



# VECCHIE SINTESI, NUOVI MATERIALI

**Una particolare applicazione della sintesi meccanochimica a bassa energia ha portato alla generazione di una nuova classe di catalizzatori eterogenei a base di palladio e ossido di cerio, caratterizzati da una particolare morfologia con superficie amorfa e da elevate attività e stabilità per l'attivazione del metano a basse temperature.**

## Introduzione

Grazie alla sua versatilità d'impiego il gas naturale è largamente utilizzato in una varietà di applicazioni, a partire dal riscaldamento domestico ed industriale fino alla produzione di energia elettrica, come sostituto del carbone. La ricerca di fonti energetiche sempre più pulite e sostenibili ha portato ad estendere il suo impiego anche nel settore dei trasporti, grazie alla rete di distribuzione già ben sviluppata e alla modalità di combustione molto simile alla benzina e al gas di petrolio liquefatto (GPL). Tuttavia, complice la crescente attenzione nei confronti dell'inquinamento atmosferico, anche i veicoli alimentati a gas naturale (NGVs) richiedono l'utilizzo di un catalizzatore catalitico allo scarico per eliminare i residui incombusti [1], schematizzato in Fig. 1. In particolare, la rimozione del metano incombusto, componente principale del gas naturale, risulta essere la reazione più critica a causa dell'elevata stabilità della molecola, le basse temperature di funzionamento e la presenza di grandi quantità di vapore acqueo che avvelena pesantemente il convertitore catalitico [2].

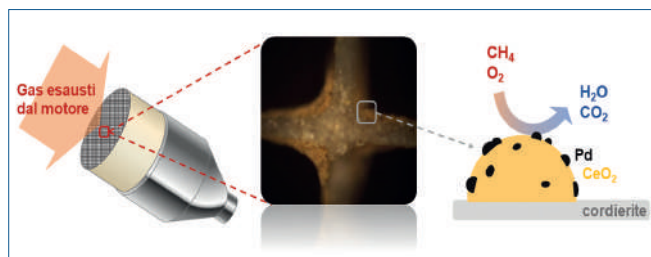


Fig. 1 - Schema del catalizzatore e suo funzionamento

La rimozione di  $\text{CH}_4$  incombusto allo scarico è inderogabile: nonostante non si tratti di una molecola considerata inquinante, a differenza di idrocarburi volatili,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e particolato, il metano è un forte gas serra, il cui potenziale di riscaldamento globale (GWP) equivale a circa 25 volte quello della  $\text{CO}_2$ . Di conseguenza, è necessario ridurre al minimo le quantità di metano immesse in atmosfera. Per farlo, da precedenti studi di letteratura è noto che i materiali più attivi siano composti da palladio, come fase attiva, e ossido di cerio, come supporto e promotore. L'interazione tra Pd e  $\text{CeO}_2$  comporta un effetto sinergico per l'ossidazione del  $\text{CH}_4$ , tramite la formazione di siti difettivi con minore energia di attivazione per la rottura del primo legame  $\text{CH}_3\text{-H}$  e la stabilizzazione della fase ossidata del Pd (come PdO o  $\text{PdO}_x$ ) da parte dell'ossigeno ad alta mobilità del reticolo cristallino dell'ossido di cerio.

## Obiettivi

Un esempio di tale interazione sinergica tra Pd e  $\text{CeO}_2$  è stato osservato nel nostro gruppo su un catalizzatore preparato tramite *Solution Combustion Synthesis* (SCS), dove l'energia rilasciata durante la combustione porta alla formazione di una superstruttura ordinata Pd-O-Ce con elevata attività e stabilità nei confronti dell'ossidazione del  $\text{CH}_4$  [3]. In parallelo, ulteriori studi effettuati su materiali a base di  $\text{CeO}_2$  e carbone per lo studio della rimozione del particolato dai gas di scarico dei veicoli a motore hanno evidenziato le potenzialità della

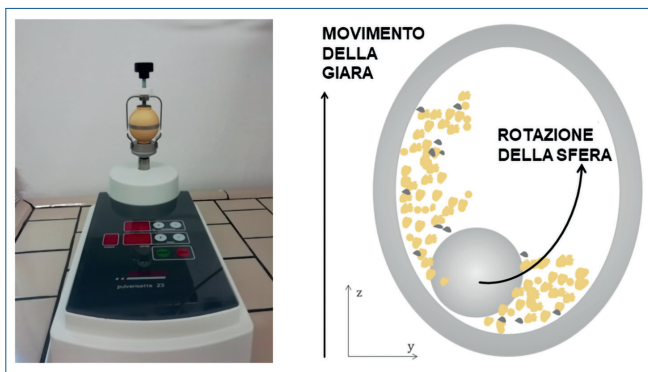


Fig. 2 - Foto del mulino a sfere utilizzato (Fritsch Pulverisette 23 mill) e relativo schema del movimento del sistema sfera-giara

sintesi meccanochimica nella formazione di particolari interazioni su scala nanometrica tra reagenti in fase solida [4].

Ciò ha condotto alla ricerca in oggetto, in cui è stato valutato l'impiego della sintesi meccanica per la produzione di catalizzatori eterogenei a base di Pd/CeO<sub>2</sub> per l'abbattimento catalitico del metano nei gas esausti di veicoli alimentati a gas naturale. *In primis*, l'efficacia della tecnica di macinazione a secco (M) è stata analizzata utilizzando un mulino a sfere, schematizzato in Fig. 2, in confronto al tradizionale metodo commerciale di impregnazione a bagnabilità incipiente (IW); successivamente, i materiali preparati per macinazione sono stati caratterizzati nel dettaglio, studiando le loro proprietà morfologiche, strutturali e redox, e gli effetti dei parametri di macinazione e dei sali precursori. Utilizzando anche studi *in situ* con luce di sincrotrone, l'evoluzione delle specie di Pd è stata seguita in diverse condizioni di reazione (CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> puro, CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) per valutare la reattività intrinseca nei confronti di ciascuna molecola e riuscire, quindi, ad identificare la fase attiva, quesito che rimane in gran parte insoluto nonostante la mole di ricerca effettuata negli ultimi anni a causa delle enormi differenze nei materiali studiati, condizioni sperimentali e complessità del sistema metallo-supporto [5].

### Performance del sistema Pd/CeO<sub>2</sub> M

La valutazione dell'efficacia della sintesi meccanica per la preparazione di catalizzatori a base di Pd/CeO<sub>2</sub>, ovvero per la dispersione della fase metallica sull'ossido di supporto, ha portato a dei risultati inaspettati: solitamente, energie di macinazione

molto elevate sono necessarie per attivare la reazione tra reagenti solidi (alte velocità di rotazione e/o elevata numerosità e peso delle sfere di macinazione rispetto al materiale di partenza), mentre in questo caso si è osservato che per la preparazione di metalli supportati l'interazione superficiale è favorita ad intensità minori e risulta rovinata da energie troppo elevate [6].

Un chiaro confronto è illustrato in Fig. 3A, dove le prestazioni catalitiche dei materiali preparati per macinazione, in termini di temperatura di accensione (T<sub>10</sub>) e velocità di reazione, sono riportate in funzione dell'incremento dell'energia di macinazione (L: contatto leggero, G: miscelazione a mortaio, M: macinazione in mulino, HM: macinazione in mulino ad alta intensità). Dall'andamento della T<sub>10</sub> si vede chiaramente come l'interazione ottimale si ottenga per intensità e tempi di macinazione di media intensità (15 Hz, 1 sfera, 10 minuti). Inoltre, confrontando le performance di questi materiali con quelli ottenuti tramite sintesi convenzionale a umido (IW) (Fig. 3B), si può chiaramente osservare un netto miglioramento in termini di attività in tutto il range di temperatura interessato dal funzionamento dei catalizzatori per autoveicoli (dai 100 °C ai 900 °C) [7].

### Confronto con i catalizzatori commerciali

La resistenza ad alta temperatura è uno dei requisiti necessari per l'applicazione reale dei catalizzatori allo scarico degli autoveicoli, dove possono avvenire sbalzi termici ad alte temperature (>700

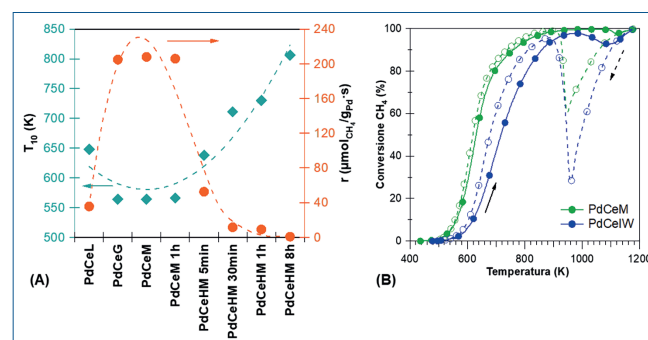


Fig. 3 - A) Temperatura corrispondente al 10% di conversione di CH<sub>4</sub> e relativa velocità di reazione misurata su catalizzatori Pd/CeO<sub>2</sub> preparati tramite macinazione a diversa energia; B) curve di accensione del campione PdCeM rispetto alla controparte allo stato dell'arte PdCeIW. Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento [6, 7]

°C) e contenere avvelenanti quali  $H_2O$  e  $SO_2$  [2]. Per una valutazione quanto più rappresentativa possibile della resistenza dei catalizzatori ottenuti per macinazione, appositi studi sono stati svolti in collaborazione con il Centro Ricerche di Ford Motor Company, a Detroit (MI, USA). Aumentando il carico di Pd fino a quelli utilizzati a livello commerciale (4 wt%), i catalizzatori 4PdCeM sono stati utilizzati per rivestire dei monoliti di cordierite (Fig. 1), sottoposti a procedure di invecchiamento e testati per valutarne la resistenza rispetto ai catalizzatori commerciali di riferimento. Dal confronto è emerso che, seppur necessitando di ulteriore ottimizzazione, i materiali preparati per macinazione risultano competitivi rispetto a quelli commerciali [8]. Inoltre, considerando la maggiore sostenibilità della macinazione a secco rispetto alle tecniche a umido utilizzate allo stato dell'arte [9], il metodo di sintesi mecano-chimica può rappresentare un'interessante alternativa per la preparazione di materiali catalitici a livello industriale.

## Struttura del sistema Pd/CeO<sub>2</sub> M

A livello più fondamentale, l'incremento di performance dimostrato dal sistema Pd/CeO<sub>2</sub> M è risultato essere strettamente correlato alla peculiare struttura morfologica generata dal processo di macinazione ed osservata grazie a studi di microscopia a trasmissione elettronica ad alta risoluzione (HRTEM) compiuti in collaborazione con il Prof. Jordi Llorca dell'Universitat Politècnica de Catalunya. Le immagini HRTEM hanno rivelato l'esistenza di una particolare struttura amorfa intorno alle particelle di CeO<sub>2</sub>, come si vede in Fig. 4A [7]. Tramite analisi EDX si evince che al suo interno

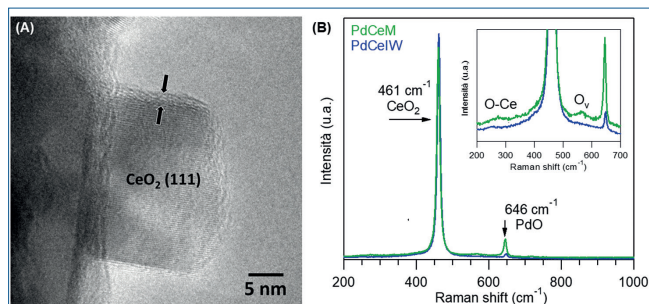


Fig. 4 - A) Immagine HRTEM di un campione Pd/CeO<sub>2</sub> ottenuto per macinazione a secco (PdCeM); B) Spettri Raman acquisiti su PdCeM e PdCeIW

sono presenti sia atomi di Pd sia di Ce, suggerendo un'interazione molto stretta tra i due metalli. In parallelo, l'analisi dei segnali Raman acquisiti sui campioni freschi (Fig. 4B) ha rivelato la presenza di un maggior numero di ossigeni liberi e vacanze ( $O_v$ ) sulla superficie del materiale PdCeM, in linea con le evidenze di una struttura superficiale molto disordinata.

Integrando i risultati sperimentali con i meccanismi suggeriti in letteratura per l'alligazione meccanica [10] possiamo ipotizzare che durante la macinazione a bassa energia gli stress meccanici sviluppati dal movimento sfera-polvere-giara promuovono la formazione di difetti superficiali su CeO<sub>2</sub>, al cui interno si ancorano gli atomi di Pd derivanti dalle particelle iniziali [11]. L'accumulo di difetti porta alla struttura amorfa osservata nelle immagini HRTEM, all'interno della quale è promossa una forte interazione Pd-(O)-Ce correlata all'elevata attività catalitica osservata per l'attivazione del  $CH_4$  [12, 13].

## Prospettive future

Una simile struttura non era mai stata riportata prima in letteratura ed apre nuovi orizzonti sulle potenzialità della sintesi mecano-chimica per la preparazione di catalizzatori eterogenei con metalli supportati su ossidi ceramici. A partire dal sistema Pd/CeO<sub>2</sub>, la sintesi meccanica è stata valutata anche per sistemi bimetallici Pd-Pt per incrementarne la resistenza alla disattivazione da  $H_2O$ , sviluppando anche in questo caso una morfologia particolare insieme ad un miglioramento delle performance catalitiche [14].

Altri risultati ottenuti valutando l'effetto di ossidi e metalli diversi hanno evidenziato che la presenza di un ossido di supporto con proprietà redox è fondamentale per avere un'interazione ottimale tra metallo e supporto promossa dalla macinazione [12, 13], dove le proprietà intrinseche del metallo possono essere orientate per migliorare l'attività o la stabilità a seconda della reazione di interesse. Purtroppo, la mancanza di un solido background teorico per le interazioni meccaniche generate su scala micro e nanometrica durante la macinazione impedisce un approccio modellistico ad eventuali nuovi sistemi, che rimangono basati sull'approccio classico *trial-and-error*.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Chen, J. He, X. Zhong, *J. Energy Inst.*, 2019, **92**, 1123.
- [2] K.G. Rappé, C. DiMaggio *et al.*, *Emiss. Control Sci. Technol.*, 2019, **5**, 183.
- [3] S. Colussi, A. Gayen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 8481.
- [4] E. Aneggi, V. Rico-Perez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 14040.
- [5] S. Colussi, P. Fornasiero, A. Trovarelli, *Chin. J. Catal.*, 2020, **41**, 938.
- [6] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 4232.
- [7] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 10212.
- [8] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 6435.
- [9] K.J. Ardila-Fierro, J.G. Hernández, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 2145.
- [10] M.H. Enayati, F.A. Mohamed, *Int. Mater. Rev.*, 2014, **59**, 394.
- [11] T.P. Senftle, A.C.T. van Duin, M.J. Janik, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6187.
- [12] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Catal. Commun.*, 2020, **135**, 105899.
- [13] M. Danielis, L.E. Betancourt *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **282**, 119567.
- [14] A. Mussio, M. Danielis *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 31614.

### Collegamenti esterni:

Brevetto depositato sul materiale e relativa preparazione: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/060020546/publication/WO2018235032A1?q=pn%3DWO2018235032A1>  
Informazioni e statistiche sui veicoli a gas naturale su scala globale: <https://www.iangv.org/>

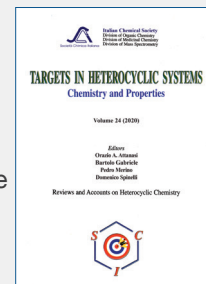
### Old Syntheses, New Materials

A special application of a low energy mechanochemical synthesis has brought upon the generation of a novel class of palladium and ceria-based heterogeneous catalysts, characterized by a peculiar amorphous surface morphology and by enhanced activity and stability in the low temperature activation of methane.

## LIBRI E RIVISTE SCI

### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 24

È disponibile il 24° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli  
[http://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_24\\_2020](http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_24_2020)



Sono disponibili anche i volumi 1-23 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI ([www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo](http://www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo)), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
  
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [segreteria@soc.chim.it](mailto:segreteria@soc.chim.it)**