova', num2str(nump), '\');
mkdir(dirGraf)
for i = 1:4
    figure(i)
    print('-dmeta', '-noui', [dirGraf 'prova' num2str(nump) '_' num2str(i)]
)
end

% salva tutti i dati
save(strcat(direc, 'Processing\IR\File .mat\prova', num2str(nump)));

% salva i dati in una matrice
save(strcat('IR\File .mat\prova', num2str(nump), 'Tout'))
```

Bibliografia

- Ascaso Sonia, M. E. (2015). Influence of gas hourly space velocity on the activity of monolithic catalysts for the simultaneous removal of soot and NO_x. *Comptes Rendus Chimie*, 1007-1012.
- Betancur-Granados Natalia, O. J.-B. (2017). Flame spray pyrolysis synthesis of ceramic nanopigments CoCr₂O₄: The effect of key variables. *Journal of the European Ceramic Society*, 5051-5056.
- Bonollo, E. (2017). *Continuous synthesis of LaMnO₃*.
- Chervin Christopher, R. S. (2005). Chemical degradation of La_{1-x}Sr_xMnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ composite cathodes in the presence of current collector pastes. *Solid State Ionics*, 17-23.
- Chirello Gian Luca, I. R. (2005). Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. *Journal of Catalysts*, 251-261.
- De Lima R.K.C., M. B.-G. (2009). High specific surface area LaFeCo perovskites—Synthesis by nanocasting and. *Applied Catalysis B: Environmental*, 441-450.
- Demirci S., B. S. (2015). Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol-gel derived magnesium oxide nano-scale particles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 154-161.
- Epp, J. (2016). 4 – X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (p. 81-124). Bremen, Germany: Woodhead Publishing.
- Fukuhara Choji, K. H. (2017). A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Applied Catalysis*, 12-18.
- Glisenti A., M. P. (2016). Largely Cu-doped LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94-105.
- Grohn Arto J., S. E. (2012). Fluid-particle dynamics during combustion spray aerosol synthesis of ZrO₂. *Chemical Engineering Journal*, 491-502.
- Guglielmi, M. (2013-2014). In M. Guglielmi, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici* (p. 2-15).

- Hong He, M. L. (2007). An investigation of NO/CO reaction over perovskite-type oxide $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ (B = Cu or Ag) catalysts synthesized by reverse microemulsion. *Catalysis Today*, 290-295.
- Jiahao Chen, M. S. (2013). The influence of nonstoichiometry on LaMnO_3 perovskite for catalytic NO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251-257.
- Kasemo, L. O. (2003). Role of steps in the NO–CO reaction on the (111) surface of noble metals. *Surface Science*, 338-348.
- Kvick, Å. (2017). X-Ray Diffraction, Materials Science Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)* (p. 648-655).
- Likun Ma, D. R. (2017). Numerical study of the multi-flame structure in spray. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2603-2613.
- Madler L., H. K. (2002). Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Aerosol Science*, 369-389.
- Meiqing Shen, Z. Z. (2013). Effects of calcium substitute in LaMnO_3 perovskites for NO catalytic oxidation. *Journal of rare earths*, 119-123.
- Muhammad Faisali Irfan, J. H. (2006). Effects of NO_2 , CO, O_2 , and SO_2 on Oxidation Kinetics of NO over Pt- WO_3/TiO_2 Catalyst for Fast Selective Catalytic Reduction Process. *Wiley InterScience*.
- Naderi, M. (2015). Chapter Fourteen – Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In *Progress in Filtration and Separation* (p. 585-608). London, UK: Academic Press.
- P.Ruiza, E. A. (2008). Structuration of LaMnO_3 perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 1-14.
- Pengfei Fu, Q. S. (2017). Perovskite nanocrystals: synthesis, properties and applications. *Science Bulletin*, 369-380.
- Roger Muller, L. M. (2003). Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *chemical engineering science*, 1969-1976.
- Seyedeh Behnaz Varandili, A. B. (2018). Nano-structured Pd doped $\text{LaFe}(\text{Co})\text{O}_3$ perovskite; synthesis, characterization and catalytic behavior. *Materials Chemistry and Physics*, 228-239.
- Shafae Maziar, S. M. (2017). Numerical investigation of spray characteristics of an air-blast. *Aerospace Science and Technology*, 351-358.
- Shifa Zhong, Y. S. (2015). NO oxidation over Ni–Co perovskite catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 351-356.

- Shuiqing Li, Y. R. (2016). Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics. *progress in energy combustion science*, 1-59.
- Sivaprakash Sengodan, R. L. (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 761-780.
- Świerczok Arkadiusz, M. J. (2018). The collection efficiency of ESP model - Comparison of experimental results. *Journal of Electrostatics*, 41-47.
- Vieten Josua, B. B. (2018). Citric acid auto-combustion synthesis of Ti-containing perovskites via aqueous precursors. *Solid State Ionics*, 92-97.
- You Rui, Y. Z. (2015). A series of ceria supported lean-burn NO_x trap catalysts LaCoO₃/K₂CO₃/CeO₂ using perovskite as active component. *Chemical Engineering Journal*, 357-367.
- Zhiming Gao, H. W. (2015). Preparation and characterization of the non-stoichiometric La-Mn perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 73-79.