



UNIVERSITÀ  
DI PAVIA

Dipartimento di Chimica

Direttore Prof. Mauro Freccero

## **Corso di Laurea Magistrale in Chimica**

**Studio del meccanismo di ossidazione catalitica del CO su  
fluoriti ad alta entropia mediante spettroscopia soft-XAS  
operando**

Relatore:

Dott.ssa Martina Ilaria Fracchia

Correlatore:

Dott.ssa Silvia Mauri

Tesi di Laurea Magistrale di  
*Giovanni Tomaselli*

*Anno Accademico 2024/2025*

# Indice

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	8
<b>1.1 HEOs</b> .....	8
<b>1.2 Struttura della fluorite</b> .....	10
<b>1.3 Fluoriti ad alta entropia</b> .....	10
<b>1.4 Catalizzatori ad alta entropia</b> .....	12
<b>1.5 Scopo della tesi</b> .....	15
<b>2. METODI SPERIMENTALI</b> .....	17
<b>2.1 Metodi di sintesi</b> .....	17
<b>2.1.1 Metodo sol-gel</b> .....	17
<b>2.1.2 Metodo spray pirolisi</b> .....	17
<b>2.2 Caratterizzazione chimico-fisica in laboratorio</b> .....	18
<b>2.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)</b> .....	18
<b>2.2.2 Raffinamento Rietveld</b> .....	20
<b>2.2.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE – SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (SEM – EDS)</b> .....	21
<b>2.3 Caratterizzazione chimico-fisica con luce di sincrotrone</b> .....	23
<b>2.3.1 Spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS): luce di sincrotrone</b> .....	23
<b>2.3.2 Spettroscopia XAS: eccitazione e rilassamento</b> .....	25
<b>2.3.3 Spettroscopia XAS: la regione XANES</b> .....	29
<b>2.3.4 Soft-XAS Operando</b> .....	31
<b>2.3.5 Soft-XAS operando: il confronto con l’XPS</b> .....	33
<b>3. RISULTATI</b> .....	35
<b>3.1 Pattern XRD e raffinamenti Rietveld</b> .....	35
<b>3.2 SEM-EDS</b> .....	45
<b>3.3 Studio Operando</b> .....	53
<b>3.3.1 Spettri XAS</b> .....	53
<b>3.3.2 Studio della catalisi</b> .....	79
<b>4. CONCLUSIONI</b> .....	82
<b>5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	85



## Abstract

The field of High-Entropy Oxides (HEOs) has emerged as a new frontier in materials science, characterized by ceramic systems where at least five different cationic components form a single crystalline phase through random site occupation. This stabilization is partially driven by high configurational entropy, which enables the formation of solid solutions among components that would otherwise remain insoluble under standard conditions. The thermodynamic stability of these systems is dictated by the Gibbs free energy equation, where the entropic contribution must outweigh the enthalpy of mixing to achieve a stable, negative free energy. Conventionally, a material is classified as a high-entropy oxide when its configurational entropy exceeds the threshold of  $1.5R$ , a value that increases with the number of components and reaches its maximum when they are present in equimolar quantities. While the initial discovery of HEOs centered on rock-salt structures like  $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ , research has rapidly expanded into other crystallographic structures, including perovskites, spinels, and fluorites.

The fluorite structure, which serves as the primary focus of this research, represents a recurring crystallographic model for compounds with the general formula  $\text{MX}_2$ . In this arrangement, cations occupy a face-centered cubic lattice while anions inhabit the eight tetrahedral interstitial sites, resulting in an eight-fold cubic coordination for cations and a four-fold tetrahedral coordination for anions. High-entropy fluorites (HEFs) have specifically demonstrated significant potential in catalytic applications due to their high compositional flexibility, which allows for the precise modulation of electronic and geometric surface properties. The presence of lattice distortions and oxygen vacancies within these HEF structures acts as a catalyst for the transport of active species and the activation of reactants. This work specifically investigates the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide, a process of great environmental relevance for reducing toxic emissions and a standard reaction for probing catalyst structures and adsorption mechanisms.

The experimental approach of this thesis involved the synthesis and characterization of various HEF compositions, beginning with the base system  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNd})_{0.5}\text{O}_2$ . Cerium was included as a majority component to ensure the stabilization of the fluorite phase, while other rare earths were added to provide synergistic effects. Further compositions were developed by integrating transition metals, specifically producing  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdMn})_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdCu})_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdCo})_{0.5}\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdNi})_{0.5}\text{O}_2$ . To evaluate the impact of morphology on catalytic efficiency, two distinct synthesis methodologies were employed: the modified Pechini sol-gel method and spray pyrolysis. The sol-gel process utilized metal nitrates as precursors,

with citric acid added in stoichiometric excess to ensure complete coordination and prevent selective precipitation. Following gelation and a series of thermal treatments, including calcination at 700 °C and at 800 °C, the samples were subjected to rapid quenching to preserve the high-temperature crystalline phase.

In contrast, spray pyrolysis offered a rapid one-pot synthesis route by nebulizing precursor solutions into a tubular quartz reactor maintained at 800 °C. This method induces sudden solvent evaporation, leading to the rapid precipitation of precursors and the formation of powders that preserve the spherical morphology of the original droplets. These spheres are typically composed of nanometric primary grains, resulting in a finer nanostructure compared to the sol-gel method. This nanostructured nature is a critical factor for catalysis, as smaller particles provide a higher surface-to-volume ratio, thereby increasing the total surface area available for interaction with reactant molecules.

Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) coupled with Rietveld refinement to determine the lattice constant and quantify the phases present. The refinement process accounted for various factors, including background noise, zero error, and peak broadening caused by instrumental effects and physical defects like microstrain or finite crystallite size. In the specific case of HEFs, refinement also involved varying the occupancy factors of cations to consider oxygen vacancies. The resulting XRD patterns confirmed that the base HEF successfully formed a single-phase fluorite structure. However, HEFs containing other transition metals showed a tendency to form a minor secondary phase. In the sol-gel synthesis, cobalt partially formed a secondary spinel phase ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), copper formed a tenorite ( $\text{CuO}$ ) phase, and nickel partially segregated as nickel oxide ( $\text{NiO}$ ) with a rock-salt structure. Notably, the spray pyrolysis method appeared to reduce the amount of these secondary phases in the cobalt and copper systems, likely due to different kinetic conditions, though the high peak broadening and low signal-to-noise ratio in nanostructured samples made the analysis difficult.

Morphological investigations via scanning electron microscopy (SEM) confirmed that sol-gel samples lacked a well-defined morphology, whereas spray pyrolysis produced primary nanoparticles aggregated to form spheres of varying sizes. Elemental analysis using energy dispersive spectroscopy (EDS) was combined with SEM to determine the elemental percentages of the components. A comparative analysis of lattice constants revealed that samples synthesized via spray pyrolysis consistently exhibited smaller unit cells than those from the sol-gel method. For HEF-Mn, the lattice constant was the lowest among all compositions, suggesting the successful incorporation of manganese (at least partially) into the

fluorite structure. This contraction is a direct result of replacing larger rare-earth cations with Mn(IV), which has a significantly smaller ionic radius.

The core of the study involved an operando soft-XAS spectroscopy investigation conducted at the MAX IV Laboratory in Sweden. This advanced technique utilizes soft X-rays with energies below 5 keV, which interact primarily with the surface of the sample rather than the bulk. This surface sensitivity is essential for studying catalytic processes that occur exclusively at the interface between the solid and the gas phase. The experiment employed total electron yield (TEY) detection, which quantifies X-ray absorption by measuring the drain current of electrons emitted by the sample. To perform these measurements at ambient pressure, a specialized reaction cell was used, featuring a nanometric silicon nitride membrane that is transparent to soft X-rays but maintains the high-vacuum environment required for the measurement. Helium was utilized to maintain pressure within the cell because it has low X-ray absorption and can amplify the measured signal through the Townsend avalanche effect when ionized by emitted electrons.

The operando protocol involved recording XAS spectra at the Ce, La and Nd  $M_{4,5}$ -edges and at the Ni and Mn  $L_{2,3}$ -edges across various temperatures and during the CO catalytic reaction, while simultaneously monitoring CO<sub>2</sub> formation using a micro-gas chromatographer. Initial results for the base HEF and the HEF-Mn system indicated that cerium, lanthanum, and neodymium remained in their stable oxidation states of Ce(IV), La(III), and Nd(III) throughout the reaction. Although cerium possesses a redox-active Ce(IV)/Ce(III) couple, no changes were detected during the reaction, potentially because the kinetics of CO adsorption and release were too rapid for the temporal resolution of the TEY technique. Similarly, the nickel in the HEF-Ni system remained as Ni(II), with catalytic activity possibly being driven primarily by the cerium that in this case exhibited some slight redox activity during the reaction.

Significant redox activity was observed in the HEF-Mn systems. Soft-XAS spectra at the Mn  $L_{2,3}$ -edges revealed that manganese was initially present as Mn(IV), but then was reduced to a mix of Mn(II) and Mn(III) during the catalyst activation, carried out at 300 °C in an inert helium atmosphere. Under operative reaction conditions, with a flow of CO and O<sub>2</sub> in stoichiometric amount, the progressive disappearance of the Mn(IV) peak in favor of the Mn(II) peak was observed as temperature increased, in both sol-gel and spray pyrolysis samples spectra. This demonstrated the redox flexibility of manganese within the fluorite lattice, providing a key catalytic role testified by the increased catalytic performances of the Mn-containing samples. Furthermore, the manganese showed good reversibility, re-oxidizing to Mn(IV) when exposed to oxygen flow after the reaction.

Catalytic performance was quantified by processing micro-GC signals to determine the percentage of CO converted to CO<sub>2</sub> at each thermal step. The results highlighted that the HEF-Mn sample synthesized via spray pyrolysis was the most effective catalyst, with the reaction initiating at approximately 150 °C, which was 50 °C lower than for the other systems. This superior efficiency is attributed to the combination of manganese's redox activity and the lower grain dimensions resulting from the spray pyrolysis synthesis. The increased surface area of the nanostructured catalyst provides a higher density of active sites for the reaction to occur. In conclusion, this research demonstrates that high-entropy fluorites are highly promising catalysts for CO oxidation, with their activity being heavily influenced by both their chemical composition, particularly the inclusion of redox-active transition metals, and the nanostructural properties imparted by the synthesis method.

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 HEOs

Gli ossidi ad alta entropia (high-entropy oxides, HEOs) sono una classe di materiali ceramici in cui almeno cinque componenti formano un'unica fase cristallina, in cui i siti sono occupati in modo casuale dai diversi precursori. L'elevato disordine configurazionale in questi sistemi permette la stabilizzazione di una singola fase cristallina, che induce la formazione di soluzioni solide tra componenti che risulterebbero insolubili<sup>1</sup>. Il primo HEO scoperto è la miscela equimolare  $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ , che si stabilizza in un'unica struttura cubica di tipo *rock salt*, nonostante precursori come CuO e ZnO abbiano rispettivamente struttura tenorite e wurtzite<sup>1</sup>. La possibilità di ottenere una fase singola rock salt, nonostante due dei cinque ossidi precursori presentino strutture cristalline differenti, è generalmente attribuita all'elevato disordine configurazionale di questi sistemi, che contribuisce alla stabilizzazione di una singola fase cristallina compensando contributi entalpici sfavorevoli<sup>1</sup>.

Infatti, la stabilità termodinamica degli HEO è governata dall'equazione dell'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad 1.1$$

Dove  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta H_{mix}$  e  $\Delta S_{mix}$  sono rispettivamente l'energia libera di miscela, l'entalpia di miscela e l'entropia di miscela, mentre T è la temperatura. Un sistema per definirsi stabile deve avere  $\Delta G_{mix}$  negativo, di conseguenza:

$$T\Delta S_{mix} > \Delta H_{mix} \quad 1.2$$

Il contributo entropico viene espresso come entropia configurazionale ( $S_{config}$ ), il cui valore aumenta in relazione con il numero di elementi presenti<sup>2</sup>, secondo la seguente equazione, ricavata dalla formula dell'entropia di Boltzmann:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n \chi_i \ln \chi_i \quad 1.3$$

con “R” costante universale dei gas, pari a  $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e “ $\chi_i$ ” la frazione molare dell’i-esimo componente; con questa equazione si fa riferimento ad una miscela di n componenti che condividono lo stesso sito cristallografico.

Per convenzione, si assegna la definizione di “ossido ad alta entropia” ad un materiale, quando il suo valore di  $S_{config}$  supera la soglia di  $1.5R^3$ .

Il valore di  $S_{config}$  aumenta con il numero di componenti del materiale e con la temperatura. Inoltre, il suo valore è massimo quando i componenti sono presenti in quantità equimolare; di conseguenza, il termine entropico  $-T\Delta S_{mix}$  può diventare dominante nella variazione di energia libera di Gibbs, consentendo la stabilizzazione di fasi anche in presenza di contributi entalpici sfavorevoli ( $\Delta H_{mix} > 0$ ). Nel caso specifico dell’ossido ad alta entropia prototipico,  $\Delta H_{mix}$  è legato all’energia di transizione di CuO e ZnO dalla fase tenorite e wurtzite alla fase rock salt. È bene notare che la fase singola può essere stabilizzata anche a temperatura ambiente mediante trattamento termico alla temperatura di sintesi seguito da quenching, ovvero un rapido raffreddamento, che rende impossibile la diffusione ionica all’interno della struttura cristallina, congelandola nella fase formata ad alta temperatura.

Nonostante l’enfasi sulla stabilizzazione entropica, il dibattito sul ruolo effettivo dell’entropia configurazionale è acceso ancora oggi<sup>4</sup>. Per quanto riguarda l’HEO prototipico, la fase rock salt può essere infatti ottenuta alla stessa temperatura di sintesi anche in sistemi con due o tre componenti (in cui l’entropia configurazionale è significativamente inferiore rispetto al sistema a cinque componenti), a patto che la frazione molare di CuO e ZnO sia mantenuta al di sotto di 0.2. In altri termini, la stabilità di fase non è governata solo dall’entropia configurazionale, ma è necessario considerare anche la solubilità reciproca dei componenti alle alte temperature.

In seguito al successo nella sintesi del primo materiale prototipico, sono stati sviluppati numerosi altri materiali con lo stesso principio ma diverse strutture cristallografiche, come le perovskiti<sup>5</sup>, gli spinelli<sup>6,7</sup> e le fluoriti<sup>8,9</sup>.

Gli ossidi ad alta entropia si sono rivelati promettenti per varie applicazioni, ad esempio nel campo delle batterie, dove gli HEOs sono stati sfruttati per migliorare la performance dei catodi o degli anodi di vari tipi di batterie<sup>10,11</sup>; oppure sono state impiegate perovskiti ad alta entropia come elettrodi in supercondensatori, per sfruttare le elevate densità di potenza e la capacità di ricarica rapida<sup>12,13</sup>.

Uno dei campi in cui gli HEOs trovano amplissimo utilizzo è quello della catalisi, che è anche l’argomento principale di questo lavoro di tesi.

## 1.2 Struttura della fluorite

La struttura principale trattata in questo lavoro è la fluorite, che rappresenta un modello cristallografico ricorrente per i composti di formula generale  $\text{MX}_2$ . In questa configurazione, (gruppo spaziale  $\text{Fm-3m}$ ) i cationi M si dispongono secondo un reticolo cubico a facce centrate (FCC), mentre gli anioni X vanno a occupare gli otto siti interstiziali tetraedrici della cella. In questa disposizione, ogni catione risulta coordinato da otto anioni disposti ai vertici di un cubo (coordinazione cubica,  $\text{CN} = 8$ ), mentre ogni anione è circondato da quattro cationi (coordinazione tetraedrica,  $\text{CN} = 4$ ). Numerosi materiali adottano questa geometria, tra cui il minerale da cui prende il nome, ovvero il fluoruro di calcio,  $\text{CaF}_2$ .

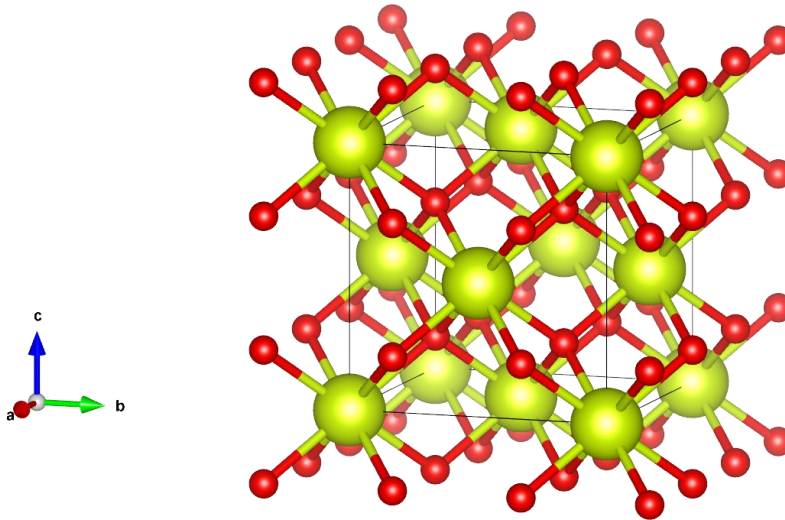


Figura 1: Modello della struttura cristallina della fluorite.

## 1.3 Fluoriti ad alta entropia

In questo lavoro l'attenzione è focalizzata sulle fluoriti ad alta entropia (HEFs, high entropy fluorites).

Una delle prime evidenze della formazione di ossidi ad alta entropia caratterizzati da una struttura fluoritica è stata documentata da Djenadic et al.<sup>8</sup> nel 2017: in questo studio sono stati sintetizzati con successo materiali monofasici contenenti fino a sette cationi di terre rare; Ce, La, Nd, Pr, Sm, Y e Gd; per questo sistema è stato osservato che la presenza di cerio in particolare risulta indispensabile per stabilizzare una struttura monofasica di tipo fluorite. Infatti, gli ossidi di cerio e praseodimio, rispettivamente  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , sono gli unici a cristallizzare

come fluoriti; tuttavia, è noto in letteratura come tutti gli altri cationi abbiano un'elevata solubilità nell'ossido di cerio.

Nel 2018, è stata inoltre riportata la prima sintesi di una struttura HEF con terre rare e cationi di transizione:  $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25})\text{O}_2$ <sup>9</sup>.

Nel medesimo anno, è stata documentata la sintesi di una HEF con composizione  $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$ . In questo caso gli ossidi dei singoli componenti assumono due strutture differenti:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{HfO}_2$  sono fluoriti, mentre  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  sono stabilizzati come rutilo. Il fatto che i precursori non condividano tutti la stessa struttura cristallina è un parametro essenziale (anche se di per sé non sufficiente) affinché il materiale finale sia stabilizzato dall'entropia configurazionale. Un ulteriore parametro di conferma, in questo caso, è dato dalla transizione da un sistema monofasico a multifasico durante il raffreddamento. La sintesi difatti è stata svolta a 1500 °C, ma trattamenti termici a temperature più basse hanno evidenziato la comparsa di nuovi picchi nel pattern di diffrazione raggi X, riconducibili alla formazione di una fase secondaria<sup>14</sup>.

Fluoriti a media entropia, ovvero con meno di 5 cationi, o non equimolari, sono inoltre state sintetizzate con successo<sup>15</sup>; questo suggerisce, come precedentemente illustrato, che l'entropia potrebbe non essere il fattore primario nella stabilizzazione delle strutture correlate alla fluorite. Sono stati quindi investigati i principali fattori responsabili della stabilizzazione, per prevedere la formazione di una fase singola fluoritica; ad esempio, Velasco et al. hanno messo a punto un metodo high-throughput per analizzare 106 campioni a composizione variabile, di cui 91 presentavano tre o più componenti. In questo studio, solo 5 campioni hanno mostrato la coesistenza di più fasi, mentre ben 76 sono risultati monofasici con struttura di tipo fluorite e 10 con struttura di tipo bixbyite (una struttura derivata dalla fluorite, caratterizzata da un ordinamento delle vacanze di ossigeno). È emerso che i campioni caratterizzati da una minore entropia configurazionale (tra 1.1 e 1.6R) possono comunque essere stabilizzati come fase singola, a condizione che sia presente un catione con valenza mista +3/+4, come il cerio<sup>16</sup>.

La possibilità di questi composti di formare una struttura monofasica di tipo fluorite o bixbyite ha spinto i ricercatori a trovare un criterio predittivo che potesse prevedere quale delle due strutture si forma preferenzialmente, portandoli a delineare un modello basato sui raggi cationici. È stato scoperto che la configurazione finale è legata, di fatto alla differenza tra le dimensioni dei cationi, espressa dalla deviazione standard  $s$  della distribuzione cationica considerata. Se  $s > 0.095$  si ottiene un ossido monofasico con struttura fluorite, se, invece,  $s < 0.095$ , il prodotto si stabilizza come bixbyite monofasica<sup>17</sup>.

## 1.4 Catalizzatori ad alta entropia

Negli ultimi anni, i materiali ad alta entropia hanno suscitato un crescente interesse in ambito catalitico, grazie in particolar modo ad all'elevata flessibilità della loro composizione. Tale caratteristica permette di modulare con precisione le proprietà elettroniche e geometriche della superficie, fattori determinanti nel governare l'attività catalitica<sup>18</sup>. Inoltre, tramite l'approccio ad alta entropia è possibile stabilizzare cationi in stati di ossidazione o geometrie di coordinazioni inusuali, dando così origine a un nuovo panorama di possibilità in ambito catalitico. A questo si aggiunge un effetto legato alla presenza di diversi elementi e alla loro interazione (il cosiddetto *cocktail effect*), che garantisce l'esistenza di diversi siti di adsorbimento e il raggiungimento di velocità di reazione ottimali<sup>19</sup>, oltre ad un'eccellente stabilità catalitica, che rappresenta la capacità di un catalizzatore di essere efficiente anche quando sottoposto ad estreme condizioni di reazione, come alte/basse temperature e soluzioni fortemente acide/alcaline<sup>20</sup>.

In particolare, gli ossidi ad alta entropia sono considerati tra i catalizzatori più promettenti<sup>21</sup>, questo grazie ad alcune proprietà che distinguono gli HEO, come la distorsione reticolare derivata dalla coesistenza di numerosi cationi in specifiche strutture cristalline, che funge da promotore per l'attivazione e il trasporto delle specie attive, dando origine per esempio a vacanze di ossigeno.

La presenza di tali vacanze, ovvero l'assenza di atomi di ossigeno in posizioni del reticolo cristallino dove dovrebbero normalmente trovarsi, determina un sensibile incremento delle prestazioni in svariati processi<sup>22</sup>.

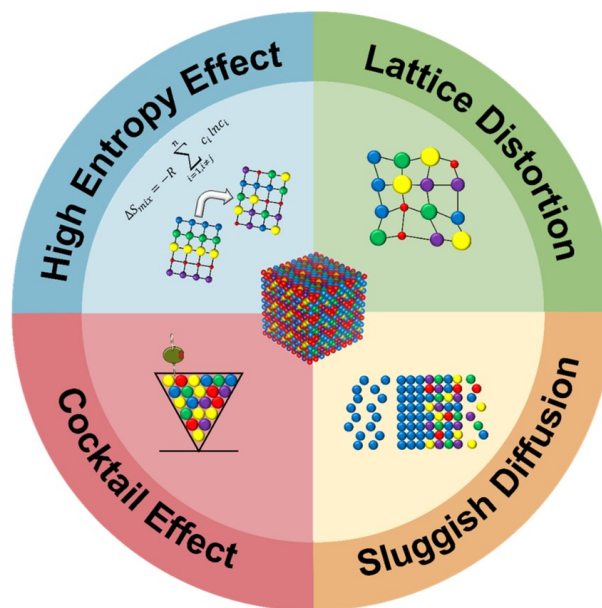


Figura 2: Rappresentazione riassuntiva di alcuni effetti che rendono gli HEOs dei promettenti catalizzatori<sup>23</sup>.

Al fine di massimizzare la densità di tali difetti, la ricerca si è focalizzata sugli HEO composti da terre rare<sup>24</sup>. L'impiego di tali elementi induce modifiche strutturali, come quelle sopracitate, e proprietà peculiari legate alla configurazione degli orbitali 4f: questi sono infatti schermati dagli orbitali esterni 5s e 5p, confinando gli elettroni 4f in una zona altamente localizzata attorno al nucleo. Questa specifica configurazione atomica conferisce a tali elementi uno spettro di livelli energetici estremamente diversificato. Sfruttando queste caratteristiche, l'integrazione di lantanidi in questi sistemi favorisce le transizioni elettroniche, che incrementano sensibilmente l'efficienza catalitica del materiale.

Un esempio di processo catalitico in cui gli HEO trovano ampio utilizzo è nell'ossidazione catalitica del monossido di carbonio ad anidride carbonica. Questa reazione rappresenta uno dei processi più indagati nell'ambito della catalisi, vista la sua cruciale rilevanza per quanto concerne l'impatto ambientale, come la riduzione delle emissioni di gas altamente tossici. Oltre a questo fondamentale aspetto, il CO è spesso utilizzato come molecola tipo per studiare la struttura di un catalizzatore, i siti di adsorbimento/desorbimento e il meccanismo della reazione. Il primo HEO studiato per questo scopo è stato il sistema prototipico con struttura rock-salt. Questo materiale risulta cataliticamente attivo e, in particolare, misure di spettroscopia di assorbimento X (XAS) in condizioni operative hanno evidenziato come il metallo attivo sia il rame. È stato inoltre dimostrato che l'elevata entropia configurazionale stabilizza il ciclo redox tra Cu(II) e Cu(I)<sup>25</sup>. Tuttavia, la necessità di utilizzare temperature di sintesi elevate (necessarie per la stabilizzazione della fase singola rock-salt) comporta la formazione di grani di dimensioni

relativamente grandi, con conseguente riduzione dell'efficienza catalitica. Per questo motivo, l'attenzione si è recentemente spostata verso le fluoriti ad alta entropia, che possono essere sintetizzate a temperature più contenute.

È stato dimostrato che utilizzare degli ossidi ad alta entropia composti da una combinazione di terre rare e metalli di transizione, stabilizzati in una struttura di tipo fluorite, comporti un significativo aumento della reattività nei confronti del CO<sup>26</sup>.

Come descritto in precedenza, la chiave per l'elevata attività catalitica delle HEF in generale, risiede nella presenza di vacanze di ossigeno. Riley et al.<sup>26</sup> hanno descritto come la reazione di ossidazione del CO a CO<sub>2</sub> proceda con un meccanismo basato sulle vacanze di ossigeno, noto come meccanismo Mars van Krevelen (MvK)<sup>27</sup>.

L'introduzione di metalli della prima serie di transizione, caratterizzati da raggi ionici significativamente inferiori a quelli del Ce(IV), provoca una distorsione e contrazione del reticolo cristallino, che rende l'ossigeno presente molto più labile, e quindi reattivo nei confronti del CO. Inoltre, l'aggiunta di metalli redox-attivi, come il Mn(IV), facilita la formazione di vacanze di ossigeno, che fungono da centri redox attivi. Questi centri facilitano il trasferimento dell'ossigeno e l'attivazione sia dell'O<sub>2</sub> che del CO, favorendo così l'ossidazione di quest'ultimo<sup>26</sup>.

Un aspetto cruciale, emerso dalla letteratura recente, suggerisce che lo stadio cineticamente limitante del meccanismo MvK è la formazione della vacanza di ossigeno. Nelle fluoriti ad alta entropia, questo ostacolo viene parzialmente aggirato: l'elevata distorsione reticolare e la coesistenza di numerosi cationi con raggi ionici e valenze differenti generano una popolazione intrinseca di vacanze di ossigeno preesistenti. Questo stato difettivo nativo abbassa l'energia di attivazione per lo scambio di ossigeno, rendendo il reticolo cristallino capace di rilasciare e riassorbire ossigeno con velocità potenzialmente superiori rispetto agli ossidi convenzionali<sup>28</sup>.

L'aggiunta di altre terre rare (oltre al cerio), come lantanio, neodimio e zirconio, va a stabilizzare il reticolo della fluorite, permettendo di tamponare l'elevata distorsione legata all'introduzione di cationi molto più piccoli (come il Mn(IV), utilizzato anche in questo lavoro di tesi), tramite un effetto cooperativo.

Più in generale, un catalizzatore eterogeneo deve possedere alcune caratteristiche per poterne valutare l'efficacia, a partire dall'area superficiale, che rappresenta la misura della superficie totale di un solido che è esposta all'ambiente esterno, quindi disponibile per interagire con le altre molecole. Un concetto fondamentale in questo senso è il rapporto superficie/volume: più una particella è piccola, maggiore è la sua area superficiale rispetto al volume; i materiali con maggiore area superficiale sono intrinsecamente più reattivi e, in catalisi eterogenea, la reazione

avviene esclusivamente sulla superficie disponibile. Di conseguenza, per aumentare l'area superficiale è quindi necessario avere un materiale nanostrutturato e altamente poroso.

Un altro fattore da considerare quando si lavora con i catalizzatori è chiaramente il costo: esistono numerosi catalizzatori molto efficienti che però contengono metalli molto costosi, come platino e palladio. L'utilizzo di catalizzatori a base di HEF va quindi a tamponare gli elevati costi legati all'impiego metalli preziosi, andandoli a sostituire con le più economiche terre rare in combinazione con metalli della prima serie di transizione<sup>26</sup>.

## 1.5 Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di sintetizzare e caratterizzare fluoriti ad alta entropia con diverse composizioni, investigando in particolare il loro ruolo come catalizzatori nella reazione di ossidazione catalitica del monossido di carbonio ad anidride carbonica e studiandone il meccanismo di reazione mediante spettroscopia di assorbimento raggi X (XAS) operando.

La prima HEF sintetizzata ha la seguente composizione:  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNd})_{0.5}\text{O}_2$  (HEF) con Ce(IV) in contenuto maggioritario, necessario per garantire la stabilizzazione della fase fluorite; le altre terre rare sono inserite per garantire un effetto sinergico al fine di stabilizzare ulteriormente la fase fluorite, specialmente quando nella composizione sono presenti anche metalli di transizione<sup>26</sup>.

Si è proceduto poi con la sintesi e la caratterizzazione di altre composizioni, contenenti diversi metalli di transizione, con lo scopo di valutare se questi potessero essere efficacemente incorporati, almeno in parte, nella struttura della fluorite e se la loro presenza migliorasse l'attività catalitica. In particolare, sono state sintetizzate le seguenti composizioni:  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdMn})_{0.5}\text{O}_2$  (HEF-Mn),  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdNi})_{0.5}\text{O}_2$  (HEF-Ni),  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdCu})_{0.5}\text{O}_2$  (HEF-Cu) e  $\text{Ce}_{0.5}(\text{ZrLaNdCo})_{0.5}\text{O}_2$  (HEF-Co).

È importante sottolineare che, poiché gli elementi non sono presenti in proporzioni equimolari, l'entropia configurazionale calcolata risulta inferiore a 1.5 R, soglia generalmente richiesta per classificare un ossido come ad alta entropia. Di conseguenza, sarebbe più corretto parlare di ossidi a media entropia o di ossidi multicomponente; tuttavia, considerando che le composizioni contengono cinque elementi diversi e seguendo l'approssimazione comunemente adottata in letteratura, nel presente lavoro si continuerà a definire questi materiali come fluoriti ad alta entropia.

La prima fase sperimentale ha riguardato la sintesi in laboratorio delle HEFs attraverso due differenti metodologie: il processo sol-gel e la spray pirolisi. Tale scelta ha avuto come fine l'ottenimento di prodotti con diversa granulometria, al fine di valutarne la differente efficienza catalitica. In particolare, attraverso la spray pirolisi è possibile ottenere dei prodotti con dimensione dei grani inferiore rispetto alla sol-gel.

Successivamente, i campioni sono stati sottoposti ad una caratterizzazione chimico-fisica. In laboratorio, questa fase ha previsto l'impiego della diffrazione di raggi X da polveri (XRPD) e del raffinamento Rietveld, finalizzati all'identificazione delle fasi cristalline presenti in ciascun prodotto di sintesi e alla determinazione della costante reticolare e delle dimensioni dei grani. Dopodiché, è stato utilizzato il SEM per l'analisi della morfologia e della granulometria; l'indagine è stata combinata all'EDS, per determinare la composizione elementare delle HEFs ottenendo le percentuali atomiche e in peso dei vari componenti.

Lo studio del meccanismo dell'ossidazione catalitica del CO è stato effettuato al sincrotrone MAX IV a Lund, Svezia, dove è stato effettuato un esperimento di soft-XAS operando a pressione atmosferica. In questo approccio, gli spettri XAS dei metalli presenti nei campioni vengono acquisiti in condizioni di reazione, mentre i gas in uscita sono monitorati tramite un micro-gascromatografo, al fine di misurare la formazione di CO<sub>2</sub> a seguito dell'ossidazione del CO.

## **2. METODI SPERIMENTALI**

### **2.1 Metodi di sintesi**

Le fluoriti ad alta entropia sono state sintetizzate usando due metodi di sintesi differenti: la sintesi sol-gel con metodo Pechini modificato e la sintesi via spray pirolisi.

Entrambe le sintesi sono state condotte a 800 °C per consentire l'ottenimento di polveri nanostrutturate, al fine di aumentare l'efficienza catalitica.

#### **2.1.1 Metodo sol-gel**

La sintesi sol-gel è stata svolta pesando i nitrati dei metalli che compongono gli ossidi ad alta entropia in quantità stechiometrica. Per assicurare una completa coordinazione di tutti i precursori nitrati e prevenire la precipitazione selettiva durante l'evaporazione, è stato aggiunto acido citrico in lieve eccesso stechiometrico (1,1:1 in eccesso). Successivamente, ai precursori è stata aggiunta la quantità minima di acqua distillata e la soluzione risultante è stata sottoposta ad evaporazione controllata del solvente sotto agitazione magnetica ad una temperatura di 80-90°C, fino alla formazione del gel.

Il gel ottenuto è stato inizialmente sottoposto a un trattamento termico preliminare in muffola a 270 °C per 2 ore; tale fase è risultata necessaria per evaporare dei residui acquosi e la decomposizione termica dei nitrati e della frazione organica più volatile. La polvere risultante è stata successivamente trasferita in un crogiolo di allumina (o platino) per il processo di calcinazione, condotto a 700 °C, sempre in muffola. Questo trattamento termico ha avuto l'obiettivo di promuovere la formazione della fase cristallina desiderata.

Al termine della calcinazione, il prodotto solido è stato sottoposto a polverizzazione manuale tramite mortaio e pestello, al fine di omogeneizzare la granulometria del campione. Infine, la polvere è stata pressata attraverso l'impiego di una pressa idraulica, ottenendo pastiglie cilindriche (pelletizzazione), che sono state sottoposte ad una calcinazione a 800 °C in forno per 15 ore. Per favorire la formazione di una fase singola, i campioni sono stati estratti rapidamente dal forno e raffreddati velocemente fino a temperatura ambiente (quenching).

#### **2.1.2 Metodo spray pirolisi**

La spray pirolisi è un rapido metodo one-pot che sfrutta la decomposizione ad alta temperatura dei precursori precedentemente nebulizzati.

Sono state preparate le soluzioni madri dei singoli nitrati metallici in acqua deionizzata, con una concentrazione pari a 0.4 M. Successivamente, tali soluzioni sono state miscelate in volumi opportuni, calcolati secondo i coefficienti stechiometrici necessari alla formazione dell'HEF desiderata, in un'unica soluzione, sempre a concentrazione di 0.4 M. La soluzione risultante è poi stata introdotta in un nebulizzatore collegato all'apparato della spray pirolisi mostrato schematicamente nell'immagine.

L'aerosol generato è trasportato attraverso un reattore tubolare di quarzo mantenuto a 800 °C all'interno di un forno, dove avviene la reazione. All'interno della camera pirolitica, le particelle liquide nebulizzate si trasformano in solide, depositandosi su un filtro di cellulosa posto all'interno di una beuta da vuoto.

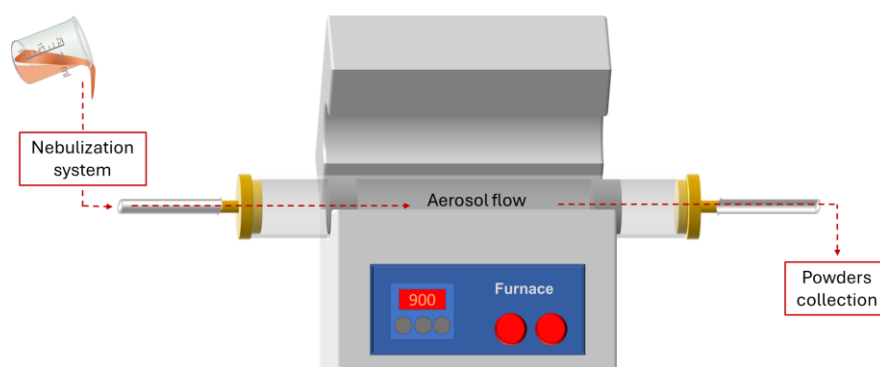


Figura 3: Rappresentazione schematica dell'apparato usato per la spray pirolisi.

Il prodotto così ottenuto è raccolto sui vari filtri, cambiati periodicamente durante la sintesi ed in seguito seccati in stufa a 96 °C per 2 ore, al fine di rimuovere completamente l'acqua rimasta, per poi essere rimosso dai filtri e pesato.

## 2.2 Caratterizzazione chimico-fisica in laboratorio

In questa sezione sono trattati gli strumenti e le metodologie utilizzati in laboratorio per caratterizzare i campioni dal punto di vista chimico-fisico.

### 2.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una delle principali tecniche di caratterizzazione dei materiali, che permette di studiare la struttura cristallografica dei solidi. Essa si basa sull'interazione di un fascio di raggi X con il reticolo cristallino del campione fornendo così informazioni sulle

posizioni degli atomi del cristallo, la natura chimica di questi atomi e sulle fasi presenti nel materiale.

La diffrazione è un fenomeno di scattering elastico coerente che si origina dall'interazione dei raggi X con il reticolo cristallino; questo fenomeno può essere spiegato tramite la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad 2.1$$

Secondo questa legge, quando i raggi X colpiscono un solido cristallino vengono riflessi da una serie di piani paralleli equispaziati da una distanza interplanare  $d$ . Si ha diffrazione perché la lunghezza d'onda dei raggi X è comparabile con  $d$ .  $\theta$  è l'angolo che il fascio forma col piano cristallino, mentre  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti. Si verifica diffrazione solo quando la differenza di cammino tra due raggi X diffusi da due piani cristallografici è un multiplo intero della lunghezza d'onda dei raggi X incidenti.

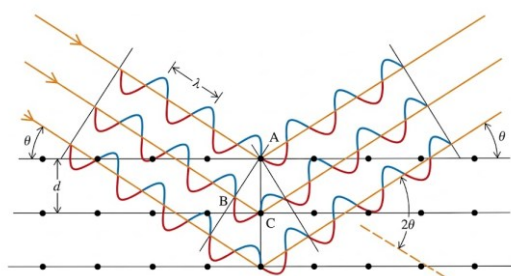


Figura 4: Rappresentazione schematica della legge di Bragg.

L'emissione di raggi X avviene attraverso il tubo di Coolidge, dove un catodo (tipicamente di tungsteno) viene riscaldato elettricamente al fine di emettere elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni sono accelerati verso un anodo che emette raggi X a causa dell'eccitazione e del conseguente rilassamento degli elettroni di core del materiale di cui è composto (solitamente rame o molibdeno per i diffrattometri da laboratorio). I raggi X passano attraverso una serie di slitte e fenditure che restringono il fascio.

Per questi esperimenti è stato utilizzato un diffrattometro Bruker D6 con geometria Bragg-Brentano, detta anche  $\theta$ - $\theta$ . Questo significa che l'angolazione del fascio è gestita da un goniometro, un apparato meccanico che controlla la posizione della sorgente e del rivelatore rispetto al campione, che invece rimane fermo.

Lo strumento utilizzato monta una sorgente a tubo di Coolidge con anodo di Cu che produce una radiazione con lunghezza d'onda doppia  $K\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$  e  $K\alpha_2=1.5444 \text{ \AA}$ . Il campione è

caricato in modo che sia perfettamente livellato su un “fondo zero”, ovvero un portacampioni piatto composto da un cristallo singolo di silicio tagliato lungo una faccia specifica che non dà diffrazione, in modo da rivelare solo i picchi del campione analizzato.

Le misure sono state effettuate in un range angolare  $2\theta$  compreso tra  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , con uno step di  $0.0292^\circ$  e contando 1 secondo per punto, per un totale di 48 minuti di misura.

I pattern di diffrazione dei campioni misurati sono stati analizzati con il software HighScore Plus (Malvern Panalytical), che consente di effettuare la ricerca delle fasi presenti, mentre per il raffinamento Rietveld è stato utilizzato GSAS-II, al fine di estrapolare i parametri di cella, le dimensioni dei cristalliti e quantificare le fasi<sup>29</sup>.

### **2.2.2 Raffinamento Rietveld**

Il raffinamento Rietveld è un metodo utilizzato per ottimizzare i parametri di un modello di struttura cristallina minimizzando le differenze tra i dati di diffrazione osservati e quelli calcolati, tenendo conto di vincoli geometrici e chimici quali posizioni atomiche e simmetria. Questo processo aiuta a identificare potenziali criticità nel modello e ne valuta la correttezza complessiva attraverso indicatori come i fattori di merito R e le deviazioni quadratiche medie.

La conversione di una fase cristallografica nel segnale di diffrazione corrispondente richiede la conoscenza del gruppo spaziale, che indica quali riflessi sono osservabili; dei parametri di cella, che definiscono la posizione dei picchi in funzione degli indici di Miller; del contenuto dell'unità asimmetrica (posizione, fattore di occupazione e parametro termico per ogni specie chimica) che definisce l'intensità dei picchi in base alle posizioni atomiche e proporzionalmente al fattore di scattering, a sua volta proporzionale al numero di elettroni.

Se il materiale analizzato contiene diverse fasi, il pattern finale sarà la risultante dei contributi di ciascuna, proporzionale alle rispettive frazioni. Al di là dei picchi di diffrazione, però, il segnale osservato è influenzato dal background, dato da diversi fattori, come la presenza di eventuali parti non cristalline, la nanostruttura o la fluorescenza non filtrata dei raggi X.

Un altro aspetto critico è l'errore di zero, un problema legato a problemi di calibrazione o meccanici dello strumento o dal posizionamento improprio del campione, ad esempio se non è centrato, è inclinato o ha uno spessore non uniforme rispetto al piano di misura.

I picchi di diffrazione vengono modellizzati come una combinazione lineare di due funzioni: una gaussiana e una lorentziana. Il contributo gaussiano all'allargamento dei picchi, in prima approssimazione, viene considerato di origine strumentale, mentre a quello lorentziano si associano tutti quei difetti che limitano la coerenza cristallografica del materiale. Tali difetti sono di fatto le dimensioni finite dei cristalli, che portano ad un allargamento dei picchi tanto

grande quanto piccole sono le dimensioni dei cristalliti. Oltre a questo, abbiamo il microstrain, che corrisponde ad un'ampia distribuzione dei parametri di cella, dipendente dalla presenza di difetti e dalla distribuzione non omogenea dei cationi nel campione. Tutto questo potrebbe portare all'allargamento dei picchi di diffrazione, dato da un diverso parametro di cella, che è causato dalla presenza di zone del campione a diverso contenuto elementare.

Il raffinamento Rietveld è stato condotto utilizzando il software GSAS-II<sup>29</sup>.

Per il raffinamento è stata considerata la fase fluorite (gruppo spaziale Fm-3m), insieme a eventuali fasi secondarie. Nella struttura fluorite, nella posizione atomica del Ce (0,0,0), sono stati inseriti gli atomi di interesse in funzione della composizione nominale e delle relative quantità stechiometriche. L'occupazione dell'ossigeno è stata inizialmente stimata assumendo Ce e Zr in coordinazione 4+, La e Nd in stato di ossidazione 3+, Mn in stato di ossidazione 4+, Ni, Co e Cu in stato di ossidazione 2+. Successivamente, il parametro di occupazione dell'ossigeno è stato lasciato libero di raffinare.

Il processo di raffinamento opera una minimizzazione dei minimi quadrati tra dati osservati e calcolati, agendo in modo incrementale sulle variabili strutturali e strumentali. Inizialmente sono stati raffinati il fattore di scala, l'errore di zero e i parametri di cella (della fase fluorite e delle eventuali fasi secondarie). Il background è stato inoltre simulato mediante una funzione polinomiale con almeno tre parametri, il cui numero può essere incrementato se necessario.

Nel caso in cui siano presenti fasi secondarie, vengono raffinate anche le rispettive frazioni in peso delle singole fasi. In questo stadio, il fattore di scala globale non viene ulteriormente raffinato, al fine di evitare fenomeni di correlazione tra i parametri. Durante il raffinamento, i parametri termici di tutte le fasi considerate sono stati forzati ad assumere lo stesso valore.

Sono stati infine raffinati i parametri associati alla dimensione dei cristalliti e del microstrain. Infatti, il trattamento termico a temperatura relativamente bassa ha portato alla formazione polveri nanostrutturate.

### **2.2.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE – SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (SEM – EDS)**

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è una tecnica di microscopia che si basa sull'utilizzo di un fascio di elettroni focalizzato come sorgente per investigare la morfologia dei materiali solidi. Accoppiandolo poi con un detector per spettrometria a dispersione di energia (EDS), è possibile ottenere informazioni anche sulla composizione dei campioni.

Questa tecnica è in grado di riuscire a superare il principale svantaggio della microscopia ottica, ovvero il limite di diffrazione, che impedisce di visualizzare i dettagli più piccoli di metà della lunghezza d'onda utilizzata dalla sorgente.

Gli elettroni hanno, infatti, una lunghezza d'onda molto più piccola rispetto a quella della luce visibile; questo permette di visualizzare oggetti molto più piccoli rispetto a quanto si potrebbe fare con un microscopio ottico, arrivando a vedere oggetti nell'ordine dei nanometri.

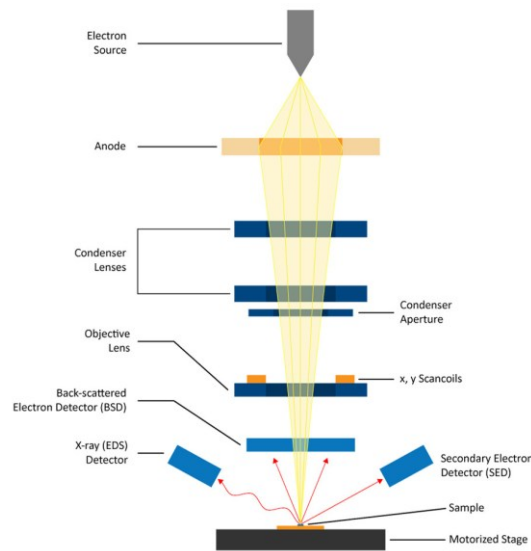


Figura 5: Rappresentazione schematica di un SEM.

Come si può vedere nella Figura 3, il SEM ha diversi componenti, i più importanti sono: la sorgente, le lenti elettromagnetiche ed i detector.

La sorgente può essere fondamentalmente di due tipi: termoionica, in cui gli elettroni sono emessi a seguito di un riscaldamento di un materiale (W o cristallo di  $\text{LaB}_6$ ) prossimo all'incandescenza; oppure ad emissione di campo, dove viene applicato un elevato campo elettrico ad un filamento di W che è in grado di emettere elettroni per effetto tunnel.

Gli elettroni generati sono successivamente accelerati e focalizzati da una serie di lenti elettromagnetiche verso una piccolissima area di campione, questo permette al SEM di avere una risoluzione elevatissima.

L'interazione del fascio elettronico con il campione porta alla generazione di diversi segnali che sono strettamente correlati al volume di interazione, che a sua volta è funzione del voltaggio di accelerazione degli elettroni: maggiore voltaggio porta a volume di interazione più grande. Oltre al voltaggio è il volume di interazione dipende anche dal numero atomico Z degli elementi presenti nel campione, anche qui, un maggiore Z porta ad un volume più grande e viceversa.

In ogni caso, i segnali restituiti dal SEM sono vari, tra i più importanti vanno sicuramente citati gli elettroni retrodiffusi, gli elettroni secondari e gli eventi di ionizzazione.

Gli elettroni retrodiffusi (back-scattered electrons, BSE) sono elettroni primari (quelli emessi dal fascio della sorgente) che interagiscono col campione tramite urti elastici, venendo di fatto riemessi, perdendo poca energia nel processo. Con questi elettroni è possibile ottenere principalmente informazioni composizionali del campione.

Gli elettroni secondari (secondary electrons, SE) sono elettroni che vengono emessi dal campione a seguito di urti anelastici con il fascio primario, hanno energie più basse dei BSE e sono i portatori principali dell'informazione morfologica.

Infine, abbiamo gli eventi di ionizzazione, sono di due tipi: raggi X ed elettroni Auger.

I raggi X sono emessi dal campione in seguito al rilassamento per fluorescenza successivamente all'emissione di SE, sono utilizzati per ottenere informazioni composizionali quantitative e sono rivelati con detector composto da un cristallo di Si drogato con Li (detector a stato solido). L'energia dei fotoni viene rivelata in funzione della loro intensità di emissione, ottenendo una percentuale atomica ed in peso in funzione dei fotoni emessi in un determinato punto.

I campioni ottenuti tramite spray pirolisi sono stati caricati su degli appositi portacampioni (stub) come polveri, utilizzando dello scotch di grafite, mentre i campioni sol-gel, sottoforma di pastiglie, sono stati dapprima frantumati in mortaio per isolarne un frammento di dimensioni adeguate che è stato poi inglobato utilizzando resina epossidica. Dopo aver lasciato indurire la resina per una notte, il campione è stato sottoposto ad una lucidatura, per permetterne la visualizzazione al microscopio, utilizzando carte abrasive progressivamente più fini.

Lo strumento utilizzato è un SEM TESCAN Mira 3 XMU, presente presso il Centro Interdipartimentale di Studi e Ricerche per la Conservazione del Patrimonio Culturale (CISRIC).

## **2.3 Caratterizzazione chimico-fisica con luce di sincrotrone**

In questa sezione sono trattati le basi teoriche e sperimentali dei metodi utilizzati per la caratterizzazione chimico-fisica dei campioni sfruttando il sincrotrone come sorgente di raggi X.

### **2.3.1 Spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS): luce di sincrotrone**

La spettroscopia di assorbimento raggi X rappresenta una tecnica estremamente efficace e versatile per indagare la struttura atomica ed elettronica della materia a livello locale.

I raggi X rappresentano la porzione dello spettro elettromagnetico compresa tra circa 0.01 nm e 10 nm. Come visto nella sezione dedicata alla XRD, in laboratorio i raggi X vengono generati da un tubo di Coolidge, che garantisce la generazione di radiazione X continua in energia ma di bassa intensità, detta radiazione di frenamento (*bremstrahlung*), e di righe di emissione (per esempio,  $K\alpha$  e  $K\beta$ ) molto più intense, a particolari lunghezze d'onda (caratteristiche del materiale che costituisce l'anticatodo).

A partire dagli anni '60 del secolo scorso, lo sviluppo delle varie tecniche che sfruttano i raggi X ha richiesto l'utilizzo di fasci luminosi ad elevata intensità e modulabili lungo tutto l'intervallo delle energie dei raggi X, oltre alla possibilità di aumentare la collimazione e la focalizzazione del fascio.

Tutte queste necessità sono soddisfatte usando la radiazione di sincrotrone.

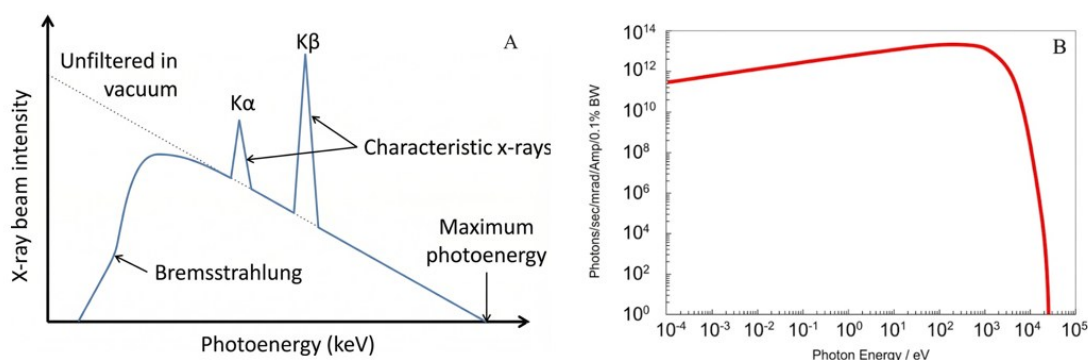


Figura 6: (A) Spettro di emissione caratteristico del tubo di Coolidge, (B) spettro di emissione caratteristico del sincrotrone.

In un sincrotrone gli elettroni vengono generati per effetto termoionico da un filamento di tungsteno e accelerati linearmente (all'interno del "LINAC"), fino ad entrare nel *booster ring*, dove vengono ulteriormente accelerati, fino a circa la velocità della luce, per poi essere immessi nello *storage ring*, dove la loro velocità è mantenuta costante.

Lo *storage ring* è composto da sezioni lineari e sezioni curve; queste ultime comprendono i *bending magnets*, i quali generano un campo magnetico, che a sua volta produce un'accelerazione centripeta, a seguito della quale l'elettrone, che è una particella carica, emette radiazione elettromagnetica di elevatissima intensità tangenzialmente all'anello<sup>30</sup>.

L'energia della radiazione emessa è principalmente nel range dei raggi X. Inoltre, l'energia più alta emessa da un sincrotrone (energia di *cut-off*) dipende strettamente dal raggio dell'anello.

L'intensità del fascio, già circa dieci ordini di grandezza maggiore di quella generata con tubo di Coolidge, può essere ulteriormente aumentata utilizzando una serie di magneti, detti ondulatori. Questi magneti sono posizionati nelle sezioni lineari dello *storage ring* e inducono

l'elettrone a compiere un moto sinusoidale. La radiazione emessa dagli elettroni interferisce in modo costruttivo e questo causa l'aumento di intensità.

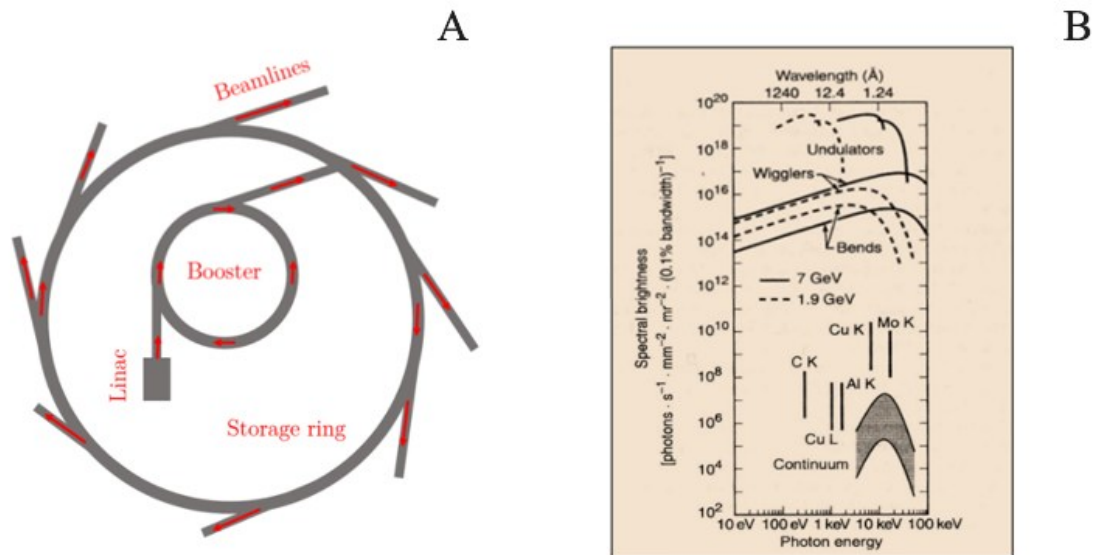


Figura 7: (A) Rappresentazione schematica di un sincrotrone. (B) Confronto della brillantezza tra sorgenti di sincrotroni e le convenzionali sorgenti raggi X da laboratorio<sup>31</sup>.

Come precedentemente descritto, la radiazione di sincrotrone permette di ottenere un'elevatissima focalizzazione e collimazione del fascio. A proposito di questo, è utile esprimere il concetto di brillantezza:

$$B = \frac{I}{S \cdot \Omega} \quad 2.2$$

Dove  $I$  è l'intensità del fascio espressa in fotoni al secondo,  $\Omega$  l'apertura angolare del fascio, mentre  $S$  è l'area della sorgente.

La brillantezza è, chiaramente, molto più alta rispetto a quella generata con tubo di Coolidge; è possibile vedere un confronto tra brillantezza da sorgenti di sincrotrone e sorgenti da laboratorio nella Figura 7 (B).

### 2.3.2 Spettroscopia XAS: eccitazione e rilassamento

I raggi X sono così intensi che vanno ad interagire con gli orbitali di *core*, ovvero quelli più interni del campione.

Quando i raggi X di intensità  $I_0$  colpiscono un campione vengono assorbiti, causando l'eccitazione degli elettroni di core al *continuum*; tale fenomeno è chiamato fotoionizzazione. A seguito dell'assorbimento, l'intensità si attenua fino ad un valore  $I$ , secondo la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad 2.3$$

dove  $\mu$  è il coefficiente di assorbimento lineare, che esprime la probabilità di avere il fenomeno di assorbimento, e  $x$  è lo spessore del campione.

Il coefficiente di assorbimento lineare dipende dal numero atomico di un elemento e diminuisce all'aumentare dell'energia, secondo la seguente equazione empirica<sup>32</sup>:

$$\mu \approx \frac{\rho \cdot Z^4}{A \cdot E^3} \quad 2.4$$

Dove  $\rho$  è la densità del campione,  $Z$  è il numero atomico,  $A$  è la massa atomica ed  $E$  è l'energia. In uno spettro XAS viene messo in relazione il coefficiente di assorbimento  $\mu$  con l'energia della radiazione incidente.

Gli spettri XAS hanno una forma caratteristica, rappresentata in Figura 8 con un esempio: la soglia  $L_3$  del platino in  $PtO$ <sup>33</sup>. Inizialmente, a bassi valori di energia, il coefficiente di assorbimento è praticamente nullo, quando si supera un determinato valore di energia, detto energia di soglia di assorbimento, avviene il processo di fotoionizzazione.

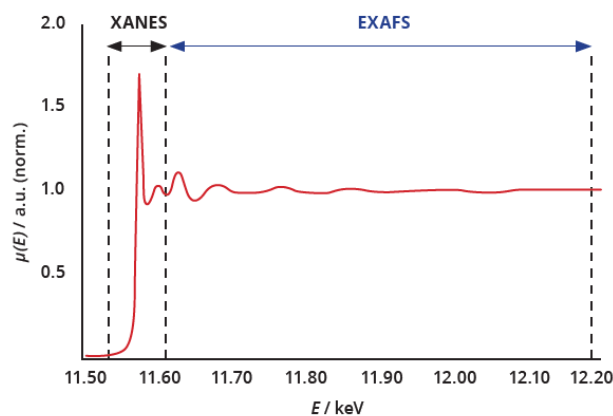


Figura 8: Spettro XAS in fluorescenza di esempio della soglia  $L_3$  del platino in un campione di  $PtO$ , con le due zone principali: lo XANES (assorbimento raggi X vicino alla soglia) e l'EXAFS (assorbimento raggi X oltre la soglia)<sup>33</sup>.

La notazione di Sommerfeld permette di indentificare il processo di ionizzazione che avviene, a seconda del livello occupato inizialmente dall'elettrone espulso. I vari livelli sono chiamati, in ordine di numero quantico principale, K, L, M, ecc.: se un elettrone proviene dall'orbitale 1s, quindi con numero quantico  $n=1$ , si parla di soglia K;  $n=2$ , soglia L e così via.

Per un elettrone che proviene da uno stato con numero quantico  $n=2$  ci sono tre possibili stati: se l'elettrone proviene dall'orbitale 2s, allora la soglia sarà  $L_1$ ; se l'elettrone proviene dall'orbitale 2p, si parla di soglia  $L_2$  o  $L_3$ , generate dalla separazione energetica indotta dall'accoppiamento spin-orbita e associate, rispettivamente, ai valori  $J = \frac{1}{2}$  e  $J = \frac{3}{2}$ .

Le soglie M e successive seguono un criterio di classificazione analogo, come si può vedere dalla Figura 9.

Quando un elettrone viene eccitato, lascia dietro di sé una buca nello stato di partenza: lo stato fondamentale deve essere di conseguenza ripristinato, e questo processo può avvenire in due modi.

Il primo fenomeno che può avvenire è l'emissione di un elettrone Auger, in cui un elettrone degli orbitali più esterni si rilassa andando a riempire la buca. L'energia rilasciata durante questo processo viene trasferita a un secondo elettrone, che viene quindi espulso con una data energia cinetica. Questo è il metodo di rilassamento preferenziale per gli atomi più leggeri.

Il processo preferenziale che avviene negli atomi più pesanti è la fluorescenza, che prevede l'emissione di radiazione in seguito al riempimento della buca lasciata nel livello di core da parte di un elettrone proveniente da una shell esterna.

Ad esempio, se un elettrone è espulso dal guscio K, e la buca è riempita da un elettrone della sfera L, la riga di fluorescenza è la  $K\alpha$ . Se invece proviene dal guscio M, la riga di fluorescenza sarà la  $K\beta$ .

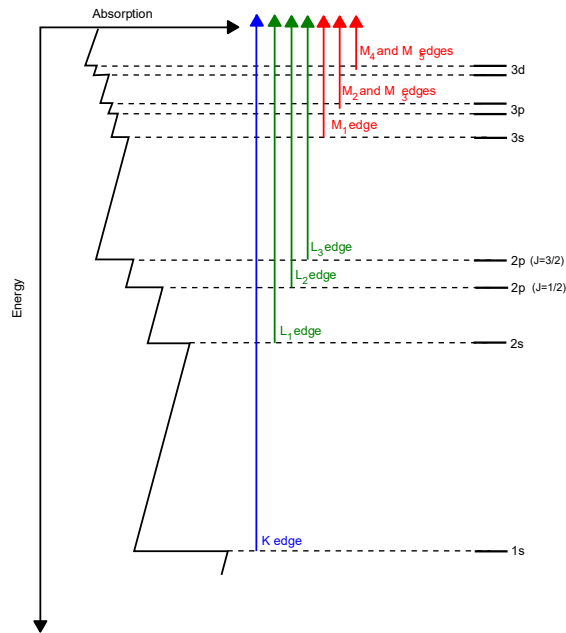


Figura 9: Rappresentazione schematica delle transizioni elettroniche secondo la notazione di Sommerfeld.

Le modalità principali di acquisizione di uno spettro XAS sono la fluorescenza e la trasmissione. Nel caso della trasmissione, si valuta l'attenuazione del fascio a seguito dell'assorbimento, calcolando il coefficiente di assorbimento, sempre sfruttando sempre la legge di Lambert-Beer:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I} \quad 2.5$$

Considerando uno spessore di campione unitario.

Per acquisire uno spettro in fluorescenza il detector è posto a  $90^\circ$  rispetto alla radiazione incidente, e il coefficiente di assorbimento è espresso con la seguente equazione:

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0} \quad 2.6$$

Dove  $I_f$  è l'intensità della fluorescenza e  $I_0$  l'intensità del fascio incidente.

Come si può vedere nella Figura 8, un tipico spettro XAS è diviso in due regioni: XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) ed EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). La regione XANES è quella nei pressi della soglia, ovvero la zona compresa da -20 eV a +50 eV rispetto all'energia di soglia; tra le informazioni che si possono ottenere da questa regione,

si hanno informazioni sullo stato di ossidazione e la geometria di coordinazione del fotoassorbitore nel campione.

La regione EXAFS si trova a energie superiori rispetto alla soglia, da +50 eV dalla soglia a circa 1000 eV e fornisce informazioni sulla struttura locale dell'elemento analizzato.

In questo lavoro di tesi viene posto l'accento sulla regione XANES, in quanto l'informazione di interesse principale riguarda il numero di ossidazione degli elementi considerati.

### 2.3.3 Spettroscopia XAS: la regione XANES

Nella regione XANES, i raggi X hanno energia leggermente inferiore a quella necessaria per causare il fenomeno di fotoionizzazione, a differenza di quanto accade nella regione EXAFS. Ciononostante, l'energia è sufficientemente elevata da permettere l'eccitazione dell'elettrone ad orbitali vuoti. Nel caso di un solido l'elettrone è quindi eccitato al di sopra del livello di Fermi; la probabilità che questa transizione elettronica avvenga è regolata dalla regola aurea di Fermi:

$$\mu(E) \propto \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle^2 \quad 2.7$$

Dove  $\psi_i$  è la funzione d'onda che rappresenta l'elettrone nel suo stato iniziale,  $\psi_f$  è la funzione d'onda dello stato finale.  $\hat{H}$  è il termine di interazione, ed è direttamente collegato alla probabilità che avvenga la transizione elettronica.

Se avviene una variazione del momento di dipolo elettrico della transizione, allora è possibile che la radiazione venga assorbita.

Andando a considerare il caso dei gruppi centrosimmetrici, la probabilità che avvenga o meno una transizione è dettata dalle regole di selezione:  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta J = \pm 1$ .

Poiché la transizione avviene verso stati non occupati, lo XANES risulta utile per sondare gli stati vuoti sopra il livello di Fermi.

In un'analisi XANES, per determinare lo stato di ossidazione di un elemento, si analizza la posizione in energia della White Line, ovvero del picco di assorbimento osservabile immediatamente al di sopra della soglia. In generale, un aumento dello stato di ossidazione corrisponde a uno spostamento della white line verso energie più elevate. Stessi elementi ma con stati di ossidazione differenti, avranno WL a energie leggermente diverse: la WL si troverà sposterà più a destra in energia all'aumentare del numero di ossidazione, come si può vedere nell'esempio in Figura 10. Questo effetto avviene poiché all'aumentare dello stato di

ossidazione dell'elemento, la carica nucleare sentita dall'elettrone risulta maggiore, di conseguenza è necessaria più energia per eccitarlo.

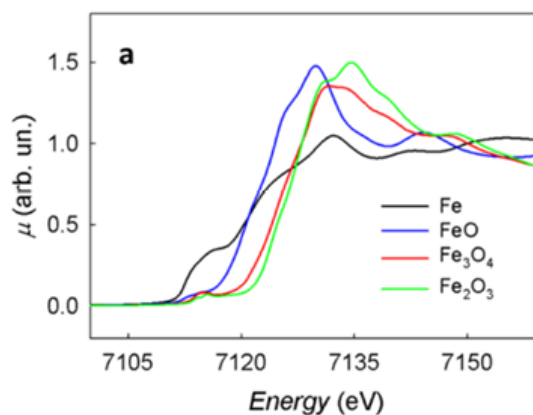


Figura 10: Spettro XANES delle soglie K di Fe a stati ossidazione crescenti.

La regione XANES comprende anche la porzione di spettro immediatamente successiva all'energia di soglia, dove l'energia fornita all'elettrone è appena superiore a quella necessaria per la fotoionizzazione. Ne consegue la formazione di un fotoelettrone con energia cinetica molto bassa, la cui interazione con l'intorno chimico è estremamente complessa, il che rende ardua la formulazione di un'espressione matematica per simulare lo spettro XANES; infatti, l'analisi XANES si basa principalmente sul confronto con spettri di riferimento.

Gli spettri XANES sono particolarmente sensibili alla geometria di coordinazione. Come esempio, in Figura 11 sono rappresentati gli spettri del Cr in due stati di ossidazione differenti e con due geometrie differenti. In blu, lo spettro del Cr (VI) in coordinazione tetraedrica presenta un picco prima della soglia a causa della presenza della transizione  $1s \rightarrow 3d$ : questa transizione sarebbe teoricamente non permessa, in quanto la regola di selezione  $\Delta l = \pm 1$  (la regola di Laporte) non è rispettata. Tuttavia, poiché il cromo in questo stato di ossidazione forma un complesso tetraedrico privo di centro di inversione, la transizione teoricamente proibita diventa consentita grazie all'ibridazione tra gli orbitali 3d del Cr e 4s dell'ossigeno. Il Cr (III) viceversa forma un composto ottaedrico, in cui vale la regola di selezione vista prima, che rende la transizione  $1s \rightarrow 3d$  effettivamente proibita.

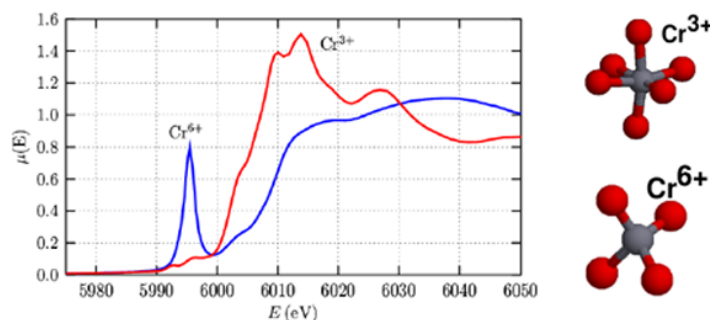


Figura 11: Confronto tra spettri XANES di Cr (VI) tetraedrico in blu e Cr (III) ottaedrico in rosso.

### 2.3.4 Soft-XAS Operando

Come visto nell'introduzione, questo lavoro si concentra sullo studio della reazione di ossidazione del monossido di carbonio ad anidride carbonica, catalizzata da fluoriti ad alta entropia.

Come già descritto, la catalisi avviene sui siti attivi superficiali della fluorite e, di conseguenza, è necessaria una tecnica sensibile alla superficie. Inoltre, per ottenere informazioni sul meccanismo di reazione, è necessario effettuare uno studio operando, investigando i cambiamenti che avvengono sulla superficie del campione mentre la reazione procede.

Risulta quindi evidente la necessità di utilizzare una tecnica che sia in grado di studiare i cambiamenti degli stati di ossidazione sulla superficie di un campione. La tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi è la spettroscopia XAS con raggi X molli (soft-XAS), ovvero con raggi X che possiedano un'energia inferiore ai 5 keV.

Grazie alla loro bassa energia, i raggi X molli non penetrano nel campione arrivando al bulk, ma penetrano solo nei primi 50-100 nm di campione. Accoppiando l'utilizzo di raggi X soft con metodi di detezione come la total electron yield (TEY) si possono ottenere informazioni relative ai primi 5-10 nm. Utilizzando raggi X soft è possibile studiare le soglie di assorbimento di elementi leggeri, come la soglia K dell'ossigeno o del carbonio, così come le soglie L dei metalli della prima serie di transizione. In quest'ultimo caso, la tecnica è particolarmente informativa perché è possibile ottenere informazioni sugli stati vuoti di natura 3d. Un limite intrinseco nell'utilizzo di questa radiazione risiede nella sua forte interazione con l'aria, che assorbe fortemente i raggi X a così bassa energia. Di conseguenza, solitamente è necessario operare in condizioni di alto vuoto, rendendo così critica la caratterizzazione del materiale in condizioni reali.

Solamente negli anni '90 si è cominciato ad effettuare misure di soft-XAS senza ricorrere al vuoto, ma limitandosi strettamente ad energie superiori a 1 keV, in atmosfera di elio<sup>34</sup>.

Solo negli ultimi anni i ricercatori sono stati in grado di effettuare con successo delle misurazioni soft-XAS a pressione ambiente anche ad energie inferiori a 1 keV<sup>35</sup> ed in seguito sono stati effettuati esperimenti in situ/operando nel campo dell'elettrochimica e della catalisi<sup>36-38</sup>.

In particolare, come anticipato, lo studio superficiale, attraverso la spettroscopia soft-XAS, è permesso lavorando in *total electron yield* (TEY), che è una tecnica che permette di misurare la quantità di raggi X assorbiti da un materiale quantificando gli elettroni che quest'ultimo emette in risposta all'irraggiamento.

Come accade nella diffrazione, quando un fascio di raggi X colpisce un solido, l'energia dei fotoni viene assorbita dagli atomi del materiale, creando delle buche nei loro livelli energetici più interni. Se il fascio incidente è composto da raggi X molli, gli atomi si liberano dall'energia in eccesso emettendo elettroni Auger, che, in questo caso, è un fenomeno di decadimento circa cento volte più probabile rispetto all'emissione di fotoni per fluorescenza.

Gli elettroni Auger emessi urtano gli atomi del materiale generando una cascata di elettroni secondari, che sono in grado di sfuggire alla superficie; il numero di questi elettroni secondari è proporzionale alla probabilità che i raggi X vengano assorbiti dal materiale. È quindi possibile risalire al coefficiente di assorbimento  $\mu$ , di conseguenza, allo spettro XAS.

Per utilizzare la TEY a pressione atmosferica, e conseguentemente studiare i processi catalitici in condizioni reali, è necessario utilizzare uno specifico apparato sperimentale. La cella utilizza in questo lavoro di tesi è descritta in dettaglio nell'articolo di Castán-Guerrero et al<sup>39</sup>.

È stata utilizzata una cella di reazione in cui il campione si trova a contatto con un gas a pressione atmosferica, ed è separato dalla camera in alto vuoto da una membrana, di spessore nanometrico, di nitrato di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), trasparente ai raggi X molli. Il fascio X attraversa la membrana e il sottile strato di gas, spesso circa 300  $\mu\text{m}$ , e colpisce il campione, il quale emette elettroni secondari.

Il sistema rileva l'assorbimento misurando la corrente di drenaggio: il campione è collegato ad una messa a terra, quando questo inizia ad emettere elettroni secondari si carica positivamente; viene misurata la corrente che fluisce dalla messa a terra al campione per farlo tornare neutro. Durante le misurazioni, al campione viene applicata una polarizzazione negativa (*negative bias*) rispetto alla terra per accelerare gli elettroni e favorirne l'espulsione.

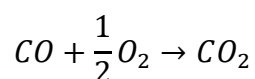
La corrente di drenaggio, misurata con un picoamperometro, ha diversi contributi, descritti dall'equazione:

$$I_{Misurata} = I_{TEY,campione} + I_{TEY,membrana} + I_{Gas} \quad 2.8$$

Oltre al campione, anche la membrana emette elettroni secondari quando viene colpita dai raggi X; questi elettroni secondari, provenienti da due fonti differenti, vanno ad impattare sulle molecole di gas, che si ionizzano, andando a contribuire alla corrente di drenaggio totale.

Il gas che viene utilizzato per mantenere la cella a pressione atmosferica è l'elio, in quanto è un gas che non assorbe molto i raggi X e di conseguenza non si ionizza quando la radiazione passa attraverso la membrana, ma lo fa quando è colpito dagli elettroni, aumentando la corrente di drenaggio totale andando a produrre altri elettroni tramite un effetto chiamato valanga Townsend. Per questo, l'elio è comunemente impiegato come carrier di elettroni.

Oltre all'elio, è possibile fluxare altri gas all'interno della cella e quindi a contatto con il campione per valutarne l'attività catalitica. In questo lavoro di tesi, sono stati fluxati CO e O<sub>2</sub>, per studiare, come già visto, la reazione di ossidazione catalitica del CO:



Il campione è stato inizialmente attivato scaldando a 300 °C, in modo da pulire la superficie da eventuali adsorbati. Successivamente, il campione è stato nuovamente riscaldato a temperature crescenti fino ad un massimo di 300 °C, andando a registrare contemporaneamente lo spettro XAS, utilizzando la modalità TEY, e monitorando la quantità di CO<sub>2</sub> formatasi a seguito della reazione, tramite un micro-gas cromatografo.

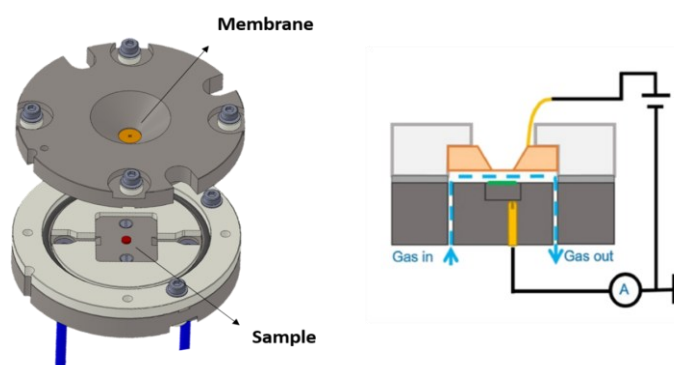


Figura 12: Rappresentazione schematica della cella utilizzata per l'esperimento operando al sincrotrone MAX IV di Lund (SE).

### 2.3.5 Soft-XAS operando: il confronto con l'XPS

L'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) è una tecnica che sfrutta i raggi X per sondare le superfici di un materiale, andando ad analizzare strati di uno spessore inferiore a 10 nm<sup>40</sup>. Come

altre tecniche di caratterizzazione, l'XPS si basa sull'effetto fotoelettrico, in cui il campione, dopo essere stato colpito da un fascio luminoso monocromatico sufficientemente energetico, emette elettroni.

Per la conservazione dell'energia:

$$E_{\text{fotone}} = E_{e^-} + \phi \quad (\text{con } E = hv) \quad 2.9$$

$$hv = \frac{1}{2} m_e v_{e^-}^2 + \phi \quad 2.10$$

Di conseguenza, è possibile ricavare l'energia dei livelli  $\Phi$  da cui i fotoelettroni provengono.

Il limite principale della spettroscopia XPS risiede nella necessità di lavorare in regime di ultra alto vuoto, che rende impossibile l'impiego della tecnica per caratterizzazioni in condizioni operando.

Per superare tale criticità, in tempi più recenti è stata sviluppata una variante della tecnica XPS, che permette di avvicinarsi alle condizioni reali: la *near-ambient pressure* XPS (NAP-XPS). Sebbene questa variante consenta di misurare campioni a pressioni superiori rispetto all'XPS convenzionale, i valori raggiunti rimangono comunque lontani dalla pressione atmosferica; di conseguenza, a differenza della tecnica soft-XAS, con la NAP-XPS non è possibile raggiungere le condizioni operando<sup>41</sup>. Per questo motivo, si è soliti dire che la tecnica soft-XAS ha permesso di colmare la cosiddetta "pressure gap", permettendo lo studio di catalizzatori in condizioni realistiche di lavoro.

### 3. RISULTATI

In questa sezione sono riportati i risultati ottenuti durante il progetto di tesi.

Per la sintesi delle fluoriti ad alta entropia sono stati scelti i nitrati come precursori dei cationi in quanto facilmente reperibili, economici, e soprattutto solubili in acqua, parametro di fondamentale rilevanza per entrambi i metodi di sintesi. Nella Tabella 1 sono riportati tutti i nitrati utilizzati per le sintesi delle varie composizioni. Tutti i nitrati sono stati acquistati con una purezza superiore al 98%.

Sono state sintetizzate fluoriti ad alta entropia con differenti composizioni:  $Ce_{0.5}(ZrLaNd)_{0.5}O_2$  (HEF);  $Ce_{0.5}(ZrLaNdMn)_{0.5}O_2$  (HEF-Mn);  $Ce_{0.5}(ZrLaNdNi)_{0.5}O_2$  (HEF-Ni);  $Ce_{0.5}(ZrLaNdCu)_{0.5}O_2$  (HEF-Cu) e  $Ce_{0.5}(ZrLaNdCo)_{0.5}O_2$  (HEF-Co). D'ora in avanti i campioni verranno indicati con la seguente nomenclatura: HEF per la fluorite senza metalli della prima serie di transizione all'interno della composizione, HEF-Mn per la fluorite con all'interno il manganese, HEF-Ni per la fluorite con il nichel, HEF-Cu per la fluorite con il rame e HEF-Co per la fluorite con il cobalto.

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$
$La(NO_3)_3 \cdot H_2O$	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Tabella 1: Precursori dei componenti delle HEF sintetizzate, con le relative acque di idratazione.

È bene sottolineare che il diossonitrato di zirconio si è rivelato non totalmente solubile in acqua, anche in seguito all'aggiunta di qualche goccia di acido nitrico alla soluzione e in seguito a sonicazione.

Questo ha portato ad ottenere una percentuale di zirconio nei campioni leggermente più bassa rispetto agli altri cationi, in tutti i casi circa equimolari, come riportato nella sezione 3.2.

#### 3.1 Pattern XRD e raffinamenti Rietveld

In questa sezione sono riportati i pattern di diffrazione raggi X dei vari campioni, con i relativi raffinamenti Rietveld. La diffrazione a raggi X è stata utilizzata per verificare la formazione

della fase fluorite, per identificare eventuali fasi secondarie e infine, tramite raffinamento Rietveld, è stato possibile ricavare la costante reticolare e le dimensioni dei cristalliti.

Come prima cosa, è stata caratterizzata la fluorite HEF:

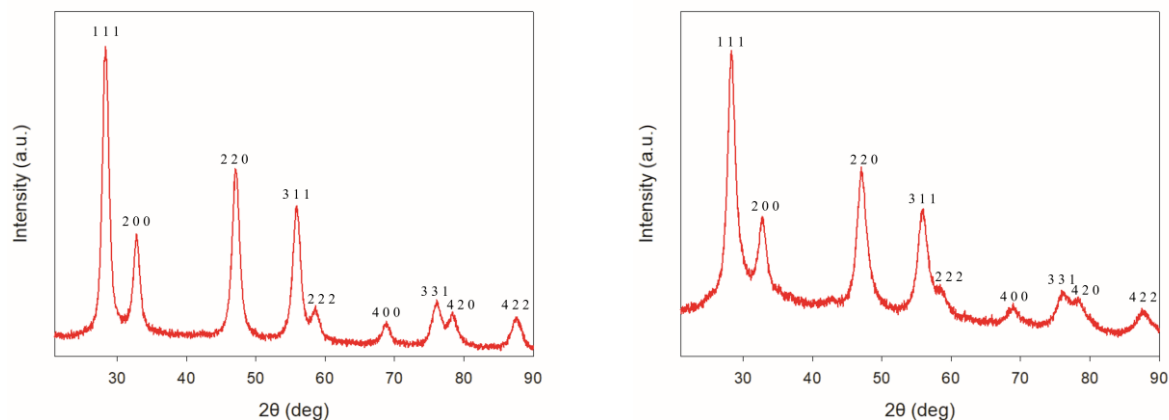


Figura 83: Pattern XRD del campione HEF sintetizzata tramite sol-gel (sx) e tramite spray pirolisi (dx). Tutti i riflessi possono essere indicizzati secondo la struttura fluorite.

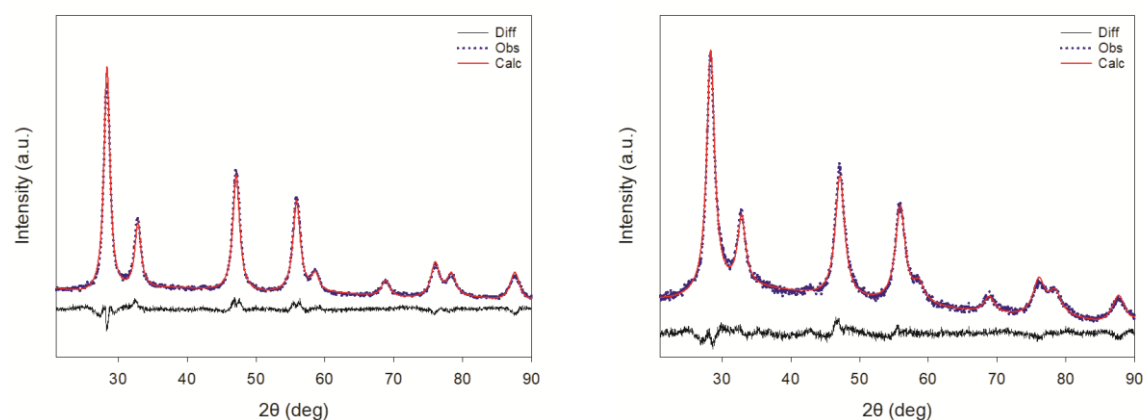


Figura 14: Raffinamento Rietveld del campione HEF sintetizzato tramite sol-gel (sx) e spray pirolisi (dx).

Come si può vedere dai pattern XRD, per entrambi i metodi di sintesi, il prodotto presenta una fase singola cristallina, corrispondente alla struttura fluorite. Tutti i riflessi osservati risultano infatti indicizzabili secondo tale struttura, come riportato in Figura 13. I raffinamenti Rietveld sono mostrati in Figura 14. Come si può vedere, in entrambi i casi il pattern raffinato è in buon accordo con quello sperimentale. È stato quindi possibile ottenere il valore di costante reticolare  $a = 5.4592(2) \text{ \AA}$  per il campione sintetizzato tramite metodo sol-gel; per il campione sintetizzato mediante la spray pirolisi si è ottenuto invece un valore di  $a = 5.4522(7) \text{ \AA}$ .

Come si può osservare in Figura 13, i riflessi risultano piuttosto larghi, indicando la presenza di cristalliti di dimensioni nanometriche. In particolare, i picchi relativi al campione

sintetizzato tramite spray pirolisi appaiono leggermente più larghi, suggerendo dimensioni dei cristalliti inferiori, come sarà mostrato nella sezione 3.2, dedicata alle analisi SEM. La dimensione dei cristalliti ottenuta tramite raffinamento Rietveld è riportata in Tabella 5.

### Campione HEF-Co:

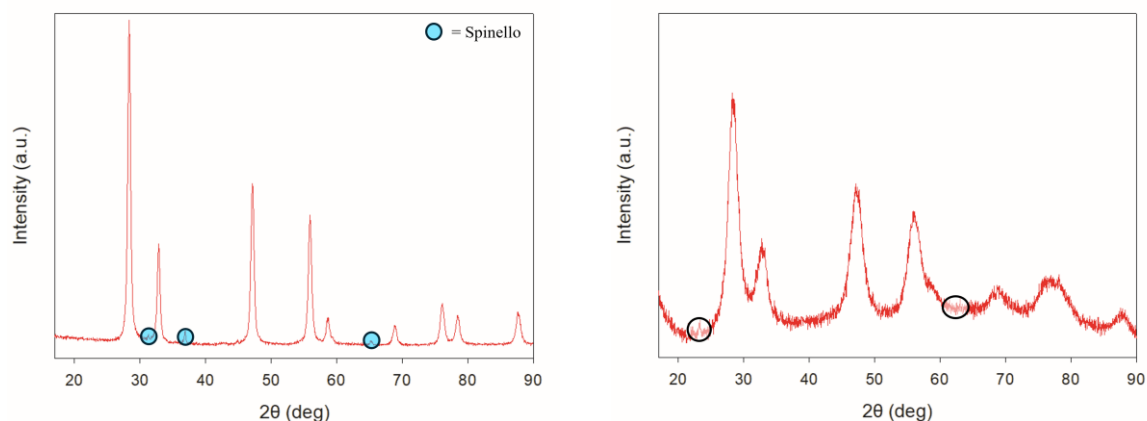


Figura 15: Pattern XRD del campione HEF-Co sintetizzata tramite sol-gel (sx) e tramite spray pirolisi (dx).

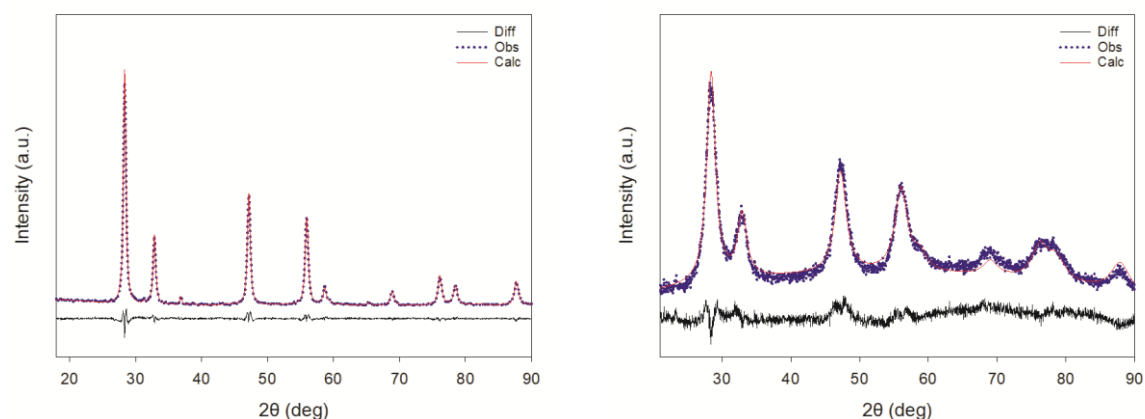


Figura 16: Raffinamento Rietveld del campione HEF-Co sintetizzato tramite sol-gel (sx) e spray pirolisi (dx).

Come si può vedere dai pattern XRD, per entrambi i metodi di sintesi, il prodotto presenta una fase singola cristallina maggioritaria, corrispondente alla struttura fluorite, e una fase secondaria. Per quanto riguarda il campione ottenuto tramite sintesi sol-gel, oltre alla fluorite, è presente anche una fase secondaria attribuibile allo spinello. Il cobalto, infatti, presenta un raggio ionico inferiore rispetto a quello degli altri cationi, e tende a segregare, almeno parzialmente, stabilizzandosi in una fase spinello, i cui picchi caratteristici sono evidenziati in blu nel pattern in Figura 15. È curioso notare che, contrariamente a quanto osservato per il campione ottenuto tramite sol-gel, il pattern XRD del campione prodotto via spray pirolisi non mostra picchi attribuibili chiaramente alla fase spinello. Questo può essere dovuto alle differenti

condizioni cinetiche della tecnica spray pirolisi, in cui la sintesi è condotta molto rapidamente e in condizioni lontane dall'equilibrio; inoltre, l'accentuata ampiezza dei picchi e il basso rapporto segnale-rumore del tracciato rende difficoltosa l'identificazione di fasi secondarie, la cui distinzione risulta ostacolata dalla nanostruttura del campione. È possibile supporre la presenza dei due riflessi a 23° e 62° appartengano a una fase secondaria che tuttavia non è stato possibile identificare con certezza.

Tramite raffinamento Rietveld (Figura 16) è stato possibile determinare un valore di costante reticolare  $a = 5.4502(3) \text{ \AA}$  per il campione sintetizzato tramite sol-gel, mentre per il campione sintetizzato tramite spray pirolisi  $a = 5.440(2) \text{ \AA}$ . Inoltre, è stato possibile quantificare la fase spinello, come indicato nella Tabella 2. Anche in questo caso, i picchi relativi al campione sintetizzato tramite spray pirolisi appaiono leggermente più larghi, suggerendo dimensioni dei cristalliti inferiori. La dimensione dei cristalliti determinata tramite raffinamento Rietveld è mostrata in Tabella 5.

	Fluorite	Spinello
Sol-gel	93.6 %	6.4 %

Tabella 2: Quantificazione delle fasi con raffinamento Rietveld del campione HEF-Co.

### Campione HEF-Cu:

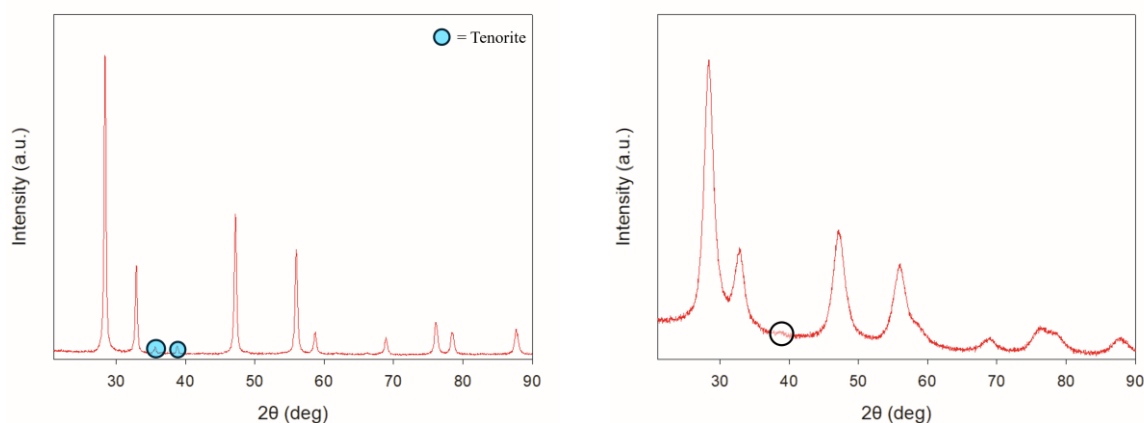


Figura 17: Pattern XRD del campione HEF-Cu sintetizzata tramite sol-gel (sx) e tramite spray pirolisi (dx).

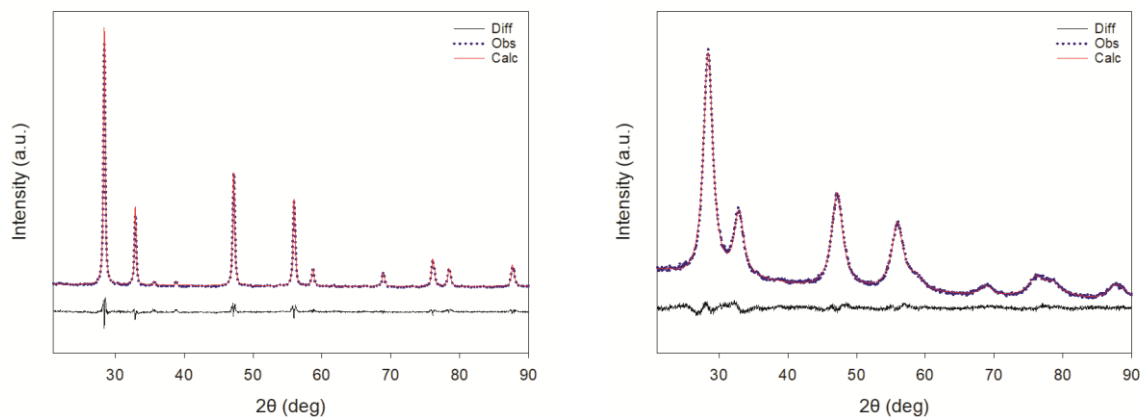


Figura 18: Raffinamento Rietveld del campione HEF-Cu sintetizzato tramite sol-gel (sx) e spray pirolisi (dx).

Come si può vedere dai pattern XRD, per entrambi i metodi di sintesi, il prodotto presenta una fase singola cristallina maggioritaria, corrispondente alla struttura fluorite, e una fase secondaria. Per quanto riguarda il campione ottenuto tramite sintesi sol-gel, oltre alla fluorite, è presente anche una fase secondaria attribuibile alla tenorite. Il rame, infatti, presenta un raggio ionico inferiore rispetto a quello degli altri cationi, e tende a segregare, almeno parzialmente, stabilizzandosi in una fase tenorite, i cui picchi caratteristici sono evidenziati in blu nel pattern in Figura 17. Anche in questo caso, contrariamente a quanto osservato per il campione ottenuto tramite sol-gel, il pattern XRD del campione prodotto via spray pirolisi non mostra picchi attribuibili chiaramente alla fase tenorite. L'accentuata ampiezza dei picchi e il basso rapporto segnale-rumore del tracciato rende difficoltosa l'identificazione di fasi secondarie, la cui distinzione risulta ostacolata dalla nanostruttura del campione. È possibile supporre la presenza del picco allargato a circa  $39^\circ$  corrisponda a una fase secondaria, probabilmente anche in questo caso tenorite, che tuttavia non è stato possibile identificare con certezza.

Tramite raffinamento Rietveld (Figura 18) è stato possibile determinare un valore di costante reticolare  $a = 5.4604(6)$  Å per il campione sintetizzato tramite sol-gel, mentre per il campione sintetizzato tramite spray pirolisi  $a = 5.4535(3)$  Å. Inoltre, è stato possibile quantificare la fase tenorite per il campione sintetizzato tramite sol-gel, come indicato nella Tabella 3. Anche in questo caso, i picchi relativi al campione sintetizzato tramite spray pirolisi appaiono leggermente più larghi, suggerendo dimensioni dei cristalliti inferiori. La dimensione dei cristalliti determinata tramite raffinamento Rietveld è mostrata in Tabella 5.

	Fluorite	Tenorite
Sol-gel	97.2 %	2.8 %

Tabella 3: Quantificazione delle fasi con raffinamento Rietveld del campione HEF-Cu.

### Campione HEF-Mn:

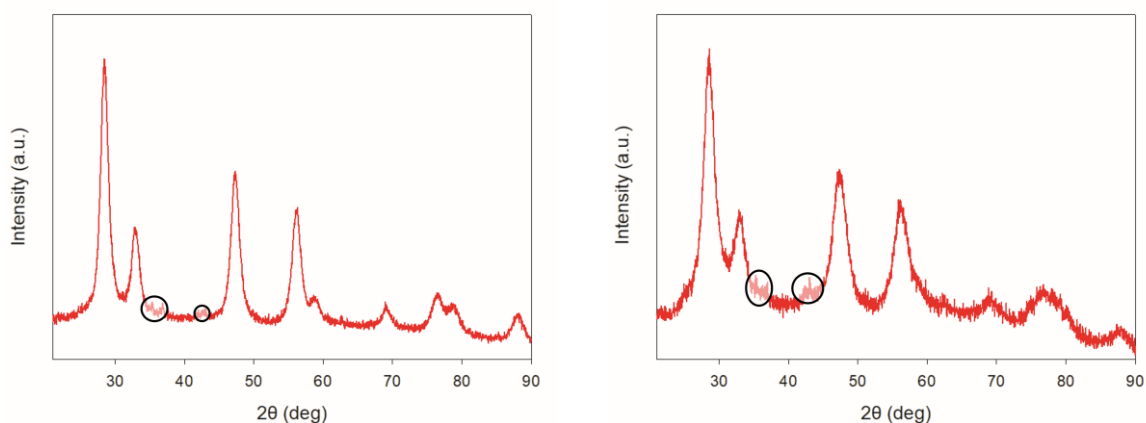


Figura 19: Pattern XRD del campione HEF-Mn sintetizzata tramite sol-gel (sx) e tramite spray pirolisi (dx).

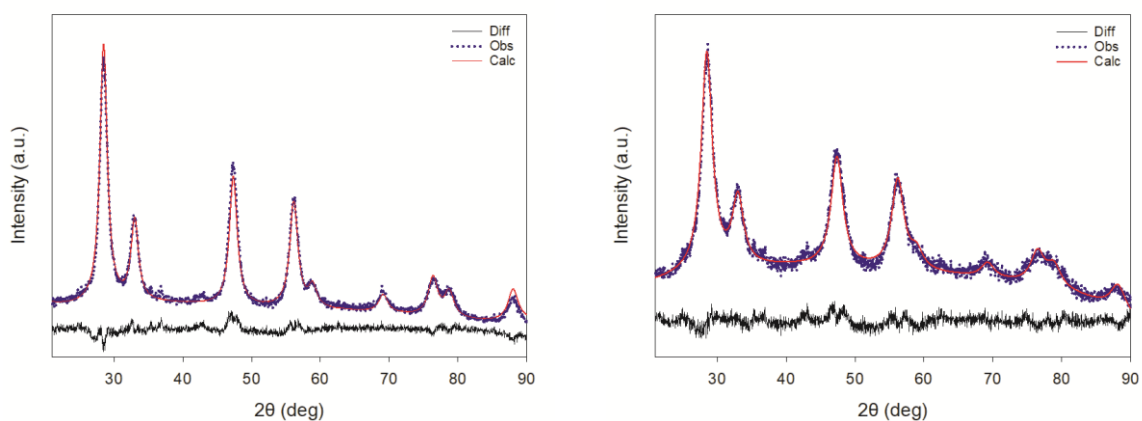


Figura 20: Raffinamento Rietveld del campione HEF-Mn sintetizzato tramite sol-gel (sx) e spray pirolisi (dx).

Come si può vedere dai pattern XRD, per entrambi i metodi di sintesi, il prodotto presenta una fase singola cristallina maggioritaria, corrispondente alla struttura fluorite, e, probabilmente, una fase secondaria non identificata, evidenziata in entrambi i pattern nella Figura 19. Infatti, nel processo di riconoscimento delle fasi, non è stata individuata alcuna chiara corrispondenza

tra i picchi dei pattern XRD e strutture cristalline contenenti gli stessi elementi del campione HEF-Mn. In particolare, si esclude la presenza di  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  e perovskiti a base di Mn e lantanidi. Non è possibile escludere che i picchi aggiuntivi non siano relativi alla formazione di una fase secondaria, ma che siano piuttosto picchi di sovrastruttura. In particolare, si può escludere la formazione di una struttura pirocloro piuttosto che di una struttura fluorite. Una comprensione più approfondita della struttura richiederebbe ulteriori indagini, ad esempio mediante diffrazione a raggi X con luce di sincrotrone. Per questo motivo, il raffinamento Rietveld è stato condotto utilizzando esclusivamente il modello strutturale della fluorite. Tramite raffinamento Rietveld (Figura 20) è stato possibile determinare un valore di costante reticolare  $a = 5.4364(8) \text{ \AA}$  per il campione sintetizzato tramite sol-gel, mentre per il campione sintetizzato tramite spray pirolisi  $a = 5.4255(9) \text{ \AA}$ . Anche in questo caso, i picchi relativi al campione sintetizzato tramite spray pirolisi appaiono leggermente più larghi, suggerendo dimensioni dei cristalliti inferiori. La dimensione dei cristalliti determinata tramite raffinamento Rietveld è mostrata in Tabella 5.

#### Campione HEF-Ni:

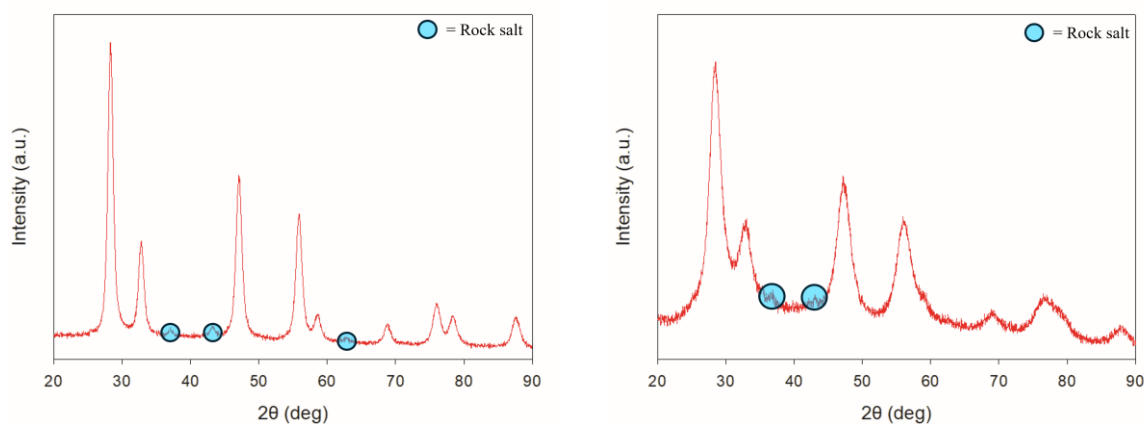


Figura 21: Pattern XRD del campione HEF-Ni sintetizzata tramite sol-gel (sx) e tramite spray pirolisi (dx).

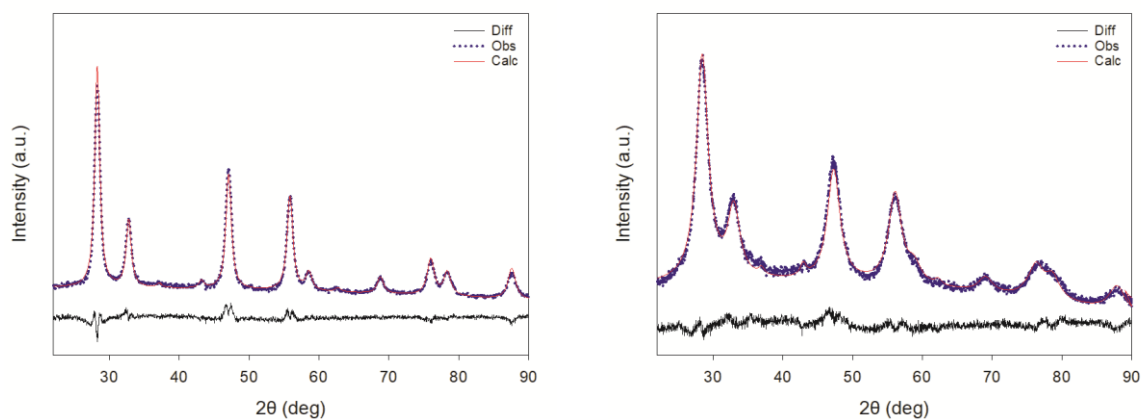


Figura 22: Raffinamento Rietveld del campione HEF-Ni sintetizzato tramite sol-gel (sx) e spray pirolisi (dx).

Come si può vedere dai pattern XRD, per entrambi i metodi di sintesi, il prodotto presenta una fase singola cristallina maggioritaria, corrispondente alla struttura fluorite, e una fase secondaria. Per quanto riguarda il campione ottenuto tramite sintesi sol-gel, oltre alla fluorite, è presente anche una fase secondaria attribuibile alla fase rock salt. Il nichel, infatti, presenta un raggio ionico inferiore rispetto a quello degli altri cationi, e tende a segregare, almeno parzialmente, stabilizzandosi in una fase rock salt, i cui picchi caratteristici sono evidenziati in blu nel pattern in Figura 21. In questo caso, anche il pattern XRD del campione sintetizzato in spray pirolisi presenta i picchi relativi alla fase rock salt, confermando che il Ni tende a segregare come NiO.

Tramite raffinamento Rietveld (Figura 22) è stato possibile determinare un valore di costante reticolare  $a = 5.4536(5) \text{ \AA}$  per il campione sintetizzato tramite sol-gel, mentre per il campione sintetizzato tramite spray pirolisi  $a = 5.443(1) \text{ \AA}$ . Inoltre, è stato possibile quantificare la fase rock salt, come indicato nella Tabella 4. Anche in questo caso, i picchi relativi al campione sintetizzato tramite spray pirolisi appaiono leggermente più larghi, suggerendo dimensioni dei cristalliti inferiori. La dimensione dei cristalliti determinata tramite raffinamento Rietveld è mostrata in Tabella 5.

	Fluorite	Rock Salt
Sol-gel	91.9 %	8.1 %
Spray Pirolisi	93.0 %	7.0 %

Tabella 4: Quantificazione delle fasi con raffinamento Rietveld del campione HEF-Ni.

Nella Tabella 5 sono riportate le dimensioni dei grani delle fluoriti sintetizzate con entrambi i metodi di sintesi, calcolate con il raffinamento Rietveld.

	Sol-gel	Spray Pirolisi
HEF	9.8 nm	7.7 nm
HEF-Co	22.8 nm	9.3 nm
HEF-Cu	38.3 nm	6.0 nm
HEF-Mn	7.2 nm	4.8 nm
HEF-Ni	11.51 nm	5 nm

Tabella 5: Dimensioni dei grani calcolati tramite raffinamento Rietveld delle fluoriti.

Come si può notare, le dimensioni dei cristalliti delle fluoriti ottenute tramite spray pirolisi sono sistematicamente minori rispetto a quelle sintetizzate con il metodo sol-gel.

Nella Figura 23 è rappresentato un grafico che mostra i valori delle costanti reticolari di tutti i campioni sintetizzati con entrambi i metodi di sintesi.

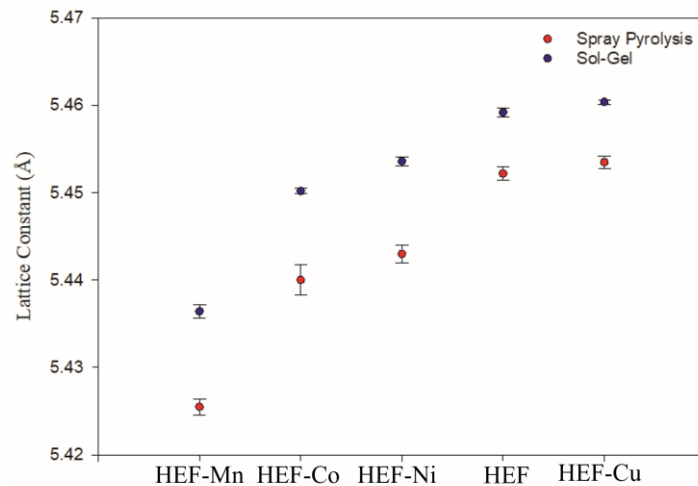


Figura 23: Grafico comparativo tra le costanti reticolari delle HEFs a diverse composizioni ottenute con i due metodi di sintesi.

	$a$ Sol-gel (Å)	$a$ Spray Pirolisi (Å)	$\Delta a$ (Å)
HEF-Mn	5.4364	5.4255	0.0109
HEF-Co	5.4502	5.440	0.0102
HEF-Ni	5.4536	5.443	0.0106
HEF	5.4592	5.4522	0.007
HEF-Cu	5.4604	5.4535	0.0069

*Tabella 6: Tabella comparativa delle costanti reticolari dei vari campioni sintetizzati tramite sol-gel e spray pirolisi, con la relativa differenza.*

Dall'analisi comparativa dei dati, emergono due considerazioni interessanti. Innanzitutto, il valore di costante reticolare decresce progressivamente nel seguente ordine: HEF-Cu  $\sim$  HEF > HEF-Ni > HEF-Co > HEF-Mn. Questo trend si riflette sia nei campioni sintetizzati tramite spray pirolisi, sia in quelli sintetizzati tramite sol-gel. Poiché i metalli di transizione della prima serie hanno dei raggi ionici inferiori rispetto a Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>, si può supporre che la contrazione della costante reticolare sia legata all' incorporazione, almeno parziale, dei metalli di transizione nella struttura fluorite. Solo nel caso di HEF-Cu, la costante reticolare rimane pressoché invariata rispetto al campione HEF, suggerendo che il rame sia completamente segregato nella fase tenorite. Al contrario, nei campioni HEF-Ni, HEF-Co e HEF-Mn il metallo di transizione appare progressivamente più incorporato nella fase fluorite. In particolare, i valori registrati per i campioni HEF-Mn, sono i più bassi in assoluto; ciò suggerisce che il manganese è il catione che si inserisce maggiormente nel reticolo fluorite.

Il secondo aspetto che emerge dalla comparazione dei dati è che le costanti reticolari dei campioni ottenuti via spray pirolisi risultano sistematicamente inferiori rispetto a quelle dei corrispondenti campioni sintetizzati per via sol-gel. Tale effetto può essere, almeno in parte, attribuito alle dimensioni inferiori dei cristalliti che si riscontra nei campioni sintetizzati tramite spray pirolisi. Infatti, la ridotta dimensione dei grani aumenta il contributo degli atomi di superficie, generando stress superficiale<sup>42</sup>. Inoltre, si può ipotizzare che la contrazione della costante reticolare sia anche legata a una più efficace incorporazione dei metalli di transizione nei campioni ottenuti per spray pirolisi. Per discernere tra questi due contributi, è stata calcolata la differenza di costante reticolare tra il campione sintetizzato con spray pirolisi e quello ottenuto con metodo sol-gel (vedi  $\Delta a$  in Tabella 6). Questo parametro fornisce una stima semiquantitativa della contrazione attesa dovuta alla nanostruttura. Si osserva che, per HEF-Cu,

il valore di  $\Delta a$  è sostanzialmente identico a quello del campione HEF, confermando che il Cu non viene incorporato nella struttura. Negli altri casi,  $\Delta a$  risulta maggiore, suggerendo che la sintesi tramite spray pirolisi, che avviene rapidamente e in condizioni lontane dall'equilibrio, favorisca l'introduzione di una quantità più elevata di metalli di transizione nella struttura fluorite. Questo aspetto, combinato con la ridotta dimensione dei grani (e la conseguente maggiore area superficiale), rende i campioni ottenuti per spray pirolisi particolarmente interessanti dal punto di vista catalitico.

### 3.2 SEM-EDS

In questa sezione vengono presentate le micrografie SEM e le relative tabelle riassuntive della composizione elementare, espressa in percentuali atomiche, derivate dall'analisi degli spettri EDS.

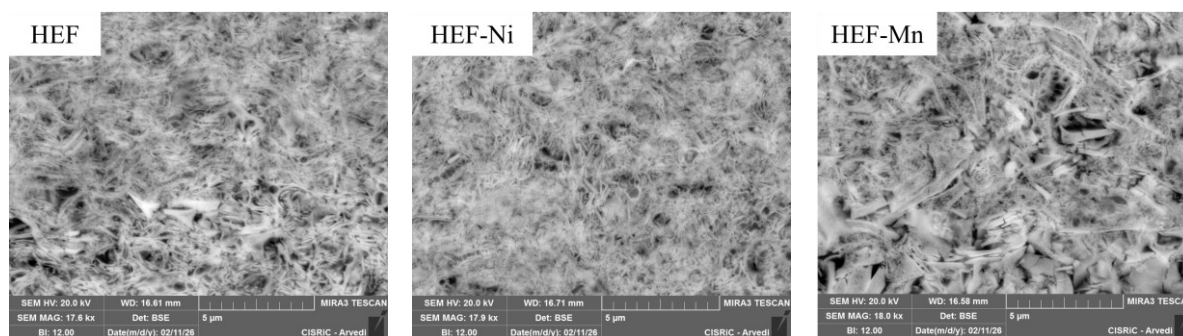


Figura 24: Micrografie SEM dei campioni sintetizzati tramite sol-gel.

Come si può vedere dalle immagini in Figura 24, i campioni sintetizzati via sol-gel presentano una morfologia poco definita e disomogenea, anche a causa della nanostruttura.

## Campione HEF

### Spray Pirolisi

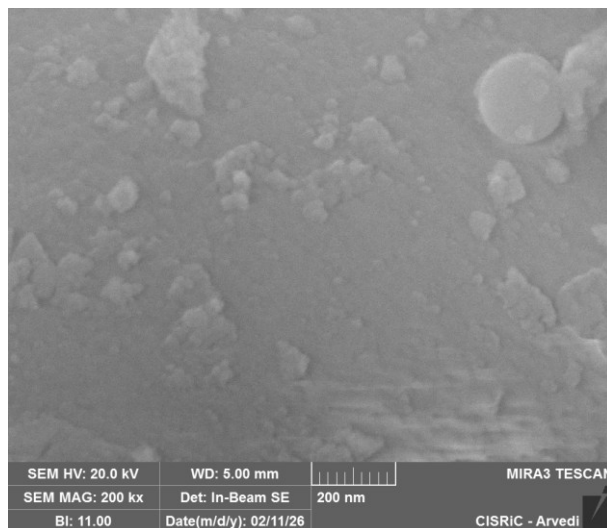
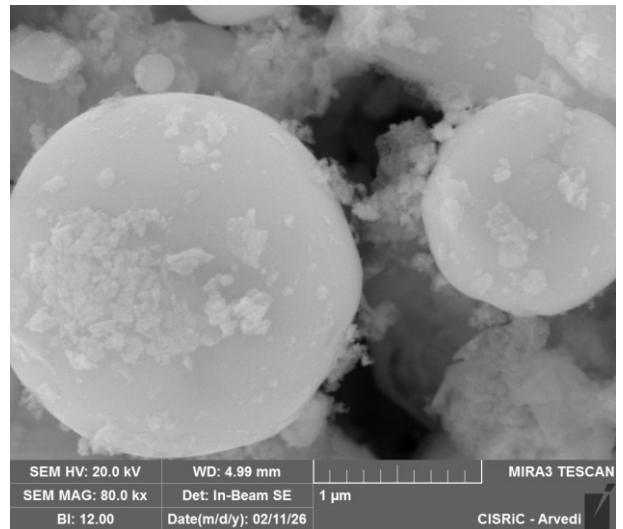
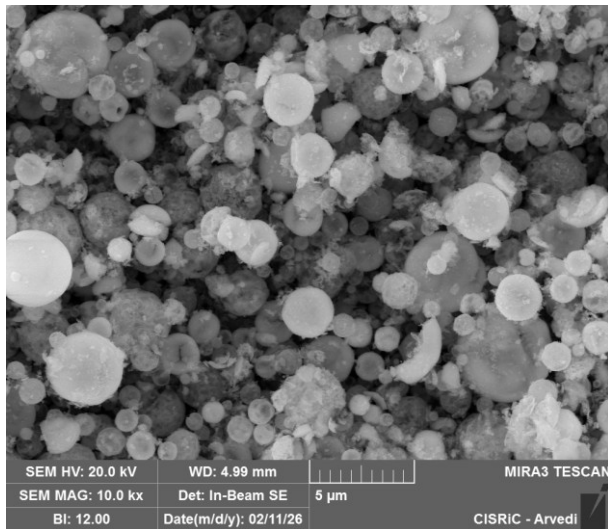


Figura 25: Micrografie SEM del campione HEF sintetizzato tramite spray pirolisi a ingrandimenti crescenti: 10kx, 80kx e 200kx.

## Campione HEF-Co

### Spray Pirolisi

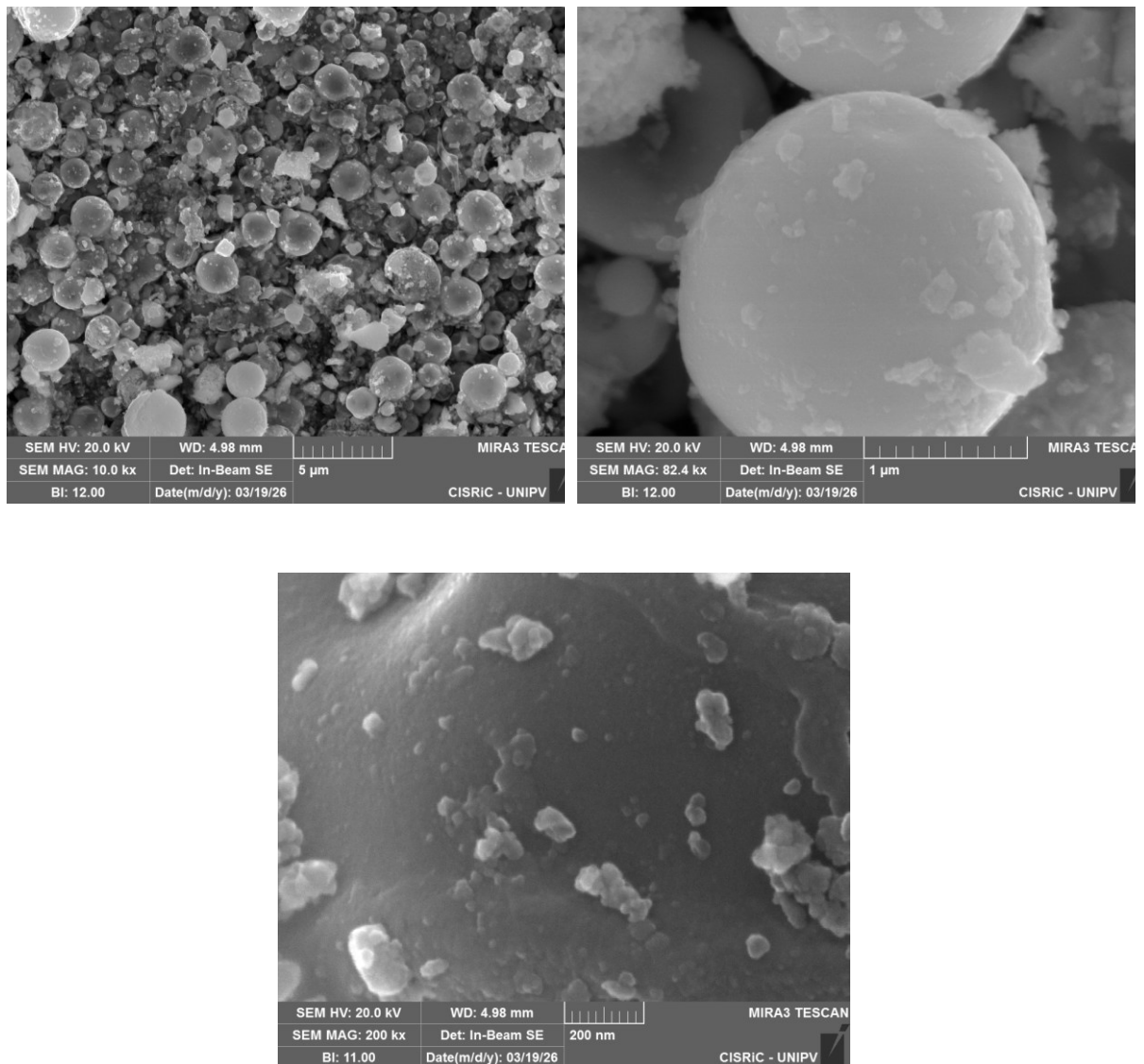
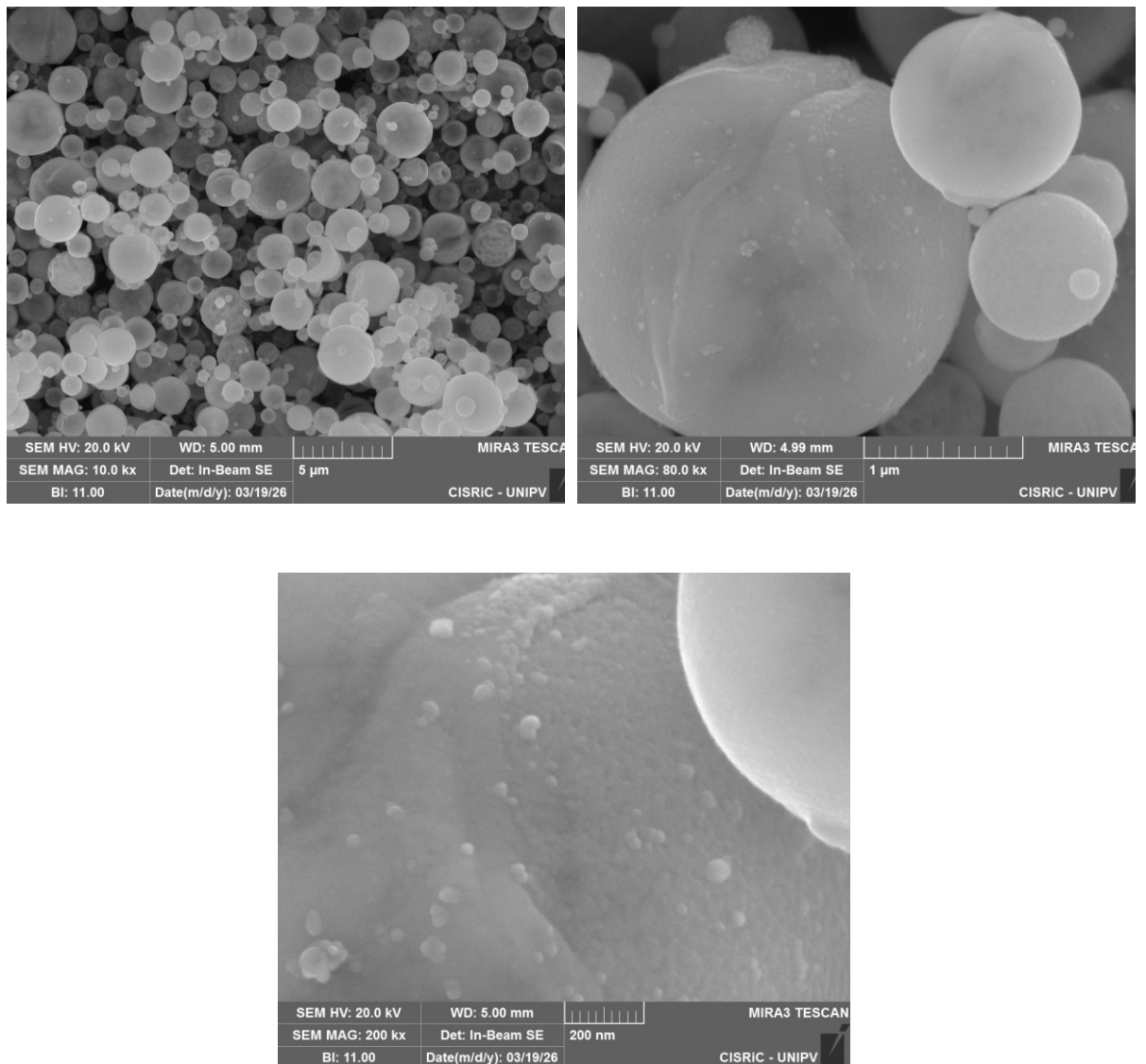


Figura 26: Micrografie SEM del campione HEF-Co sintetizzato tramite spray pirolisi a ingrandimenti crescenti: 10kx, 80kx e 200kx.

## Campione HEF-Cu

### Spray Pirolisi



*Figura 27: Micrografie SEM del campione HEF-Cu sintetizzato tramite spray pirolisi a ingrandimenti crescenti: 10kx, 80kx e 200kx.*

## Campione HEF-Ni

### Spray Pirolisi

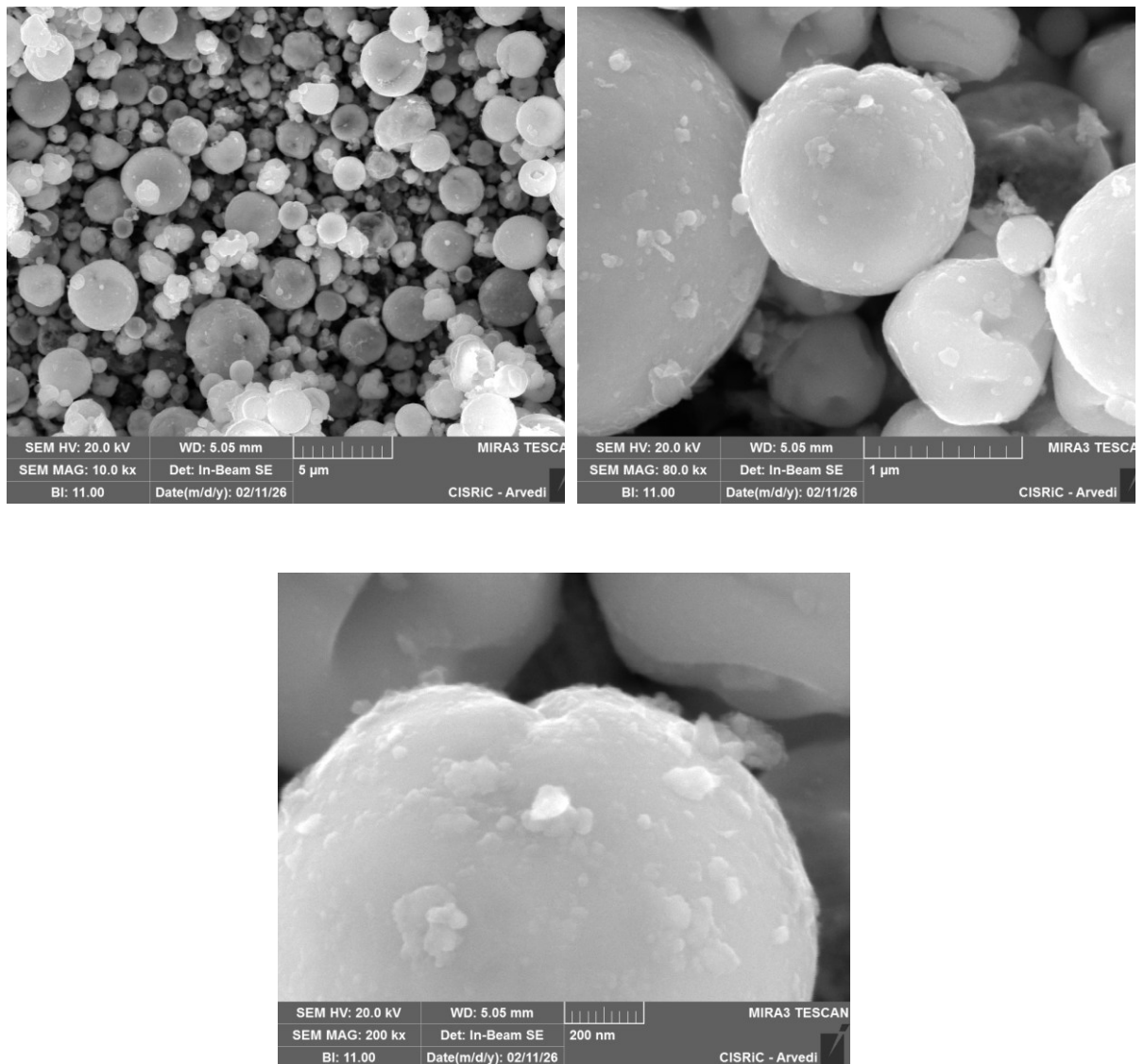


Figura 28: Micrografie SEM del campione HEF-Ni sintetizzato tramite spray pirolisi a ingrandimenti crescenti: 10kx, 80kx e 200kx.

## Campione HEF-Mn

### Spray Pirolisi

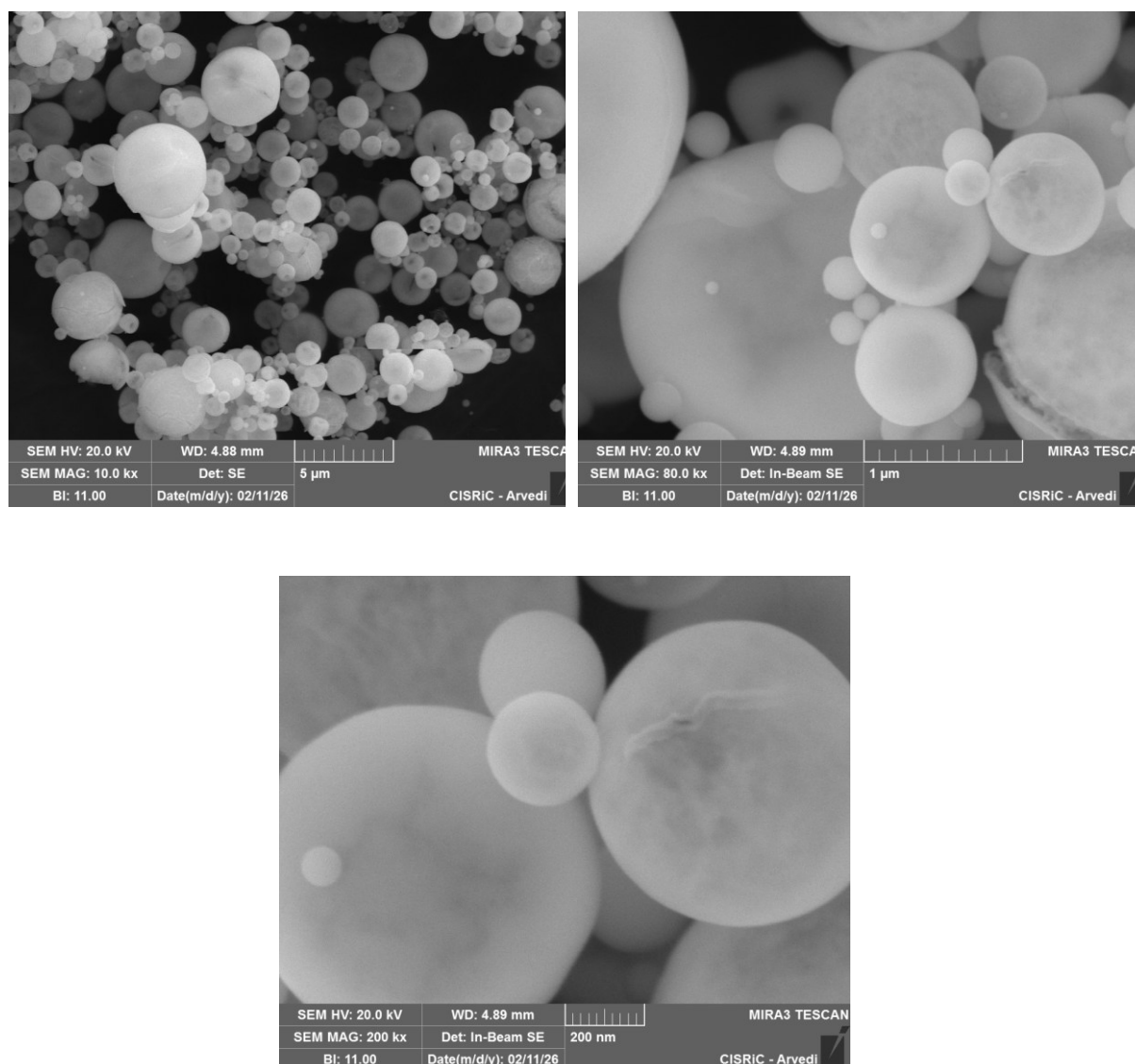


Figura 29: Micrografie SEM del campione HEF-Mn sintetizzato tramite spray pirolisi a ingrandimenti crescenti: 10kx, 80kx e 200kx.

Dalle immagini SEM dei campioni spray pirolisi si possono apprezzare delle particelle sferiche di diverse dimensioni, che derivano dal meccanismo di sintesi della spray pirolisi. In particolare, si possono notare delle particelle più grandi (secondarie), a loro volta formate da particelle primarie di pochi nanometri di diametro, corrispondenti ai grani cristallini.

Infatti, nel momento in cui la soluzione nebulizzata raggiunge la zona calda del forno, l'evaporazione del solvente avviene in modo estremamente repentino; questo processo induce la rapida precipitazione dei precursori, facendo sì che la polvere prodotta preservi fedelmente la morfologia sferica delle gocce originali del nebulizzato.

Le micrografie SEM sono comparabili per tutti i campioni. In tutti i casi, le particelle secondarie hanno dimensione variabile tra le centinaia di nm fino a  $2/3 \mu\text{m}$ , mentre le particelle primarie sono di pochi nanometri. La determinazione precisa delle dimensioni delle particelle è resa difficile dalla risoluzione intrinseca del SEM.

Insieme alle immagini SEM, sono stati misurati gli spettri EDS per quantificare gli elementi presenti in ciascun campione in percentuale atomica.

<b>HEF</b>		
	SG at%	SP at%
Ce	54.5	56.4
Zr	12.9	10.6
La	15.1	14.4
Nd	17.4	18.4

Tabella 7: Quantificazione degli elementi tramite EDS del campione HEF Sol-gel (SG) e Spray Pirolisi (SP).

<b>HEF-Mn</b>		
	SG at%	SP at%
Ce	53.9	53.7
Zr	9.5	8.9
La	11.3	11.5
Nd	13.2	13.3
Mn	11.8	12.7

Tabella 8: Quantificazione degli elementi tramite EDS del campione HEF-Mn Sol-gel (SG) e Spray Pirolisi (SP).

<b>HEF-Ni</b>		
	SG at%	SP at%
Ce	52.3	54.3
Zr	8.9	6.8
La	11.8	11.5
Nd	13.9	14.0
Ni	13.0	13.2

Tabella 9: Quantificazione degli elementi tramite EDS del campione HEF-Ni Sol-gel (SG) e Spray Pirolisi (SP).

<b>HEF-Co</b>	
	SP at%
Ce	53.7
Zr	9.0
La	11.1
Nd	12.8
Co	13.3

Tabella 10: Quantificazione degli elementi tramite EDS del campione HEF-Co Spray Pirolisi (SP).

<b>HEF-Cu</b>	
	SP at%
Ce	51.4
Zr	7.8
La	11.3
Nd	13.6
Cu	15.8

Tabella 11: Quantificazione degli elementi tramite EDS del campione HEF-Cu Spray Pirolisi (SP).

Le tabelle riassuntive dell'EDS in generale confermano la stechiometria delle composizioni (nel limite dell'errore), fatta eccezione per lo zirconio, il quale è sistematicamente presente in quantità minore rispetto alla stechiometria nominale. Questo è legato, come già descritto nella sezione 3, alla bassa solubilità dell'ossonitrato di zirconio in acqua, soprattutto per quanto riguarda la sintesi in spray pirolisi, dove le quantità di Zr sono sempre leggermente più basse rispetto a quelle per il campione sol-gel. Questo esito risulta coerente con le diverse dinamiche dei processi di sintesi: nella spray pirolisi, la nebulizzazione diretta della soluzione di partenza rende la stechiometria del prodotto finale estremamente sensibile alla solubilità dei precursori, diversamente dal metodo sol-gel, in cui l'utilizzo di agenti chelanti come il citrato permette di stabilizzare meglio i cationi anche meno solubili.

### 3.3 Studio meccanicistico tramite soft-XAS Operando

#### 3.3.1 Spettri XAS

In questa sezione sono riportati gli spettri XAS, misurati in modalità total electron yield (TEY) e in condizioni operando.

È stata seguita la medesima procedura per tutti i campioni: dapprima è stato registrato lo spettro a temperatura ambiente, con un flusso di elio pari a 20 Standard cubic centimeters per minute (SCCM). Come spiegato nella Sezione 2.3.4, l'elio è necessario in quanto funge da carrier di elettroni. Dopodiché il campione è stato attivato tramite riscaldamento a 300 °C, sempre in atmosfera inerte e registrando lo spettro anche in questa condizione. La fase di attivazione risulta un passaggio fondamentale per rimuovere eventuali specie adsorbite e altre specie contaminanti che possono essersi accumulate sulla superficie del campione, evitando così che la loro presenza alteri l'accuratezza delle misure.

Dopo l'attivazione in elio, il campione è stato nuovamente riscaldato, flussando O<sub>2</sub> al 50% per ossidare nuovamente eventuali elementi che potrebbero essersi ridotti elio, che è un gas leggermente riducente. In seguito, il campione è stato raffreddato fino a 50 °C e si è iniziato a flussare CO e O<sub>2</sub> in quantità stechiometrica (He 20 sccm, CO 2 sscm, O<sub>2</sub> 1 sscm), per andare a studiare l'attività catalitica del campione durante l'ossidazione catalitica del CO.

Il campione è stato poi riscaldato fino a 300 °C, mantenendo il flusso di CO e O<sub>2</sub>, ed in contemporanea è stata rivelata dal micro-GC la formazione di CO<sub>2</sub>.

Come ultima misura è stato acquisito lo spettro XAS a 300 °C in flusso di solo CO e poi di solo O<sub>2</sub>.

I campioni analizzati al sincrotrone sono stati i seguenti: Ce<sub>0.5</sub>(ZrLaNd)<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (HEF) sintetizzato tramite spray pirolisi, Ce<sub>0.5</sub>(ZrLaNdNi)<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (HEF-Ni) sintetizzato tramite spray pirolisi e Ce<sub>0.5</sub>(ZrLaNdMn)<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (HEF-Mn), sia sintetizzato tramite spray pirolisi che tramite sol-gel.

#### HEF Spray Pirolisi

Il primo campione analizzato con la spettroscopia XAS è stato, anche in questo caso, la fluorite ad alta entropia senza metalli della prima serie di transizione all'interno della composizione (HEF). Sono stati registrati gli spettri XAS alle soglie M<sub>4,5</sub> del Ce, del La e del Nd in tutte le condizioni di reazione spiegate precedentemente. Le soglie M<sub>2,3</sub> dello zirconio non sono state misurate in quanto il segnale risultava essere troppo debole.

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio a RT in atmosfera di He è mostrato in Figura 30 insieme allo spettro di  $CeO_2$ , utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, confermando la presenza di Ce(IV). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro rimane identico.

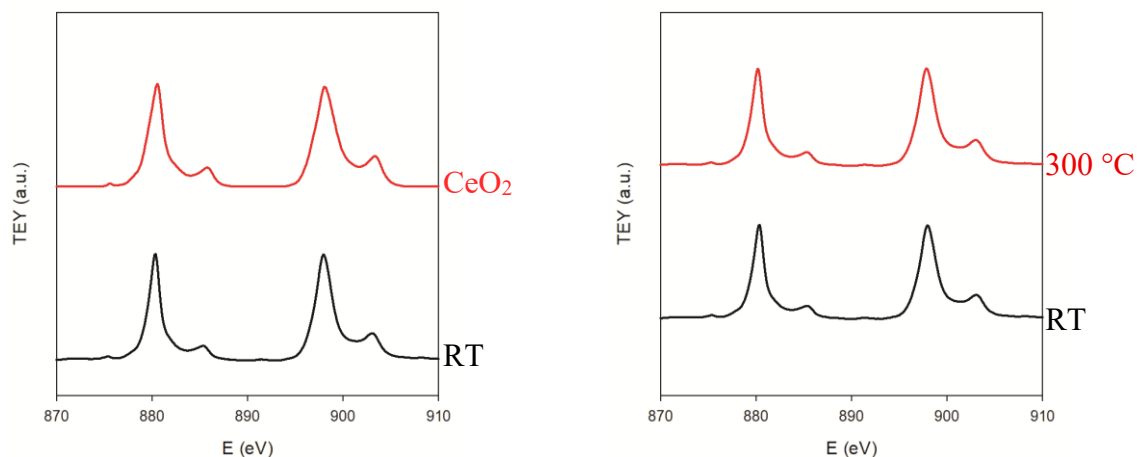


Figura 30: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce RT in He vs standard di  $CeO_2$  (sx) e RT vs 300 °C in He (dx). Per permettere un miglior confronto, gli spettri sono traslati lungo l'asse y.

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio durante la reazione, flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 31. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, nonostante il cerio abbia una coppia redox attiva Ce(IV)/Ce(III), il cerio rimane invariato come Ce(IV).

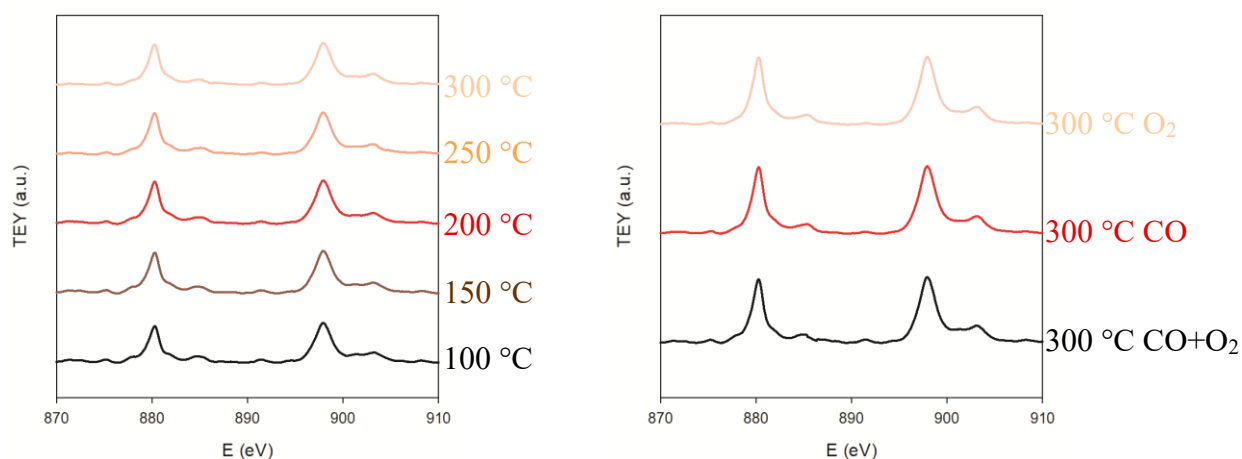


Figura 31: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Ce a 300 °C in varie atmosfere.

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del lantanio a RT è mostrato in Figura 32 insieme allo spettro di un composto di  $SrTiO_3$  drogato lantanio-calcio (LCSTO), utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di La(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

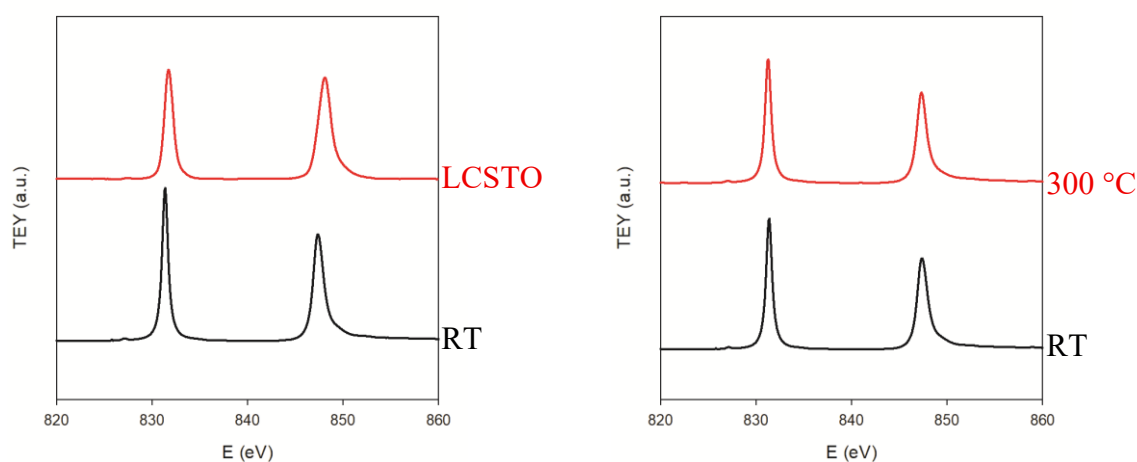


Figura 32: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La in He vs standard di LCSTO ( $SrTiO_3$  doped La-Ca) (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del lantanio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 33. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step

finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il lantanio rimane invariato come La(III).

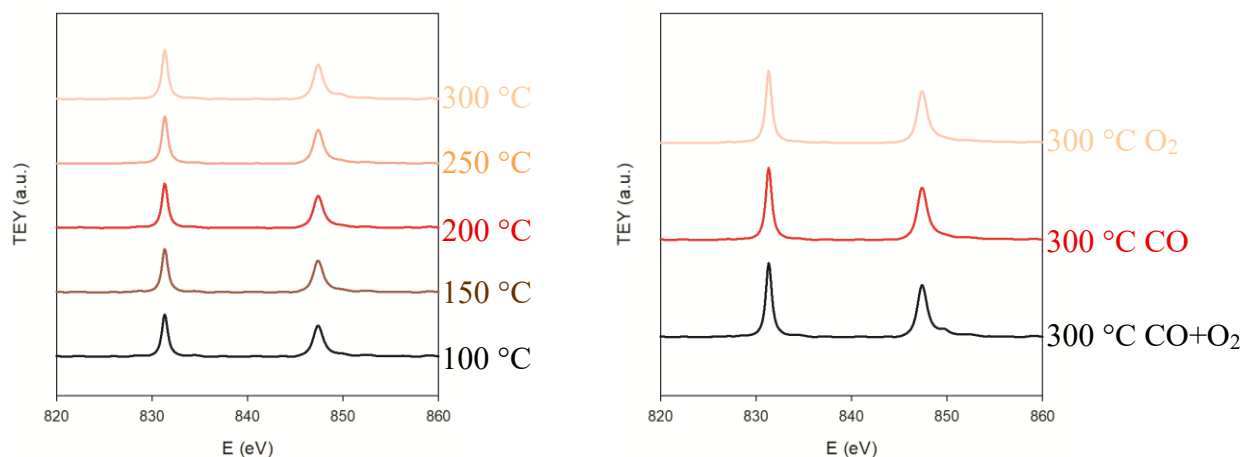


Figura 33: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del La a 300 °C in varie atmosfere (dx).

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio a RT è mostrato in Figura 34 insieme allo spettro di un composto di  $NdNiO_3$ , utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di Nd(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

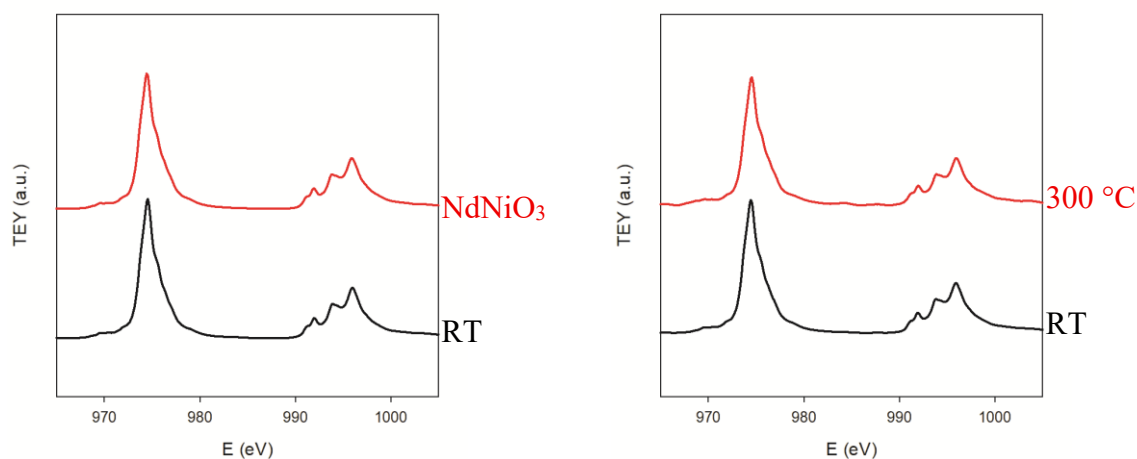


Figura 34: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd RT in He vs  $NdNiO_3$  (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del neodimio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e O<sub>2</sub>, e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Gli spettri acquisiti ogni  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sono mostrati in Figura 35. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il neodimio rimane invariato come  $Nd(III)$ .

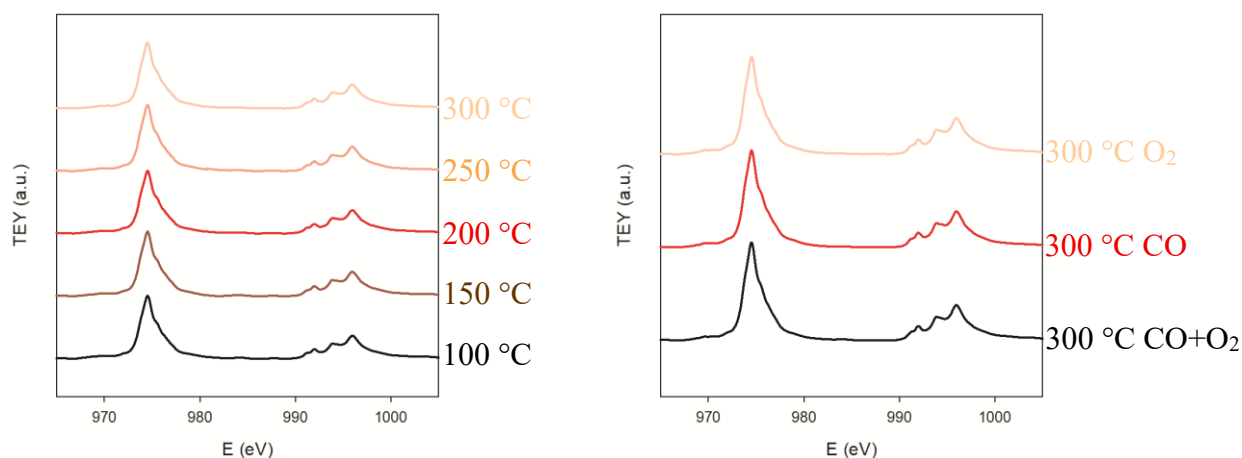


Figura 35: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Nd a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in varie atmosfere (dx).

### HEF-Ni Spray Pirolisi

Per il campione HEF-Ni, sono stati registrati gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce, del La e del Nd, e alle soglie  $L_{2,3}$  del Ni, in tutte le condizioni di reazione spiegate precedentemente. Le soglie  $M_{2,3}$  dello zirconio non sono state misurate in quanto il segnale risultava essere troppo debole.

Gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio a RT e a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in atmosfera di He sono mostrati in Figura 36 insieme agli spettri di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ , utilizzati come standard. Durante il trattamento a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in He lo spettro rimane identico.

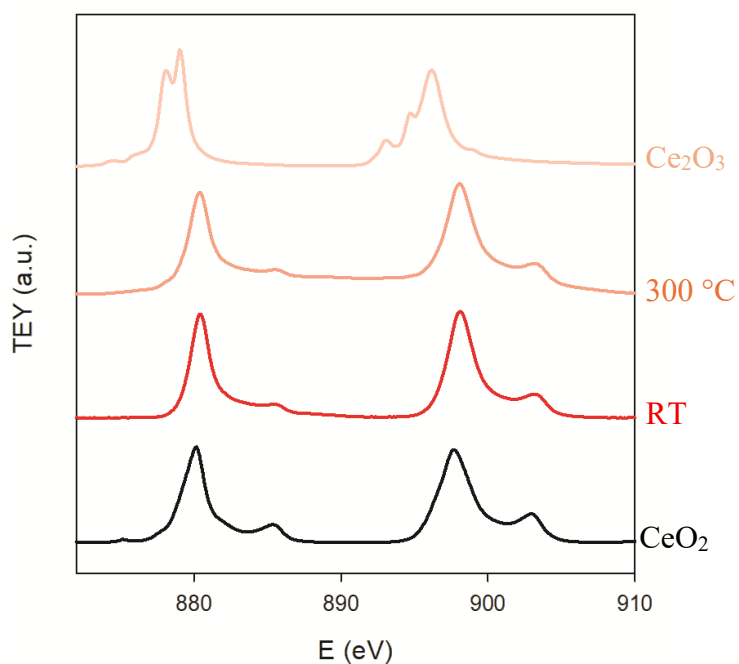


Figura 36: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce RT e 300 °C in He vs standard di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ . Per permettere un miglior confronto, gli spettri sono traslati lungo l'asse y.

Dopo la riduzione, il cerio è stato riossidato a Ce (IV), flussando  $O_2$  al 50% (Figura 37), poi è stato confrontato con lo spettro a 50 °C in flusso di  $CO/O_2$ , che corrisponde al primo step di reazione. Come si può notare dal grafico in figura, anche in questo caso il cerio rimane invariato.

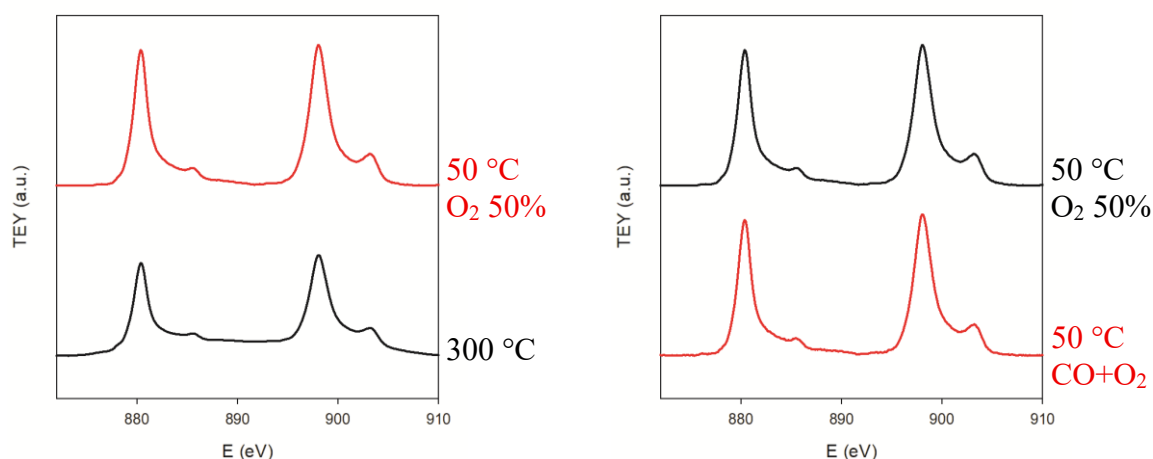


Figura 37: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce 300 °C in He vs 50 °C  $O_2$  50% (sx) e 50 °C  $O_2$  50% vs 50 °C  $CO+O_2$  (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio durante la reazione, flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino

a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 38. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e O<sub>2</sub>, e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione.

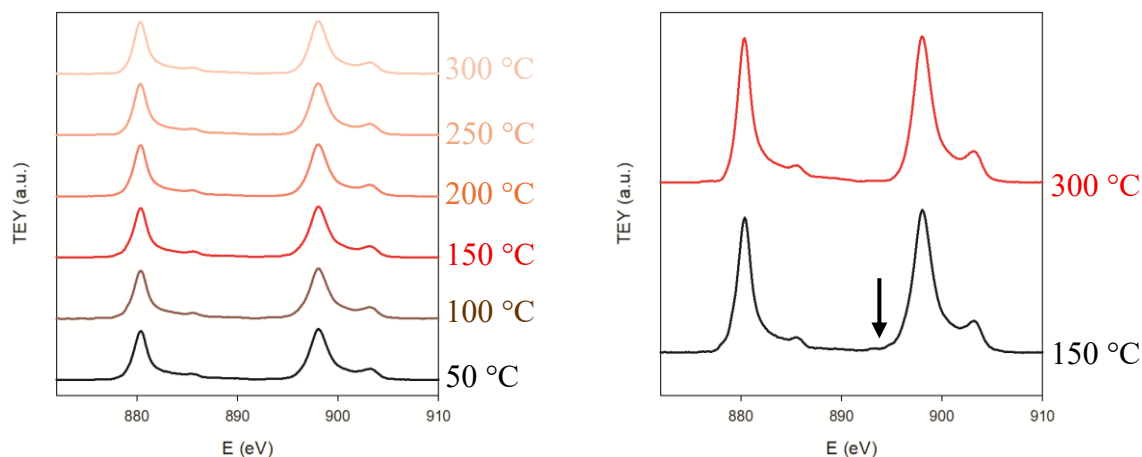


Figura 38: Spettro XAS alle soglie M<sub>4,5</sub> del Ce durante la reazione in CO+1/2O<sub>2</sub> (sx) e confronto degli step a 150 °C e a 300 °C (dx).

All'inizio della reazione il cerio si trova in uno stato leggermente ridotto a Ce(III). Questo stato è presente durante la reazione in atmosfera di CO/O<sub>2</sub>, ma, una volta arrivato a 300 °C il Ce si ossida nuovamente a Ce(IV). Nel grafico della reazione totale questo effetto non è visibile, ma risulta evidente nel grafico accanto, in cui sono stati confrontati gli spettri a 150 °C e a 300 °C. In questo grafico è possibile vedere come la spalla, evidenziata dalla freccia nera che corrisponde alla riduzione del Ce(IV) a Ce(III), scompare a seguito del riscaldamento a 300 °C, confermando la ri-ossidazione.

Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e O<sub>2</sub>, e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione.

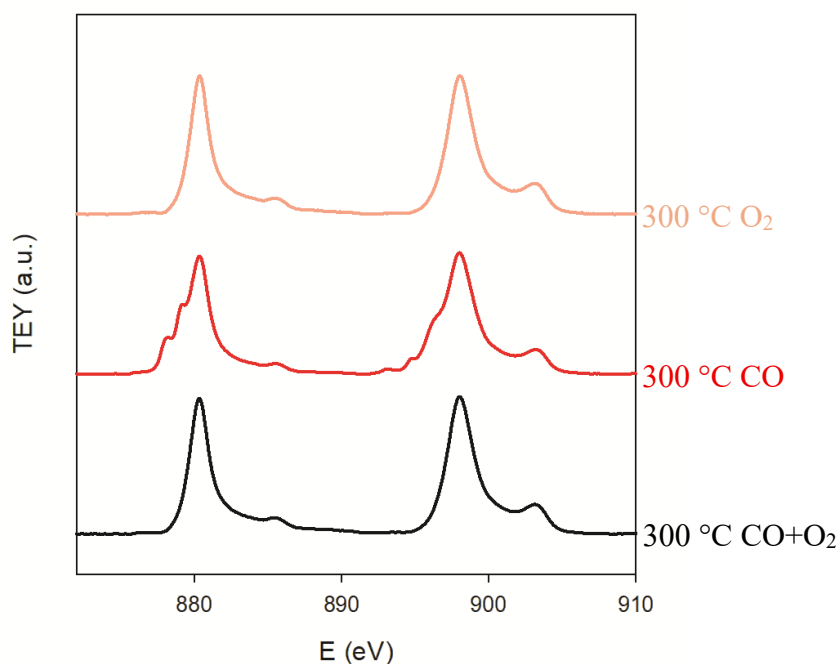


Figura 39: Spettro XAS di confronto alle soglie M<sub>4,5</sub> del Ce a 300 °C in varie atmosfere.

Come si può vedere dal grafico in Figura 39, il Ce si riduce notevolmente passando dal flusso di CO/O<sub>2</sub> a 300 °C ad un flusso di puro CO. Infatti, in questo caso si osserva la coesistenza di Ce(IV) a Ce(III).

Lo spettro XAS alle soglie M<sub>4,5</sub> del lantanio a RT, che sono parzialmente sovrapposte alle soglie L<sub>2,3</sub> del nichel, è mostrato in Figura 40 insieme agli standard di La, composto di SrTiO<sub>3</sub> drogato lantanio-calcio, per verificare la presenza di La(III), e di Ni, che è un ossido ad alta entropia con struttura rock salt contenente Ni(II). Dopodiché è stato confrontato lo spettro RT con quello dell'attivazione a 300 °C in He. Si può notare che lo spettro di riferimento del Ni è comparabile a quello della HEF. Questo evidenzia la presenza di Ni(II) in un intorno ottaedrico. Questo è comparabile con quanto osservato dalla diffrazione, in cui si evince che il Ni è prevalentemente segregato come rock salt.

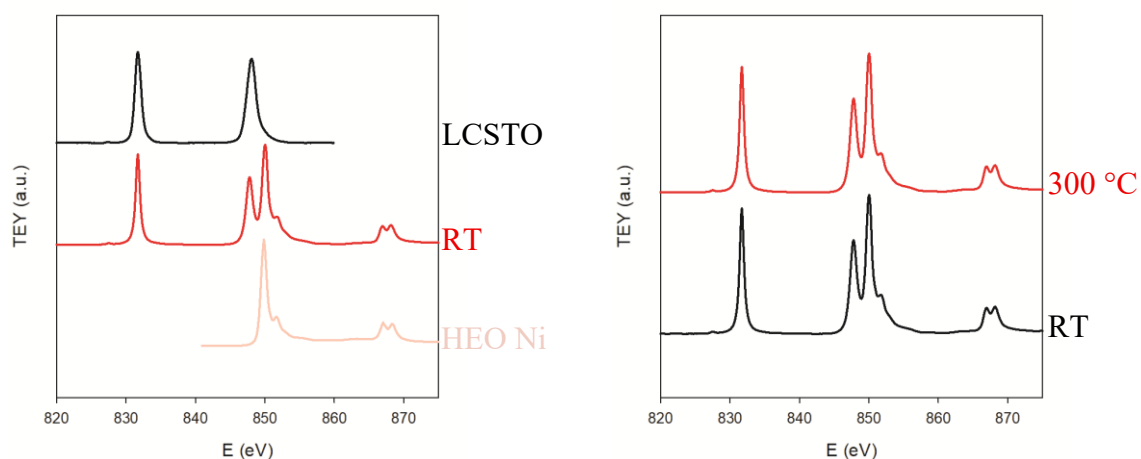


Figura 40: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  di La e  $L_{2,3}$  di Ni RT in He vs LCSTO e un HEO con Ni (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del lantanio e  $L_{2,3}$  del Ni flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 41. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, sia il lantanio che il Ni rimangono invariati come La(III) e Ni(II).

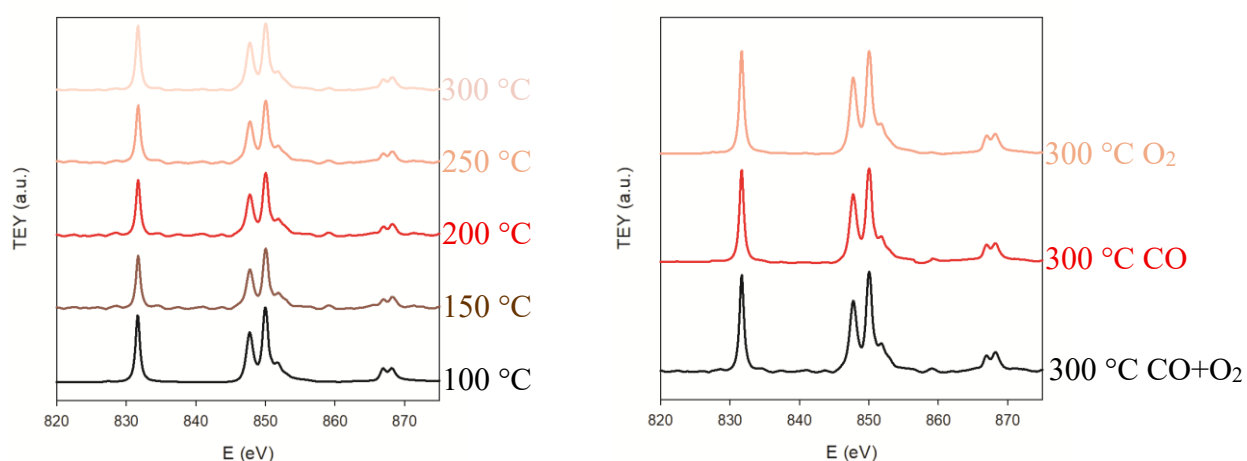


Figura 41: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La e  $L_{2,3}$  di Ni durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto a 300 °C in varie atmosfere (dx).

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio a RT è mostrato in Figura 42 insieme allo spettro di un composto di  $NdNiO_3$ , utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è

comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di Nd(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

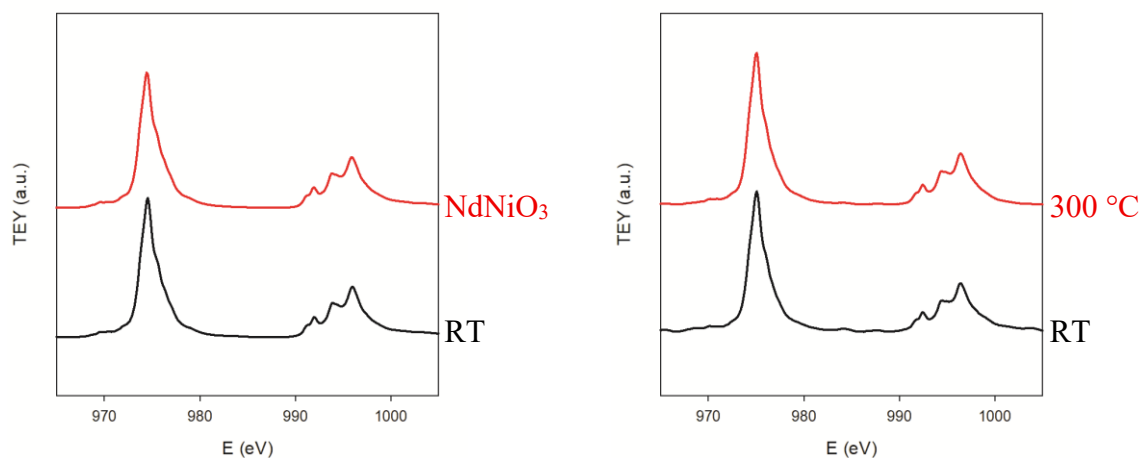


Figura 42: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd RT in He vs  $NdNiO_3$  (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del neodimio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 43. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il neodimio rimane invariato come Nd(III).

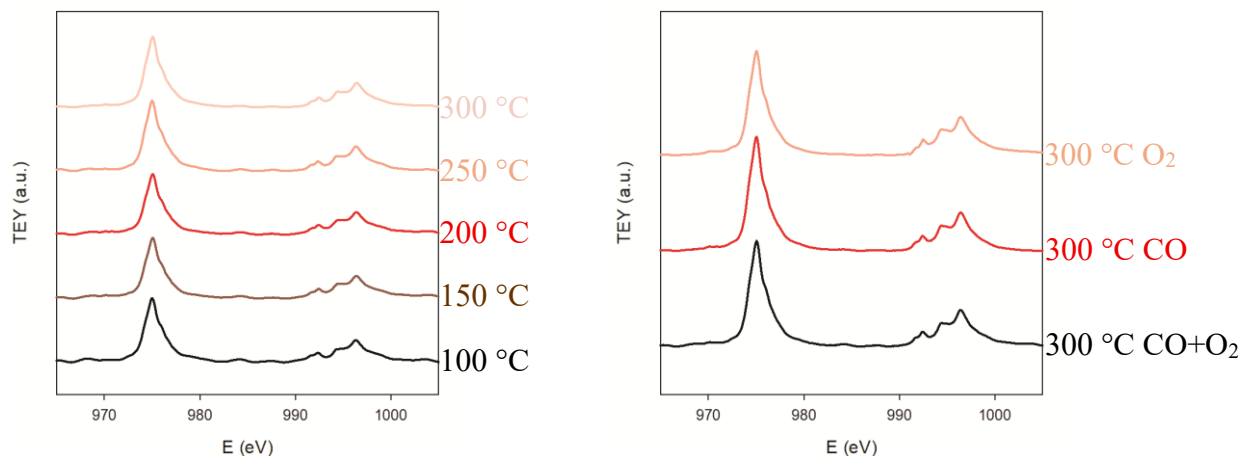


Figura 43: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Nd a 300 °C in varie atmosfere (dx).

## HEF-Mn Spray Pirolisi

Per il campione HEF-Mn sintetizzato via spray pirolisi, sono stati registrati gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce, del La e del Nd, e alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn in tutte le condizioni di reazione spiegate precedentemente. Le soglie  $M_{2,3}$  dello zirconio non sono state misurate in quanto il segnale risultava essere troppo debole.

Gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio a RT e a 300 °C in atmosfera di He sono mostrati in Figura 44 insieme agli spettri di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ , utilizzati come standard.

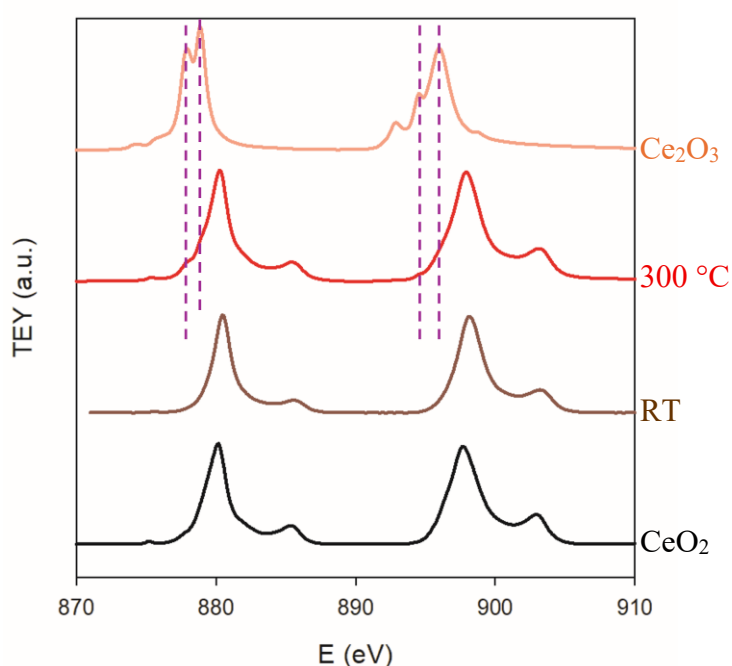


Figura 44: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce RT e 300 °C in He vs standard di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ . Per permettere un miglior confronto, gli spettri sono traslati lungo l'asse y.

Come si può vedere dal grafico, a seguito dell'attivazione a 300 °C in He, il Ce nel campione si riduce leggermente a Ce(III). La riduzione è rappresentata dalla comparsa di tre spalle evidenziate dalle linee tratteggiate viola nella figura.

Dopo la riduzione, il cerio è stato riossidato flussando  $O_2$  al 50% (Figura 45), poi è stato confrontato con il Ce a 50 °C in flusso di  $CO/O_2$ , che corrisponde al primo step di reazione. Come si può vedere dalla figura, nello spettro non si osservano più i picchi caratteristici del Ce(III), indicando che il campione è stato completamente riossidato.

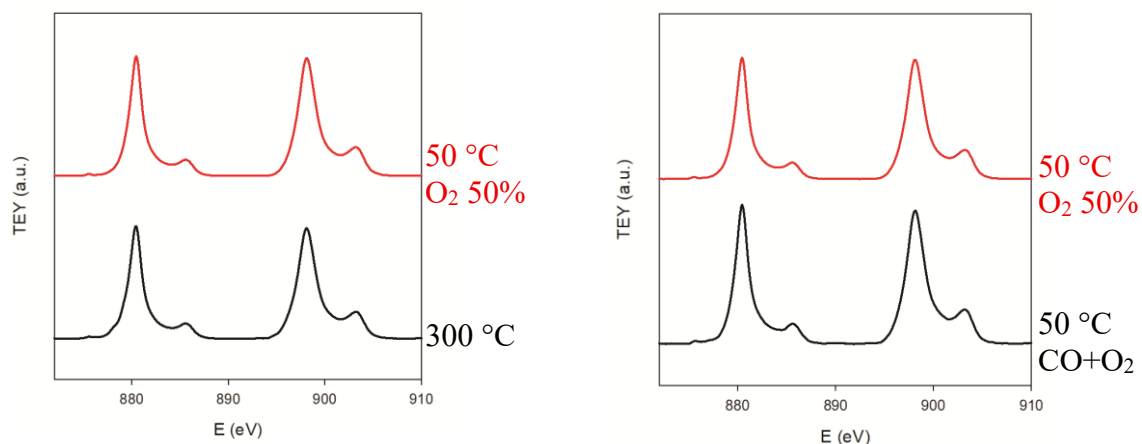


Figura 45: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce 300 °C in He vs 50 °C  $O_2$  50% (sx) e 50 °C  $O_2$  50% vs 50 °C  $CO+O_2$  (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del cerio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

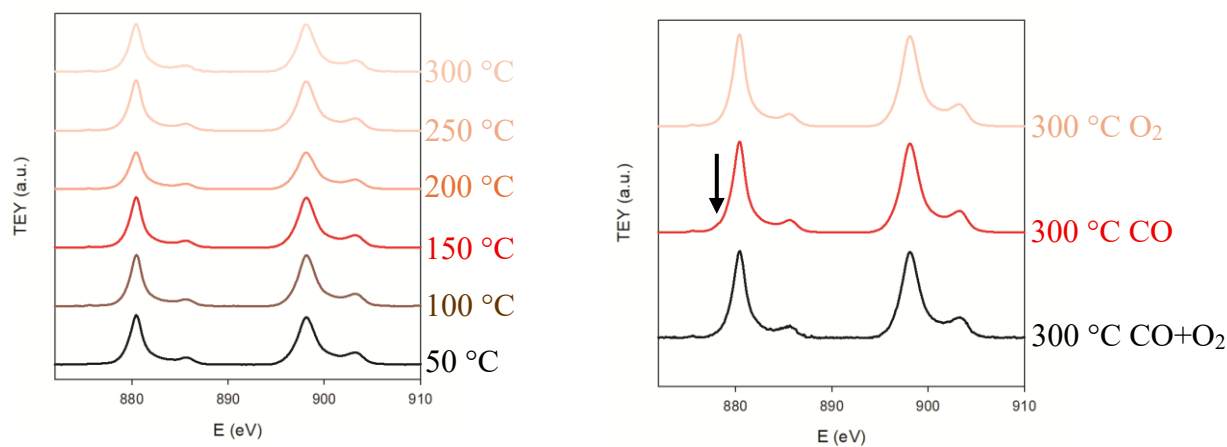


Figura 46: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce durante la reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto con a 300 °C (dx).

Nei grafici in Figura 46, si può notare come il cerio rimanga pressoché invariato in tutte le condizioni, fatta eccezione per la comparsa di una spalla molto debole nello spettro a 300 °C in  $CO$ , evidenziata dalla freccia nera in figura, che suggerisce una leggerissima riduzione da  $Ce(IV)$  a  $Ce(III)$  in atmosfera di monossido di carbonio puro, ma non durante la reazione nella miscela  $CO/O_2$ . Anche in questo campione non si osserva quindi la formazione della coppia redox  $Ce(IV)/Ce(III)$  durante la reazione.

È stato registrato lo spettro XAS delle transizioni  $M_{4,5}$  del lantanio a RT in atmosfera di He, confrontandolo con lo standard di LCSTO, uno standard composto di  $SrTiO_3$  drogato lantanio-calcio, per verificare la presenza di La(III), e lo stesso campione a 300 °C in He.

Come si può vedere dalla Figura 47, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di La(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

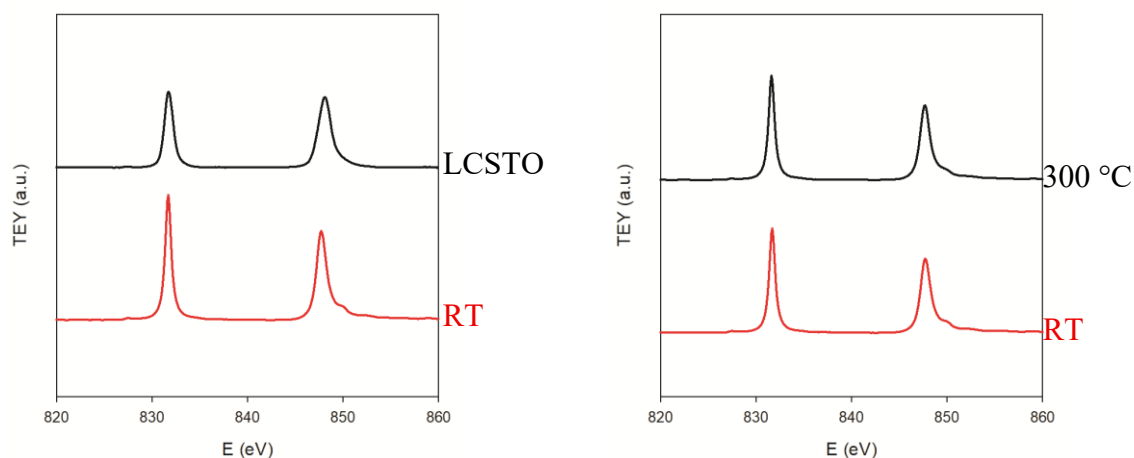


Figura 47: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La in He vs standard di LCSTO ( $SrTiO_3$  doped La-Ca) (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del lantanio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 48. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il lantanio rimane invariato come La(III).

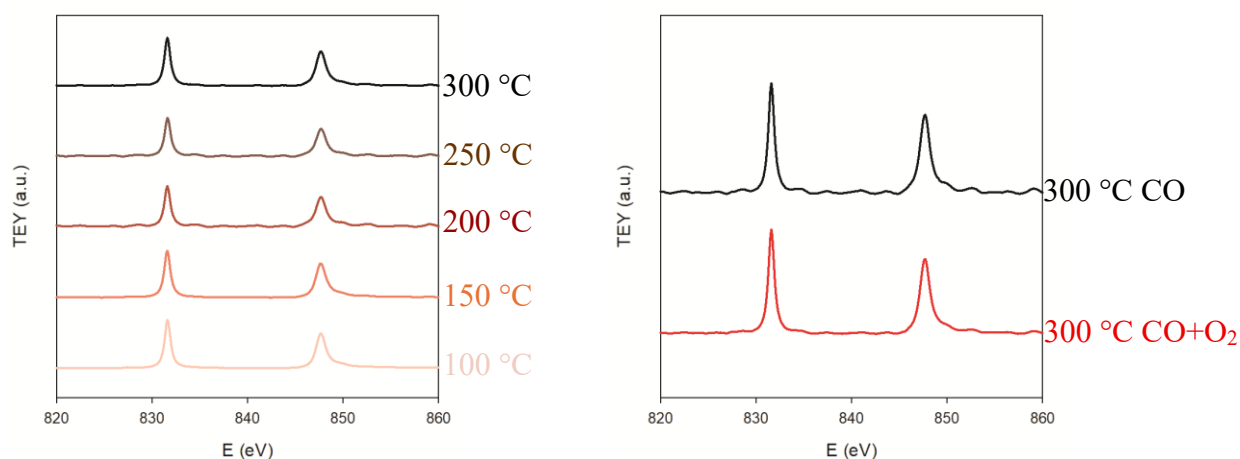


Figura 48: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto a 300 °C in varie atmosfere.

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio a RT è mostrato in Figura 49 insieme allo spettro di un composto di  $NdNiO_3$ , utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di Nd(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

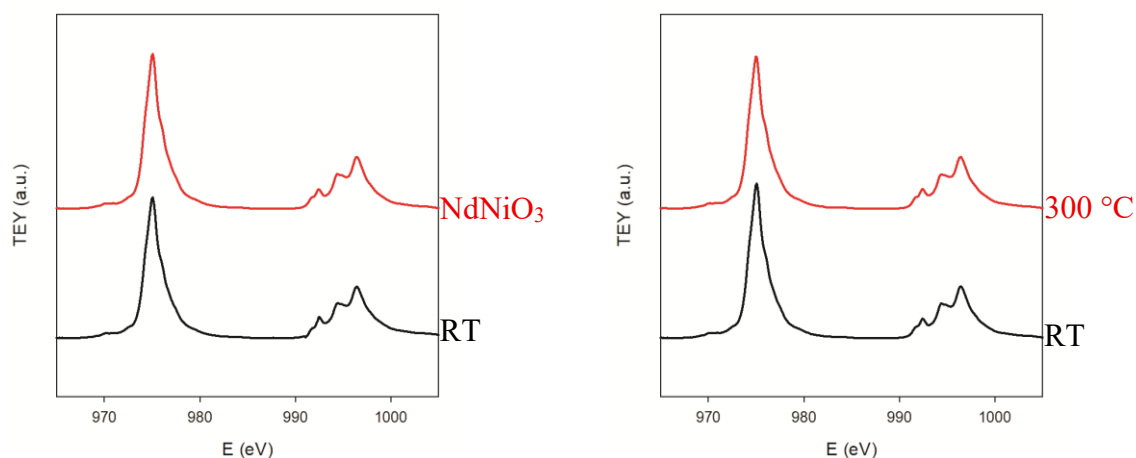


Figura 49: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd RT in He vs  $NdNiO_3$  (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del neodimio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 50. Come si può notare dalla figura, non si

evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e O<sub>2</sub>, e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il neodimio rimane invariato come Nd(III).

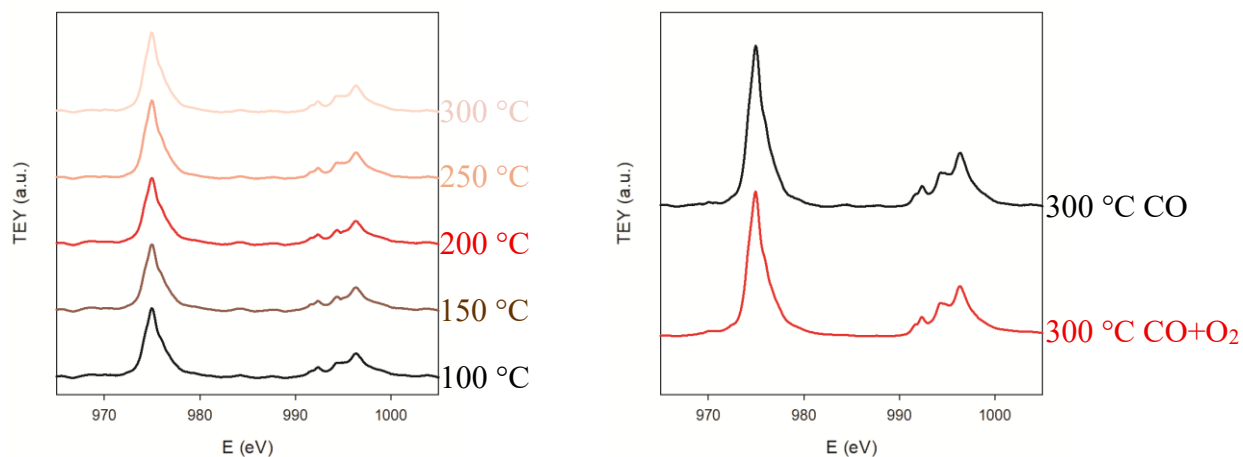


Figura 50: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Nd a 300 °C in varie atmosfere.

Gli spettri XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del manganese a RT e a 300 °C in He sono mostrati in Figura 51 insieme agli spettri di  $MnO_2$  e  $Mn_3O_4$ , per verificare la presenza rispettivamente di Mn(IV) e un mix di Mn(II)-Mn(III).

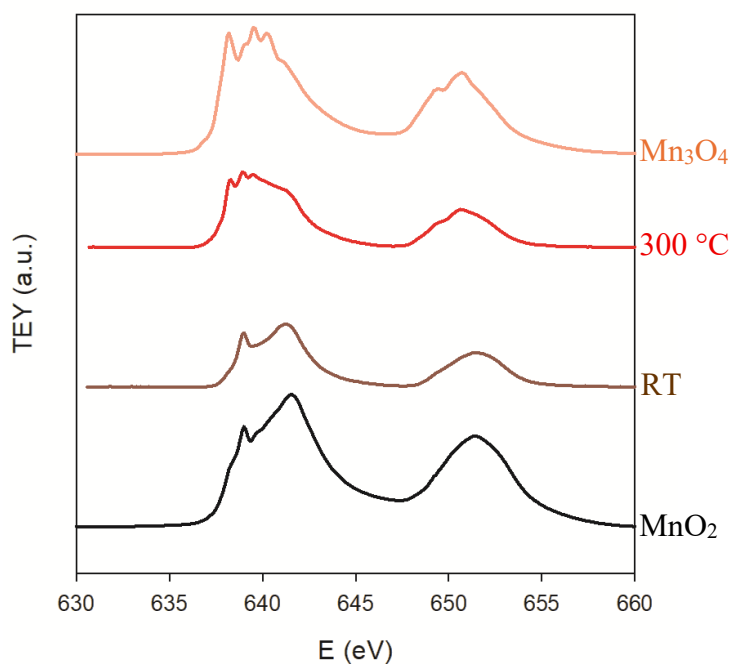


Figura 51: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn a RT e 300 °C in He vs standard  $Mn_3O_4$  e  $MnO_2$ .

Come si può osservare dal grafico, lo spettro a RT è comparabile con lo spettro di  $\text{MnO}_2$ , utilizzato come standard. Questo indica che il manganese è inizialmente presente esclusivamente come Mn(IV). Questo risultato è molto interessante, in quanto si tratta di un'ulteriore conferma del fatto che il Mn possa essere incorporato nella struttura della fluorite. Con l'attivazione a 300 °C in He, nonostante l'atmosfera sia solo leggermente riducente, il manganese passa da Mn(IV) puro a uno stato di ossidazione misto Mn(II)-Mn(III)-Mn(IV), come si evince dal confronto con lo standard di  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Dopo la riduzione, il manganese è stato riossidato flussando  $\text{O}_2$  al 50% (Figura 52), poi è stato confrontato con il Mn a 50 °C in flusso di  $\text{CO}/\text{O}_2$ , che corrisponde al primo step di reazione. Come si può vedere, il campione viene completamente riossidato, in quanto lo spettro torna comparabile a quello di partenza.

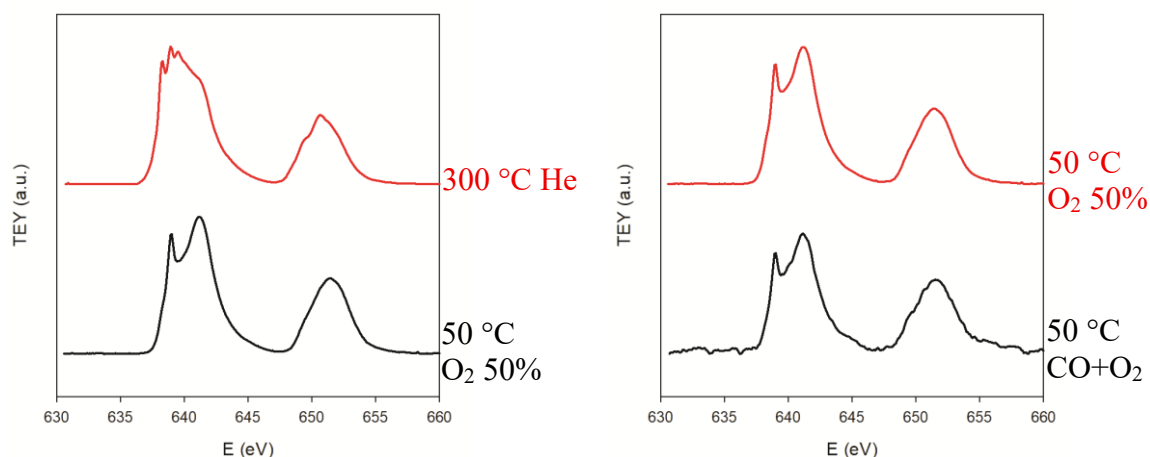


Figura 52: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn a 300 °C in He vs 50 °C in  $\text{O}_2$  50% (sx) e del Mn a 300 °C in varie atmosfere (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del manganese durante la reazione flussando  $\text{CO}/\text{O}_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $\text{CO}$  e  $\text{O}_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

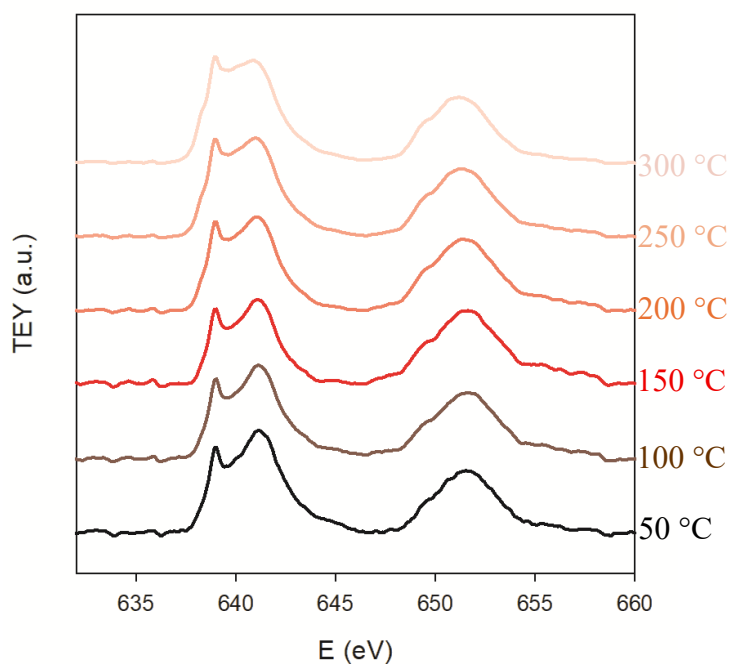


Figura 53: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn durante la reazione in  $CO+1/2O_2$ .

Durante la reazione, in atmosfera di  $CO/O_2$ , il manganese nel campione passa, progressivamente con la temperatura, da Mn(IV) a uno stato parzialmente ridotto. In particolare, fino a 150 °C lo spettro rimane sostanzialmente inalterato. Successivamente, si osserva la comparsa di una feature, evidenziata dalla freccia in Figura 54, indicativa della formazione di Mn(III) e di una spalla, evidenziata dalla linea tratteggiata viola in Figura 54, indicativa invece della formazione di Mn(II). È interessante notare che i cambiamenti negli spettri si osservano proprio in concomitanza con l'inizio della reazione di ossidazione del CO (a circa 150 °C), come mostrato dalle curve catalitiche in Figura 69. Gli spettri XAS vanno quindi a confermare l'attività redox del manganese, il quale risulta quindi disponibile per catalizzare la reazione di ossidazione del CO a  $CO_2$ .

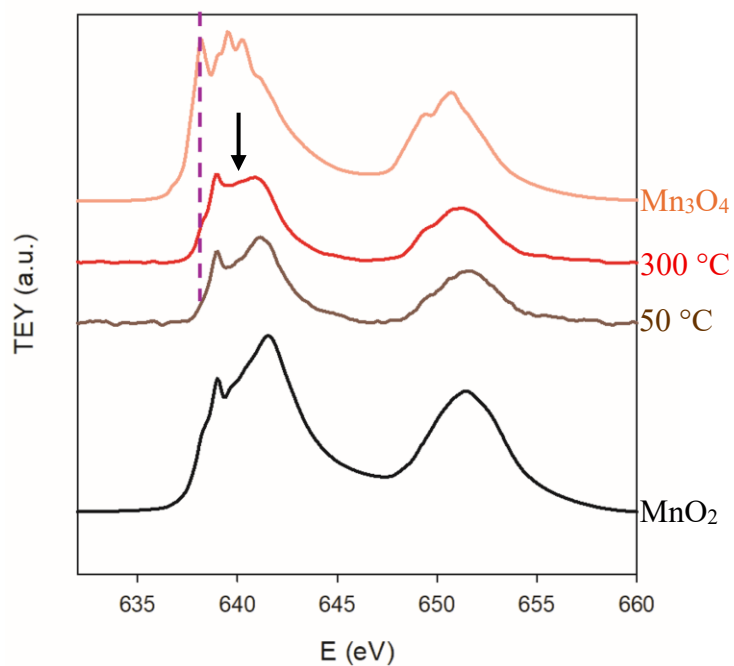


Figura 54: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn all'inizio della reazione in  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2$  ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) e alla fine ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) confrontati con gli standard di  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

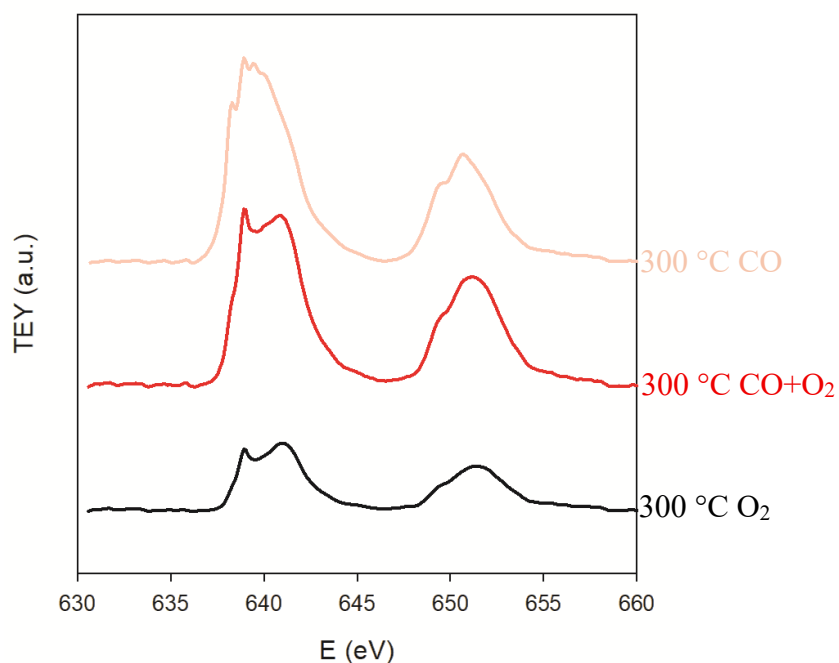


Figura 55: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn, confronto a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in varie atmosfere.

Dopo la reazione, in atmosfera di solo CO il Mn si riduce ulteriormente, come dimostrato dalla crescita del picco attribuibile al Mn(II) nel grafico in Figura 55. In atmosfera di solo  $\text{O}_2$  si osserva la parziale ri-ossidazione a Mn(IV). Questo dimostra la buona reversibilità del

manganese dopo che è avvenuta la reazione, parametro di fondamentale importanza per valutare un catalizzatore.

### HEF-Mn Sol-gel

Per il campione HEF-Mn sintetizzato via spray pirolisi, sono stati registrati gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce, del La e del Nd, e alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn in tutte le condizioni di reazione spiegate precedentemente. Le soglie  $M_{2,3}$  dello zirconio non sono state misurate in quanto il segnale risultava essere troppo debole.

Gli spettri XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del cerio a RT e a 300 °C in atmosfera di He sono mostrati in Figura 56 insieme agli spettri di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ , utilizzati come standard.

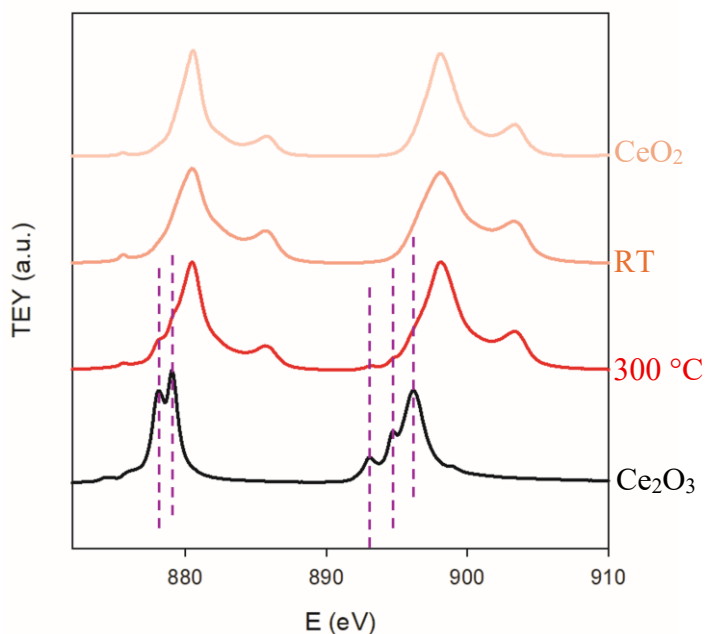


Figura 56: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce RT e 300 °C in He vs standard di  $CeO_2$  e  $Ce_2O_3$ . Per permettere un miglior confronto, gli spettri sono traslati lungo l'asse y.

Come si può vedere dal grafico, a seguito dell'attivazione a 300 °C in He, il Ce nel campione si riduce leggermente a Ce(III). La riduzione è rappresentata dalla comparsa di spalle evidenziate dalle linee tratteggiate viola nella figura. Si può notare che la riduzione, seppur limitata, è maggiore rispetto al campione sintetizzato tramite spray pirolisi.

Dopo la riduzione, il cerio è stato ri-ossidato flussando  $O_2$  al 50% (Figura 57), poi è stato confrontato con il Ce a 50 °C in flusso di  $CO/O_2$ , che corrisponde al primo step di reazione.

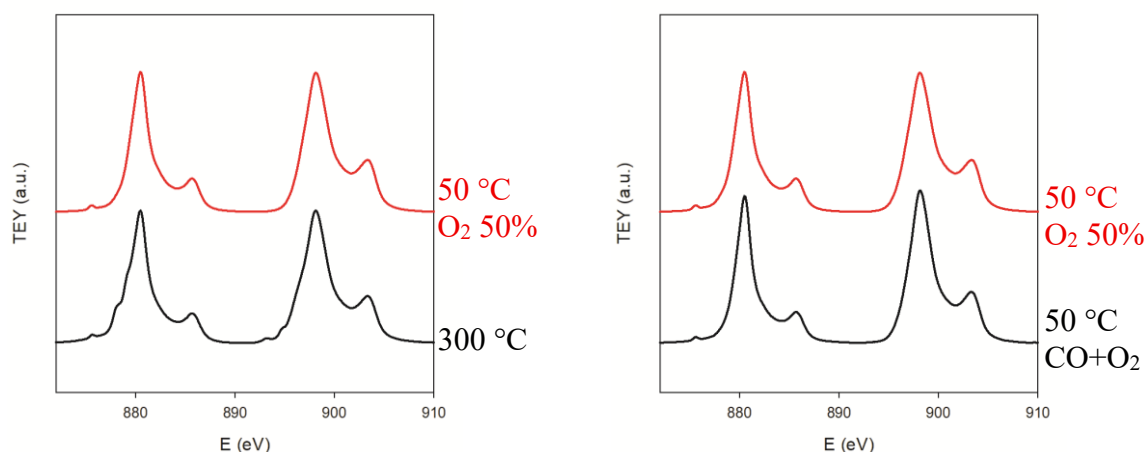


Figura 57: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Ce 300 °C in He vs 50 °C  $O_2$  50% (sx) e 50 °C  $O_2$  50% vs 50 °C  $CO+O_2$  (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del cerio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

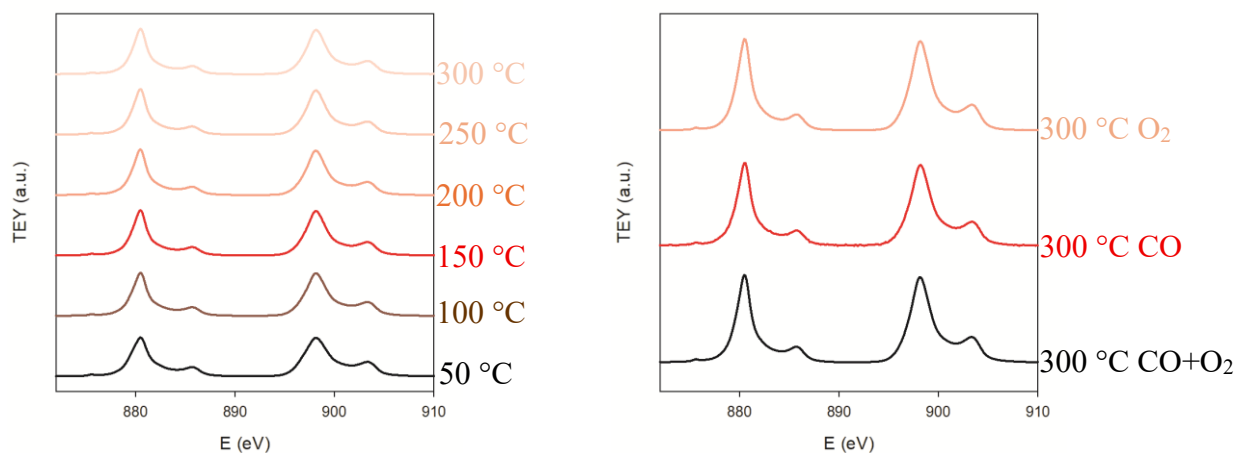


Figura 58: Spettro XAS delle soglie  $M_{4,5}$  del Ce della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Ce a 300 °C in varie atmosfere.

Come si può vedere dai grafici nelle figure, il cerio durante la reazione sembra rimanere invariato come  $Ce(IV)$ .

È stato registrato lo spettro XAS delle transizioni  $M_{4,5}$  del lantanio a RT in atmosfera di He, confrontandolo con lo standard di LCSTO, uno standard composto di  $SrTiO_3$  drogato lantanio-calcio, per verificare la presenza di  $La(III)$ , e lo stesso campione a 300 °C in He.

Come si può vedere dalla Figura 59, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di La(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

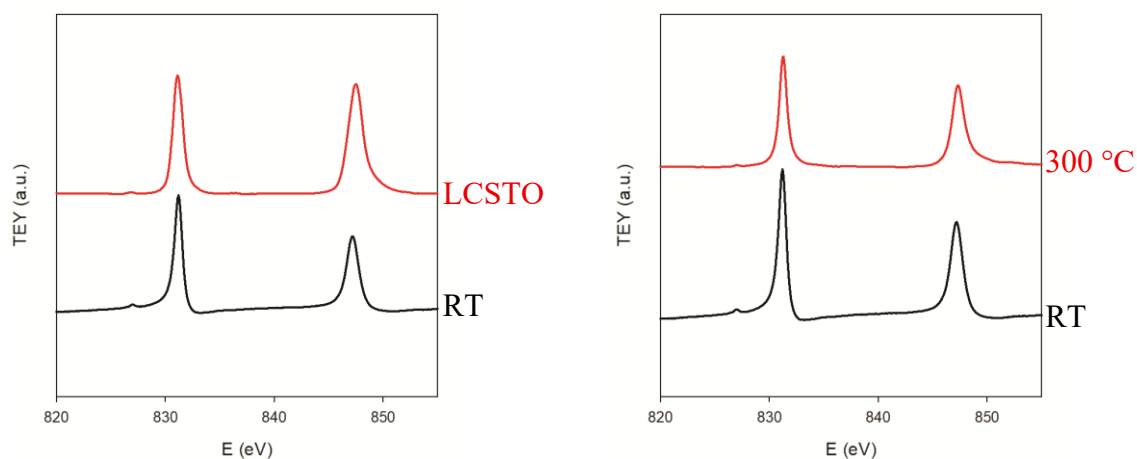


Figura 59: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La in He vs standard di LCSTO ( $SrTiO_3$  doped La-Ca) (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del lantanio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 60. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di CO e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il lantanio rimane invariato come La(III).

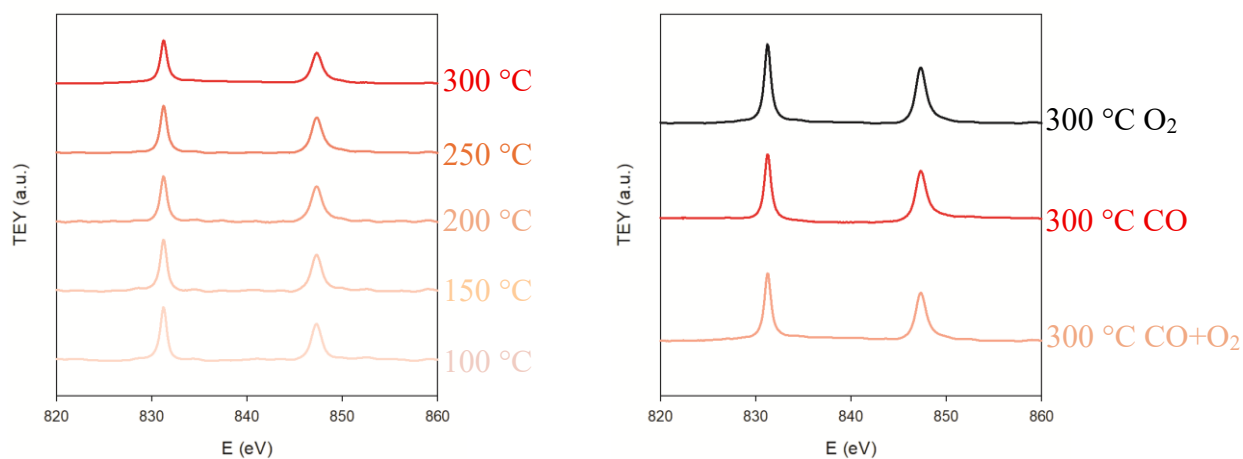


Figura 60: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del La della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto a 300 °C in varie atmosfere.

Lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio a RT è mostrato in Figura 61 insieme allo spettro di un composto di  $NdNiO_3$ , utilizzato come standard. Come si può vedere, il profilo spettrale è comparabile con lo spettro di riferimento, indicando la presenza di Nd(III). Durante il trattamento a 300 °C in He lo spettro non subisce variazioni.

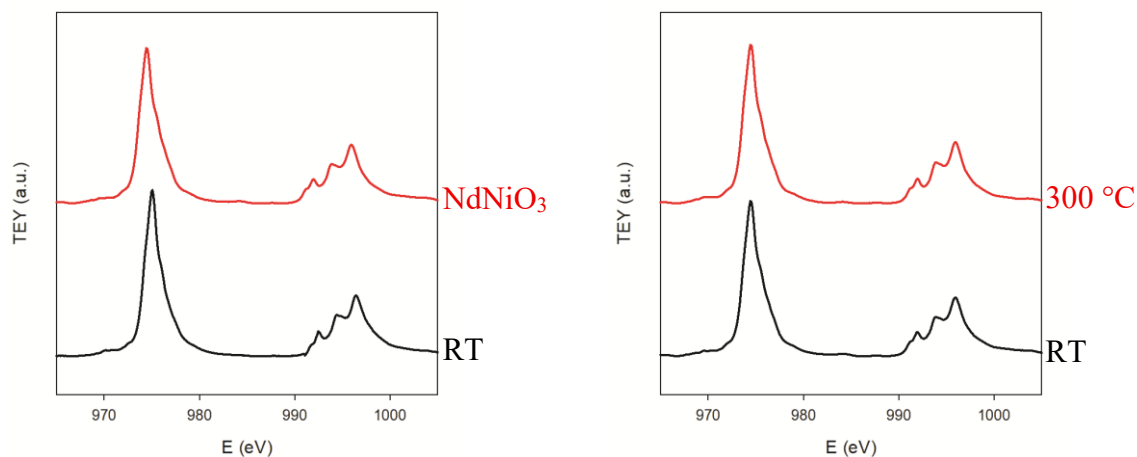


Figura 61: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd RT in He vs  $NdNiO_3$  (sx) e RT vs 300 °C in He (dx).

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS del neodimio durante la reazione flussando  $CO/O_2$  insieme all'elio, a diverse temperature. Poi, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo step finale della reazione.

A questo punto è stato registrato lo spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del neodimio flussando  $CO/O_2$  in quantità stechiometrica insieme all'elio, riscaldando progressivamente fino a 300 °C. Gli spettri acquisiti ogni 50 °C sono mostrati in Figura 62. Come si può notare dalla figura, non si evidenziano cambiamenti significativi. Successivamente, sono stati registrati gli spettri a 300 °C in atmosfere di  $CO$  e  $O_2$ , e sono stati confrontati con lo spettro corrispondente allo step finale della reazione. Come si può vedere, in tutti i casi, il neodimio rimane invariato come Nd(III).

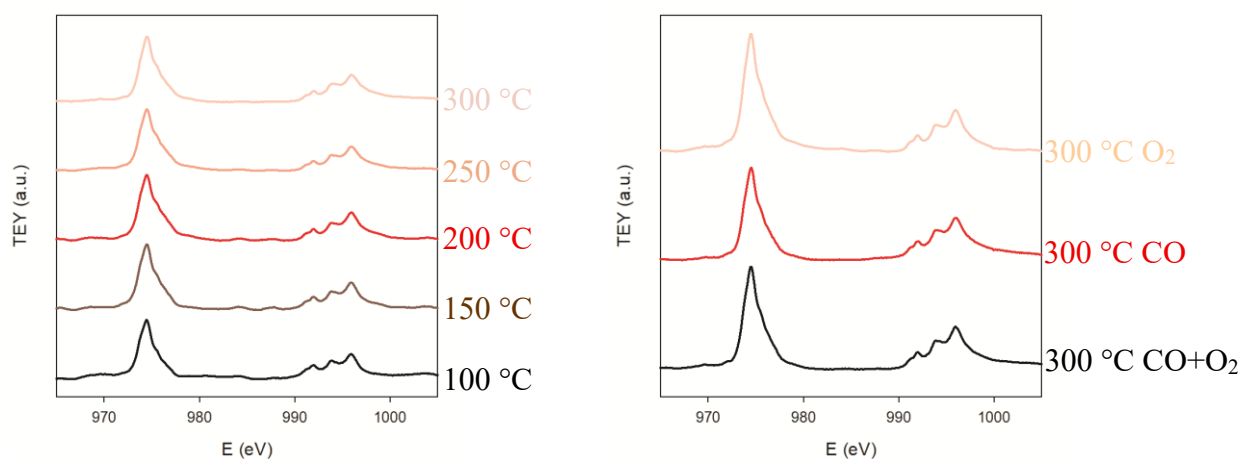


Figura 62: Spettro XAS alle soglie  $M_{4,5}$  del Nd della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto del Nd a 300 °C in varie atmosfere.

Gli spettri XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del manganese a RT e a 300 °C in He sono mostrati in Figura 63 insieme agli spettri di  $MnO_2$  e  $Mn_3O_4$ , per verificare la presenza rispettivamente di Mn(IV) e un mix di Mn(II)-Mn(III).

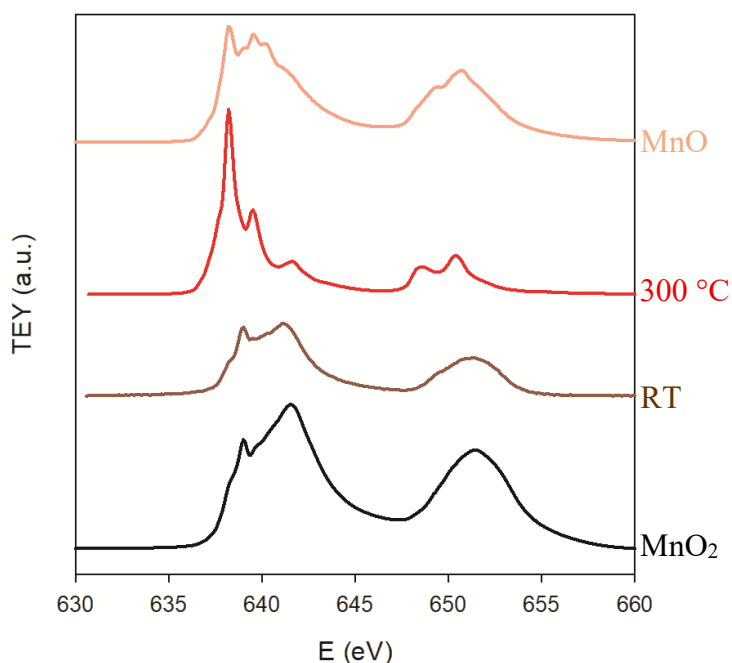


Figura 63: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn a RT e 300 °C in He confrontati con gli standard  $MnO$  e  $MnO_2$ .

Dal grafico in figura si può notare come il manganese nel campione a RT sia presente inizialmente come Mn (IV), ma a seguito dell'attivazione a 300 °C in elio, si riduca completamente a Mn (II), nonostante l'atmosfera di elio sia solo leggermente riducente. Si può

inoltre notare come la riduzione è più spinta rispetto allo stesso campione sintetizzato via spray pirolisi.

Lo standard utilizzato per rappresentare il Mn (II) è MnO, il quale, tuttavia, risulta parzialmente ossidato a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, poiché poco stabile.

Dopo la riduzione, il manganese è stato riossidato flussando O<sub>2</sub> al 50% (Figura 64), poi è stato confrontato con il Mn a 50 °C in flusso di CO/O<sub>2</sub>, che corrisponde al primo step di reazione.

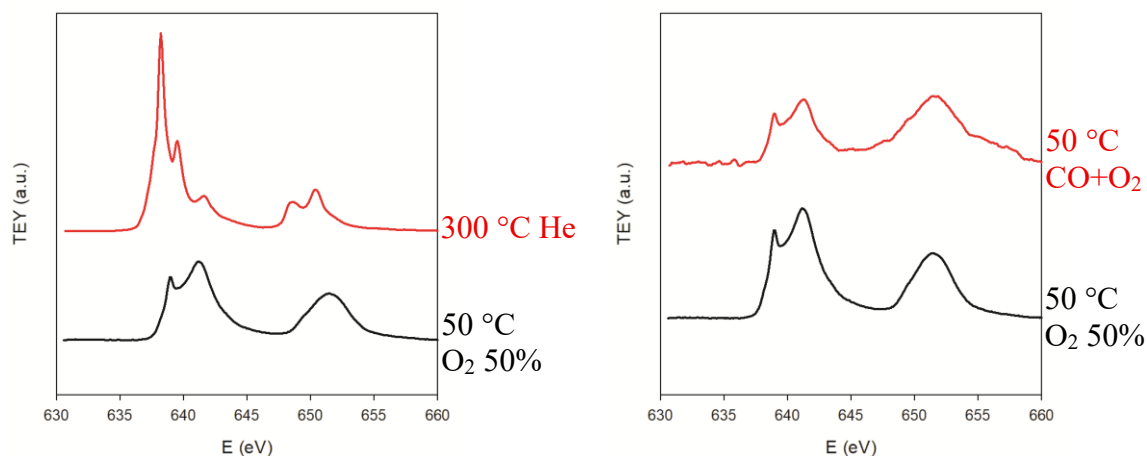


Figura 64: Spettro XAS alle soglie L<sub>2,3</sub> del Mn del confronto tra 300 °C in He e 50 °C in O<sub>2</sub> 50% (sx) e confronto tra 50 °C O<sub>2</sub> 50% e 50 °C all'inizio della reazione in CO+1/2O<sub>2</sub>.

Durante la reazione, in atmosfera di CO/O<sub>2</sub>, il manganese nel campione passa, progressivamente con la temperatura, da Mn(IV) a uno stato parzialmente ridotto. In particolare, fino a 150 °C lo spettro rimane sostanzialmente inalterato. Successivamente, si osserva la comparsa di una feature, evidenziata dalla linea tratteggiata verde in Figura 66, indicativa della formazione di Mn(III) e di una spalla, evidenziata dalla linea tratteggiata viola in figura, indicativa invece della formazione di Mn(II). È interessante notare che i cambiamenti negli spettri si osservano proprio in concomitanza con l'inizio della reazione (a circa 150 °C), come mostrato dalle curve catalitiche in Figura 69.

Gli spettri XAS vanno quindi a confermare l'attività redox del manganese, il quale risulta quindi disponibile per catalizzare la reazione di ossidazione del CO a CO<sub>2</sub>.

Nella figura è anche presente il confronto della reazione con le misure del campione in elio a temperatura ambiente e a 300 °C, che sono stati usati come standard per rappresentare rispettivamente Mn (IV) e Mn (II), per quanto concerne questo campione.

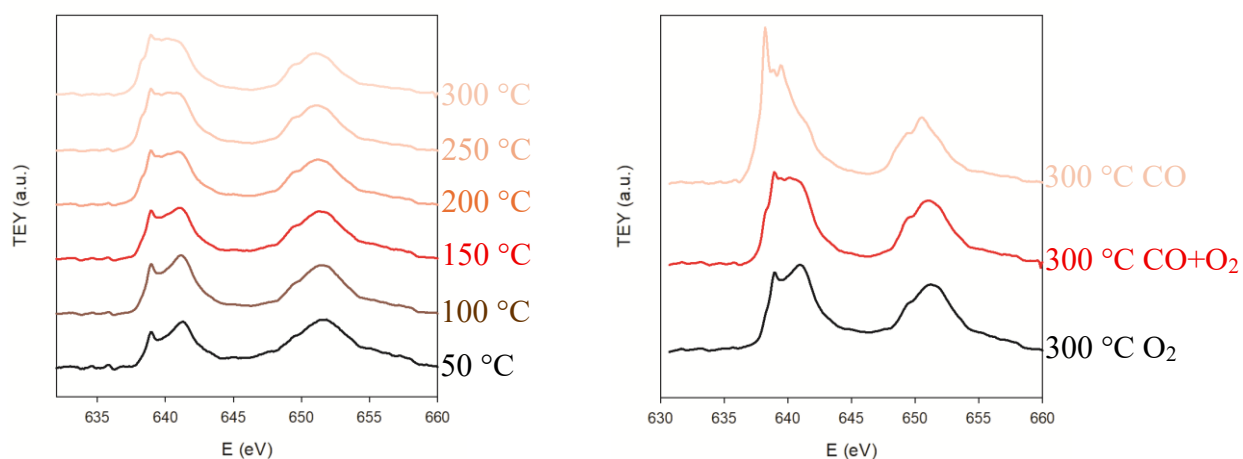


Figura 65: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn della reazione in  $CO+1/2O_2$  (sx) e confronto a 300 °C in varie atmosfere.

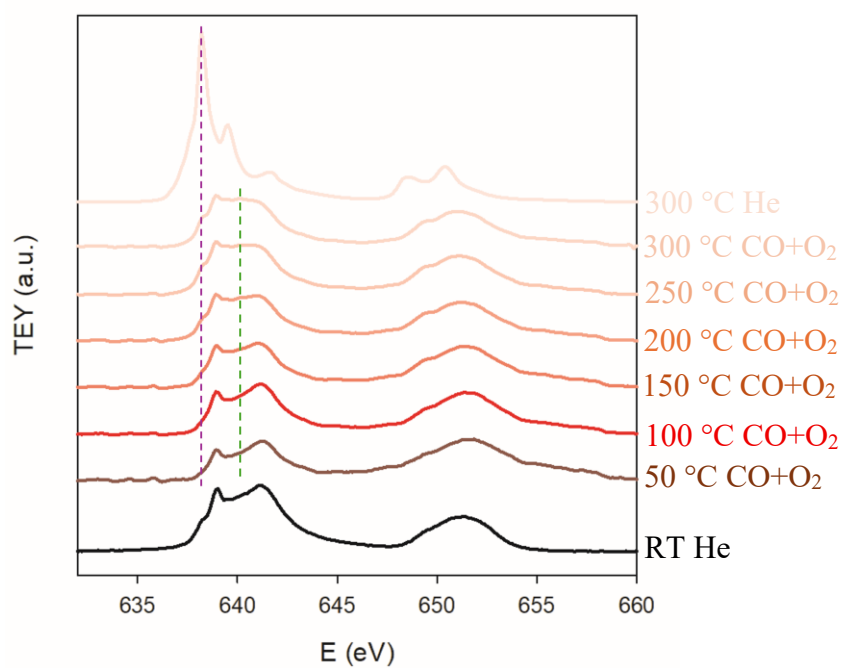


Figura 66: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn di confronto della reazione del Mn in  $CO+1/2O_2$  con RT e 300 °C in He.

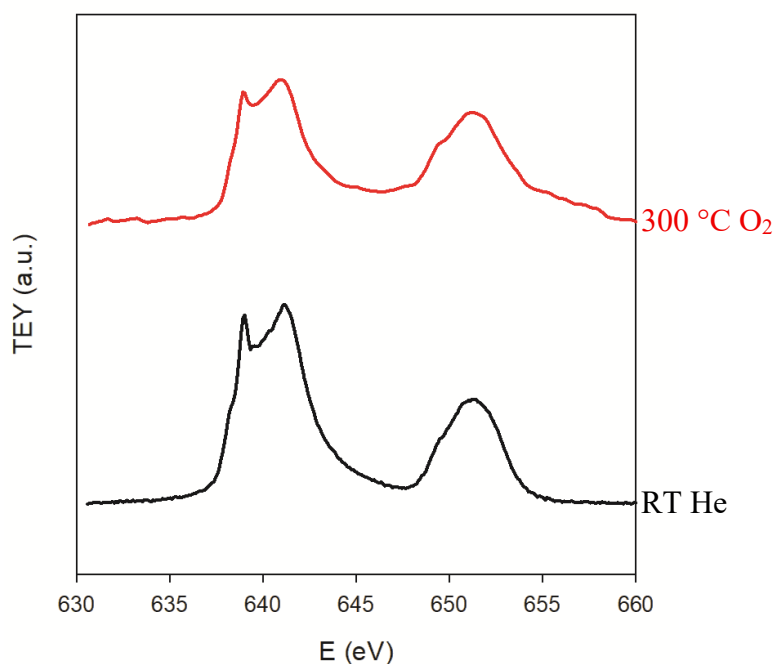


Figura 67: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn del confronto RT in He e 300 °C in O<sub>2</sub>.

Dal grafico in Figura 67, si può vedere il confronto tra il Mn nel campione a RT in atmosfera inerte e il Mn a 300 °C in atmosfera di O<sub>2</sub> a seguito della reazione.

Si può notare come il Mn, dopo essersi ridotto alla fine della reazione in CO/O<sub>2</sub>, si riossidi a Mn(II); questo dimostra una buona reversibilità del Mn in questo campione, parametro di fondamentale importanza per valutare un catalizzatore.

Gli spettri XAS vanno quindi a confermare l'attività redox del manganese, il quale risulta quindi disponibile per catalizzare la reazione di ossidazione del CO a CO<sub>2</sub>.

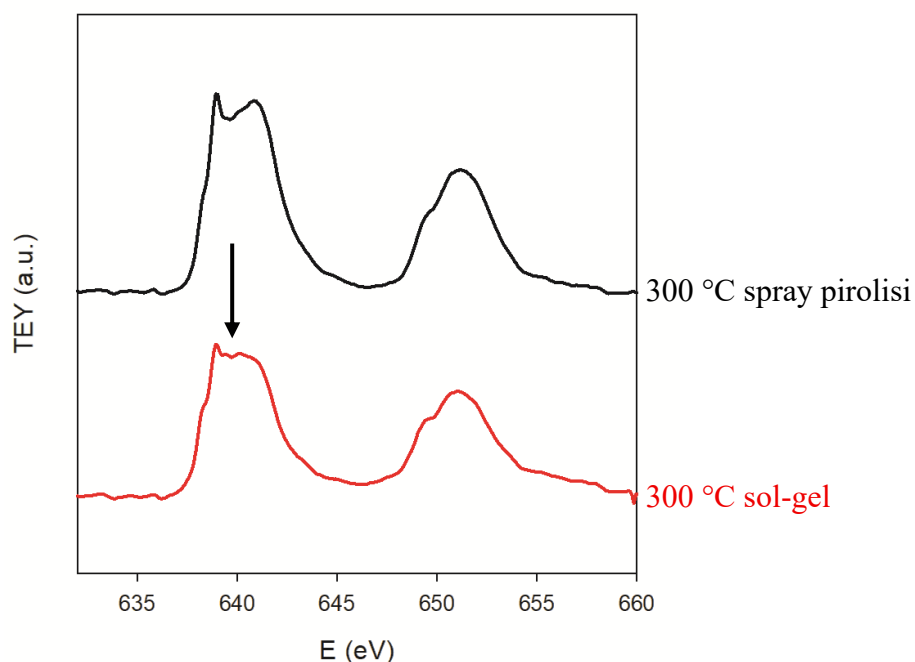


Figura 68: Spettro XAS alle soglie  $L_{2,3}$  del Mn dei campioni HEF-Mn sintetizzati via sol-gel e spray pirolisi misurati a  $300\text{ °C}$  in  $\text{CO}+1/2\text{O}_2$ .

In Figura 68 è riportato il confronto tra gli spettri XAS dei campioni HEF-Mn sintetizzati via spray pirolisi e sol-gel, dello step finale della reazione, ovvero a  $300\text{ °C}$  in flusso stechiometrico di CO e  $\text{O}_2$ . Si può notare come il manganese sia leggermente più ridotto nel campione sintetizzato sol-gel, come si può vedere dalle feature evidenziate dalla freccia nella figura, oltre alla forma del picco della soglia  $L_3$  che è maggiormente comparabile con quella di  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Questo sottolinea una superficie molto dinamica per il campione HEF-Mn sintetizzato via sol-gel, nonostante presenti dimensioni dei grani maggiori rispetto allo stesso campione sintetizzato via spray pirolisi.

### 3.3.2 Studio della catalisi

I risultati dell'attività catalitica riportati in questa sezione mostrano l'andamento della reazione di conversione da CO a  $\text{CO}_2$  in funzione della temperatura, operando in un flusso di CO e  $\text{O}_2$  (in quantità stechiometrica) ed elio. Il valore di conversione in  $\text{CO}_2$  è stato ricavato processando i segnali del micro-GC: l'integrazione delle aree dei picchi è stata eseguita tramite il software WinPLOTR, permettendo di trasformare il dato grezzo nella percentuale effettiva di CO convertito per ogni step termico.

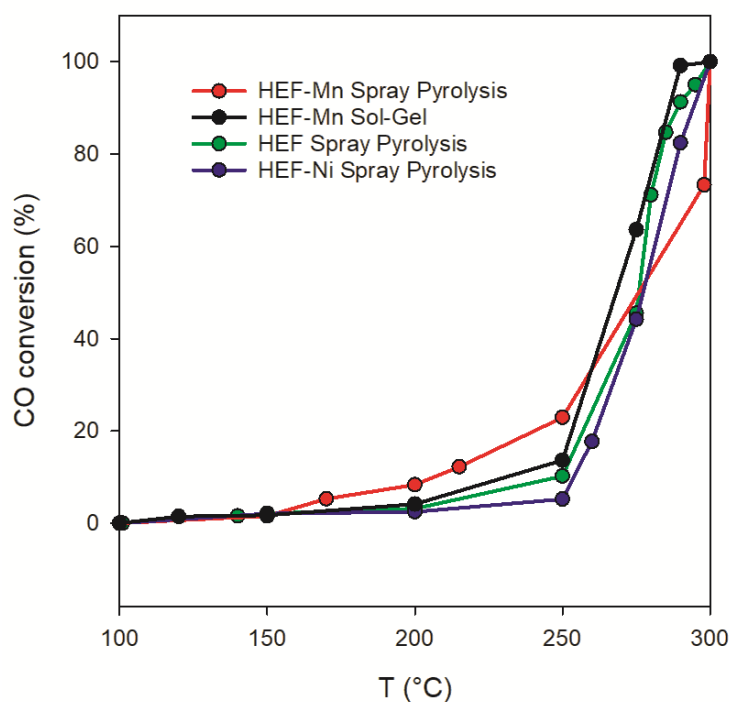


Figura 69: Grafico delle curve catalitiche dei campioni misurati al sincrotrone.

Come si osserva nel grafico nella Figura 69, il campione HEF-Mn sintetizzato via spray pirolisi (curva rossa) presenta il profilo catalitico più promettente: la reazione, infatti, si innesca già intorno ai 150 °C, ovvero con un anticipo di circa 50 °C rispetto agli altri sistemi analizzati. Risulta particolarmente significativo il confronto con l'omologo campione ottenuto tramite sol-gel (in nero). La superiore efficienza del campione da spray pirolisi è verosimilmente riconducibile alla struttura più fine dei grani; tale nanostruttura garantisce una maggiore area superficiale specifica e, di conseguenza, un numero più elevato di siti attivi su cui può aver luogo la reazione. Si può comunque notare che il campione HEF-Mn sintetizzato tramite sol-gel è più attivo rispetto agli altri campioni, nonostante la dimensione dei grani sia mediamente più elevata. Inoltre, nonostante HEF-Mn sintetizzato via spray pirolisi sia attivo a temperatura inferiore, quello sintetizzato tramite sol-gel raggiunge prima il 100 % di conversione. Per quanto concerne gli altri due sistemi sintetizzati via spray pirolisi (HEF e HEF-Ni), l'attività catalitica comincia intorno ai 200 °C, in modo analogo a quanto osservato per il campione HEF-Mn sol-gel. Nonostante l'evidente reattività, non sono state riscontrate variazioni significative nei profili XAS dei componenti all'interno dei relativi sistemi, fatta eccezione per piccoli cambiamenti negli spettri del Ce nel campione HEF-Ni.

Tale evidenza è probabilmente imputabile alla cinetica dei processi redox, la quale, a livello del cerio, risulterebbe probabilmente troppo rapida rispetto alla risoluzione temporale della tecnica operando.

Il campione HEF-Ni risulta essere l'unico in cui si può notare il Ce cambiare leggermente stato di ossidazione da 4+ a 3+ durante la reazione, nonostante poi a 300 °C si ri-ossidi a Ce(IV).

In tutti gli altri sistemi analizzati, dagli spettri XAS, il cerio si trova quasi sempre nello stato di ossidazione 4+ durante la reazione, nonostante la reazione di ossidazione del CO a CO<sub>2</sub> di fatto avvenga anche nel campione senza metalli della prima serie di transizione all'interno della composizione.

Una possibile spiegazione risiede nel bilancio tra le velocità delle semireazioni del ciclo redox. Nel meccanismo di MvK, il ciclo è composto dalla riduzione del catalizzatore (formazione della vacanza di ossigeno) e dalla sua successiva ri-ossidazione (riempimento della vacanza tramite O<sub>2</sub> gassoso). Se la cinetica di ri-ossidazione è significativamente più rapida della fase di riduzione, la concentrazione istantanea di specie ridotte Ce(III) sulla superficie potrebbe mantenersi a livelli estremamente bassi. In tale scenario, il cerio tornerebbe allo stato Ce(IV) quasi istantaneamente dopo aver partecipato all'atto catalitico, rendendo la frazione di Ce(III) presente in ogni momento inferiore al limite di rilevabilità della tecnica XAS. In altre parole, se il turnover catalitico è molto frenetico, i cambiamenti elettronici transienti del cerio potrebbero venire smussati dall'acquisizione, lasciando emergere solo lo stato termodinamicamente più stabile in condizioni di flusso di ossigeno, ovvero il Ce(IV). Nelle fluoriti ad alta entropia sono presenti vacanze di ossigeno intrinseche, necessarie a garantire l'elettroneutralità del sistema. In particolare, la presenza di cationi trivalenti come La(III) e Nd(III), in sostituzione di cationi tetravalenti quali Ce(IV), induce la formazione di vacanze di ossigeno per compensare lo squilibrio di carica. Questo meccanismo riduce la necessità della riduzione di Ce(IV) a Ce(III) come via alternativa per la generazione di vacanze.

Il campione HEF-Ni mostra un'efficienza catalitica comparabile a quella del campione HEF privo di metalli di transizione, suggerendo che il nichel non svolga un ruolo attivo significativo nella reazione di ossidazione del CO. Al contrario, i campioni contenenti manganese evidenziano un marcato miglioramento dell'attività catalitica. Questo risultato suggerisce che il manganese possa contribuire alla reazione attraverso un duplice ruolo. Da un lato, può assumere un ruolo "attivo", agendo come sito attivo favorendo l'adsorbimento del CO e la sua successiva ossidazione a CO<sub>2</sub>. Dall'altro, può svolgere un ruolo "passivo", assistendo, grazie alla sua attività redox, il processo di formazione/riempimento delle vacanze di ossigeno durante il decorso della reazione.

## 4. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha permesso di approfondire le potenzialità delle fluoriti ad alta entropia (HEF) come catalizzatori per l'ossidazione del monossido di carbonio. L'obiettivo centrale della ricerca è stato quello di investigare come la complessità composizionale e le proprietà di questi materiali influenzino l'efficienza nell'ossidazione catalitica del CO a CO<sub>2</sub>, una reazione di fondamentale importanza sia per la protezione ambientale che come benchmark per lo studio di nuovi catalizzatori eterogenei.

Una prima fase cruciale dello studio ha riguardato il confronto tra le due diverse metodologie di sintesi: il metodo sol-gel (Pechini modificato) e la spray pirolisi. I risultati ottenuti tramite diffrazione a raggi X (XRD) e microscopia elettronica a scansione (SEM) hanno evidenziato come la tecnica di sintesi moduli le proprietà chimico-fisiche dei prodotti finali. In particolare, la spray pirolisi si è dimostrata un metodo estremamente efficace per l'ottenimento di polveri nanostrutturate caratterizzate da dimensioni dei grani cristallini leggermente inferiori rispetto alla via sol-gel. Inoltre, il raffinamento Rietveld ha rivelato che i campioni ottenuti tramite spray pirolisi presentano costanti reticolari sistematicamente inferiori rispetto a quelli sol-gel, suggerendo una diversa dinamica di incorporazione dei cationi. Dal punto di vista strutturale, l'integrazione di metalli di transizione (Mn, Ni, Co, Cu) nel reticolo della fluorite, basato su Ce<sub>0.5</sub>(Zr,La,Nd)<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, ha mostrato comportamenti differenti a seconda del catione da incorporare e del metodo di sintesi. La fluorite ad alta entropia con il Mn (Ce<sub>0.5</sub>(Zr,La,Nd,Mn)<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>) ha dato i risultati più promettenti, mostrando i valori di costante reticolare più bassi in assoluto, suggerendo una efficace incorporazione di Mn nel reticolo. Sono stati tuttavia osservati nel pattern XRD dei picchi, seppur poco intensi, appartenenti ad una fase secondaria che però non è stata riconosciuta. Gli altri metalli (Ni, Co e Cu) hanno manifestato una maggiore tendenza alla segregazione in fasi secondarie, particolarmente evidente nel metodo sol-gel.

Il cuore sperimentale della tesi è stato lo studio *operando* condotto presso il sincrotrone MAX IV di Lund, dove l'utilizzo della spettroscopia soft-XAS ha permesso di monitorare l'evoluzione degli stati di ossidazione dei metalli sulla superficie del catalizzatore durante il procedere della reazione. I risultati hanno fornito una prova diretta dell'attività redox dei centri metallici.

Per i campioni HEF e HEF-Mn, sia sol-gel che spray pirolisi, i risultati XAS hanno mostrato che cerio, lantanio e neodimio rimangono sostanzialmente nei loro stati di ossidazione stabili Ce(IV), La(III) e Nd(III) durante l'intera sequenza di reazione. La mancata rilevazione di

variazioni significative negli spettri del cerio in questi sistemi è stata interpretata alla luce della cinetica del ciclo redox: se la ri-ossidazione del Ce(III) a Ce(IV) avviene con velocità superiore alla risoluzione temporale della tecnica, la concentrazione istantanea di Ce(III) in superficie rimane al di sotto della soglia di rilevabilità. Nel campione HEF-Ni, tuttavia, è stata osservata una lieve riduzione del cerio durante la reazione a temperature intermedie (tra 100 e 150 °C), con successiva ri-ossidazione a 300 °C. Il nichel è rimasto invariato come Ni(II) in tutte le condizioni investigate.

Il risultato più significativo è emerso dallo studio del campione HEF-Mn, in entrambe le versioni sol-gel e spray pirolisi. Gli spettri XAS delle transizioni  $L_{2,3}$  del manganese hanno evidenziato un'intensa attività redox: il Mn(IV), presente nel campione a temperatura ambiente, si riduce già durante la fase di attivazione in atmosfera inerte a 300 °C, raggiungendo stati di ossidazione misti Mn(II)-Mn(III). Nel corso della reazione in flusso di CO/1/2O<sub>2</sub>, è stato osservato il progressivo abbassamento dei picchi caratteristici di Mn(IV) e la contemporanea crescita del contributo di Mn(III) e Mn(II), con andamento dipendente dalla temperatura. La buona reversibilità del ciclo redox del manganese, dimostrata dalla sua ri-ossidazione a seguito di esposizione a O<sub>2</sub>, rappresenta un parametro fondamentale per valutarne il potenziale come componente catalitico in applicazioni reali.

Attraverso l'analisi delle curve catalitiche, si può affermare come il campione HEF-Mn sia risultato il migliore dal punto di vista catalitico, poiché in grado di far partire la reazione di conversione del CO già intorno a 150 °C, cioè con circa 50 °C di anticipo rispetto agli altri sistemi analizzati. Tale risultato è attribuibile alla presenza di manganese nella struttura fluoritica e alla sua possibilità di accedere a vari stati di ossidazione. L'attività redox del manganese, infatti, fornisce centri attivi per la reazione redox, favorendo il meccanismo Mars-van Krevelen.

Oltre all'efficienza catalitica riscontrata, legata alla possibilità di ottenere dimensioni dei grani ridotte (e quindi maggiore area superficiale), il metodo di sintesi via spray pirolisi si distingue per la sua elevata velocità di esecuzione e la natura one-pot, che ne facilitano l'eventuale scalabilità industriale. Tale metodologia può inoltre essere definita green, in quanto l'intero processo di sintesi è stato condotto utilizzando solamente acqua come solvente, evitando l'uso di reagenti organici tossici o costosi trattamenti di smaltimento.

In ottica futura, risulterebbe di estremo interesse implementare nelle analisi uno studio riguardante l'area superficiale specifica delle fluoriti, come ad esempio una BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Inoltre, per ottenere una comprensione ancora più profonda del meccanismo di reazione, studi futuri potrebbero prevedere l'impiego della spettroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) in situ. Questa tecnica permetterebbe di identificare le specie intermedie adsorbite sulla superficie del catalizzatore durante l'ossidazione del CO a CO<sub>2</sub>.

In conclusione, questo lavoro dimostra che le fluoriti ad alta entropia rappresentano una classe di materiali catalitici promettente per l'ossidazione del CO.

Questi risultati suggeriscono prospettive interessanti per il design razionale di catalizzatori privi di metalli nobili, con sintesi potenzialmente scalabili ed ecosostenibili.

## 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) Rost, C. M.; Sachet, E.; Borman, T.; Moballeggh, A.; Dickey, E. C.; Hou, D.; Jones, J. L.; Curtarolo, S.; Maria, J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
- (2) Aamlid, S. S.; Oudah, M.; Rottler, J.; Hallas, A. M. Understanding the Role of Entropy in High Entropy Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (11), 5991–6006. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11608>.
- (3) Fracchia, M.; Coduri, M.; Ghigna, P.; Anselmi-Tamburini, U. Phase Stability of High Entropy Oxides: A Critical Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2024**, *44* (2), 585–594. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.056>.
- (4) Fracchia, M.; Coduri, M.; Manzoli, M.; Ghigna, P.; Tamburini, U. A. Is Configurational Entropy the Main Stabilizing Term in Rock-Salt Mg<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>O High Entropy Oxide? *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 2977. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30674-0>.
- (5) Jiang, S.; Hu, T.; Gild, J.; Zhou, N.; Nie, J.; Qin, M.; Harrington, T.; Vecchio, K.; Luo, J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scr. Mater.* **2018**, *142*, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>.
- (6) Fracchia, M.; Manzoli, M.; Anselmi-Tamburini, U.; Ghigna, P. A New Eight-Cation Inverse High Entropy Spinel with Large Configurational Entropy in Both Tetrahedral and Octahedral Sites: Synthesis and Cation Distribution by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Scr. Mater.* **2020**, *188*, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.002>.
- (7) Dąbrowa, J.; Stygar, M.; Mięka, A.; Knapik, A.; Mroczka, K.; Tejchman, W.; Danielewski, M.; Martin, M. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Mater. Lett.* **2018**, *216*, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.148>.
- (8) Djenadic, R.; Sarkar, A.; Clemens, O.; Loho, C.; Botros, M.; Chakravadhanula, V. S. K.; Kübel, C.; Bhattacharya, S. S.; Gandhi, A. S.; Hahn, H. Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides. *Mater. Res. Lett.* **2017**, *5* (2), 102–109. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1220433>.
- (9) Gild, J.; Samiee, M.; Braun, J. L.; Harrington, T.; Vega, H.; Hopkins, P. E.; Vecchio, K.; Luo, J. High-Entropy Fluorite Oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (10), 3578–3584. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010>.
- (10) Song, J.; Ning, F.; Zuo, Y.; Li, A.; Wang, H.; Zhang, K.; Yang, T.; Yang, Y.; Gao, C.; Xiao, W.; Jiang, Z.; Chen, T.; Feng, G.; Xia, D. Entropy Stabilization Strategy for Enhancing the Local Structural Adaptability of Li-Rich Cathode Materials. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (7), 2208726. <https://doi.org/10.1002/adma.202208726>.

- (11) Bao, W.; Shen, H.; Zhang, Y.; Qian, C.; Zeng, G.; Jing, K.; Cui, D.; Xia, J.; Liu, H.; Guo, C.; Yu, F.; Sun, K.; Li, J. High-Entropy Oxides for Energy Storage and Conversion. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (35), 23179–23201. <https://doi.org/10.1039/D4TA04156A>.
- (12) Guo, M.; Liu, Y.; Zhang, F.; Cheng, F.; Cheng, C.; Miao, Y.; Gao, F.; Yu, J. Inactive Al<sup>3+</sup>-Doped La(CoCrFeMnNiAl<sub>x</sub>)<sub>1/(5+x)</sub>O<sub>3</sub> High-Entropy Perovskite Oxides as High Performance Supercapacitor Electrodes. *J. Adv. Ceram.* **2022**, *11* (5), 742–753. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0568-4>.
- (13) Nan, H.; Lv, S.; Xu, Z.; Feng, Y.; Zhou, Y.; Liu, M.; Wang, T.; Liu, X.; Hu, X.; Tian, H. Inducing the Cocktail Effect in Yolk-Shell High-Entropy Perovskite Oxides Using an Electronic Structural Design for Improved Electrochemical Applications. *Chem. Eng. J.* **2023**, *452*, 139501. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139501>.
- (14) Chen, K.; Pei, X.; Tang, L.; Cheng, H.; Li, Z.; Li, C.; Zhang, X.; An, L. A Five-Component Entropy-Stabilized Fluorite Oxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (11), 4161–4164. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.063>.
- (15) Wright, A. J.; Wang, Q.; Huang, C.; Nieto, A.; Chen, R.; Luo, J. From High-Entropy Ceramics to Compositionally-Complex Ceramics: A Case Study of Fluorite Oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (5), 2120–2129. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015>.
- (16) Velasco, L.; Castillo, J. S.; Kante, M. V.; Olaya, J. J.; Friederich, P.; Hahn, H. Phase–Property Diagrams for Multicomponent Oxide Systems toward Materials Libraries. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (43), 2102301. <https://doi.org/10.1002/adma.202102301>.
- (17) Spiridigliozzi, L.; Ferone, C.; Cioffi, R.; Dell’Agli, G. A Simple and Effective Predictor to Design Novel Fluorite-Structured High Entropy Oxides (HEOs). *Acta Mater.* **2021**, *202*, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.10.061>.
- (18) Wu, D.; Kusada, K.; Nanba, Y.; Koyama, M.; Yamamoto, T.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Seo, O.; Gueye, I.; Kim, J.; Rosantha Kumara, L. S.; Sakata, O.; Kawaguchi, S.; Kubota, Y.; Kitagawa, H. Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level Insight into the Electronic Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (8), 3365–3369. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13616>.
- (19) Deng, Y.-J.; Tripkovic, V.; Rossmeisl, J.; Arenz, M. Oxygen Reduction Reaction on Pt Overlayers Deposited onto a Gold Film: Ligand, Strain, and Ensemble Effect. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 671–676. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02409>.
- (20) Yao, Y.; Liu, Z.; Xie, P.; Huang, Z.; Li, T.; Morris, D.; Finprock, Z.; Zhou, J.; Jiao, M.; Gao, J.; Mao, Y.; Miao, J.; Shahbazian-Yassar, R.; Wang, C.; Wang, G.; Hu, L. Computationally Aided, Entropy-Driven Synthesis of Highly Efficient and Durable Multi-Elemental Alloy Catalysts. *Sci. Adv.* **2020**.

- (21) Li, Y.; Wang, K.; Wang, X.; Wang, Z.; Xu, J.; Zhao, M.; Wang, X.; Song, S.; Zhang, H. Rare Earth-Incorporated High Entropy Oxides for Energy and Environmental Catalysis. *Chin. J. Catal.* **2024**, *61*, 54–70. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(24\)60012-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(24)60012-4).
- (22) Akrami, S.; Murakami, Y.; Watanabe, M.; Ishihara, T.; Arita, M.; Fuji, M.; Edalati, K. Defective High-Entropy Oxide Photocatalyst with High Activity for CO<sub>2</sub> Conversion. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *303*, 120896. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120896>.
- (23) Kamaruddin, H.; Zhang, J.; Yu, L.; Yuefan, W.; Yizhong, H. A Review of Noble Metal-Free High Entropy Alloys for Water Splitting Applications. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 9933–9961. <https://doi.org/10.1039/D4TA00690A>.
- (24) An, J.; Qu, Y.; Wang, G. The Multiple Roles of Rare Earth Elements in the Field of Photocatalysis.
- (25) Fracchia, M.; Ghigna, P.; Stolfi, S.; Tamburini, U. A.; Coduri, M.; Braglia, L.; Torelli, P. Mechanisms of CO Oxidation on High Entropy Spinels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, *27* (6), 3412–3419. <https://doi.org/10.1039/D4CP04359F>.
- (26) Riley, C.; De La Riva, A.; Park, J. E.; Percival, S. J.; Benavidez, A.; Coker, E. N.; Aidun, R. E.; Paisley, E. A.; Datye, A.; Chou, S. S. A High Entropy Oxide Designed to Catalyze CO Oxidation Without Precious Metals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (7), 8120–8128. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c17446>.
- (27) Jones, J.; Xiong, H.; DeLaRiva, A. T.; Peterson, E. J.; Pham, H.; Challa, S. R.; Qi, G.; Oh, S.; Wiebenga, M. H.; Pereira Hernández, X. I.; Wang, Y.; Datye, A. K. Thermally Stable Single-Atom Platinum-on-Ceria Catalysts via Atom Trapping. *Science* **2016**, *353* (6295), 150–154. <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
- (28) Gu, H.; Yokoya, T.; Kang, L.; Marlow, S.; Su, X.; Gong, M.; Yan, J.; Ren, Y.; Wang, Z.; Guan, X.; Liu, L.; Yao, Z.; Keenan, L.; Hiroyuki, A.; Wang, F. R. Oxygen Vacancy Formation as the Rate-Determining Step in the Mars-van Krevelen Mechanism. April 22, 2024. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-nbzhr>.
- (29) Toby, B. H.; Von Dreele, R. B. *GSAS-II* : The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (2), 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- (30) Mobilio, S.; Boscherini, F.; Meneghini, C. *Synchrotron Radiation*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- (31) *X-Ray Data Booklet*. <https://xdb.lbl.gov/> (accessed 2026-03-15).
- (32) Neville, M. *Fundamentals of XAFS*; 2004.
- (33) Patterson, B. D.; Abela, R. Novel Opportunities for Time-Resolved Absorption Spectroscopy at the X-Ray Free Electron Laser. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (21), 5647–5652. <https://doi.org/10.1039/C003406A>.

- (34) Roper, M. D.; Van Der Laan, G.; Flaherty, J. V.; Padmore, H. A. Soft X-Ray Spectroscopy in Atmospheric Pressure Helium. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63* (1), 1482–1485. <https://doi.org/10.1063/1.1143048>.
- (35) Tamenori, Y. Electron Yield Soft X-Ray Photoabsorption Spectroscopy under Normal Ambient-Pressure Conditions. *J. Synchrotron Radiat.* **2013**, *20* (3), 419–425. <https://doi.org/10.1107/S0909049513003592>.
- (36) Schwanke, C.; Xi, L.; Lange, K. M. A Soft XAS Transmission Cell for Operando Studies. *J. Synchrotron Radiat.* **2016**, *23* (6), 1390–1394. <https://doi.org/10.1107/S1600577516014697>.
- (37) Zheng, X.; Zhang, B.; De Luna, P.; Liang, Y.; Comin, R.; Voznyy, O.; Han, L.; García De Arquer, F. P.; Liu, M.; Dinh, C. T.; Regier, T.; Dynes, J. J.; He, S.; Xin, H. L.; Peng, H.; Prendergast, D.; Du, X.; Sargent, E. H. Theory-Driven Design of High-Valence Metal Sites for Water Oxidation Confirmed Using in Situ Soft X-Ray Absorption. *Nat. Chem.* **2018**, *10* (2), 149–154. <https://doi.org/10.1038/nchem.2886>.
- (38) Fracchia, M.; Ghigna, P.; Stolfi, S.; Tamburini, U. A.; Coduri, M.; Braglia, L.; Torelli, P. Mechanisms of CO Oxidation on High Entropy Spinel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, *27* (6), 3412–3419. <https://doi.org/10.1039/D4CP04359F>.
- (39) Castán-Guerrero, C.; Krizmancic, D.; Bonanni, V.; Edla, R.; Deluisa, A.; Salvador, F.; Rossi, G.; Panaccione, G.; Torelli, P. A Reaction Cell for Ambient Pressure Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89* (5), 054101. <https://doi.org/10.1063/1.5019333>.
- (40) Krishna, D. N. G.; Philip, J. Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Recent Developments and Challenges. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.
- (41) Zhong, L.; Chen, D.; Zafeiratos, S. A Mini Review of in Situ Near-Ambient Pressure XPS Studies on Non-Noble, Late Transition Metal Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (15), 3851–3867. <https://doi.org/10.1039/C9CY00632J>.
- (42) Chan, S.-W.; Wang, W. Surface Stress of Nano-Crystals. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *273*, 125091. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125091>.