

# Disvilup di une metodologjie di coprecipitazion modificade par soluzions solidis di ossits di ceri e zirconi cun alte resistence termiche e aree superficiali elevate

ALFONSINA PAPPACENA\*

**Ristret.** Al ven ilustrât il disvilup di un procediment di coprecipitazion pe produzion di materiâl a base di ossits misturâts di ceri e zirconi, caraterizât di aree superficiali elevate, grande stabilitât termiche e mioradis proprietâts di immagazinament dal ossigen. E ven sotliniade la utilitât de zonte di tensioatîfs e  $H_2O_2$  di mût di inçessî la stabilitât di chescj materiâi a altis temperaduris.

**Peraulis clâf.** Ossits di ceri e zirconi, catalizadôr a trê viis, OSC, aree superficiali, tensioatîf.

**Introduzion.** L'ûs di materiâi a base di ossit di ceri al è in di di vuê une vore difondût (Bernal et al. 1999, Trovarelli 2002). La cerie e je doprade intune grande varietât di procès industriâi, rapresentant une buine part dal marcjât dai ossits di tieris raris. La sô aplicazion comerciâl plui impuartante e je di sigûr il tratament des emissions dai motôrs a combustion interne, dulà che materiâi a base di ossit di ceri a son doprâts zaromai di 30 agns (Kaspar e Fornasiero 2003). La lôr azion plui interessante e je la capacitât di assorbî e mandâ fûr ossigen daûr di variazions te composizion stoichiometriche dal flus di alimentazion. In di di vuê i materiâi plui doprâts pe fabricazion di wash-coats par catalizadôrs a trê viis a son misturis a base di ossit di alumini cubiât cun  $CeO_2$ - $ZrO_2$  a altis percentuâls di Ce o Zr, cu la zonte di elements de famee des tieris raris. Al è stimât che intai agns a vignî il marcjât al viodarà une cressite enorme

---

\* Dipartimento di Chimiche, Fisiche e Ambient, Università del Friùl, Udin, Italie.  
E-mail: alfonsina.pappacena@uniud.it

de domande di catalizadôrs a trê viis pe purificazion dai gas di scaric dai autoveicui, in considerazion de introduzion di standards di emission plui rigjits intai prossims agns. In particolâr, si stime che la inçressite e interessarà soreduet chei paîs che no àn ancjemò nissune regolamentazion des emissions. Lis cundizions severis dulà che i catalizadôrs si cjatin a funzionâ a domandin materiâi cuntune stabilitât termiche alte, e duncje la ricercje si è indreçade viers dal disvilup di gnûfs procediments di sintesi par otignî formulazions che a rispuindin ae domande dal marcjât di une gnove generazion di wash-coats (Wakita et al. 2007, Larcher et al. 2009).

La finalitât di chest studi e je di svilupâ materiâi a base di cerie-zirconie a alte stabilitât, cuntune atenzion particolâr pes carateristichis di estension superficial e immaginament dal ossigjen, analizant l'efiet de composizion e de zonte di agjents tensioatîfs, l'efiet di pre-trataments e post-trataments cun  $H_2O_2$  e l'efiet des diviersis variazions te procedure di coprecipitazion.

**2. Proceduris sperimentâls.** Soluzions solidis a base di ossits di ceri e zirconi a son stadis prontadis par coprecipitazion partint di precursôrs di sâi di nitrât (Treibacher Industrie AG) e idrossit di amoni (Aldrich) intun reatôr di veri (1L) furnît di une cjamare a temperadure controlade e di cuatri pompis pe imission dai reagjents e pal control dal pH. Une composizion tipiche e conten 20% wt. di  $CeO_2$ , 73%  $ZrO_2$  e elements de famee des tieris raris (5%  $Nd_2O_5$  e 2%  $La_2O_3$ ). I precipitâts a son stâts filtrâts e lavâts trê voltis cun 0,5L di aghe demineralizade e lis tortis a son stadis secjadis a 393 K e cjalcinadis a 773 K (frescje), 1273 K (invieriment lizêr) e 1373 K (invieriment fuart) par 4 h, e a son stadis caraterizadis in detai cu lis tecnichis convenzionâls (XRD, TGA, BET) par controlâ purece di fase e carateristichis superficials e di scambi di ossigjen. Lis carateristichis superficials e la porosità a son stadis misuradis, rispeticivemanti, cun metodichis B.E.T. e BJH, su la fonde dal adsorbiment/desorbiment dal nitrogen a 77 K, doprant un analizadôr a adsorbiment di gas Tristar 3000 (Micromeritics). Lis proprietâts struturâls dai catalizadôrs a son stadis caraterizadis midiant difrazion di rais-X (XRD). Lis modalitâts di difrazion a son stadis regjistradis suntun difratometri Philips X'Pert utilizât a 40 kV e 40 mA doprant radiazion al  $Cu-K_{\alpha}$  filtrade dal nichel. I spetris a son stâts rilevâts doprant un pas di  $0,02^{\circ}$  e un interval di 40 s

par assisse angolâr intun range di  $20^{\circ}$ - $145^{\circ}$ . La dimension cristaline medie e je stade stimade su la fonde de largjece a metât altece (FWHM) dal pic di difrazion dai rais-X doprant la ecuazion di Scherrer cuntune co-rezion par slargjament de rie causade dal strument. Lis proprietâts di OSC dai polvars a son stadis calculadis in cundizions statichis cuntune metodiche TGA similâr a chês ripuartadis di Mamontov et al. (2003). Il polvar ossidât al ven tratât cun  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  a  $923 \text{ K}$  par  $70 \text{ min}$  e la pierdite di pês osservade, dovude ae rimozion di ossigjen di bande dal  $\text{H}_2$  par formâ aghe, e je leade ae capacitât di immaginament dal ossigjen a chê temperadure.

**3. Risultâts e discussion.** La otimizazion dai parametris di sintesi e je stade otignude lavorant suntune serie di variabilis te fase di pre- e post-tratament, tant che la introduzion dal riflûs, la zonte di  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Djuričić e Pickering 1999, Yu et al. 2006, Larcher et al. 2009), e/o tensioatîfs e la variazion dal pH te fase di precipitazion. La procedure di sintesi e je stade modificate a man a man su la base dal efiet di ogni singule variabile su aree superficiali, porosità e OSC dai materiâi. Il campion preparât cun coprecipitazion tradizional (vâl a dî cence riflûs e cence zonte di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tensioatîf) al è definît CZ.

Un post-tratament cun riflûs par  $20 \text{ h}$  (rCZ) al puarte a un aument de aree superficiali dal materiâl, ancje se l'efiet al diminuìs cul cressi de temperadure dal tratament termic (Tabele 1). Par cuintri un pre-tratament cun  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hCZ, doprant  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{metal}]=3$ ) al prodûs un efiet impuar-

Tabele 1. Proprietâts superficialis morfologjichis e OSC dai materiâi.

	dimension	aree superficiali			OSC <sub>923K</sub>			dimension		
	medie dai pôrs (nm)	SA <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)			(μmol-O <sub>2</sub> /g-CeO <sub>2</sub> )			dai cristalîts (Å)		
Temperature di invieriment (K)	773	773	1273	1373	773	1273	1373	773	1273	1373
CZ	26	72	0	0	1059	822	699	54	133	168
rCZ	30	112	7	0	957	841	175	55	137	265
hCZ	43	93	19	1	1002	987	943	71	147	196
r,hCZ	46	111	18	1	1027	958	638	55	142	242

tant (leât ae sô influence te precipitazion dal ossit di ceri in situaziions di pH acit [Djuričić e Pickering 1999]), slargiant la aree superficiâl fint a 19 m<sup>2</sup>/g a 1273 K. Al è interessant osservâ che il riflûs al influence utilmentri la aree superficiâl dai campions frescs, che il pre-tratament cun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al aumete in maniere significative la stabilitât termiche a 1273 K e che la cumbinazion dai doi trataments (r,hCZ) e prodûs un materiâl cuntune aree superficiâl elevade sedi in cundiziions frescjs sedi invieridis. La cjalcinazion a 1373 K e prodûs une diminuzion drammatiche te aree superficiâl di duçj i campions, ma l'ûs di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al miore la capacitât di immagazinament dal ossigjen ançe dopo il tratament di invieriment. La Tabele 1 e mostre che, se il post-tratament cun riflûs al influence parzialmentri lis proprietâts dal campion, il pre-tratament cun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al è un parametri fondamentâl par inçressi la aree superficiâl e l'OSC; par chestis resons te otimizazion de sintesi al è stât mantignût dome il tratament cun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La procedure di sintesi e je stade modificade ulteriormentri cu la introduzion di un tratament post-precipitazion cun tensioatîf, zontant al batch l'acit lauric (Aldrich) diretamentri in forme solide, tant che "lizêr agjent templant" (Zhang et al. 2009) (doprât di norme te preparazion di struturis mesoporosis [Terribile et al. 1998]); la soluzion prodote e ven agjitade par 4 h, e po dopo la suspension e ven filtrade e lavade come descrit parsore. La funzion dal agjent tensioatîf e je di mudâ la morfologjie superficiâl dal materiâl, produsint une strutture mesoporse. Variant il rapuart molâr tra ionis totâi dal metal e tensioatîf ( $[\text{metal}]/[\text{acit lauric}]$ ) si modifichè la distribuzion de dimension dai pôrs tal campion e, come ilustrât te Figure 1, la stabilitât termiche dopo l'invieriment a 1373 K e je leade a strent cu la dimension medie dai pôrs. Plui alte che e je la dimension medie dai pôrs, plui alte e risulte jessi ançe la aree superficiâl dopo dal tratament di invieriment fuart (i risultâts miôr si regjistrin cuntun rapuart molâr di 1/0,25 e une aree superficiâl di 14 m<sup>2</sup>/g). In curt, il post-tratament cun acit lauric si dimostre un parametri fondamentâl par otignî materiâi cun aree superficiâl elevade; cumbinant il pre-tratament cun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e il post-tratament cun acit lauric, la stabilitât termiche e je miorade in maniere drammatiche.

Un risultât une vore interessant si oten studiant l'efiet dal pH su lis proprietâts finâls dai materiâi. La precipitazion e je stade interote a diviers valôrs di pH, di 6 a 11, tratant po dopo il precipitât cun acit lauric

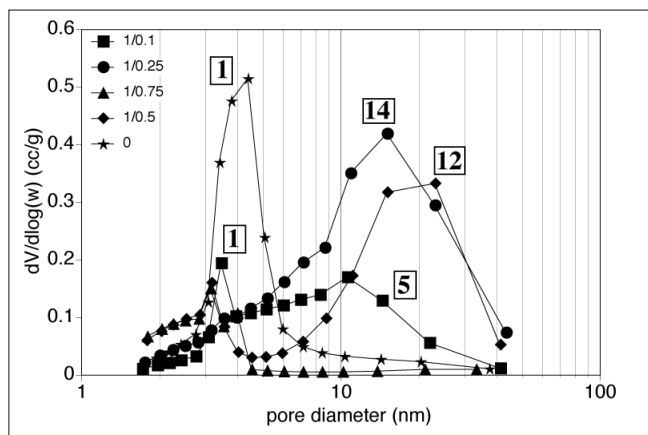


Figure 1. Distribuzion de dimension dai pôrs tal materiâl fresc preparât cun  $H_2O_2$  e tensioatîf cuntun diviers  $[M^+]/[C_{12}H_{10}O_2]$  rapuart molâr (tai ricuadrîs i valôrs di aree superficiâl par campions cjalcinâts a 1373 K).

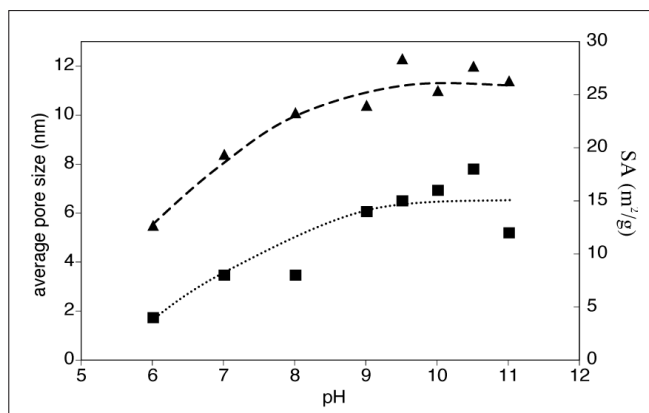


Figure 2. Corelazion tra la dimension medie dai pôrs ( $\blacktriangle$ , campions frescs) e aree superficiâl ( $\blacksquare$ , campions invierîts) rispjet al pH (rapuart cun tensioatîf 1/0,25).

(ducj i campions a jerin stâts pre-tratâts cun  $H_2O_2$ ). Il valôr dal pH al influence la interazion tra tensioatîf e precipitât, influençant no dome la aree superficiâl ma ancje la porosità dai materiâi; cun valôrs plui alts dal pH de precipitazion si oten une plui grande porosità dai catalizadôrs e une stabilitât termiche miorade (Figure 2). Al è probabil che l'efiet al sedi dovût al potenziâl  $\zeta$  dal precipitât che al favoris la interazion cu lis moleculis anfifilichis (Terribile et al. 1998, Ozawa e Hattori 2006). I risultâts relatîfs ae porosità a son particolarmentri impuartants par mantignî une aree superficiâl elevade, e di fat il nestri studi al à evidenziât che campions frescs cuntune dimension dai pôrs plui grande a presentin une stabilitât termiche plui alte. Cjapant in considerazion i catalizadôrs a trê viis, il

deteriorament dal OSC (Wakita et al. 2007), causât dai procès di invieriment, al è un altre carateristiche critiche di valutâ. La Figure 3 e mostre la corelacion tra il deteriorament dal OSC (la flession te percentuâl di OSC dopo i trataments termics) rispjet al pH: il grafic al mostre une curve a vulcan invertide dulà che i risultâts miôr si otegnin a un pH di 9,5.

Il timp di interazion dal tensioatîf cul precipitât (di 1 a 4 oris) al à influençât in maniere diverse la stabilitât termiche e l'OSC dai materiâi; di fat, un timp di interazion plui bas al influence in positif la aree superficial (Figure 4), e invezit timps di interazion plui grancj a son leâts a un miorament dal OSC. I risultâts miôr a son stâts otignûts cuntun pH di 10,5 e 1 ore di interazion, che a àn prodot une aree superficial di 22 m<sup>2</sup>/g e quasi nissun deteriorament dal OSC (2%).

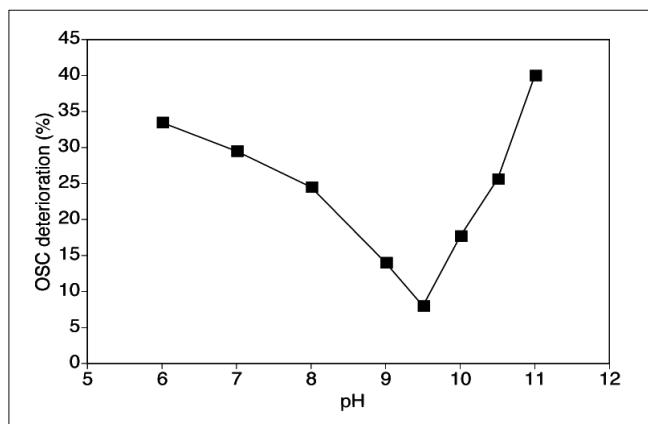


Figure 3. Deteriorament dal OSC pal invieriment termic.

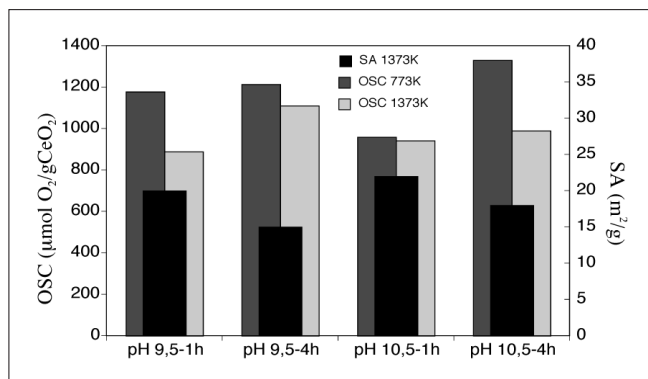


Figure 4. OSC e aree superficial dai materiâi preparâts cun timps diferents di interazion cul agent templant.

**4. Conclusion.** In chest studi al è stâit svilupât un procediment di coprecipitazion pe produzion di materiâl a base di ossits misturâts di ceri e zirconi, caraterizât di aree superficiâl elevade, grande stabilitât termiche e mioradis proprietâts di immaginament dal ossigjen. Se di une bande il post-tratament cun riflûs al influence parzialmenti lis proprietâts dal campion, il pre-tratament cun  $H_2O_2$  e il post-tratament cun acit lauric a àn miorât in maniere drammatiche la stabilitât termiche dopo di un invieriment fint a 1373 K par 4 oris cuntune aree superficiâl di  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  rispjet a cirche  $-2 \text{ m}^2/\text{g}$  cun sintesi no modificate. Une altre variabile impuartante par otignê materiâi a stabilitât elevade al è il pH de precipitazion; une inressite dal pH e influence la porositât dal materiâl, cun efets impuartants su la stabilitât e lis proprietâts di immaginament e emission dal ossigjen. In curt, al somee che la co-precipitazion modificate cu la zonte di tensioatîfs e  $H_2O_2$  e produci un miorament une vore significatîf te stabilitât dai materiâi a altis temperaduris.