



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

CATALIZZATORI A TRE VIE PER IL CONTROLLO
DELL'INQUINAMENTO VEICOLARE

Relatore: Prof. Alberto Gasparotto

Laureando: Federico Cortese

Matricola n° 1223811

Anno accademico 2021/2022

Abstract

I catalizzatori a tre vie (TWCs, *three-way catalysts*) sono sistemi catalitici che sono stati sviluppati con l'obiettivo di ridurre le emissioni dei veicoli a combustione interna a partire dagli anni 70'. Il loro nome deriva dai tre principali inquinanti presenti nei gas di scarico, cioè CO, idrocarburi non combusti e ossidi di azoto, che devono essere trasformati in prodotti inerti (CO₂, H₂O, N₂). Nonostante nel corso dei decenni la formulazione dei TWCs e le loro caratteristiche siano state oggetto di numerose ricerche e miglioramenti tecnici, è possibile trovare alcuni elementi comuni. Si trova sempre una fase attiva costituita da metalli nobili (tipicamente Pt, Pd o Rh) insieme ad un "oxygen-buffer", composto generalmente da ossidi di Ce spesso drogati, che ha l'obiettivo di promuovere l'attività della fase attiva. Entrambe le componenti sono poi sempre disperse su un ossido poroso (es. Al₂O₃) per massimizzare l'area superficiale. Vantaggi e svantaggi legati all'utilizzo di questi materiali verranno qui trattati per fornire un quadro generale sui fattori che influenzano l'attività di un catalizzatore a tre vie.

Abstract in inglese

Three-way catalysts (TWCs) are catalytic systems that have been developed with the aim of reducing emissions from internal combustion vehicles since 1970s. The name "TWC" derives from the three main pollutants in the exhaust, namely CO, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides, which must be transformed into inert products (CO₂, H₂O, N₂). Although several materials and approaches have been proposed over time to produce such catalysts some general characteristics are still present nowadays. Their formulation in fact always includes an active phase consisting of noble metals (typically Pt, Pd or Rh) together with an "oxygen-buffer", generally composed of doped Ce oxides, which has the objective of promoting the activity of the metal phase. Both of these components are always dispersed on a porous oxide (e.g. Al₂O₃) to maximize the surface area. Advantages and disadvantages related to the use of these materials will therefore be treated here to provide a general picture of the factors that influence the activity of a three-way catalyst.

Indice	Pag
1. Introduzione	4
2. Il catalizzatore a tre vie (TWC)	5
2.1. Composizione dell'ossido/i di supporto e della fase attiva	7
3. Struttura cristallina del CeO ₂	8
3.1. <i>Oxygen Storage Capacity</i> (OSC)	9
4. Ossido misto di CeO ₂ - ZrO ₂	11
4.1. Soluzioni solide di CeO ₂ - ZrO ₂	12
4.2. Ossidi di Ce/Zr e conversione degli inquinanti (senza metalli nobili)	15
5. Fase attiva	17
5.1. Promozione di ossidazione e riduzione da parte di metalli nobili (Rh/Pt/Pd) e OSC	19
5.2. TWC a base di Pd	20
6. Altri additivi	22
7. Conclusioni	23
8. Appendice	24
9. Bibliografia	25

1. INTRODUZIONE

Il controllo delle emissioni delle automobili è un problema che è stato per la prima volta affrontato dagli Stati Uniti nel 1970 con l'approvazione del "Clean Air Act", provvedimento atto a migliorare la qualità dell'aria in ambito urbano. Allora come oggi, le emissioni di un motore a benzina comportavano il rilascio di CO (velenoso per l'uomo), idrocarburi non combustibili e ossidi misti di azoto (questi ultimi sono alla base dello smog e danneggiano lo strato di ozono troposferico). Nacque perciò, anche grazie a normative sempre più stringenti, la necessità di sistemi più efficienti per abbattere tali inquinanti, il che si concretizzò nel 1975 in quello che oggi chiamiamo "catalizzatore a tre vie" (TWC, *three way catalyst*), all'epoca denominato più genericamente "*automotive catalyst*". Esso si diffuse negli anni seguenti dapprima nei paesi sviluppati e successivamente anche in quelli in via di sviluppo. Il catalizzatore, descritto genericamente in figura 1, aveva, e ha tuttora, la funzione di convertire simultaneamente gli inquinanti suddetti in prodotti inerti quali CO_2 , N_2 e H_2O .

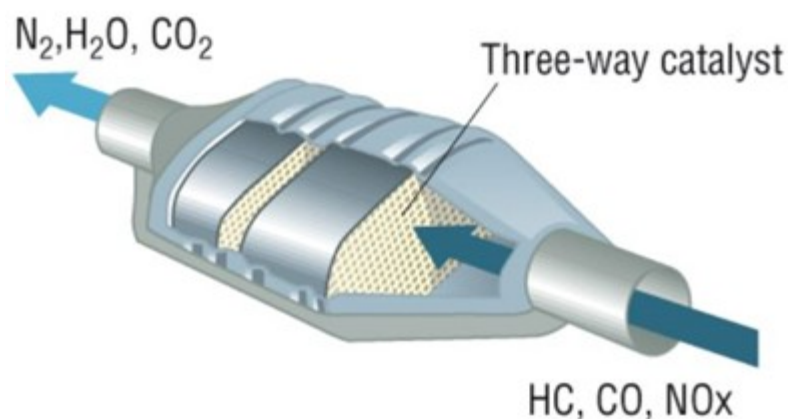


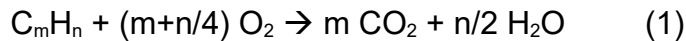
Figura 1. Rappresentazione schematica di un TWC dall'esterno. Fonte [3].

I primi catalizzatori contenevano semplicemente un supporto poroso (tipicamente Al_2O_3) sul quale venivano disperse particelle di metalli nobili (perlopiù Pt) con il tutto che veniva depositato su un materiale ceramico a base di cordierite e avevano attività catalitica limitata. Successivamente, grazie ai costanti progressi resi possibili dalla ricerca scientifica nel settore è stato possibile aumentare le prestazioni dei TWC per esempio tramite l'introduzione del biossido di cerio (CeO_2) come promotore dell'attività, del Rh per facilitare la conversione degli ossidi di azoto oppure sostituendo la fase attiva con metalli più economici quali il Pd. In questo elaborato verrà trattata l'influenza di ogni componente sull'attività del TWC e le soluzioni adottate per migliorarla.

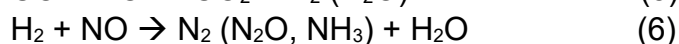
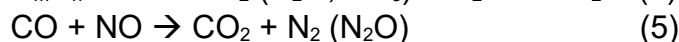
2. IL CATALIZZATORE A TRE VIE (TWC)

Un catalizzatore a tre vie ha lo scopo di trasformare in prodotti inerti e possibilmente non tossici il gas esausto generato dai processi di combustione di un motore a benzina. Le reazioni che avvengono principalmente su di esso sono le seguenti ^[4]:

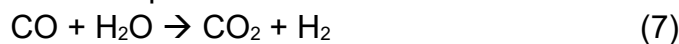
1) Reazioni di ossidazione



2) Reazioni di riduzione di NO



3) Reazioni di produzione di H₂



La reazione (7) è la *Water Gas Shift Reaction* (WSGR), mentre la (8) è la reazione di *Steam Reforming*. Perciò gli inquinanti che deve abbattere il catalizzatore sono il CO, gli idrocarburi residui non combusti (HC) e gli ossidi misti di azoto (indicati anche con formula generica NO_x) che si formano durante la combustione del carburante nel motore a cause delle elevate temperature. Il problema di cui ci si può immediatamente accorgere è che CO e idrocarburi richiedono un ambiente ossidante per poter essere efficacemente trasformati in CO₂, mentre gli NO_x hanno bisogno di condizioni riducenti per essere convertiti in azoto molecolare. L'attività di un TWC può essere convenientemente valutata in funzione del cosiddetto rapporto Aria/Carburante (A/F), definito come segue ^[5]:

$$A/F = \frac{\text{Aria}}{\text{Carburante}} = \frac{\text{massa di aria consumata dal motore}}{\text{massa di carburante consumato dal motore}}$$

Il grado di conversione dei tre inquinanti in funzione di questo parametro è riportato in figura 2.

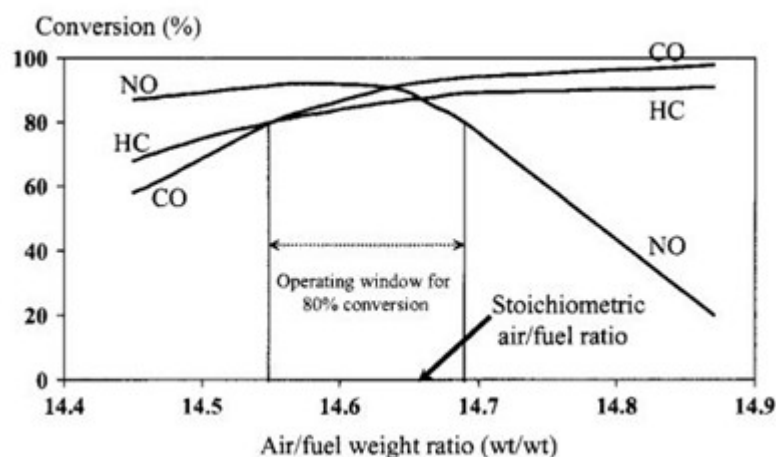


Figura 2. Conversione (%) di CO, HC e NO in funzione del rapporto A/F. Fonte [1].

Come si può osservare, in corrispondenza ad un valore di A/F pari a 14.65 (calcolato per un combustibile composto solo da isoottano), noto anche come punto stechiometrico, si osserva l'abbattimento simultaneo e con alte rese dei tre inquinanti presenti. Quando ci troviamo in queste condizioni si ha un ottimo compromesso tra le reazioni di ossidazione e quelle di riduzione, con conversioni che superano l'80%. Nella pratica, però, quello che si ottiene sono fluttuazioni del valore A/F e se questo è maggiore di 14.65 si dice che siamo in condizioni "di magra" (ambiente più ossidante, ricco di O₂), mentre se è minore di 14.65 si dice che ci troviamo in condizioni "grasse" (ambiente più riducente, povero di O₂). Queste considerazioni portano perciò a introdurre il parametro λ , definito tramite l'equazione che segue [5]:

$$\lambda = \frac{A/F \text{ istantaneo}}{A/F \text{ stechiometrico}}$$

In linea con quanto precedentemente esposto si può dire che:

- Al punto stechiometrico ($\lambda = 1$) si ottiene la conversione simultanea con buone rese;
- In condizioni di magra ($\lambda > 1$) le reazioni di riduzione vengono "disattivate";
- In condizioni grasse ($\lambda < 1$) le reazioni di ossidazione avvengono con più difficoltà.

Le fluttuazioni del valore di λ (o di A/F) sono nella realtà inevitabili, sebbene queste possano avere un effetto positivo sull'attività del TWC qualora si mantengano in un intervallo ristretto attorno al valore stechiometrico. Un alternarsi di condizioni di magra non eccessiva e non esageratamente grasse, infatti, aiuta il TWC ad aumentare di qualche percentuale la conversione istantanea di CO, HC e NO_x. Ad esempio, su un TWC a base di Pt, è risaputo che il CO in concentrazioni troppo alte può ricoprire tutta la superficie del metallo prevenendo l'adsorbimento di O₂ e inibendo quindi l'ossidazione dello stesso CO. Alternando l'ambiente di reazione tra ossidante e riducente è possibile liberare siti attivi sulla superficie del catalizzatore, favorendo così la dissociazione dell'ossigeno e aumentando la velocità di ossidazione di CO. In genere, come riportato in figura 3, è comunque bene avere un controllo stretto sull'ampiezza delle oscillazioni del rapporto A/F per mantenere le conversioni degli inquinanti a livelli alti; in caso contrario si rischia di abbassare troppo l'efficienza del TWC.

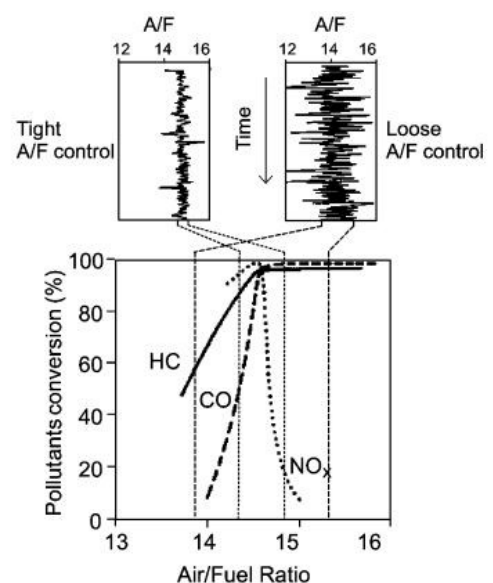


Figura 3. Correlazione tra oscillazioni nel rapporto A/F ed efficienza del TWC. Fonte [5].

Per massimizzare l'abbattimento degli inquinanti serve perciò rimanere in una finestra stretta di λ (o A/F) e questo si può ottenere in due modi: il primo utilizza controlli fisici di tipo elettronico a monte della marmitta catalitica che misurano e regolano l'ossigeno in ingresso; oppure, molto più comunemente, viene adottato un controllo di tipo chimico attraverso materiali capaci di comportarsi reversibilmente da "oxygen-buffer", cioè in grado di assorbire o rilasciare ossigeno se c'è rispettivamente un suo eccesso o una sua carenza. L'oxygen-buffer è in realtà solo uno dei tre componenti principali del TWC,

costituito da una fase attiva e da due ossidi di supporto, di cui uno ha ruolo di promotore (*subcatalyst*) e l'altro di mezzo disperdente dei primi due componenti.

2.1. Composizione dell'ossido/i di supporto e della fase attiva

I TWC moderni, come riportato in figura 4, sono perlopiù composti da tre componenti ^[6]: i) una fase attiva, in genere formata da metalli nobili, i quali hanno lo scopo di promuovere ossidazione e riduzione degli inquinanti; ii) un *oxygen-buffer*, costituito generalmente da ossidi a base di CeO_2 , che ha l'obiettivo di mantenere il rapporto A/F all'interno di un intervallo ottimale per garantire l'abbattimento simultaneo dei reagenti in ingresso; iii) un ossido poroso, tipicamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con la funzione di disperdere fase attiva e l'*oxygen-buffer* migliorandone anche la stabilità termica alle alte temperature di esercizio (tipicamente dell'ordine dei 500°C). In generale queste tre componenti vengono depositate su un monolita ceramico poroso a base di cordierite con una struttura a nido d'ape ^[1].

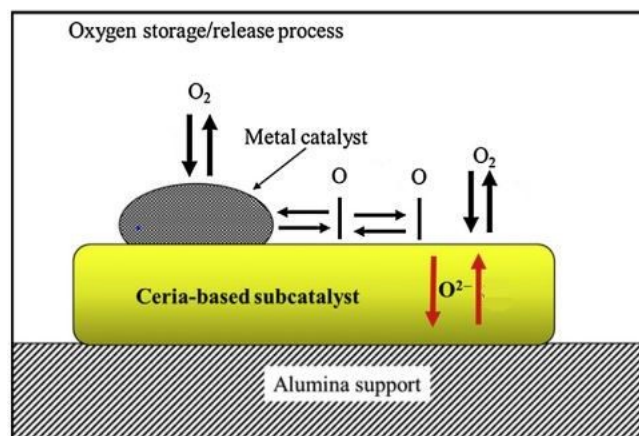


Figura 4. Struttura di un tipico TWC e meccanismo OSC. Fonte [6].

Il $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è l'ossido di supporto più utilizzato perché possiede notevole resistenza termica verso la sinterizzazione e possiede un'area superficiale elevata (la forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stabile fino a circa $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$, mentre oltre queste temperature si trasforma nella forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la quale ha un'area superficiale assai minore). Inoltre, la sua superficie ricca di difetti può presentare anche siti acidi di Lewis che hanno un'influenza positiva sull'attività del TWC ^[4].

L'*oxygen-buffer* è composto perlopiù da ossidi a base di CeO_2 (vd. oltre) come componente maggioritario. Il CeO_2 , preso singolarmente, ha la capacità intrinseca di rilasciare ossigeno in condizioni di carenza di esso e di assorbirne se invece questo è in eccesso. Questa proprietà è definita *Oxygen Storage Capacity* (OSC) ed è estremamente importante nei TWC perché, come già detto, per avere conversioni significative (80% minimo) bisogna mantenere il rapporto A/F in prossimità del valore stechiometrico. In figura 4 vengono riportate anche le due vie con cui l'*oxygen-buffer* può manifestare la propria OSC: nella prima il materiale rilascia direttamente l'ossigeno nell'ambiente o lo assorbe da esso; la seconda, invece, richiede l'adsorbimento dell' O_2 su una fase attiva o sul CeO_2 trasformandolo in ossigeno atomico, il quale potrà poi ad esempio essere immagazzinato. L'OSC è correlata alla particolare struttura cristallina del CeO_2 , cioè quella della fluorite, ed è responsabile anche della parziale attività del CeO_2 verso le

reazioni di ossidazione di CO e idrocarburi. Attualmente non viene impiegato il CeO_2 puro, ma viene usato nella maggior parte dei casi un ossido misto di Ce/Zr con eventuali altri additivi in piccole percentuali. Il sistema risultante manifesta una maggiore resistenza alla sinterizzazione e una migliore OSC rispetto a CeO_2 tal quale. Inoltre, diversi studi hanno dimostrato che il CeO_2 :

- promuove la dispersione di metalli nobili;
- incrementa la stabilità termica della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- promuove le reazioni di *steam reforming* e WGSR;
- favorisce l'attività dei metalli all'interfaccia metallo/ossido;
- promuove l'ossidazione di CO.

Infine, per la fase attiva vengono utilizzati metalli nobili del gruppo del platino e i più impiegati sono Pt, Pd o Rh. Essi sono generalmente dispersi sopra l'oxygen-buffer, e una loro corretta dispersione sul supporto è importante sia per evitare la sinterizzazione alle alte temperature di lavoro del TWC che per favorire i processi di diffusione dell'ossigeno grazie alle interazioni che si instaurano tra metalli e supporto.

3. STRUTTURA CRISTALLINA DEL CeO_2

Molte delle funzionalità del CeO_2 derivano dalla sua particolare struttura cristallina, cioè quella della fluorite (CaF_2). La cella elementare è composta da un sottoreticolo CCP di cationi Ca^{2+} con anioni F^- che occupano le cavità tetraedriche (figura 5a) o in alternativa un sottoreticolo cubico primitivo di anioni F^- con gli ottanti occupati alternativamente da cationi Ca^{2+} (figura 5b).

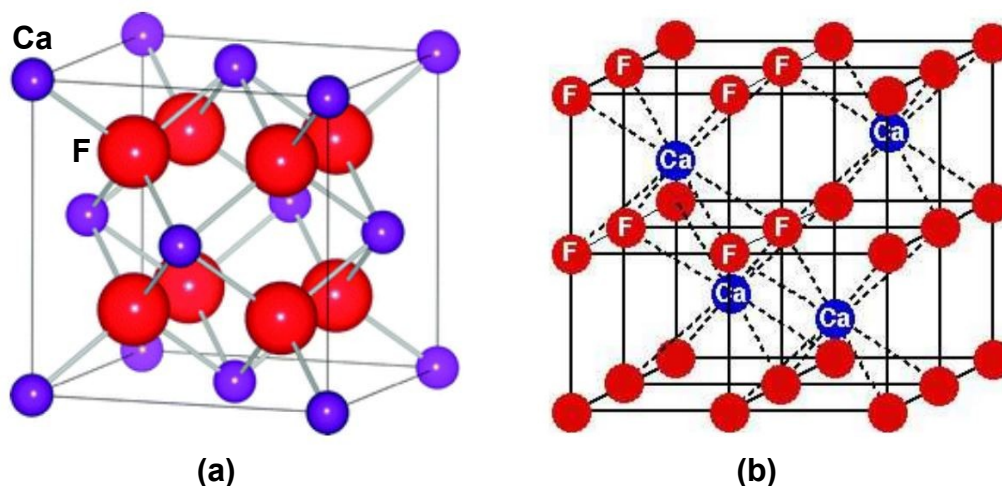


Figura 5. (a) Cella elementare della fluorite; (b) Rappresentazione alternativa della struttura della fluorite che evidenzia meglio la coordinazione cubica degli ioni Ca^{2+} .

Come si può osservare nella figura 5a sono presenti delle cavità a coordinazione ottaedrica vuote che rendono molto aperta la struttura e permettono ad un anione F^- di spostarsi e aumentare il suo numero di coordinazione da 4 a 6 (si muovono loro perché

sono più piccoli dei cationi e con carica minore). Questa migrazione energeticamente favorita è alla base della maggiore conducibilità ionica della fluorite rispetto ad altre strutture cristalline. Nel caso del CeO_2 , gli ioni Ca^{2+} e F^- sono sostituiti rispettivamente da Ce^{4+} e O^{2-} . In questo caso sono gli ioni ossido la specie che si sposta all'interno del cristallo e la loro mobilità può essere accresciuta in seguito alla creazione di difetti di *bulk* o di superficie. L'elevata conducibilità ionica del CeO_2 è fondamentale per descriverne le proprietà di *oxygen-buffer*. Dal punto di vista dell'energia necessaria per formare delle vacanze si è osservato sperimentalmente che ogni superficie cristallografica è diversa [7]. In ordine crescente abbiamo che $E(110) < E(100) < E(111)$, con l'ordine di attività catalitica che segue l'andamento opposto. Per esempio, tramite l'uso di nanoparticelle di CeO_2 è stata studiata l'attività verso l'ossidazione di CO dei diversi piani cristallografici (figura 6).

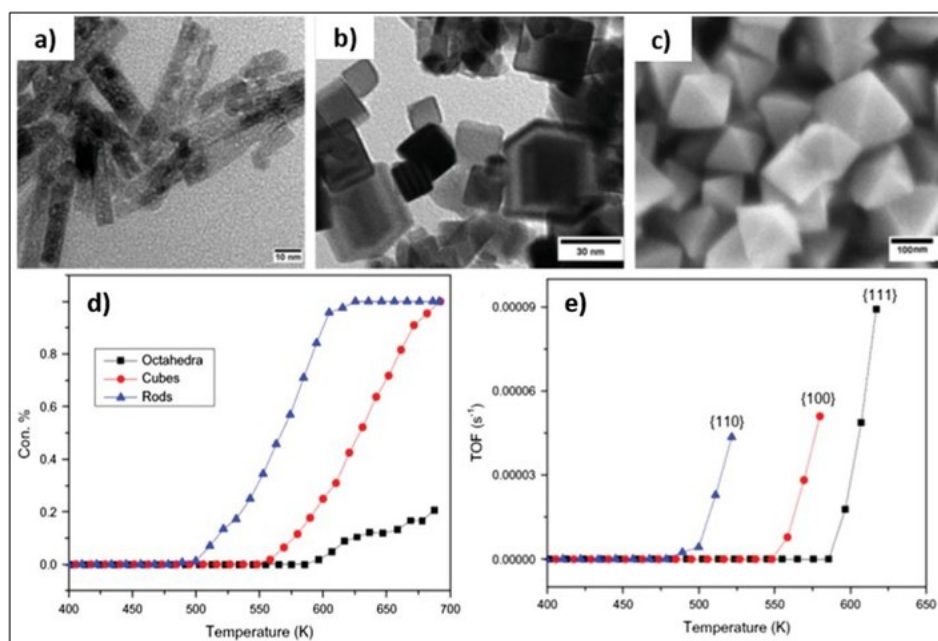


Figura 6. Immagini TEM di nanorods (a), nanocubi (b) e ottaedri (c) di CeO_2 . Grafico conversione % di CO per i nanorods, nanocubi e nanooctaedri (d) e TOF delle facce cristallografiche (110), (100) e (111) (e). Fonte [7].

Come si può osservare dalla figura, i *nanorods* -che espongono le facce (110) e (100)- convertono a temperature più basse il CO rispetto ai nanocubi, i quali espongono la faccia (100), per terminare con i nanooctaedri, che espongono la faccia (111) e hanno bisogno di temperature più elevate per essere cataliticamente attivi. Il tutto può essere verificato anche misurando il TOF (vedi appendice) delle facce cristallografiche, che rispetta l'andamento sopra descritto. Questo primo esempio della capacità dell'ossido di Ce(IV) di catalizzare reazioni da sé è dovuto alle proprietà redox della coppia $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, la quale è a sua volta coinvolta nella sopra menzionata *Oxygen Storage Capacity*.

3.1. Oxygen Storage Capacity (OSC)

Il concetto alla base dell'OSC è la capacità di rilasciare o immagazzinare ossigeno in modo reversibile a seconda del fabbisogno o meno di tale specie chimica [8] per il decorso simultaneo e con alte rese delle reazioni descritte in figura 1. Il rilascio/assorbimento di

ossigeno atomico/molecolare da parte di CeO_2 è strettamente correlato alla reversibilità dell'ossidazione/riduzione della coppia $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Il potenziale standard della coppia in soluzione è 1.74V e ciò indica che Ce^{4+} è un buon ossidante (in soluzione), che in quanto tale è propenso a convertirsi facilmente in Ce^{3+} . Al contrario, in stato solido la specie ossidata Ce^{4+} è stabile a temperatura ambiente, mentre la sua riduzione a Ce^{3+} è sfavorita e inizia tipicamente dai 473K. La reazione (9) di ossidoriduzione reversibile è di seguito riportata ^[8]:

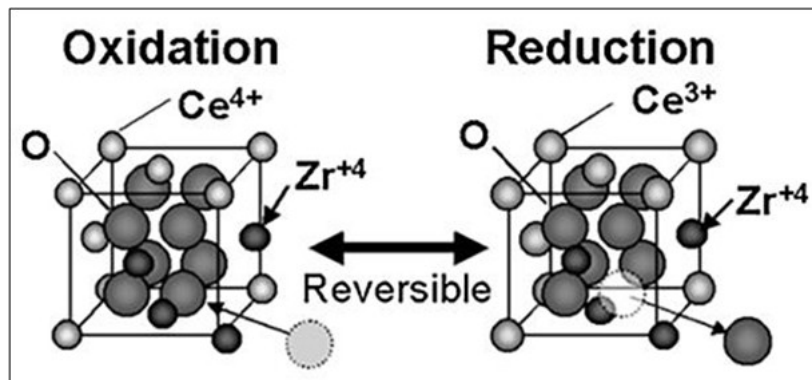
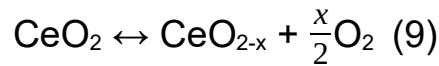


Figura 7. Strutture schematiche delle soluzioni solide di CeO_2 – ZrO_2 a seguito dell'ossidazione/riduzione (meccanismo analogo per CeO_2 puro). Fonte [8].

Ogni qualvolta due ioni Ce(IV) vengono ridotti a Ce(III) nel cristallo, come mostrato in figura 7, viene liberato un ossigeno atomico, il quale a sua volta lascia una vacanza di carica nella cella elementare. Un cristallo di CeO_2 può però rilasciare una massa limitata di ossigeno e il limite è quello imposto dal non destabilizzare la struttura fluoritica dell'ossido.

L'OSC, in genere riportata come μg di O_2 su grammo di ossido, può essere quantificata in due modi diversi a seconda di come viene misurata ^[8]. La cosiddetta Total OSC, detta anche OSC "termodinamica" (o OSCC, cioè OSC Complete), fa riferimento alla quantità massima di ossigeno che il cristallo nel suo insieme (bulk e superficie) può trasferire in condizioni di equilibrio termodinamico (ad esempio massima riduzione del cristallo con H_2 ad una certa temperatura), mentre la Dynamic OSC (DOSC) aumenta con la temperatura e interessa prioritariamente la superficie del solido, dove si trovano gli ossigeni più reattivi. Infatti, gli atomi di ossigeno ed i difetti (vacanze) di superficie, sono le specie che più facilmente partecipano ai processi e alle reazioni in gioco. Nella pratica non esiste una correlazione diretta tra OSCC e DOSC, probabilmente perché la OSCC è un fenomeno studiato all'equilibrio, mentre la DOSC è un fenomeno di tipo cinetico, legato alla velocità di diffusione degli atomi di ossigeno. Di norma nel CeO_2 (senza additivi) gli ossigeni che partecipano alle reazioni sono quelli prossimi e sulla superficie, non quelli bulk.

Come detto precedentemente, in stato solido la specie Ce^{4+} è stabile a temperatura ambiente. Tuttavia, misure TPR (vedi appendice), come riportato in figura 8, indicano che a circa 770K ha luogo la riduzione della superficie, mentre intorno ai 1100K lo stesso fenomeno interessa anche il bulk del cristallo.

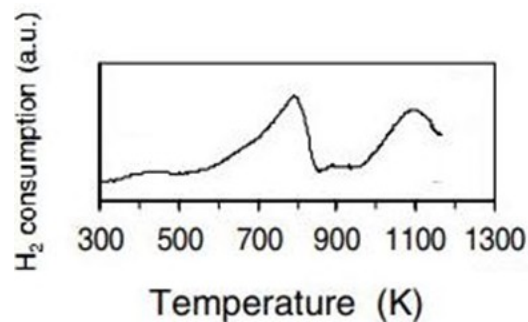


Figura 8. TPR di un campione di CeO_2 . Adattato da fonte [5].

A tal proposito, è stato osservato sperimentalmente che condizioni di elevata temperatura e fortemente riducenti possono portare al collasso della struttura del CeO_2 riducendo peraltro la porosità del materiale a causa di fenomeni di sinterizzazione, con conseguente disattivazione del catalizzatore [11]. Per tali motivi, il biossido di cerio viene spesso stabilizzato tramite l'aggiunta di ZrO_2 , come di seguito descritto.

4. OSSIDO MISTO DI CeO_2 - ZrO_2

L'ossido misto CeO_2 - ZrO_2 ha oggi completamente sostituito il CeO_2 puro nei catalizzatori a tre vie perché offre molti vantaggi rispetto al suo predecessore.

Alla base dell'uso di ZrO_2 c'è anzitutto la sua capacità di formare soluzioni solide con il CeO_2 con struttura cubica e/o tetragonale [8]. Se si osserva la figura 9 si può notare che il ZrO_2 , preso singolarmente, adotta una struttura cubica solo a temperature superiori a circa 2400°C , mentre al di sopra di circa 1200°C possiede una struttura tetragonale. Sotto i 1200°C invece ha una struttura cristallina monoclinica.

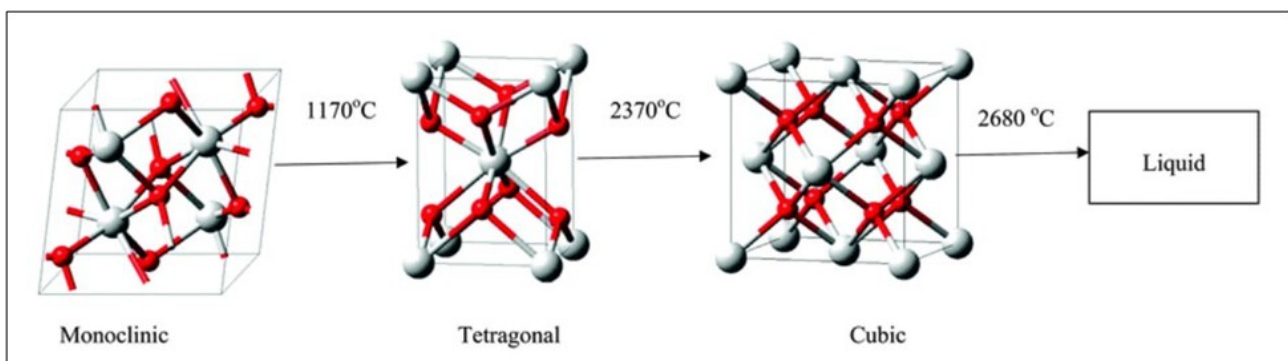


Figura 9. Trasformazione della cella elementare del ZrO_2 al variare della temperatura. [Fonte 9].

Invece, quando si studia il diagramma di fase di soluzioni solide di CeO_2 - ZrO_2 (figura 10), si può osservare che alle temperature di esercizio tipiche di un TWC (200 - 700°C), con una percentuale di ZrO_2 che si aggira sul 50% avremo una miscela di fase tetragonale e cubica. In realtà, poiché spesso tali materiali vengono prodotti con metodologie sintetiche che operano in condizioni non termodinamiche, le indicazioni generali fornite dal

diagramma di fase vanno utilizzate con cautela. Nonostante ciò, degli studi hanno dimostrato che in genere è preferibile avere soluzioni solide rispetto a fasi separate e che, all'aumentare della temperatura di invecchiamento, un'unica soluzione solida può separarsi in due fasi diverse, fenomeno in genere accompagnato da un deterioramento dell'attività catalitica. Inoltre, la struttura cubica è in genere preferita rispetto alla distorsione tetragonale perché le vacanze di ossigeno hanno una mobilità maggiore.

L'aggiunta di ZrO_2 presenta diversi vantaggi, con i più rilevanti che sono la maggiore stabilità termica della superficie e un'OSC migliorata, i quali promuovono sensibilmente l'attività del catalizzatore a tre vie e sono ottimizzati se si ottengono delle soluzioni solide di CeO_2-ZrO_2 .

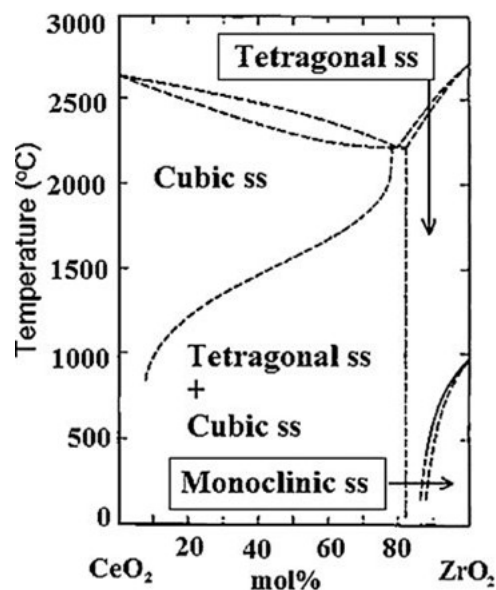


Figura 10. Diagramma di fase delle soluzioni solide di CeO_2-ZrO_2 . Fonte [8]

4.1. Soluzioni solide di CeO_2-ZrO_2

Una soluzione solida è, nel caso di metalli puri, una lega sostituzionale in cui il soluto (tipicamente il metallo meno abbondante) andrà a sostituire/occupare alcune delle posizioni reticolari del metallo presente in maggiore quantità. Perché questo fenomeno avvenga i due metalli devono avere dimensioni atomiche comparabili (max 15% di differenza) nonché celle elementari e caratteristiche chimiche (es. elettronegatività) non troppo diverse. Nel caso degli ossidi oggetto dello studio, invece, gli ioni Zr^{4+} andranno a sostituire alcuni Ce^{4+} nella cella elementare cubica del CeO_2 . Questa sostituzione è possibile perché Ce^{4+} e Zr^{4+} hanno raggi ionici comparabili, rispettivamente 0.97 Å e 0.84 Å^[8], e come già detto, strutture cristalline simili. La sostituzione in genere desiderata, nonché quella che garantisce la maggiore OSC, è quella con i cationi Zr^{4+} distribuiti omogeneamente a livello atomico (figura 11c) senza separazione in due fasi diverse, cioè cristalli distinti di ZrO_2 e CeO_2 (figura 11a). La situazione intermedia tra i due casi limite è rappresentata dalla figura 11b, dove sono presenti domini più ricchi di Zr, o più ricchi di Ce, pur mantenendo nell'insieme l'identità di soluzione solida. L'inserimento del catione Zr^{4+} , tra l'altro non riducibile, oltre ad accrescere la stabilità della fase desiderata, promuove la creazione di vacanze. La spiegazione di tale fenomeno risiede nel raggio ionico minore del Zr^{4+} , che facilita la riduzione del Ce^{4+} . Facendo riferimento alla figura 7,

quando il Ce^{4+} viene ridotto a Ce^{3+} le sue dimensioni aumentano (raggio $\text{Ce}^{3+} = 1.14 \text{ \AA}$) [8]. Questo aumento di volume nelle soluzioni solide è in

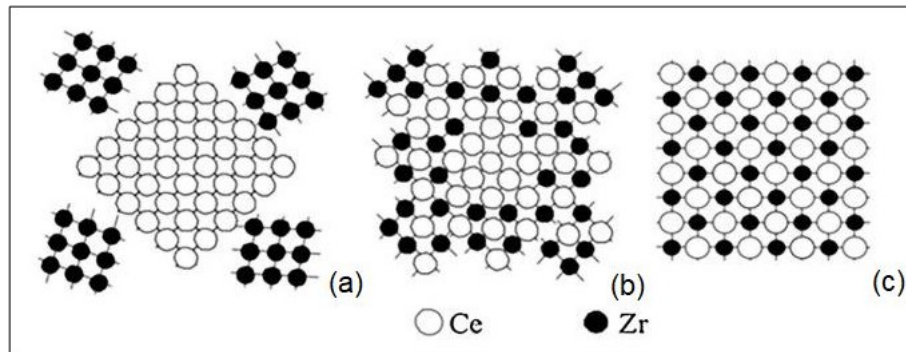


Figura 11. Diagramma della struttura della rete cationica in un ossido $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ preparato con diversi metodi. Adattato da fonte [8].

parte compensato dalle dimensioni minori del Zr^{4+} presente nel reticolo, che contribuisce quindi a ridurre lo stress nel cristallo. Perciò le vacanze di ossigeno si creano con maggiore facilità e questo va direttamente ad aumentare l'OSC sia a livello di superficie che nel bulk dell'ossido misto. È tuttavia importante non eccedere con il contenuto di Zr^{4+} , altrimenti non saranno presenti abbastanza elementi redox attivi per liberare o accumulare ossigeno. Nella pratica spesso si usano ossidi misti con un contenuto di ZrO_2 pari all'incirca al 50% in moli ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) come compromesso ottimale.

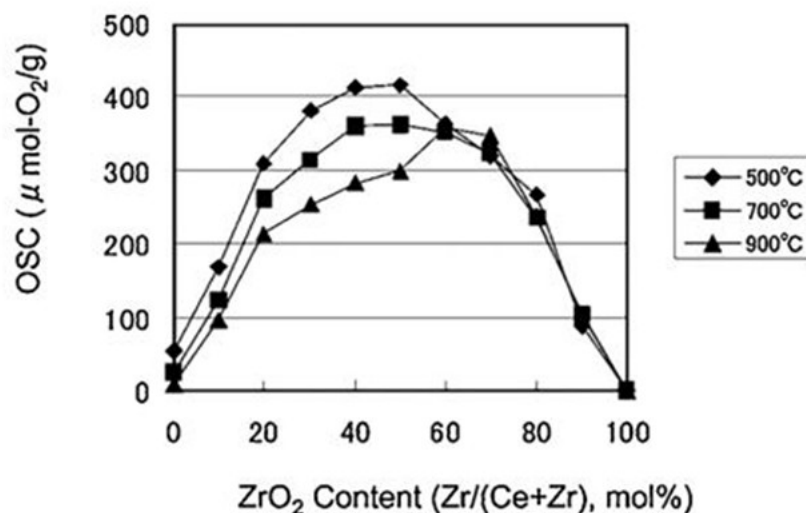


Figura 12. OSC di soluzioni solide di CeO_2 - ZrO_2 trattate a diverse temperature. Fonte [8].

A tal proposito, in figura 12 viene riportato l'andamento dell'OSC in funzione della percentuale molare di Zr in una serie di campioni trattati a diverse temperature. Si può osservare che le curve hanno un andamento a massimo, il quale si trova ad una percentuale di circa il 50%, 40% e 60% di Zr se il campione viene trattato rispettivamente a 500, 700 e 900°C. Gli scostamenti attorno al valore medio del 50% derivano dal fatto che il metodo di sintesi può influire sensibilmente sul risultato finale, in particolare per l'effetto che esso può avere sui valori di area superficiale specifica (vedi appendice). Merita inoltre di essere osservato che, all'aumentare della temperatura di trattamento

termico, l'OSC può diminuire sensibilmente a parità di composizione. Ad esempio, passa da circa 400 a 300 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ rispettivamente, nei casi di trattamento a 500 e 900 °C.

Per confronto, in figura 13 si può infatti notare che in generale ad un aumento dell'area superficiale specifica è associato un aumento dell'OSC, la quale a sua volta può variare a seconda della percentuale di ZrO_2 (mol%) presente.

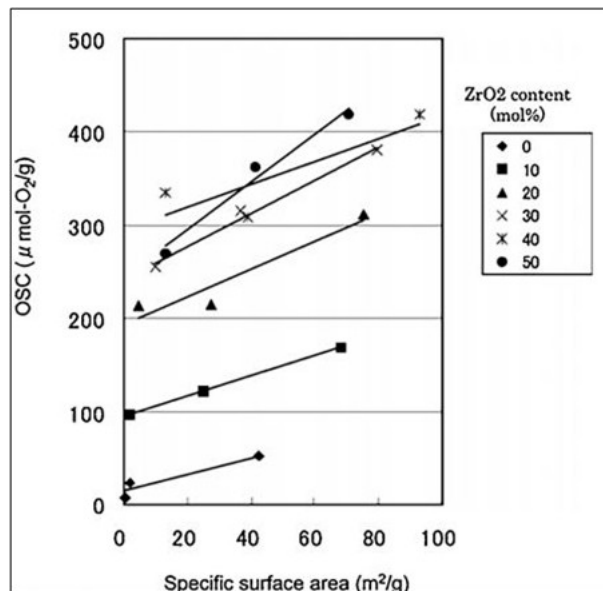


Figura 13. Relazione tra OSC e area superficiale specifica di un catalizzatore 1% Pt/CeO₂-ZrO₂. OSC misurata a 500°C. Fonte [8].

Un'OSC maggiore dell'ossido misto di Ce/Zr andrà anche ad influire positivamente sulla temperatura di *light-off*, definita come la temperatura alla quale si ha una conversione al 50% degli inquinanti (T_{50}). In figura 14 si osserva infatti che in un TWC a base di Pd/CeO₂-ZrO₂, se l'OSC aumenta, il catalizzatore comincerà a lavorare a temperature più basse. Questo aspetto, considerando le maggiori emissioni del veicolo quando il TWC non è ancora alla temperatura ottimale di lavoro, può contribuire perciò a ridurre gli inquinanti rilasciati.

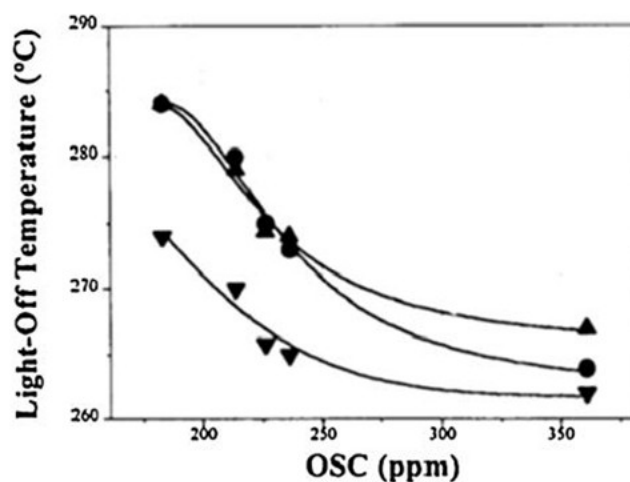


Figura 14. Correlazione tra temperatura di light-off e OSC di un catalizzatore a base di Pd/CeO₂-ZrO₂ per (▲) HCs (●) NOx (▼) CO. Fonte [8].

4.2. Ossidi misti di Ce/Zr e conversione degli inquinanti (in assenza di metalli nobili)

Le proprietà dell'ossido di cerio di cambiare stato di ossidazione in modo reversibile conferiscono a tale materiale non solo una mera funzione di *oxygen buffer*, ma anche la capacità di convertire gli inquinanti senza l'ausilio di metalli nobili [11]. Il meccanismo di reazione può passare ad esempio per l'adsorbimento degli inquinanti sul materiale, come nel caso del CO che può ossidarsi a CO₂ reagendo con gli atomi di ossigeno di superficie più reattivi, riducendo perciò il Ce(IV) a Ce(III). Un'altra modalità per abbattere le emissioni passa invece attraverso le reazioni di (7) e (8), le quali sono promosse dalla presenza di H₂O, prodotto generato dalla combustione, che può anche essere ottenuta dalla riduzione del CeO₂ con H₂. La facilità con cui poi il materiale si riossida in condizioni opportune conferisce di fatto a CeO₂ una propria attività catalitica, anche se quest'ultima in realtà si limita alle ossidazioni, in quanto la riduzione degli ossidi di azoto è praticamente assente.

L'attività catalitica di miscele dei due ossidi, in assenza di metalli nobili, è riportata in figura 15a e 15b, la quale mostra la conversione (%) di CO, C₃H₆ e NO in funzione della temperatura per un rapporto Ce/Zr = 80/20 e 15/85, rispettivamente. Il confronto tra le due figure evidenzia che, a parità di temperatura, il sistema più ricco in Ce (Figura 14a) garantisce conversioni maggiori nel caso delle ossidazioni, ma una attività nulla verso la riduzione. Infatti, affinché una reazione di ossidazione avvenga, abbiamo bisogno di un materiale che contenga centri redox attivi, i quali nel nostro caso sono rappresentati dalla coppia Ce⁴⁺/Ce³⁺. Se nel reticolo alcuni cationi Ce (IV o III) vengono sostituiti dagli ioni Zr⁴⁺, i quali non sono riducibili, allora nell'ossido misto se la percentuale di Ce si abbassa si otterrà una minore capacità di ossidare i reagenti perché esso presenterà meno centri redox. Nonostante l'inserimento di Zr⁴⁺ possa aumentare l'area superficiale del CeO₂ e migliori l'OSC dell'ossido questi ultimi due vantaggi non riescono però ad alzare la conversione nei confronti dell'ossidazione. Tuttavia, bisogna anche tenere conto che il CeO₂, rispetto all'ossido misto, ha una stabilità termica minore e di fatto già alle normali temperature di operazione di un TWC la sua superficie è poco stabile e può collassare, con conseguente degrado nel tempo dell'attività. Dal punto di vista dei numeri la temperatura di light-off (T₅₀) del CO dell'ossido ricco in Ce è infatti 721 K e quella dell'ossido ricco in Zr è 834 K, mentre per il C₃H₆ le T₅₀ sono rispettivamente 766 e 827 K. La temperatura di operazione ordinaria di un TWC è 773K, per cui nel caso del Ce all'80% si riescono a raggiungere conversioni superiori al 50% nei confronti delle ossidazioni. Invece, nel caso del Ce al 15%, alla stessa temperatura avremo conversioni decisamente più basse (intorno al 20%).

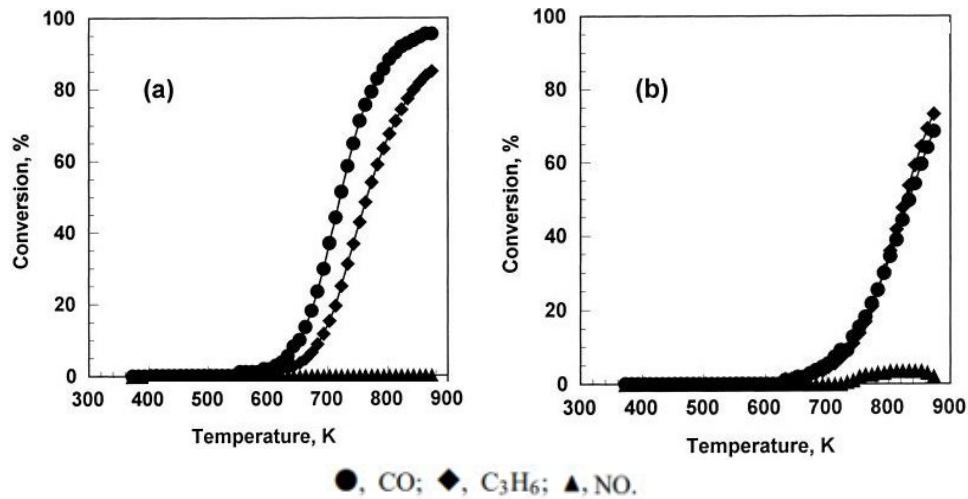


Figura 15. Conversione di CO, C₃H₆ e NO su ossidi misti CeO₂-ZrO₂ contenenti Ce/Zr in rapporti percentuali a) 80/20 e b) 15/85. Fonte [11].

Invece in figura 16 vengono messe in relazione le velocità di abbattimento di CO, C₃H₆ e NO con la temperatura. In quest'ultimo caso vengono le velocità vengono normalizzate per l'area superficiale dei campioni (in m²). Anche qui si legge un aumento, a parità di temperatura, della velocità di reazione con la percentuale di Ce per le reazioni di ossidazione. Infine, si osserva che la conversione di NO è nulla o trascurabile. Si può però osservare che a partire dall'ossido con il 68% di Ce in su le velocità di reazione per l'ossidazione aumentano meno sensibilmente rispetto agli ossidi precedenti, con le curve di Ce/Zr al 68/32 e 80/20 che praticamente si sovrappongono. L'ossido 100/0 inoltre non si discosta troppo da questi ultimi due casi. Si può quindi dire che, nel limite delle ossidazioni, l'aggiunta di percentuali non troppe alte di Zr a parità di temperatura non abbassa troppo la velocità di reazione e permette di avere i vantaggi delle soluzioni solide descritti precedentemente. I dati riportati sono stati ottenuti con un'alimentazione che simulava il gas esausto tipico di un motore, cioè composta in volume da: 1.0% CO, 10% CO₂, 900 ppm C₃H₆, 900 ppm NO, 0.86% O₂, 10% H₂O e il restante N₂ per bilanciare.

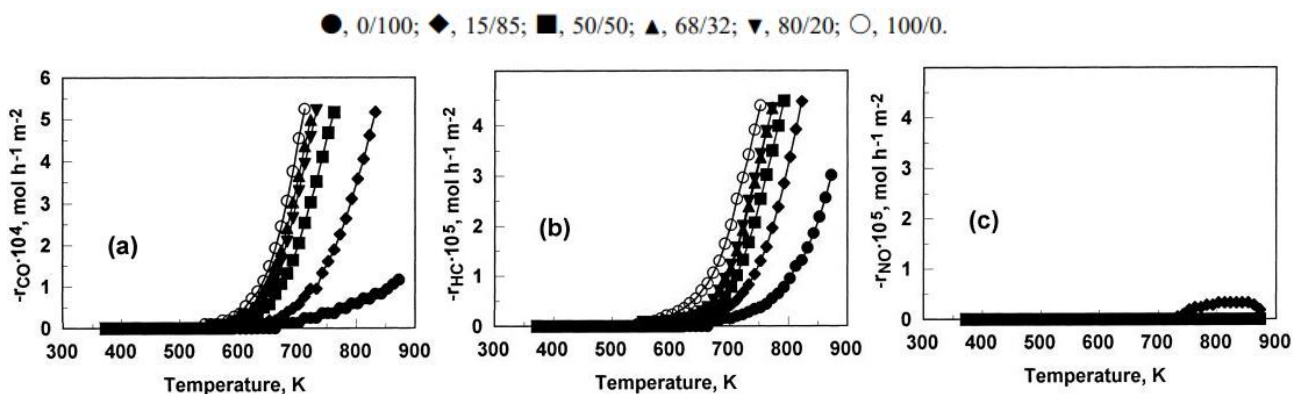


Figura 16. Velocità di reazione per unità di superficie vs temperatura di ossidi misti a diverse percentuali di Ce/Zr con gas in entrata in rapporto stechiometrico in presenza di vapore. Fonte [11].

La presenza o meno di H_2O in un TWC (con o senza metalli nobili) può avere sia effetti positivi che negativi ^[8]. La reazione di *reforming* del propano (8), o di generici idrocarburi produce H_2 , il quale può ridurre l'ossido di Ce/Zr liberando H_2O e per legge dell'azione di massa favorire la reazione (7), aumentando la conversione del CO. Allo stesso tempo però l' H_2O rischia di occupare i siti di adsorbimento del CO sull'ossido, dove quest'ultimo in alternativa può ossidarsi utilizzando gli ossigeni del reticolo. Per quanto riguarda la riduzione dell'NO anche in questo caso l' H_2O si adsorbe preferenzialmente sull'ossido, e questo è probabilmente il motivo per cui senza metalli nobili non riusciamo a vedere conversioni degli ossidi di azoto nonostante l'agente riducente, cioè H_2 , sia presente. Invece, considerando l'ossidazione di C_3H_6 , l' H_2O non ne influenza particolarmente l'attività.

Degli studi hanno in generale visto che l'assenza di H_2O favorisce la conversione degli inquinanti solo se non è presente una fase attiva (metalli nobili) ^[11] e ciò che si osserva è un aumento dell'attività specifica di CO e idrocarburi. In presenza di fase attiva, al contrario, l' H_2O ha un effetto benefico perché evita l'avvelenamento da CO sulla superficie del metallo e contribuisce all'ossidazione del CeO_2 ^[8]. Allo stesso tempo, in presenza di fase attiva, la produzione di H_2 è fondamentale nella riduzione dell'azoto, perciò da quest'ultimo punto di vista è bene che sia presente l' H_2O . Infine, nel caso dei soli ossidi misti di Ce/Zr, la temperatura può modificare il ruolo dell'acqua, in quanto sotto i 750 K l' H_2O si limiterà tendenzialmente a occupare siti di reazione, mentre sopra i 750 K la reazione (7) può contribuire in maniera significativa sia all'ossidazione di CO che alla produzione di H_2 .

5. FASE ATTIVA

La presenza di una fase attiva, tipicamente costituita da metalli nobili, riveste un ruolo di fondamentale importanza nell'aumentare l'attività e modulare la selettività di un catalizzatore a tre vie. Il suo scopo principale è rendere più reattive le molecole di H_2 o CO tramite adsorbimento sul metallo, ma può anche migliorare l'OSC grazie all'instaurarsi di favorevoli interazioni metallo-supporto che facilitano il trasferimento di atomi di ossigeno e, in certi casi, stabilizzare la superficie degli ossidi di Ce/Zr.

I metalli usati sono quelli del gruppo del platino, che sono Pt, Pd, Rh, Ir, Os e Ru, utilizzati perché molto attivi verso le reazioni di ossidazione. Nella maggior parte dei casi sono usati Pt, Pd, Rh, anche perché Ir, Os e Ru formano ossidi volatili. I vantaggi legati ai primi tre invece sono i seguenti ^[12]:

- 1) Hanno attività sufficientemente alta, requisito importante nell'applicazione nelle automobili;
- 2) Hanno una buona resistenza all'avvelenamento da zolfo (sempre presente nelle benzine commerciali);
- 3) Non hanno interazioni dannose con la maggior parte dei supporti più comuni (es Al_2O_3).

Nei primi TWC veniva usato solo Pt, il quale abbattava efficacemente gli idrocarburi saturi. Successivamente si è tentato di sostituirlo con Pd, che rispetto al Pt è più attivo verso l'ossidazione di idrocarburi insaturi e CO, anche se la facilità con cui il Pd forma soluzioni

solide con il Pb (presente negli additivi antidetonanti della benzina), causandone la disattivazione, non ne ha consentito un esteso utilizzo fino a quando i livelli di Pb nella benzina sono stati ridotti drasticamente. L'introduzione del Rh, invece, è nata dalla necessità di ridurre gli ossidi di azoto presenti nel gas esausto senza dover promuovere la formazione di ammoniaca come intermedio. Per avere un effetto sinergico ottimale tra i tre metalli, la formulazione dei TWC prevede che gli stessi vengano impiegati in proporzioni opportune, le quali nel tempo hanno subito variazioni sia per motivi economici, che per i progressi tecnologici nel settore. Dal punto di vista economico Pt e Rh sono costosi; perciò, per favorire l'accesso ai catalizzatori a tre vie anche a paesi in via di sviluppo, la tendenza è stata quella di diminuirne la quantità utilizzata e/o la loro sostituzione con Pd. Sin dal 1980, infatti, i livelli di Pb nel combustibile sono diventati sufficientemente bassi da poter impiegare il Pd ^[12]. Oltretutto, in seguito a numerosi studi, la creazione di TWC sempre più efficienti ha permesso questa sostituzione.

In figura 17 è riportata la temperatura di *light off* di idrocarburi e CO al variare del rapporto Pt : Pd : Rh e del carico di metalli totale in g/ft³. Si può osservare che l'incremento della quantità relativa di Pd ha consentito di ridurre la temperatura di *light-off* rispetto ai primi catalizzatori contenenti solamente Pt e Rh, anche se questa tendenza in realtà ha un'ulteriore dipendenza dal carico di metallo nel catalizzatore. Oltre al rapporto Pt:Pd:Rh e al carico totale di fase attiva anche la sintesi ha un ruolo nel determinare la performance del materiale e, in particolare, la dispersione dei metalli deve essere tale da ottimizzare la selettività di ognuno verso i reagenti. Se paragoniamo la temperatura di *light-off* di tale sistema con quella dei soli ossidi misti Ce/Zr (vd. Figura 15), l'introduzione –in condizioni ottimizzate- della fase attiva, consente un abbassamento delle temperature di esercizio medio di circa 200°C.

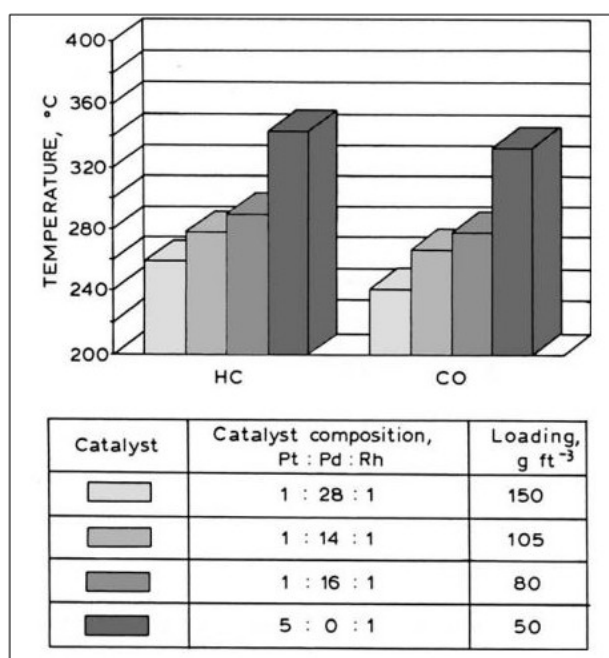


Figura 17. Effetto della composizione e del carico di fase attiva sulla temperatura di *light-off* di HC e CO. Fonte [12].

5.1. Promozione di ossidazione e riduzione da parte di metalli nobili (Rh, Pd, Pt) e OSC

Come discusso, la deposizione di metalli cataliticamente attivi abbassa notevolmente le temperature a cui il catalizzatore a tre vie inizia a convertire i reagenti in ingresso. Il fenomeno è dovuto in larga parte alla capacità di adsorbire idrogeno e CO promuovendo il coinvolgimento di entrambi in reazioni di riduzione. Inoltre, i metalli fungono da attivatori facilitando il trasferimento di ossigeno all'*oxygen-buffer*, andando quindi a influenzarne favorevolmente l'OSC.

Ad esempio, in figura 18 si può osservare la variazione della temperatura di riduzione di un ossido di composizione $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (preventivamente ossidato a 700 K) prima e dopo l'aggiunta di Rh, Pt e Pd. L'ossido tal quale mostra la riduzione di Ce (IV) ad opera di H_2 nell'intervallo 700-1100K mentre con l'aggiunta di metallo la riduzione avviene a temperature inferiori, rispettivamente a circa 440K per Rh e Pt, e 510K per il Pd, che possiede un minore tasso di adsorbimento di H_2 rispetto agli altri due metalli. La differenza di temperatura di riduzione dei catalizzatori contenenti metalli rispetto a quelli che non ne contengono è di di 190-260 K in meno e questo favorisce reazioni quali la WSGR o lo *Steam reforming*, tramite liberazione di acqua dal supporto, a temperature più basse.

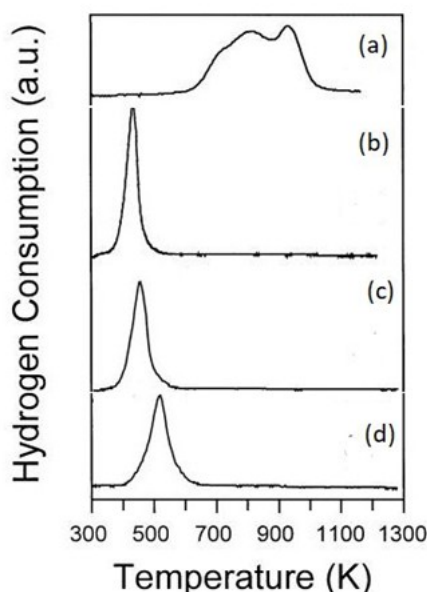


Figura 18. TPR di diversi catalizzatori ossidati a 700 K. a) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, b) Rh/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, c) Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, d) Pd/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Adattato da fonte [10].

Oltre a ciò, anche l'OSC dell'ossido ne può trarre vantaggio. Si può osservare in tabella 1 che a 300°C la DOSC è nulla per un ossido al 32% di Zr in assenza di metallo, mentre se quest'ultimo è presente è quasi quattro volte superiore alla DOSC dell'ossido $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ a 500°C (temperatura di lavoro tipica di un TWC). A 500°C i catalizzatori con fase attiva hanno poi un leggero incremento di DOSC (circa 13% in più). Infine, ad entrambe le temperature indagate, il Rh è quello che possiede la maggiore attività e il motivo va ricercato nella sua maggiore affinità all' H_2 rispetto a Pd e Pt, i quali hanno DOSC simile.

Sample ^a	Reducing agent	Dynamic OSC (mL O ₂ g ⁻¹ catalyst)	
		300 °C	500 °C
Pt/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	H ₂	7.6	8.9
Pd/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	H ₂	7.7	8.8
Rh/Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂	H ₂	8.0	9.0
Ce _{0.68} Zr _{0.32} O ₂ ^b	H ₂	0.0	2.1

Tabella 1. Studio della Dynamic OSC di una serie di catalizzatori (Pt, Rh, Pd) / Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ con agente riducente H₂. Adattata da fonte [8].

Dal punto di vista della variazione della OSC, invece, il carico di metalli nobili mostra un effetto trascurabile [8].

Come discusso precedentemente in figura 14 un incremento di OSC promuove le reazioni di ossidazione (ad esempio abbassando la temperatura di *light-off*) e l'aggiunta di metalli cataliticamente attivi amplifica il fenomeno.

5.2. TWC a base di Pd

La fase attiva in genere dominante in un TWC è il Pd, usato per la prima volta dalla Ford nel 1989 in combinazione con Rh allo scopo di sostituire il più costoso catalizzatore Pt/Rh all'epoca in uso. I vantaggi che il Pd presenta sono la maggiore stabilità alla sinterizzazione rispetto al Pt, ma anche una maggiore capacità di assorbire ossigeno in un ampio intervallo di temperature e la possibilità di modificare positivamente l'OSC del supporto. I suoi svantaggi, invece, sono legati alla formazione indesiderata di leghe Pd/Rh, al rischio di incapsulamento da parte del supporto, alla maggiore propensione all'avvelenamento da parte di zolfo e piombo (rispetto al Pt), e infine alla necessità di usare una maggiore quantità di metallo rispetto a Pt e Rh. Il Pd è molto attivo verso le reazioni di ossidazione, mentre ha bassa attività per la riduzione degli NO_x, motivo per cui viene spesso accoppiato al Rh.

Molte delle proprietà legate all'uso del Pd derivano dalle interazioni che si instaurano tra il metallo e il supporto, definite "*Metal Support Interactions*" (MSI), le quali possono essere classificate in base alla loro forza. Avremo perciò le WMSI (*Weak MSI*) e le SMSI (*Strong MSI*) schematicamente illustrate in figura 19. Generalmente le WMSI non vanno a modificare apprezzabilmente le proprietà elettroniche intrinseche o la morfologia delle particelle del metallo, mentre le SMSI possono comportare un significativo trasferimento elettronico all'interfaccia (caso 1), indurre l'incapsulamento del metallo da parte dell'ossido (caso 2), alterare la morfologia del metallo (caso 3) o indurre fenomeni di *spillover* (caso 4), ovvero ricaduta di specie adsorbite sul metallo sopra il supporto. Un altro aspetto da menzionare è che MSI troppo forti o troppo deboli possono deteriorare l'attività catalitica, ad esempio incapsulando il metallo nel primo caso, oppure promuovendo la sinterizzazione nel secondo. Tuttavia, grazie alle SMSI, gli ossidi misti di Ce/Zr e Pd hanno effetti sinergici sull'attività del catalizzatore a tre vie.

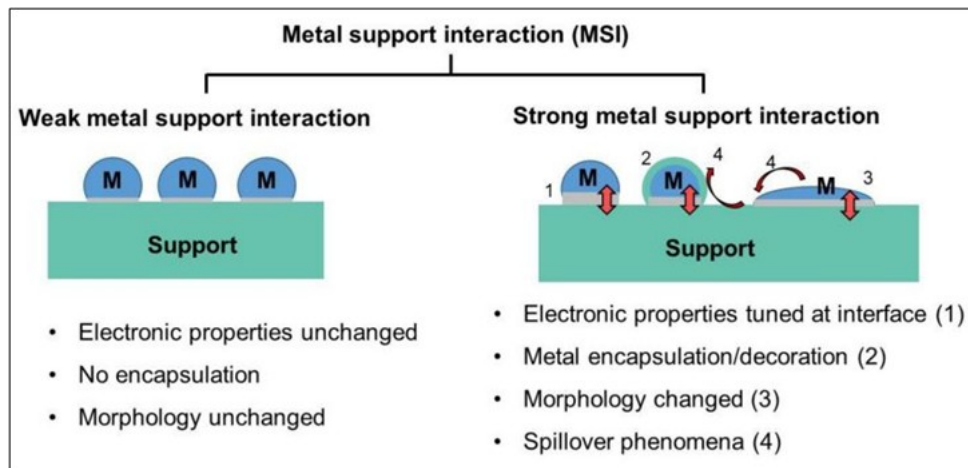


Figura 19. Confronto schematico tra le WMSI e SMSI tra un supporto e un metallo M.
Fonte [4].

Se consideriamo un TWC contenente Pd, l'attività dipende dalla continua trasformazione $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdO}$. La riduzione di PdO a Pd è un processo termodinamicamente favorito (responsabile dell'attività catalitica nei confronti di CO e HC), mentre l'ossidazione è un processo governato dalla cinetica. In genere il Pd si ri ossida facilmente sotto i 1073K, ma la completa riduzione del PdO, la quale avviene a $T > 1198\text{K}$, può creare grandi agglomerati di Pd che non risultano poi facilmente ri-ossidabili. La sinterizzazione del metallo inoltre non dipende solo dalla temperatura, ma può anche essere influenzata dall'ambiente di reazione. In generale, ambienti riducenti o inerti favoriscono l'agglomerazione (o in casi estremi l'incapsulazione nel supporto) del Pd (0), mentre atmosfere ossidanti la diminuiscono ^[15]. In presenza di O_2 e se la temperatura non è troppo alta, infatti, PdO diventa la fase principale e quest'ultimo è molto meno propenso alla sinterizzazione rispetto alla forma ridotta, grazie alla formazione di legami Pd-O-Ce con il supporto che limitano la diffusione atomica del Pd. Promotori come CeO_2 o miscele $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ possono inoltre velocizzare la reazione di ossidazione e, allo stesso tempo, il Pd/PdO conferisce stabilità termica al supporto e una maggiore OSC grazie alle SMSI.

Allo stesso tempo le SMSI possono influenzare positivamente l'OSC dell'ossido misto di Ce/Zr. In figura 20 vengono confrontate la OSC e la DOSC per l'ossido $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ tal quale (figura 21a) e per lo stesso in presenza di Pd (figura 21b) disperso sulla sua superficie (in quantità pari all'1% in massa).

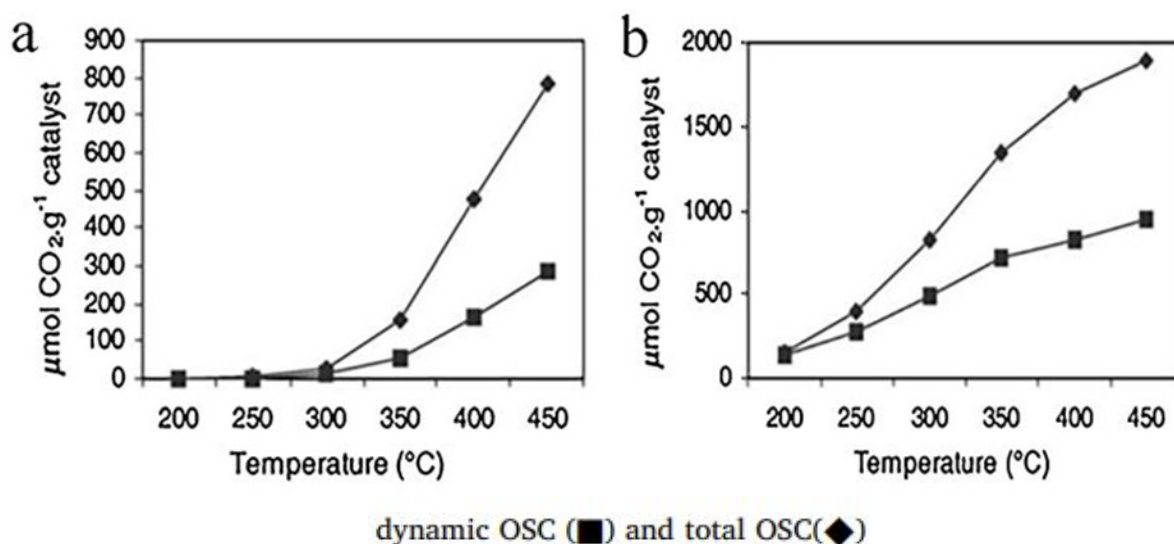


Figura 20. Evoluzione della DOSC e OSCC in funzione della temperatura (°C) di un ossido $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ senza (a) e con Pd (1% in peso) (b). Le due OSC vengono misurate con impulsi di CO (vedi appendice). Fonte [8].

In figura 20 si può inizialmente constatare che la OSCC è sempre maggiore della DOSC per entrambi i materiali e che queste due saranno, a parità di temperatura, maggiori nel caso dell'ossido che contiene fase attiva. La OSCC è legata alla totale riduzione del supporto ad una determinata temperatura, cioè non si limita alla superficie, e per questo avrà sempre valori maggiori o uguali della DOSC. Dal confronto tra i due grafici si può anche evincere che le SMSI favoriscono l'estrazione di atomi di ossigeni dal catalizzatore. In particolare, in prossimità dell'interfaccia Pd/ossido, gli atomi di ossigeno di superficie vengono liberati più facilmente rispetto al caso in cui manca la fase attiva. Contemporaneamente l'incremento della OSCC è probabilmente dovuto alla proprietà del Pd di poter agire da attivatore per la migrazione dell'ossigeno nel *bulk* dell'ossido di Ce/Zr. Si può infine osservare che sotto ai 300°C l'ossido misto senza Pd non presenta OSC di alcun tipo, mentre quello contenente Pd risulta attivo nel rilascio di ossidante già a 200°C.

Riassumendo, normalmente il PdO alle alte temperature sinterizza, specialmente in ambienti riducenti, ma grazie alle SMSI esso acquista una maggiore stabilità termica perché viene "ancorato" alla superficie, inibendo la diffusione atomica del Pd. Tuttavia, se queste interazioni diventano troppo forti c'è il rischio di incapsulamento, il quale deteriora l'attività del TWC bloccando i siti attivi. Le SMSI hanno inoltre l'effetto di promuovere l'OSC dell'*oxygen-buffer*, che a sua volta può contribuire al processo di ossidazione degli inquinanti, ad esempio riossidando rapidamente il Pd.

6. ALTRI ADDITIVI

Nella sezione dedicata all'ossido misto di Ce abbiamo già visto che l'additivo principalmente utilizzato è l'ossido di Zr. Oltre a quest'ultimo possono essere introdotti in piccole percentuali anche altri droganti, i quali possono avere diversi effetti. Ad esempio, l'aggiunta di Hf^{4+} , Si^{4+} , Tb^{4+} , Pr^{4+} , Ti^{4+} e Sn^{4+} , tutti caratterizzati da raggi ionici minori del Ce^{4+} , promuove la formazione di soluzioni solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ migliorandone sia la stabilità

termica che l'OSC. Come già discusso, l'aumento di OSC è correlato alle ridotte dimensioni dei cationi che rendono più facile la riduzione del Ce^{4+} . Inoltre, Tb^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} possono anche essere ridotti e perciò riescono ad influire positivamente sulla Total OSC.

Per quanto riguarda ioni trivalenti quali La^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e Y^{3+} in genere la loro presenza promuove un incremento dell'area superficiale e della stabilità alle alte temperature. In tabella 2 viene ad esempio riportata la variazione dell'area superficiale (S_{BET}) e della DOSC di un ossido $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ dopo l'inserimento di una percentuale data di drogante.

sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	OSC ^a ($\mu\text{mol CO g}^{-1}$)
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	6	456
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.42}\text{La}_{0.08}\text{O}_{2-x}$	16	527
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.42}\text{Pr}_{0.08}\text{O}_{2-x}$	12	525
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.42}\text{Nd}_{0.08}\text{O}_{2-x}$	11	558
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.42}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-x}$	8	486

Tabella 2. Area superficiale e dynamic OSC di ossidi $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x-y}\text{RE}_y\text{O}_{2-z}$. RE = Rare earth element. L' OSC viene misurata con impulsi di CO (vedi appendice). Fonte [8].

Si può innanzitutto osservare che l'aggiunta di droganti aumenta sensibilmente sia la S_{BET} che la DOSC dell'ossido di partenza. L'inserimento di ioni trivalenti ha infatti l'effetto di promuovere la creazione di vacanze di ossigeno, di aumentare la concentrazione di cationi Ce^{3+} in superficie e allo stesso tempo è in grado di abbassare la temperatura di riduzione della superficie dell'ossido di Ce/Zr. Dalla tabella di evince inoltre che il La^{3+} è il drogante che aumenta maggiormente la S_{BET} , mentre il Nd^{3+} è il catione che permette di raggiungere la maggiore DOSC tra gli ossidi analizzati.

Dal punto di vista dell'OSCC gli ioni trivalenti in generale hanno un impatto negativo se sono presenti in percentuali rilevanti e la motivazione va probabilmente va ricercata nella diminuzione di centri redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

7. CONCLUSIONI

Nel presente elaborato, sono stati presi in considerazione il principio di funzionamento e le caratteristiche generali di un catalizzatore a tre vie, valutando anche il ruolo dei diversi componenti costituenti sulle prestazioni funzionali del sistema. Abbiamo visto che ci sono molti aspetti da considerare quando valutiamo i materiali da usare in un TWC e, riassumendo i principali, possiamo dire che:

- una corretta attività è assicurata dal mantenimento del rapporto A/F in un intervallo stretto. Questo parametro è controllato per via chimica con supporti, detti anche "sotto-catalizzatori", a base di ossidi di Ce che grazie alla loro struttura cristallina e proprietà redox sono in grado, tramite l'OSC, di assorbire ossigeno o rilasciarlo rispettivamente da e nell'ambiente se siamo in condizioni di magra o ricche. È stato inoltre visto che

un'oscillazione ciclica, sempre in intervalli stretti di λ , tra ambiente riducente e ossidante è desiderata rispetto a condizioni stazionarie;

- è stata osservata una limitata conversione degli inquinanti degli ossidi misti di Ce/Zr, legata all'OSC, ma nella pratica è meglio disperdere una fase cataliticamente attiva composta da metalli nobili quali Pt, Pd o Rh (anche in combinazione) per garantire il maggiore abbattimento degli inquinanti. Un'ulteriore caratteristica dei metalli è che possono stabilizzare la superficie del TWC alle alte temperature o influire positivamente sull'OSC tramite le MSI;

- in un TWC possono essere presenti altri additivi per migliorare la stabilità termica o l'OSC e il principale di essi è lo Zr nel CeO_2 .

8. APPENDICE

Turn Over Frequency (TOF): è espresso dall'equazione:

$$\text{TOF} = (\text{moli reagente convertito/moli siti attivo}) / (\text{unità di tempo})$$

Area superficiale specifica: area superficiale di un materiale per unità di massa.

Temperature Programmed Reduction (TPR): è una tecnica che misura il consumo di agente riducente all'aumentare della temperatura ^[8].

Misura della OSC con impulsi di CO: è una tecnica che prevede di misurare il numero di impulsi di riducente necessari per arrivare a completa riduzione del campione (OSCC) oppure limitandosi agli ossigeni di superficie più reattivi (DOSC). Nel processo si sviluppa CO_2 , la quale verrà poi quantificata, e si terrà conto che per ogni CO_2 prodotta viene estratto un atomo di ossigeno dal materiale. In alternativa si può misurare quanto CO viene utilizzato ^{[17], [8]}.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ronald, M.; HeckRobert; Farrauto, J.; Suresh, T. G. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*; John Wiley & Sons, Inc (2009), 102-175.
- [2] Shelef, M.; McCabe, R. W. *Catal, Today*, 2000, 62, 35-50.
- [3] <https://www.pakwheels.com/forums/t/catalytic-converter-what-is-it-and-how-does-it-work/791809>
- [4] Cao, Y.; Ran, R.; Wu, X.; Si, Z.; Kang, F.; Weng, D. *J. Environ. Sci.*, 2023, 125, 401-426.
- [5] Di Monte, R.; Kašpar, J. *Topics Catal. Vol. 28*, Nos. 1–4, 2004, 47-57.
- [6] Masatomo, Y. *Catal. Today*, 2015, 253, 3-19.[7] Wu, K.; Sun L. D; Yan, C.H. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1600501, 1-46.
- [8] Li, P.; Chena, X.; Li, Y.; Schwank, J. W. *Catal. Today*, 2019, 327, 90-115.
- [9] Gautam, C.; Joyner, J.; Gautam, A.; Raoc, J.; Vajtai, R. *Dalton Trans.*, 2016, 45, 19194-19215.
- [10] Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani M. *Catal. Today*, 1999, 50, 285-298.
- [11] González-Velasco, Juan R.; Gutiérrez-Ortiz, Miguel A.; Marc, J.L.; Botas, Juan A.; Pilar González-Marcos, M.; Blanchard, G. *Appl. Catal. B: Environmental*. 1999, 22, 167-178.
- [12] Skoglundh, M.; Fridell, E. *Topics Catal, Vol. 28*, Nos. 1–4, 2004, 79-87.
- [13] González-Velasco, Juan R.; Gutiérrez-Ortiz, Miguel A.; Marc, J.L.; Botas, Juan A.; Pilar González-Marcos, M.; Blanchard, G. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25, 19-29.
- [14] Huang, C.; Shan, W.; Lian, Z.; Zhang, Y.; Heacd, H. *Catal. Sci. Technol.*, 2020, 10, 6406-6419.
- [15] Cao, Y.; Ran, R.; Wu, X.; Zhao, B.; Wan, J.; Weng, D. *Appl. Catal. A: General.*, 2013, 457, 52-61.
- [16] Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Kašpar, J. *J. Alloys Comp.*, 1998, 277, 877-885.
- [17] Bedrane, S.; Descorme, C.; Duprez, D. *Catalysis Today*. 2002, 73, 233–238.