

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sintesi e caratterizzazione di carboni attivi  
derivati dal saccarosio per l'adsorbimento di  
CO<sub>2</sub>**



**Relatori:**  
**Marco Armandi**

**Candidato:**  
**Riccardo Franchi**

**ANNO ACCADEMICO 2021/2022**

# Indice

<b>I</b>	<b>Ricerca bibliografica</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Tecniche di caratterizzazione</b>	<b>5</b>
1.1	Isoterme di adsorbimento . . . . .	5
1.1.1	Alcune definizioni preliminari . . . . .	5
1.1.2	Modello di Langmuir . . . . .	7
1.1.3	Modello BET . . . . .	9
1.1.4	Distribuzione dimensionale dei mesopori . . . . .	11
1.1.5	Tipi di isoterme di adsorbimento . . . . .	12
1.1.6	Valutazione del volume microporoso . . . . .	14
1.1.7	Calore isosterico di adsorbimento . . . . .	15
1.2	Analisi termogravimetrica (TGA) . . . . .	17
1.3	Diffrazione di raggi X da polveri (PXRD) . . . . .	18
1.4	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Teniche di cattura di anidride carbonica</b>	<b>22</b>
2.1	Pre-combustione . . . . .	22
2.2	Combustione in atmosfera di ossigeno . . . . .	22
2.3	Post-combustione . . . . .	22
2.3.1	Adsorbimento . . . . .	23
2.3.2	Assorbimento . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Materiali solidi porosi per l'adsorbimento di anidride carbonica</b>	<b>26</b>
3.1	Zeoliti . . . . .	26
3.2	MOF (Metal Organic Frameworks) . . . . .	27
3.3	Carbonati di metalli alcalini . . . . .	27
3.4	Silici mesoporese funzionalizzate . . . . .	28
3.5	Carboni attivi . . . . .	28
3.5.1	Attivazione . . . . .	29
3.5.2	Confronto tra attivazione chimica e fisica . . . . .	30
3.5.3	Fattori influenzanti le prestazioni dei carboni attivi . . . . .	30
3.5.4	Possibili vie di sviluppo . . . . .	32
<b>II</b>	<b>Lavoro sperimentale</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>Materiali e metodi utilizzati</b>	<b>35</b>
4.1	Sintesi . . . . .	35
4.2	Strumenti . . . . .	36

<b>5</b>	<b>Discussione dei risultati</b>	<b>37</b>
5.1	Isoterme di adsorbimento di N <sub>2</sub> . . . . .	37
5.1.1	Distribuzioni dimensionali dei pori . . . . .	39
5.1.2	Correlazione tra proprietà porose e parametri di sintesi . . . . .	40
5.2	Isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> . . . . .	41
5.2.1	Isoterme DRT . . . . .	43
5.2.2	Correlazione tra proprietà porose e capacità di adsorbimento di CO <sub>2</sub> . . . . .	44
5.2.3	Isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> a 293 K . . . . .	46
5.2.4	Calore isosterico . . . . .	48
5.3	Diffrazione di raggi X . . . . .	50
5.4	Analisi termogravimetrica . . . . .	52
5.5	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X . . . . .	54
5.6	Discussione approfondita su CS-1-7 (x2) e CS-1.5-8 . . . . .	57
5.6.1	Doppia filtrazione e lavaggio per il CS-1-7 . . . . .	57
5.6.2	Proprietà del CS-1.5-8 . . . . .	59

# Elenco delle figure

1.1	Rami di adsorbimento e desorbimento di $N_2$ a 77 K del campione sperimentale CS-1-8. . . . .	6
1.2	Esempio di isoterma di Langmuir [15]. . . . .	9
1.3	Schema di un multistrato adsorbito secondo il modello BET [15]. . . . .	10
1.4	Esempio di isoterma BET. L'inizio del tratto lineare corrisponde al volume di gas adsorbito necessario a formare un monostato [15]. . . . .	11
1.5	Tipi di isoterme di fisisorbimento [14]. . . . .	13
1.6	Tipi di cicli di isteresi, classificati secondo la IUPAC [14]. . . . .	14
1.7	Coppia di isoterme dello stesso campione, eseguite a due diverse temperature. . . . .	16
1.8	Calore isosterico in funzione delle moli adsorbite. . . . .	16
1.9	Due isoterme di adsorbimento effettuate sullo stesso campione, separate da un degasaggio a temperatura ambiente. . . . .	17
1.10	Analisi termogravimetrica integrale (1.10a) e differenziale (1.10b). . . . .	18
1.11	Schema del meccanismo di diffrazione [19]. . . . .	19
1.12	Schema di un diffrattometro [20]. . . . .	19
1.13	Espulsione di un elettrone profondo [21]. . . . .	20
1.14	Schema dello strumento per XPS [22]. . . . .	21
3.1	Struttura cristallina della grafite vista in direzione parallela (3.1a) e perpendicolare al piano (3.1b) [35]. . . . .	29
4.1	Capsule di Petri contenenti il precursore carbonizzato. A fianco, i relativi dosaggi di KOH, in modo da ottenere $K/C = 1$ (a sinistra) e $K/C = 2$ (a destra). . . . .	35
5.1	Isoterme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di $N_2$ a 77 K dei campioni con $K/C = 0$ (5.1a) e $K/C = 0.5$ (5.1b). . . . .	38
5.2	Isoterme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di $N_2$ a 77 K dei campioni con $K/C = 1$ . . . . .	39
5.3	Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni con $K/C = 0.5$ 5.3a e $K/C = 1$ 5.3b (ingrandimento nell'intervallo tra 0 e 5 nm). . . . .	40
5.4	Andamenti di superficie specifica B.E.T. (5.4a) e volume microporoso t-plot (5.4b) in funzione del rapporto in massa $K/C$ . . . . .	41
5.5	Isoterme di adsorbimento di $CO_2$ a 273 K dei campioni con $K/C = 0$ . . . . .	42
5.6	Isoterme di adsorbimento di $CO_2$ a 273 K dei campioni con $K/C = 0.5$ . . . . .	42
5.7	Isoterme di adsorbimento di $CO_2$ a 273 K dei campioni con $K/C = 1$ . . . . .	43
5.8	Isoterme DRT per i campioni CS-1-7 (5.8a) e CS-1-8 (5.8b). . . . .	44
5.9	Capacità adsorbente di $CO_2$ @ 273 K e 1 bar in funzione della superficie specifica (B.E.T.) 5.9a e del volume microporoso (t-plot) 5.9b. . . . .	45

5.10	Quantità di CO <sub>2</sub> adsorbita a 273 K e 1 bar, in funzione del volume micro- poroso (D.R.), per diversi campioni. . . . .	45
5.11	Andamento delle moli di CO <sub>2</sub> adsorbite a 273 K e 1 bar in funzione della temperatura di attivazione e del rapporto in massa K/C. . . . .	46
5.12	Isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> a 273 e 293 K dei campioni CS-0-8 (5.12a), CS-0.5-8 (5.12b), CS-1-8 (5.12c), CS-1-7 (5.12d). . . . .	47
5.13	Profili di calore isoterico in funzione delle moli adsorbite dei campioni CS-0- 8 (5.13a), CS-0.5-8 (5.13b), CS-1-7 (5.13c), CS-1-8 (5.13d). Calori isoterici calcolati rispetto ai relativi punti sperimentali a 273 e a 293 K. . . . .	49
5.14	Isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> a 273 K e a 293 K per i campioni CS-1-7 e CS-1-8. . . . .	50
5.15	Spettri XRD dei campioni trattati a 600 °C. . . . .	51
5.16	Spettri XRD dei campioni trattati a 700 °C. . . . .	51
5.17	Spettri XRD dei campioni trattati a 800 °C. . . . .	52
5.18	Analisi termogravimetriche integrali (5.18a) e differenziali (5.18b) dei cam- pioni attivati a 800 °C. . . . .	53
5.19	Analisi termogravimetriche integrali (5.19a) e differenziali (5.19b) dei cam- pioni con K/C = 1. . . . .	54
5.20	Spettroscopie a raggi X ad alta risoluzione dei campioni CS-0-8 (5.20a), CS-0.5-8 (5.20b), CS-1-8 (5.20c) e CS-1-7 (5.20d). . . . .	56
5.21	Confronto tra spettri di diffrazione di raggi X tra CS-1-7 e CS-1-7 (x2). . .	57
5.22	Confronto tra calori isosterici di CS-1-7 e CS-1-7 (x2). . . . .	58
5.23	Isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> a 273 K (prima e seconda) di CS-1-7 (x2). .	58
5.24	Isoterme DRT a 273 K di CS-1-7 (5.8a) e CS-1-7 (x2) (5.24b) con relative energie di interazione. . . . .	59
5.25	Confronto tra isoterme di adsorbimento di CO <sub>2</sub> tra CS-1-8 e CS-1.5-8 a 273 K. . . . .	60
5.26	Confronto tra spettri di diffrazione di raggi X tra CS-1-8 e CS-1.5-8. . . . .	60
5.27	Confronto tra calori isosterici di CS-1-8 e CS-1.5-8. . . . .	61

# Elenco delle tabelle

1.1	Differenze principali tra fisisorbimento e chemisorbimento. . . . .	5
5.1	Proprietà porose dei campioni CS-X-Y, ricavati dalle isoterme di N <sub>2</sub> a 77 K.	39
5.2	Parametri strutturali dei campioni CS-X-Y, ricavati dalle isoterme di N <sub>2</sub> a 77 K e di CO <sub>2</sub> a 273 K. . . . .	43
5.3	Massime capacità adsorbenti di CO <sub>2</sub> @ 273 e 293 K e 1 bar dei campioni della serie K/C = 1 e del CS-1-7, con relative diminuzioni %. . . . .	47
5.4	Frazioni residue e temperature di massima velocità di degradazione termica dei campioni CS-X-Y. . . . .	53
5.5	Composizioni elementari, in % atomica, di C, O, K e S. . . . .	55
5.6	Proprietà porose di CS-1-8 e CS-1.5-8, ricavate dalle isoterme di N <sub>2</sub> a 77 K e di CO <sub>2</sub> a 273 K. . . . .	59

Parte I  
Ricerca bibliografica

# Introduzione

Negli ultimi anni, il rapido sviluppo industriale a livello globale ha determinato un incremento repentino del consumo di energia. A oggi, la maggior parte dell'energia prodotta a livello mondiale proviene in larga parte da fonti fossili quali carbone, petrolio e gas naturale e si stima che in futuro il consumo di energia crescerà ulteriormente [1]. L'uso smodato di queste risorse ha quindi causato un rapido aumento della concentrazione di "gas serra" in atmosfera, come  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Tra questi, la  $\text{CO}_2$  è la principale componente, con più di 30 miliardi di tonnellate emesse ogni anno [2]. Alle massive emissioni di gas serra sono attribuite le cause del riscaldamento globale e dei cambiamenti climatici, per cui si rendono necessarie diverse misure di contrasto alle emissioni [3]. In ambito industriale è ormai noto che i principali settori che emettono  $\text{CO}_2$  siano quello dei trasporti, della produzione di energia, delle costruzioni e della siderurgia [4]. Per mitigare le emissioni di  $\text{CO}_2$ , si sono sviluppate diverse tecnologie in grado di produrre energia da fonti rinnovabili, ma per essere sfruttate su scala globale, richiederebbero una modifica radicale degli impianti produttivi, oltre a ingenti costi di investimento. Un'altra via per ridurre le emissioni di  $\text{CO}_2$ , senza modificare gli impianti già esistenti, sta nello sviluppo di tecnologie di compensazione di emissioni di  $\text{CO}_2$ . Una di queste tecnologie è la Post Combustion carbon Capture (PCC), che consiste nel sequestrare la  $\text{CO}_2$  direttamente dai fumi di combustione, mantenendo inalterato il processo produttivo a monte. Questa tecnologia ha inoltre il vantaggio di poter essere applicata in diversi impianti, sia vecchi che nuovi [5]. Tra le varie tecnologie basate su PCC, la più matura e diffusa in ambito industriale si basa sull'assorbimento di  $\text{CO}_2$  in soluzioni amminiche. Sebbene questa tecnologia sia molto efficace nella cattura della  $\text{CO}_2$ , non è comunque efficiente, sia perchè la rigenerazione delle soluzioni amminiche richiede una notevole frazione dell'energia prodotta dalla combustione, sia per i fenomeni di corrosione che danneggiano progressivamente l'impianto [6]. Considerando questi limiti, si è fatta strada una tecnologia di cattura alternativa, basata sull'uso di adsorbenti solidi porosi. Un adsorbente ideale per la PCC dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti [5][7]:

- Bassi costi di produzione.
- Elevata capacità di adsorbimento.
- Elevata cinetica di adsorbimento.
- Rigenerazione rapida e a basso consumo energetico.
- Alta selettività.
- Alta stabilità al numero di cicli di adsorbimento e desorbimento.

Tra i vari adsorbenti porosi utilizzabili (MOF, zeoliti, ossidi inorganici, carboni attivi), i carboni attivi sono sicuramente i più interessanti poichè si possono produrre facilmente, a

partire da precursori organici a basso costo [8][9]. Si possono ottenere dei discreti valori di superficie specifica ( $\approx 10^3$  m<sup>2</sup>/g) e volume poroso ( $\approx 1$  cm<sup>3</sup>/g). Si è inoltre dimostrato che è possibile modificare la struttura porosa di un carbone attivo andando a cambiare i parametri di sintesi, come la temperatura di attivazione o la concentrazione di agente attivante o di eventuali droganti, nella miscela di precursori [10][9][8][11]. Essendo i carboni attivi dei materiali che adsorbono per instaurazione di deboli interazioni intermolecolari, hanno anche dei bassi costi di rigenerazione. Infine, sembrano mantenere alte prestazioni anche dopo diversi cicli di adsorbimento e desorbimento [11]. Oltre a controllare i parametri strutturali, è possibile modificare la composizione chimica superficiale dei carboni attivi, generando dei siti basici, più affini alla CO<sub>2</sub>, così da aumentare la selettività di cattura [12]. Nella sezione di ricerca bibliografica, saranno descritte alcune tecniche di caratterizzazione per la determinazione delle proprietà dei materiali adsorbenti, e saranno descritti i principali modelli teorici per il calcolo dei parametri fondamentali dei materiali porosi, con particolare enfasi sui carboni attivi microporosi. Saranno poi descritte in generale le principali tecniche di cattura di CO<sub>2</sub>. Oltre ai carboni attivi, saranno discussi altri materiali adsorbenti, riportati in letteratura come possibili candidati per essere utilizzati nella PCC [13][5]. Saranno descritte le principali proprietà di questi materiali, i parametri di sintesi necessari per migliorare le capacità adsorbenti e le problematiche relative alle loro applicazioni a livello industriale. Nella sezione sperimentale sono riportate sintesi e caratterizzazioni di una serie di campioni di carboni attivi, partendo dal saccarosio come precursore organico. La procedura di sintesi adottata è simile a quella riportata nel lavoro di *Armandi et al.* [10]. Saranno in seguito commentati e discussi i risultati di ciascuna caratterizzazione.

# Capitolo 1

## Tecniche di caratterizzazione

Per caratterizzare i materiali porosi, in modo tale da confrontarne le proprietà e valutare i più adatti per lo stoccaggio e la cattura di un particolare tipo di gas, si applicano diverse tecniche di caratterizzazione. Saranno descritti i concetti principali e i meccanismi alla base del funzionamento di alcune di queste tecniche, utilizzate nel lavoro sperimentale.

### 1.1 Isoterme di adsorbimento

In generale, si parla di adsorbimento quando si ha un'interfaccia solido-gas, in cui le molecole o gli atomi del gas instaurano dei legami o delle interazioni con la superficie solida.

#### 1.1.1 Alcune definizioni preliminari

L'adsorbimento può essere di natura fisica e chimica (chemisorbimento) o solo di natura fisica (fisorbimento). Sono riassunte in tabella 1.1 le differenze principali. Nel caso dell'adsorbimento di  $\text{CO}_2$ , si instaurano tipicamente legami di tipo fisico ma in certi siti attivi, l'energia di legame può essere molto più alta, ad esempio quando il sito di adsorbimento è di natura basica. In quel caso si parla di chemisorbimento. Si parla invece di "adsorbimento", quando la molecola "sonda" penetra la superficie e raggiunge il "bulk" del materiale adsorbente. Questo è un fenomeno tipico delle interfacce liquido-gas. Si parla infine di desorbimento per indicare il fenomeno opposto all'adsorbimento, quando si rompe il legame fisico o chimico che lega insieme la molecola sonda al sito di adsorbimento. Un'isoterma di adsorbimento rappresenta la variazione del grado di ricoprimento di una superficie, da parte di una specie chimica adsorbita, in funzione della sua pressione parziale in fase gas, all'equilibrio termodinamico. Per ottenere un'isoterma di

Proprietà	Fisorbimento	Chemisorbimento
Tipo di interazione	Van Der Waals	legame chimico
Calore di adsorbimento	10-40 kJ/mol	> 40 kJ/mol
Reversibilità	Reversibile (-P +T)	Reversibile (+T)
Specificità del legame	Bassa	Alta
Formazione di multistrati	Si	No

Tabella 1.1: Differenze principali tra fisorbimento e chemisorbimento.

adsorbimento, si utilizza un sistema che invii quantità note di gas a temperatura costante, all'interno di un volume noto, contenente il campione adsorbente, di massa nota. Il volume di gas adsorbito dipenderà da:

- Temperatura del sistema (costante)
- Massa di campione (costante)
- Tipo di interazione adsorbato-adsorbente (costante)
- Distribuzione dimensionale e forma dei pori (costante)
- Pressione del gas (variabile)

Inviando alla massa di campione delle pressioni crescenti di gas "sonda", si riporta la quantità di gas adsorbita all'equilibrio in funzione della pressione. La quantità adsorbita viene tipicamente normalizzata rispetto alla massa del campione e viene quindi espressa in mol/g o in cm<sup>3</sup>/g. Si descrive quindi un'isoterma di adsorbimento (figura 1.1) attraverso una funzione  $n(p)$ , in cui:

- $n$ : quantità adsorbita all'equilibrio termodinamico (tipicamente in cm<sup>3</sup>/g o mmol/g)
- $p$ : pressione all'equilibrio termodinamico

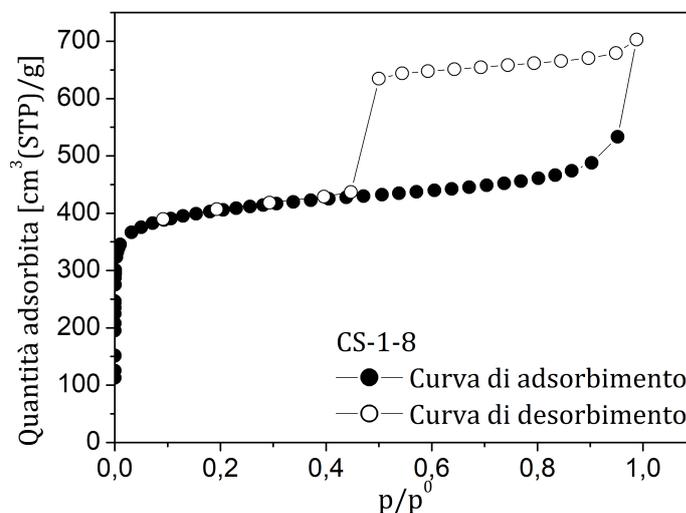


Figura 1.1: Rami di adsorbimento e desorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K del campione sperimentale CS-1-8.

Se il gas sonda è al di sotto della sua temperatura critica, si può usare il concetto di pressione relativa  $p/p_0$ , invece della pressione assoluta, dove  $p_0$  è la pressione di saturazione della fase vapore, in equilibrio con la sua fase liquida, per un'interfaccia liquido-vapore piatta. Al di sopra di questa pressione, la fase vapore diventa termodinamicamente instabile e tende a condensare in fase liquida. Se l'interfaccia vapore-liquido non è piatta ma è caratterizzata da un certo coefficiente di curvatura, allora la pressione di saturazione sarà diversa da quella nominale, secondo l'equazione di Kelvin (1.1). I materiali adsorbenti

porosi sono caratterizzati da una certa frazione in volume occupata esclusivamente da pori. Se si considerano dei materiali adsorbenti in polvere, si escludono gli spazi interparticellari dal calcolo di questa frazione in volume. I pori si caratterizzano da una distribuzione dimensionale e da una forma. Entrambi questi parametri influenzano significativamente il tipo di isoterma e le proprietà del materiale adsorbente [14]. I materiali porosi si possono classificare in base all'intervallo dimensionale dei loro pori:

- Macropori:  $\phi > 50$  nm
- Mesopori:  $2 < \phi < 50$  nm
- Micropori:  $\phi < 2$  nm

Inoltre si distingue spesso tra:

- Micropori stretti (ultramicropori):  $\phi < 0.7$  nm
- Micropori larghi (supermicropori):  $0.7 < \phi < 2$  nm

In generale, si indicano col termine "nanopori", tutti quei pori aventi dimensione inferiore a 100 nm. Il riempimento dei micropori avviene attraverso un processo diverso da quello che invece avviene nel caso del riempimento dei macro e dei mesopori. In questi ultimi due casi, a seguito di fisisorbimento, si forma un primo strato adsorbito, in cui tutte le molecole formano dei legami diretti con i siti di adsorbimento. A pressioni maggiori, prosegue il fisisorbimento e si adsorbono strati successivi al primo. Dal secondo strato in poi, si instaurano solo interazioni tra le molecole. A questo punto, nel caso dei mesopori, si verifica anche la condensazione capillare [14].

**Condensazione capillare** Questo fenomeno consiste in una transizione di stato verso la fase liquida delle molecole che si trovano all'interno dei mesopori. All'interno dei mesopori la pressione di saturazione di vapore risulta essere più bassa di quella esterna al poro, per cui la fase vapore diventa termodinamicamente instabile a pressioni inferiori a  $p_0$ , in accordo con l'equazione di Kelvin:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) = \frac{2\gamma_L \tilde{V}_L}{rRT} \\ \frac{p}{p^0} = \frac{\text{pressione di saturazione in un poro di raggio } r}{\text{pressione di saturazione nominale}} \\ \gamma_L = \text{tensione superficiale della fase liquida} \\ \tilde{V}_L = \text{volume molare della fase liquida} \\ R = \text{costante universale dei gas} \\ T = \text{temperatura assoluta del sistema} \end{array} \right. \quad (1.1)$$

I micropori, invece, sono stretti al punto da rendere difficile la formazione di multistrati sulle pareti.

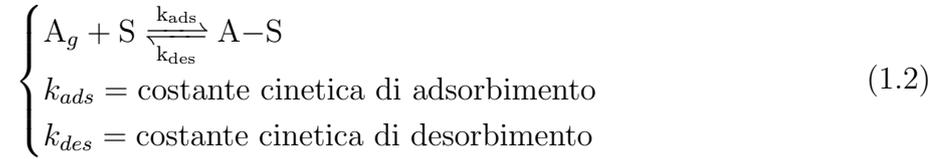
### 1.1.2 Modello di Langmuir

Si utilizza per descrivere il tipo I di isoterma indicato dalla IUPAC [14]. Tale modello si basa sulle seguenti assunzioni:

- Si considera una superficie ideale, priva di difetti, avente tutti i siti di adsorbimento equivalenti tra loro (stessa energia di adsorbimento).

- Si considera esclusivamente il fenomeno di chemisorbimento, e quindi le sole interazioni tra adsorbato e adsorbente.
- Si trascurano le interazioni tra molecole adsorbite in siti adiacenti.

Si può vedere il chemisorbimento come una reazione chimica tra la molecola  $A_g$  e il sito di adsorbimento S:



Si definisce il solo tasso di adsorbimento come segue:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \\ \theta = \text{frazione di siti di adsorbimento occupati} \\ N = \text{numero totale di siti di adsorbimento} \\ p = \text{pressione della specie gassosa } A_g \\ (1 - \theta) = \text{frazione di siti di adsorbimento liberi} \end{cases} \quad (1.3)$$

Analogamente, si definisce il tasso di solo desorbimento come segue:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} = k_{des} \cdot N \cdot \theta \\ k_{des} = \text{costante cinetica di desorbimento} \end{cases} \quad (1.4)$$

All'equilibrio termodinamico, si eguagliano i tassi di adsorbimento e desorbimento:

$$k_{ads} \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) = k_{des} \cdot N \cdot \theta \quad (1.5)$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad (1.6)$$

ed esplicitando  $\theta$  si arriva all'isoterma di Langmuir (figura 1.2):

$$\begin{cases} \theta = \frac{Kp}{1+Kp} \\ K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \text{costante di equilibrio di adsorbimento} \end{cases} \quad (1.7)$$

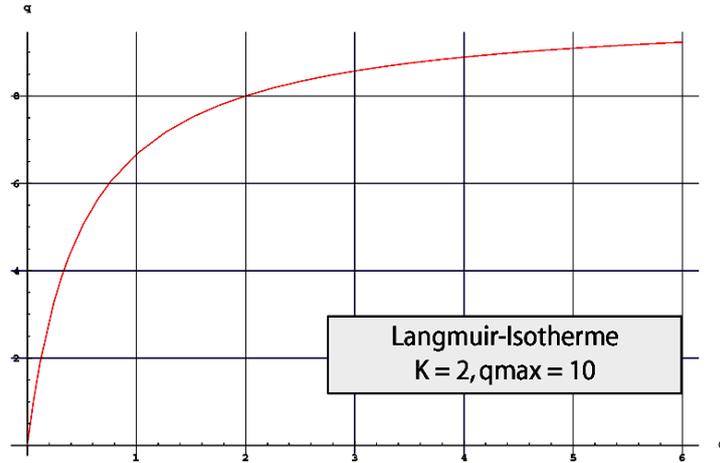


Figura 1.2: Esempio di isoterma di Langmuir [15].

Per determinare l'area superficiale, si va a linearizzare l'equazione di Langmuir:

$$\begin{cases} \theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Kp}{1+Kp} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{KpV_m} + \frac{1}{V_m} \\ V = \text{volume di gas adsorbito alla pressione } p \\ V_m = \text{volume di gas adsorbito corrispondente ad un monolayer} \end{cases} \quad (1.8)$$

Si linearizza l'equazione di Langmuir, tracciando un grafico  $\frac{1}{V}$  vs  $\frac{1}{p}$ :

$$\begin{cases} \frac{1}{V} = \frac{1}{KpV_m} + \frac{1}{V_m} \\ \frac{1}{KpV_m} = \text{coefficiente angolare della retta} \\ \frac{1}{V_m} = \text{intercetta con l'asse } y \end{cases} \quad (1.9)$$

Dall'intercetta si ricava il valore di volume di gas che forma un monolayer. Si può definire la superficie totale adsorbente con la seguente espressione:

$$\begin{cases} A = n_m \cdot N_{Av} \cdot \sigma \\ A = \text{superficie totale di adsorbente} \\ n_m = \text{numero di moli necessarie per formare un monolayer} \\ N_{Av} = \text{numero di Avogadro} \\ \sigma = \text{area di superficie coperta da una singola molecola} \end{cases} \quad (1.10)$$

Se il gas sonda ha comportamento ideale, si può convertire il volume di gas adsorbito in moli adsorbite, sapendo che a STP (0 °C, 1 bar), una mole di gas occupa 22,414 L.

### 1.1.3 Modello BET

Il modello Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) è uno dei più utilizzati per valutare la superficie specifica totale di un materiale poroso. Questo modello estende quello di Langmuir al caso di un multistrato adsorbito, in equilibrio con la fase vapore. Statisticamente, ci saranno porzioni di superficie coperte da un singolo strato e altre coperte da più strati successivi al primo (figura 1.3).

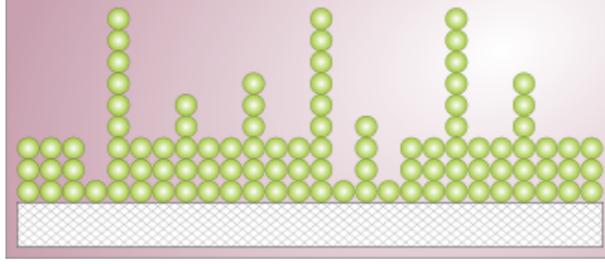


Figura 1.3: Schema di un multistrato adsorbito secondo il modello BET [15].

Si considera comunque l'equilibrio tra la fase vapore e lo strato adsorbito più esterno. Nel caso delle regioni coperte da un singolo strato adsorbito, all'equilibrio termodinamico, vale l'equazione ricavata in precedenza col modello di Langmuir:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{\theta_1}{p\theta_0} \\ \theta_1 = \text{frazione di superficie coperta da un monostrato} \\ \theta_0 = (1 - \theta_1) = \text{frazione di superficie libera} \end{cases} \quad (1.11)$$

Invece, per le frazioni di superficie coperte da un doppio strato, si può analogamente scrivere che:

$$\begin{cases} K_2 = \frac{\theta_2}{p\theta_1} \\ \theta_2 = \text{frazione di superficie coperta da un doppio strato} \\ \theta_1 = (1 - \theta_2) = \text{frazione di superficie coperta da un singolo strato} \end{cases} \quad (1.12)$$

Per le frazioni di superficie coperte da  $i$  strati:

$$\begin{cases} K_i = \frac{\theta_i}{p\theta_{i-1}} \\ \theta_i = \text{frazione di superficie coperta da } i \text{ strati} \\ \theta_{i-1} = (1 - \theta_i) = \text{frazione di superficie coperta da } i - 1 \text{ strati} \end{cases} \quad (1.13)$$

Definiamo quindi tante costanti di equilibrio  $K$  quanti sono gli strati adsorbiti in superficie. In particolare:

$$K_i = \text{cost.} = K_m \Leftrightarrow i \geq 2 \quad (1.14)$$

perchè le interazioni coinvolte negli strati successivi al primo sono tutte uguali, se si considera un gas puro adsorbito in superficie. Esplicitando  $\theta_i$  dall'equazione 1.13:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= K_1 p \theta_0 \\ \theta_2 &= K_2 p \theta_1 = K_2 K_1 p^2 \theta_0 = K_m K_1 p^2 \theta_0 \\ \theta_3 &= K_3 p \theta_2 = K_3 K_2 p^3 \theta_0 = K_m^2 K_1 p^3 \theta_0 \\ &\dots \\ \theta_i &= K_m^{i-1} p^i K_1 \theta_0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Da questo set di  $i$  equazioni per  $i$  strati adsorbiti sulla superficie, si arriva alla seguente equazione finale:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (p/p_0) \quad (1.16)$$

Dove  $C$  è la costante BET:

$$C = \frac{K_1}{K_m}$$

### Calcolo della superficie BET con il metodo "multipoint"

1. Si inseriscono i punti sperimentali  $(n_i, p_i)$  dell'isoterma ottenuta nell'equazione BET:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (p/p_0) \quad (1.17)$$

2. Si plotta un grafico:

$$\frac{1}{V(1 - p/p_0)} \quad VS \quad p/p_0$$

3. Si individua l'intervallo di  $p/p_0$  in cui l'isoterma B.E.T. (figura 1.4) si adatta a quella sperimentale, nel tratto lineare a basse pressioni relative [16][17]. Dalla pendenza di questo tratto di grafico si ricava il valore di  $\frac{C-1}{V_m C}$
4. Si estende la retta fino all'intercetta con l'asse  $y$ , per ricavare il valore di  $\frac{1}{V_m C}$ .
5. Noti i valori di  $V_m$  e di  $C$ , si ricava la  $S_{BET}$ , con l'equazione 1.10.

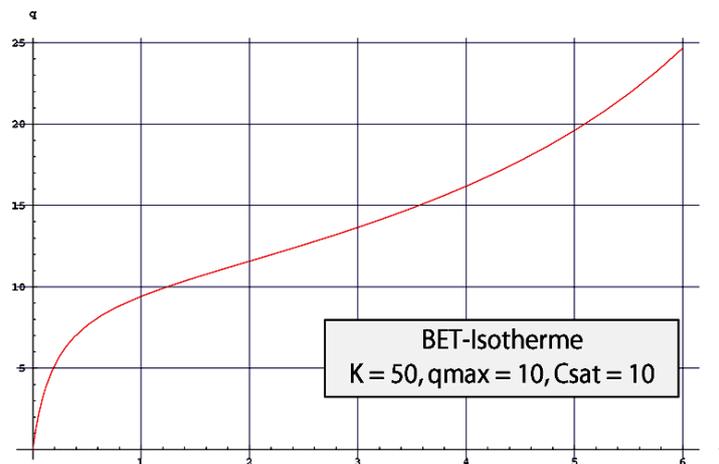


Figura 1.4: Esempio di isoterma BET. L'inizio del tratto lineare corrisponde al volume di gas adsorbito necessario a formare un monostrato [15].

#### 1.1.4 Distribuzione dimensionale dei mesopori

Per ricavare questo dato, si parte dall'equazione di Kelvin 1.1. L'equazione di Kelvin mostra che al diminuire del raggio del poro, la pressione di vapore al suo interno diventa sempre più bassa, per cui aumenta la tendenza del vapore a condensare. Quindi la condensazione si verifica a partire dai mesopori più piccoli, e all'aumentare della pressione del gas sonda si verificherà anche nei pori più grandi. Il modello BJH parte dal ricavare il raggio di Kelvin, in funzione della pressione relativa  $p/p_0$ . Questo valore va corretto poichè il fenomeno di condensazione capillare non inizia esattamente in corrispondenza delle pareti dei pori. Esiste infatti un certo spessore statistico  $t$ , di molecole adsorbite,

oltre il quale si ha effettivamente la condensazione. Quindi il raggio di Kelvin è in realtà inferiore rispetto al raggio reale del poro. Lo spessore statistico si ricava empiricamente dall'equazione di Halsey. Sommando il raggio di Kelvin allo spessore statistico si ottiene il raggio del poro [17]. Si traccia alla fine un grafico, con il volume di gas adsorbito in funzione del raggio del poro, dove le due coordinate fanno riferimento alla stessa  $p/p_0$ . Ma il modello BJH non è corretto per descrivere i materiali microporosi, in non c'è un vero e proprio fenomeno di condensazione capillare, per cui si ricorre al modello DFT [17].

## Density Functional Theory (DFT)

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un modello Quenched Soft DFT (QSDFT), adattato per carboni attivi micro e mesoporosi (aventi pori a forma di fessura, di lunghezza variabile  $w$ ), per l'adsorbimento di  $N_2$  a 77 K, aventi una distribuzione dimensionale compresa tra 0.35 e 100 nm. Il modello DFT calcola delle isoterme  $n(p/p_0, w)$  relative a materiali porosi ideali aventi tutti i pori della stessa forma e dimensione. Questa serie di isoterme costituisce una base di funzioni ("kernel"). Allora si può risalire all'isoterma sperimentale, nota, procedendo per tentativi, ipotizzando una certa distribuzione dimensionale  $f(w)$  e producendo un'isoterma che si adatti a quella sperimentale, come somma di tante isoterme della base, pesate sulla distribuzione dimensionale ipotizzata:

$$\begin{cases} n(p/p_0) = \int_0^\infty n(p/p_0, w) \cdot f(w) dw \\ n(p/p_0, w) = \text{isoterma di un materiale avente tutti i pori uguali, di larghezza } w \\ f(w) = \text{funzione di distribuzione dimensionale dei pori} \end{cases} \quad (1.18)$$

### 1.1.5 Tipi di isoterme di adsorbimento

In figura 1.5 sono elencate le varie tipologie di isoterme secondo la classificazione IUPAC [14][17].

#### Isoterma di tipo I

La I(a) è tipica di materiali microporosi ( $\phi < 1$  nm). Ha una concavità verso il basso ed un tratto a basse pressioni molto ripido. Questo indica una rapida saturazione dei micropori, per via delle forti interazioni che si generano tra le molecole e i micropori più stretti. L'isoterma I(b) è tipica di materiali microporosi con una distribuzione dimensionale più allargata a maggiori dimensioni e con presenza di mesopori stretti ( $\phi < 2.5$  nm) [14]. L'elevato ricoprimento a basse pressioni può anche essere dovuto alla presenza di siti forti di adsorbimento.

#### Isoterma di tipo II

Può essere caratteristica di fisisorbimento in materiali non porosi o macroporosi. Il "ginocchio" dell'isoterma (indicato dal punto B) corrisponde alla formazione di un monostrato adsorbito, mentre il tratto lineare corrisponde alla formazione del multistrato [16].

## Isoterma di tipo IV

Si nota un primo tratto in comune con l'isoterma di tipo II, infatti anche in questo caso si ha formazione di un monostrato, in corrispondenza del "ginocchio", e di un multistrato nel tratto lineare. A più alte pressioni si ha ulteriore incremento di volume adsorbito, per condensazione capillare.

**Tipi di ciclo di isteresi** Esistono differenti tipologie di cappi di isteresi (figura 1.6), dipendenti dalla forma e dalla distribuzione dimensionale dei pori. In particolare, il ciclo di isteresi H4 si trova spesso nelle isoterme di carboni attivi micro-meso-porosi [17]. Le altre tipologie di isoterma sono meno interessanti e relative a materiali poco porosi o con scarse interazioni con le molecole sonda [14].

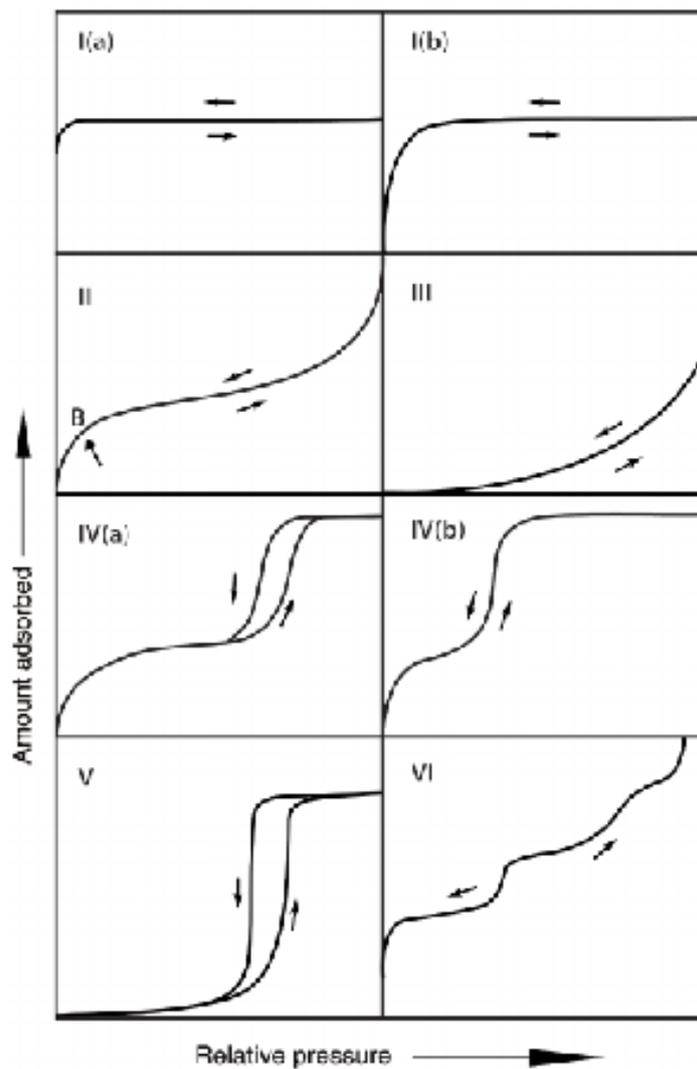


Figura 1.5: Tipi di isoterme di fisisorbimento [14].

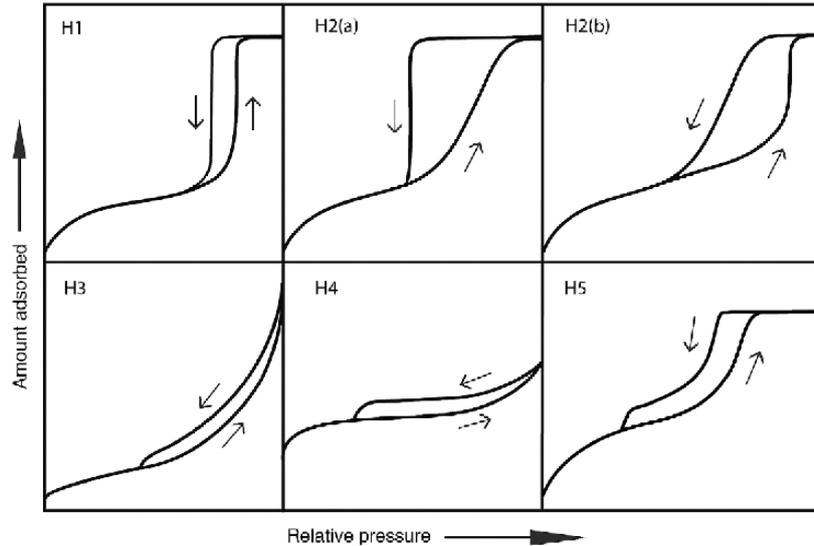


Figura 1.6: Tipi di cicli di isteresi, classificati secondo la IUPAC [14].

### 1.1.6 Valutazione del volume microporoso

#### t-plot

Si applica alle isoterme di adsorbimento di  $N_2$ . Si parte da un'equazione empirica, analoga a quella di Halsey, ma adattata ad un carbone attivo non poroso, per ricavare il volume di gas adsorbito in funzione dello spessore statistico di strato adsorbito. Si inseriscono i dati sperimentali dell'isoterma  $(n, p)$  e si ottiene un certo grafico di spessore statistico in funzione del volume adsorbito. Dall'intercetta del tratto lineare con l'asse  $y$  si ricava il volume di gas STP adsorbito all'interno dei micropori. Questo volume di gas viene poi convertito in moli, poi in grammi e di nuovo in "volume geometrico", sfruttando la densità dell' $N_2$  liquido. Tale "volume geometrico" è il volume occupato dalle molecole adsorbite nei micropori, che corrisponde approssimativamente al volume microporoso del campione [17].

#### Modello D.R.

È un modello che si applica alle isoterme di adsorbimento di  $CO_2$ , analogo a quello di Langmuir o a quello di Toth (5.2.4). Una volta inseriti i dati sperimentali di adsorbimento  $(n, p)$ , è possibile ricavare il volume microporoso  $V_0$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{V}{V_0} = \exp \left\{ -\frac{K}{\beta^2} \left[ RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)^2 \right] \right\} \\ V = \text{volume adsorbito alla pressione } p \\ V_0 = \text{volume microporoso} \\ K = \text{costante dipendente dalla distribuzione dimensionale dei pori} \\ \beta = \text{coefficiente di affinità} \end{array} \right. \quad (1.19)$$

### 1.1.7 Calore isosterico di adsorbimento

Il calore isosterico esprime, in valore assoluto, l'entalpia rilasciata a seguito di adsorbimento. Si riporta qui il metodo di derivazione indiretta del calore isosterico, utilizzata anche nel lavoro sperimentale. Si parte da isoterme di adsorbimento a due diverse temperature, eseguite sullo stesso materiale, e si sfrutta l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{\Delta\tilde{V} \cdot T} \\ p = \text{pressione del gas} \\ T = \text{temperatura assoluta} \\ \Delta\tilde{H}_{ads} = \text{entalpia di adsorbimento} \\ \Delta\tilde{V} = \text{differenza in volume molare tra la fase adsorbita e il gas} \end{array} \right. \quad (1.20)$$

Si approssima  $\Delta\tilde{V}$  a  $-\tilde{V}_g$ , poichè il volume del vapore è molto maggiore del volume della fase adsorbita:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{\tilde{V}_g \cdot T} \quad (1.21)$$

Si approssima inoltre il comportamento del gas a quello ideale:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{\tilde{V}_g \cdot T} \\ \tilde{V}_g = \frac{RT}{p} \\ R = \text{costante dei gas} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{RT^2} dT \quad (1.22)$$

Si integra l'equazione differenziale:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{RT^2} dT \quad (1.23)$$

Si considera la variazione di entalpia indipendente dalla temperatura solo se la differenza tra le due temperature è trascurabile:

$$\ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = \frac{\Delta\tilde{H}_{ads}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.24)$$

Esplicitando  $\Delta\tilde{H}_{ads}$ , si arriva all'espressione finale:

$$\Delta\tilde{H}_{ads} = -R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (1.25)$$

Tramite questa equazione, si correla l'entalpia di adsorbimento con le moli adsorbite da due isoterme (dello stesso campione) a due diverse temperature  $T_1$  e  $T_2$ . La stessa mole adsorbita  $n$  sarà registrata dalle due isoterme a due diverse pressioni  $p_1$  e  $p_2$  (figura 1.7).

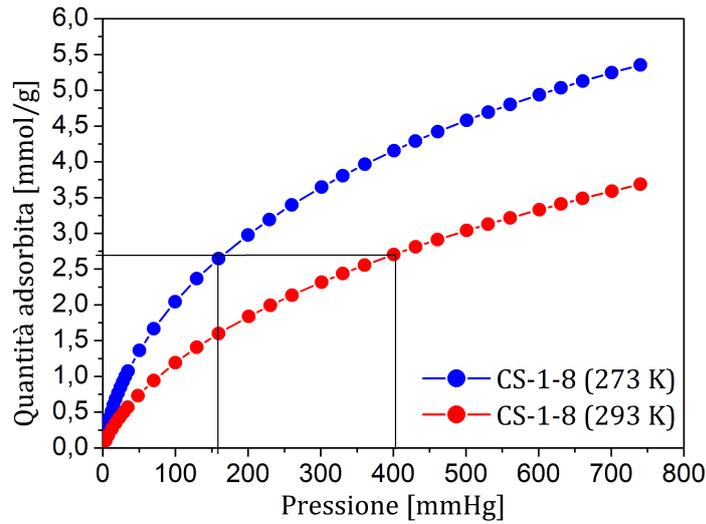


Figura 1.7: Coppia di isoterme dello stesso campione, eseguite a due diverse temperature.

Si hanno quindi una serie di terne di valori  $(n, p_1, p_2)$  da sfruttare per tracciare il grafico  $\Delta\tilde{H}_{ads}(n)$ , sfruttando l'equazione 1.25. Per ottenere un profilo di calore isosterico continuo (figura 1.8), si adattano le isoterme sperimentali con opportuni modelli (Toth, Sips, Freundlich...). Infatti, dai soli dati sperimentali non è sempre possibile ricavare entrambi i valori di pressione corrispondenti alla stessa quantità adsorbita (figura 1.7).

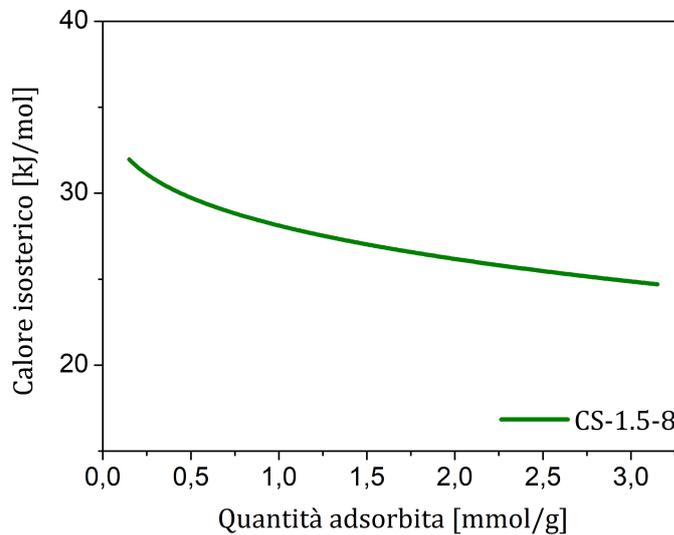


Figura 1.8: Calore isosterico in funzione delle moli adsorbite.

Ci si aspetta un andamento decrescente in quanto i siti più forti saranno coperti a più bassi gradi di ricoprimento. Se la superficie adsorbente seguisse il modello di Langmuir e fosse perfettamente omogenea, con i siti di adsorbimento distanziati in modo da poter trascurare eventuali interazioni tra molecole adsorbite, allora  $\Delta\tilde{H}_{ads}(n)$  sarebbe una retta orizzontale e potremmo adattare i punti dell'isoterma sperimentale con il modello di Langmuir. Nella grande maggioranza dei casi si ha a che fare con superfici eterogenee, ma

è possibile utilizzare dei modelli di isoterma simili alla Langmuir, corretti con dei coefficienti opportuni che tengono conto dell'eterogeneità della superficie adsorbente, come ad esempio il modello di Toth:

$$\begin{cases} n = \frac{n_{max} \cdot b \cdot p}{\sqrt[1+c]{1+(b \cdot p)^c}} \\ n_{max} = \text{numero di moli adsorbite alla massima pressione} \\ b = \text{costante di affinità adsorbato-adsorbente} \\ c = \text{indicatore dell'eterogeneità superficiale} \end{cases} \quad (1.26)$$

Infine, è possibile verificare la presenza di siti di adsorbimento irreversibili, facendo due misure di adsorbimento consecutive sullo stesso campione ed effettuando un semplice degasaggio in vuoto tra una misura e l'altra. Se le due isoterme ottenute sono identiche, tutti i siti di adsorbimento sono reversibili. Se la seconda isoterma è più bassa rispetto alla prima, significa che il campione ha adsorbito meno gas rispetto alla prima isoterma, perchè alcuni siti di adsorbimento sono rimasti occupati anche dopo il degasaggio in vuoto, a temperatura ambiente (figura 1.9).

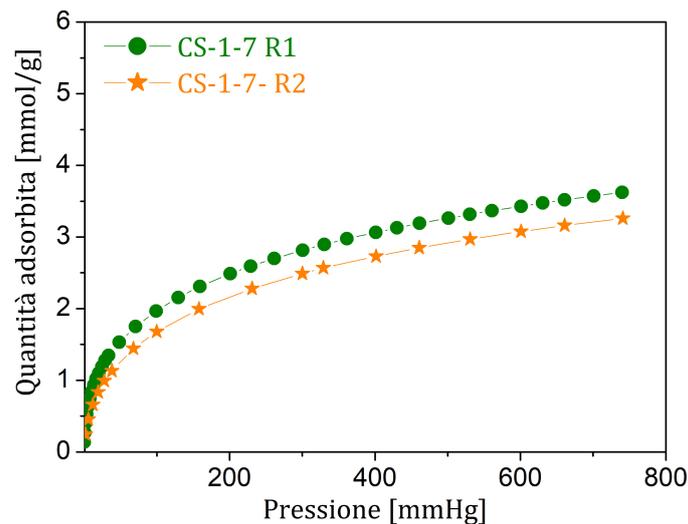


Figura 1.9: Due isoterme di adsorbimento effettuate sullo stesso campione, separate da un degasaggio a temperatura ambiente.

La differenza tra gli  $n_{max}$  delle due isoterme restituisce il numero di moli adsorbite irreversibilmente.

## 1.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Lo strumento di analisi è costituito principalmente da una microbilancia, con un portacampioni che può contenere qualche mg di sostanza. Si sottopone il campione ad una rampa di temperatura, facendo fluire un certo gas all'interno della camera contenente il portacampione e la microbilancia. Si registra la variazione del peso all'aumentare della temperatura. Si riporta sulle ordinate la % di massa residua del campione, rispetto a quella iniziale, mentre sulle ascisse si riporta la temperatura. È possibile modificare la

velocità di riscaldamento, il tempo di mantenimento ad una certa temperatura ed il tipo di gas flussato all'interno della camera. La funzione ottenuta (figura 1.10a) può essere derivata rispetto alla temperatura, in modo da evidenziare il punto di massima velocità di degradazione termica. Dal profilo differenziale (figura 1.10b) si possono eventualmente individuare diversi picchi a diverse temperature, corrispondenti a distinti fenomeni di degradazione o di reazioni chimiche, utili ad identificare qualitativamente la composizione chimica del campione.

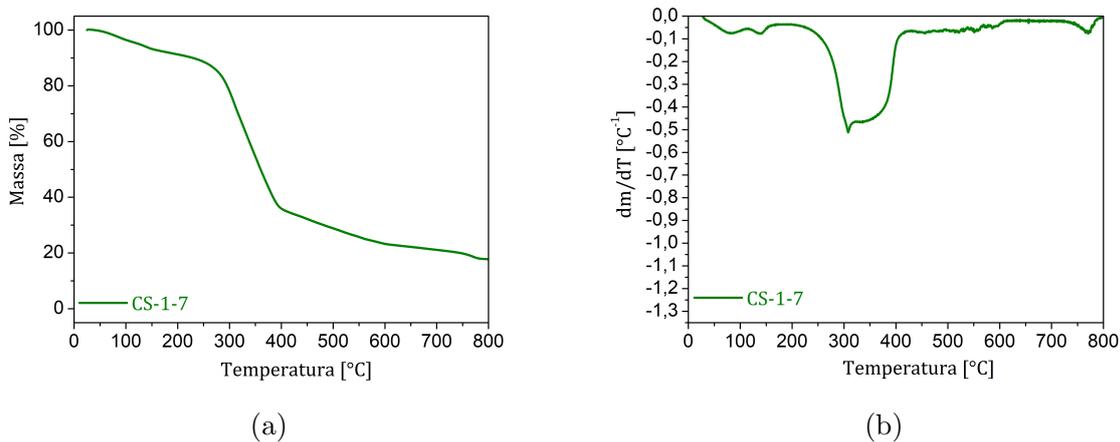


Figura 1.10: Analisi termogravimetrica integrale (1.10a) e differenziale (1.10b).

### 1.3 Diffrazione di raggi X da polveri (PXRD)

È una tecnica rapida e non distruttiva che sfrutta l'interferenza costruttiva di raggi X, diffratti dal reticolo cristallino del campione in esame, per generare dei diffrattogrammi. Ogni fase cristallina di un certo materiale ha il suo diffrattogramma caratteristico. Per avere interferenza costruttiva, la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) incidente sul cristallo deve soddisfare la legge di Bragg:

$$\begin{cases} n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \\ \theta = \text{angolo di incidenza/diffusione} \\ d = \text{distanza tra due piani cristallini} \end{cases} \quad (1.27)$$

I raggi X incidenti (da sinistra) sono diffratti dal reticolo cristallino in varie direzioni (o angoli  $\theta$ ) e si ha interferenza costruttiva solo in quelle direzioni per cui la differenza di cammino tra due raggi diffratti paralleli è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda (figura 1.11). Poiché nei cristalli la distanza tra due piani cristallini adiacenti è molto piccola (0.5 - 2 Å), si utilizzano lunghezze d'onda molto corte. La  $\lambda$  dipende dal materiale utilizzato come catodo sorgente, ad esempio, il Cu emette a 1.54 Å [18]. Per gli angoli in cui si ha interferenza costruttiva, il rivelatore registra dei picchi di diffrazione, che vanno a costituire il diffrattogramma. Il diffrattogramma rappresenta il numero di raggi diffratti rilevati in funzione dell'angolo di diffrazione.

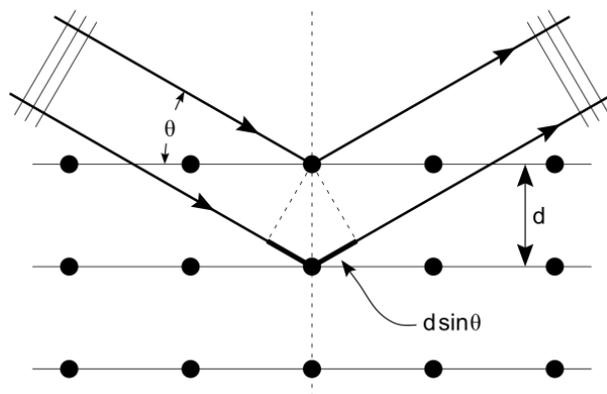


Figura 1.11: Schema del meccanismo di diffrazione [19].

Il diffrattogramma ottenuto viene poi comparato con diffrattogrammi standard noti, corrispondenti a diversi materiali cristallini, per identificare le fasi cristalline presenti nel campione. Il diffrattometro è costituito da una sorgente di Raggi X e da un detector, montati entrambi su un supporto circolare (goniometro). Al centro del goniometro si trova il portacampione, all'interno del quale è inserita la polvere del campione. Il fascio di raggi X incidente è monocromatizzato passando prima attraverso un cristallo monocromatizzatore e quindi deviato verso il campione. La misura viene condotta attraverso la movimentazione detector che registra i raggi X diffratti a diversi angoli  $\vartheta$  (figura 1.12).

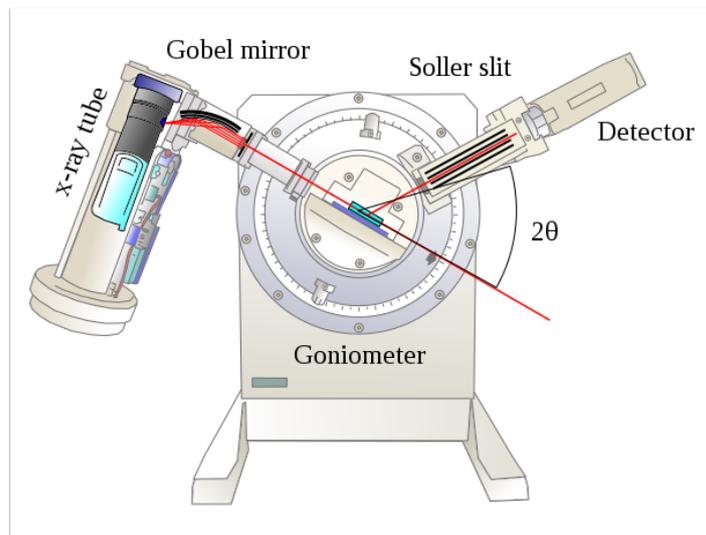


Figura 1.12: Schema di un diffrattometro [20].

Ciascun picco del diffrattogramma rappresenta un piano cristallino, indicizzato da una terna di valori (indici di Miller). L'equazione di Scherrer consente inoltre di correlare la larghezza dei picchi di diffrazione ai diametri dei cristalliti:

$$\begin{cases} D = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \\ k = \cos t. \\ b = \text{larghezza del picco a metà altezza} \end{cases} \quad (1.28)$$

La diffrazione di raggi X è anche utile per verificare eventuali transizioni di fase di un materiale sottoposto a trattamento termico. Anche una variazione della distanza interplannare di un cristallo può essere misurata attraverso lo spostamento dei picchi di diffrazione corrispondenti a quella fase cristallina.

## 1.4 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Ci dà informazioni sulla composizione elementare dei primi strati atomici della superficie. Dà anche informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi e quindi sull'intorno chimico. Si irradia la superficie del campione con raggi X monocromatici a bassa energia (1.5 keV). L'energia dei fotoni incidenti viene trasferita agli elettroni dei livelli più interni degli atomi presenti sulla superficie del campione. Se l'energia trasferita è sufficiente (figura 1.13), l'elettrone profondo viene espulso fuori dall'atomo, con una certa energia residua  $E_k$ . La differenza tra l'energia del fotone incidente e l'energia cinetica dell'elettrone espulso dall'atomo corrisponde all'energia di legame caratteristica  $E_b$ :

$$\begin{cases} E_b = h\nu - E_k \\ E_k = \text{energia cinetica dell'elettrone espulso} \\ E_b = \text{energia necessaria per estrarre l'elettrone fuori dall'atomo} \end{cases} \quad (1.29)$$

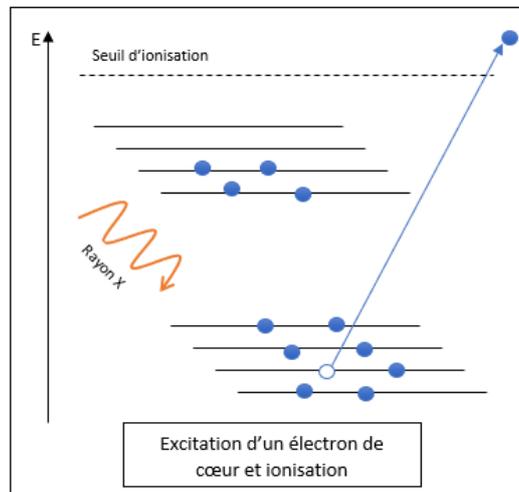


Figura 1.13: Espulsione di un elettrone profondo [21].

Un tipico spettro XPS mostra il numero di elettroni espulsi rilevati in funzione dell'energia di legame  $E_b$ , espressa in eV (1.14). Ciascun elemento chimico è infatti distinguibile in base all'energia di legame degli orbitali elettronici profondi. Uno stesso elemento chimico può generare più picchi, corrispondenti ai diversi orbitali profondi che hanno interagito con raggi X.

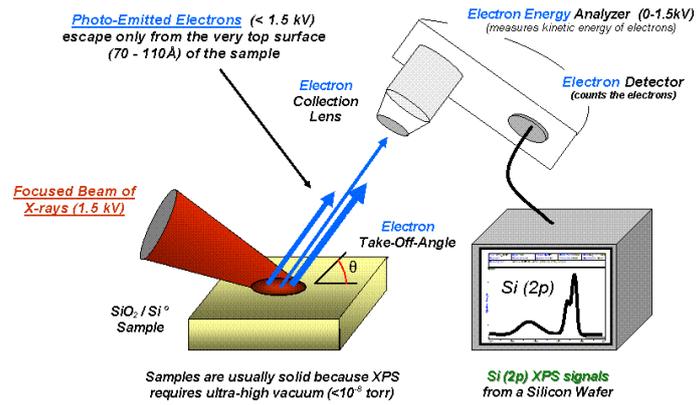


Figura 1.14: Schema dello strumento per XPS [22].

Il fascio di fotoni incidente deve essere monocromatico, così che l'energia trasferita dai fotoni agli elettroni sia costante, altrimenti elettroni provenienti da diversi elementi chimici potrebbero avere la stessa energia cinetica.

# Capitolo 2

## Teniche di cattura di anidride carbonica

Si dividono in tre rami principali:

- Pre-combustione.
- Post-combustione.
- Combustione in atmosfera di ossigeno.

### 2.1 Pre-combustione

Il combustibile è parzialmente ossidato in presenza di  $H_2O$ , per produrre il cosiddetto "syngas" ( $CO + H_2$ ). Il syngas viene successivamente sottoposto al noto processo catalitico di "Water-Gas-Shift", che converte i gas reagenti in  $CO + H_2$ .  $H_2$  viene usato come combustibile mentre la  $CO_2$  viene separata dal flusso di gas, prima che avvenga la combustione. In questo modo, si converte il combustibile fossile in un combustibile pulito. Questa tecnologia ha il principale svantaggio di essere molto costosa per l'impiego di processi catalitici e la necessità di purificare il combustibile da eventuali specie acide ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) che potrebbero avvelenare i catalizzatori [23].

### 2.2 Combustione in atmosfera di ossigeno

Il combustibile viene bruciato in ossigeno puro invece che in aria. L'assenza di  $N_2$  riduce il volume di gas di scarico da trattare, incrementa notevolmente le temperature di combustione e genera una minor frazione di gas o particelle incombuste. Questo processo ha come principali svantaggi gli elevati costi di separazione di ossigeno dall'aria e la corrosività dei gas prodotti ad alte temperature [24].

### 2.3 Post-combustione

Il combustibile è bruciato in aria. Si forma una miscela di gas di scarico ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  e altre impurezze come  $SO_x$ ,  $NO_x$ ...). La  $CO_2$  viene catturata selettivamente attraverso diversi meccanismi:

- Assorbimento.
- Adsorbimento.
- Filtrazione.

Tra i vari meccanismi di cattura, l'assorbimento è sicuramente il metodo di cattura più maturo ed efficace [25].

### 2.3.1 Adsorbimento

L'adsorbimento è un processo fisico (fisisorbimento) o chimico (chemisorbimento), in cui un atomo o una molecola appartenente inizialmente ad una fase gas, diffonde verso la superficie del solido "adsorbente" e instaura con essa dei legami di natura fisica o chimica. Il fisisorbimento avviene per instaurazione di interazioni di Van Der Waals:

- Forze di orientazione (dipolo-dipolo).
- Forze di induzione (dipolo-dipolo indotto).
- Forze di dispersione (dipolo istantaneo-dipolo indotto)

Il fisisorbimento si distingue dal chemisorbimento, in quanto è un processo sempre reversibile, modificando opportunamente la pressione o la temperatura del sistema. Il fisisorbimento è inoltre un fenomeno tipicamente esotermico, che avviene a basse temperature e ad alte pressioni. Al contrario, il desorbimento è favorito a basse pressioni e ad alte temperature. Essendo il fisisorbimento un processo reversibile, il materiale adsorbente può essere teoricamente riutilizzato più volte, in più cicli di adsorbimento/desorbimento. Esistono differenti tecniche di separazione basate sull'adsorbimento, che sfruttano la diversa costante di equilibrio di adsorbimento delle diverse specie chimiche da separare. Tali costanti di equilibrio variano non solo in funzione del tipo di specie chimica, ma anche in funzione della temperatura e della pressione. Variando quindi questi ultimi due parametri, in modo da alternare fasi di adsorbimento a fasi di desorbimento, è possibile separare una certa miscela di gas.

#### Temperature Swing Adsorption (TSA)

Consiste nel variare la temperatura del letto di materiale adsorbente, in modo da favorire l'adsorbimento a basse temperature e il desorbimento ad alte temperature. Con questa tecnica è possibile inoltre separare la  $\text{CO}_2$  dalle altre impurezze presenti nel gas di scarico, come  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , sfruttando le differenze di calore isosterico di adsorbimento. Le impurezze hanno infatti una temperatura di desorbimento maggiore rispetto a quella di  $\text{CO}_2$ . Questa tecnologia diventa economicamente sostenibile solo per quegli impianti che hanno già a disposizione del calore (aria calda o vapore) da poter sfruttare per riscaldare i letti adsorbenti [5].

#### Pressure Swing Adsorption (PSA)

Consiste nel variare la pressione del letto di materiale adsorbente, in modo da favorire, ad alte pressioni, l'adsorbimento di gas e il loro desorbimento a pressione atmosferica [26].

## Void Swing Adsorption (VSA)

In questa tecnica, la  $\text{CO}_2$  viene adsorbita a pressione atmosferica, e viene rilasciata a pressioni inferiori [26].

### Tecniche di adsorbimento a confronto

Sia PSA che VSA, lavorando a basse temperature, non sono in grado di rigenerare il letto adsorbente da eventuali impurezze, quindi, per ridurre i costi di rigenerazione dovuti alla saturazione irreversibile dell'adsorbente, si possono prevedere delle stazioni di deidratazione e di abbattimento delle impurezze [5]. La TSA si applica non solo all'adsorbimento su solidi porosi ma anche all'adsorbimento in fase liquida [27][6]. È inoltre una tecnologia più tollerante verso le impurezze del flusso di scarico, che possono infatti essere rimosse scaldando il materiale adsorbente a più alte temperature. PSA e VSA sfruttano invece dei gradienti di pressione per catturare selettivamente la  $\text{CO}_2$ . Queste differenze di pressione, generate o da un compressore o da una pompa a vuoto, non sono in grado di rimuovere le impurezze adsorbite [26]. Usare queste ultime tecniche in combinazione con la TSA può essere utile per risolvere il problema [5].

### 2.3.2 Assorbimento

In questa tecnica, la  $\text{CO}_2$  viene inglobata all'interno di una soluzione e successivamente viene catturata per reazione con specie chimiche affini e reattive con la  $\text{CO}_2$ , disciolte nella soluzione stessa. La specie chimica in questione deve essere selettiva nei confronti della  $\text{CO}_2$ , ma la reazione chimica deve essere comunque reversibile, al fine di poter rigenerare le specie chimiche reattive e rilasciare la  $\text{CO}_2$  [27]. Si scelgono, a questo scopo, delle specie basiche e si promuovono reazioni acido-base con la  $\text{CO}_2$ , essendo quest'ultima una specie acida di Lewis. Nelle tecnologie di assorbimento più mature si utilizzano soluzioni acquose a base di alcanolammine primarie, al 30% in massa [27][28]. Tra le alcanolammine primarie più usate, vi è l'etanolamina (MEA) [5][27]. La presenza di ammine mantiene alta la solubilità di  $\text{CO}_2$  in acqua, ad alte temperature [27]. Diverse reazioni possono verificarsi all'interno dell'impianto, tra soluzione acquosa e  $\text{CO}_2$ , variabili anche in base al tipo di ammina utilizzata. Si riporta la reazione complessiva, nel caso di una soluzione a base di MEA, che porta alla formazione di un carbammato e di un'ammina protonata [27]:



Sono reazioni di equilibrio, che si spostano a sinistra o a destra a seconda della temperatura del sistema. Un tipico impianto di assorbimento di  $\text{CO}_2$  da soluzione amminica si divide in due stazioni principali [28].

#### Stazione di assorbimento

Il flusso di gas di combustione, ricco in  $\text{CO}_2$ , entra dal fondo della colonna di assorbimento, diretto dal basso verso l'alto e in controcorrente rispetto al flusso di soluzione amminica. All'uscita della colonna di assorbimento si avrà un gas povero di  $\text{CO}_2$  ed una soluzione satura di  $\text{CO}_2$ .

## Stazione di desorbimento

La soluzione amminica, satura di  $\text{CO}_2$ , arriva alla colonna di estrazione, in cui le specie ioniche formate per reazione acido-base (carbammati e carbonati) si riconvertono, ad alte temperature, in  $\text{CO}_2$  e alcanolammine. La  $\text{CO}_2$  rilasciata risale la colonna di estrazione e subisce un successivo trattamento essiccazione. Le temperature necessarie per la rigenerazione delle ammine sono infatti superiori ai  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Le temperature necessarie alla rigenerazione dell'etanolammina non devono comunque superare i  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , onde evitare l'evaporazione dell'etanolammina stessa dalla soluzione.

## Vantaggi e svantaggi

Le alte temperature di rigenerazione ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) richiedono elevati costi energetici. Inoltre, la presenza di gas acidi ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x\dots$ ), generati durante la combustione e disciolti in acqua, in combinazione con le alte temperature, causano problemi di corrosione all'impianto [6]. Per questo motivo, si tende a filtrare i gas di scarico prima della cattura di  $\text{CO}_2$  ed evitare la formazione di sali termicamente stabili [27]. La cattura di  $\text{CO}_2$  attraverso solventi amminici rimane comunque una delle strategie più adottate a livello industriale, per via dell'alta selettività di cattura (trascurando la presenza di impurezze) in ambiente umido e della reversibilità del processo.

# Capitolo 3

## Materiali solidi porosi per l'adsorbimento di anidride carbonica

### 3.1 Zeoliti

Le zeoliti sono degli alluminosilicati cristallini. Hanno una struttura ordinata e porosa, costituita da "gabbie" e "canali interconnessi". Le unità fondamentali costituenti le zeoliti sono tetraedri di  $\text{SiO}_4^{4-}$  e di  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Questi tetraedri possono condividere uno o più "vertici", per formare molteplici strutture secondarie mono-, bi- e tridimensionali, che a loro volta, ripetendosi nello spazio, formano diversi reticoli cristallini. Un reticolo costituito da soli tetraedri di  $\text{SiO}_4^{4-}$  sarebbe elettricamente neutro, ma sostituendo un atomo di  $\text{Si}^{4+}$  con uno di  $\text{Al}^{3+}$ , si formerebbe una carica negativa. Quindi, per ogni ione di  $\text{Al}^{3+}$  ci deve essere un catione positivo ad equilibrare la carica complessiva. A mantenere l'elettroneutralità del reticolo, ci possono essere dei cationi metallici presenti in posizioni "esterne" a quelle dei siti di reticolo. Questi cationi sono tipicamente metalli alcalini o alcalino-terrosi. Oltre a questi, si possono trovare anche molecole d'acqua all'interno di gabbie e canali [17]. La  $\text{CO}_2$  può adsorbirsi per fisisorbimento, formando degli addotti di coordinazione con ioni di metalli alcalini. Si ha infatti un'accoppiamento tra il campo elettrico dello ione e il momento di quadrupolo della  $\text{CO}_2$ . La  $\text{CO}_2$  può anche chemisorbirsi per via chimica, formando dei carbonati, in corrispondenza dei siti basici di Brønsted, caratterizzati da una maggior entalpia di adsorbimento [13]. Tra le zeoliti più indicate per la cattura di  $\text{CO}_2$ , ci sono le Faujasiti X, scambiate con ioni di metalli alcalini [13][29]. L'uso di zeoliti a basso rapporto Si/Al è dovuto al fatto che i cationi metallici interagiscono fortemente e selettivamente con la  $\text{CO}_2$ , per interazione tra il campo elettrico del catione ed il momento di quadrupolo della molecola. Più è basso il rapporto Si/Al, maggiore è la carica negativa da compensare, maggiore sarà il contenuto di cationi in grado di interagire selettivamente con la  $\text{CO}_2$  [29]. Il momento di quadrupolo della  $\text{CO}_2$  è infatti circa 3 volte quello dell' $\text{N}_2$  [30]. Inoltre, il potere polarizzante dei cationi aumenta al diminuire del raggio ionico e all'aumentare della valenza, tuttavia un sito di adsorbimento troppo forte richiederebbe un maggior dispendio di energia in fase di rigenerazione [13]. Essendo le zeoliti dei materiali di alto grado di cristallinità, la distribuzione dimensionale dei pori sarà molto ristretta, per cui potrebbero verificarsi problemi di diffusione legati alla mancanza di macro e mesopori o all'otturazione di pori o canali [13]. I principali svantaggi delle zeoliti sono gli elevati costi di sintesi, rispetto ad altri materiali più semplici come i carboni attivi o i carbonati di metalli alcalini. Inoltre sono materiali sensibili all'umidità, soprattutto le zeoliti ad alto contenuto di Al e scambiate con ioni alcalini. Il flusso di gas

in ingresso alla stazione di cattura deve essere opportunamente essiccato e purificato da altre sostanze chimiche che potrebbero entrare in competizione di adsorbimento con la CO<sub>2</sub> [5]. Anche i momenti di dipolo delle molecole d'acqua possono interagire fortemente con i campi elettrici generati dagli ioni metallici.

## 3.2 MOF (Metal Organic Frameworks)

I MOF sono dei polimeri di coordinazione, costituiti da ioni metallici tenuti insieme tramite leganti organici. Sono strutture porose, caratterizzate da ordine a lungo raggio. Esistono differenti strutture in base ai tipi di legante e di ossido metallico costituenti. I leganti tipicamente utilizzati sono acidi carbossilici. Il legame tra il gruppo carbossilico del legante e il gruppo ossidrilico dell'ossido avviene per condensazione. Questo implica che in ambiente acquoso, il legame possa idrolizzare, causando il collasso della struttura [31]. Per via della natura parzialmente organica, i MOF risultano essere facilmente funzionalizzabili ma sono anche termicamente labili. Il legante organico viene tipicamente funzionalizzato con gruppi amminici (basi di Lewis), in grado di aumentare la selettività nei confronti della CO<sub>2</sub> [32]. L'ossido metallico è tipicamente idrofilo e i siti metallici in superficie possono coordinarsi a molecole di solvente per saturare i loro legami [13]. Generalmente, i MOF funzionalizzati con ammine si possono produrre in 3 diversi modi [33]:

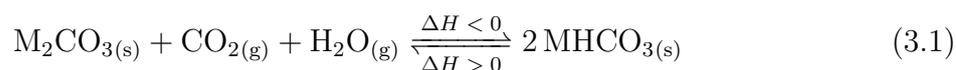
- Sintesi *in situ*.
- Funzionalizzazione post-sintesi.
- Incorporazione fisica.

Nella prima, la più diffusa, vengono utilizzati come leganti organici delle molecole contenenti già gruppi amminici. Nella seconda, il MOF già sintetizzato è impregnato con una soluzione a base di molecole contenenti sia le funzioni amminiche che quelle necessarie per legarsi al reticolo (il legame sarà tipicamente covalente). La terza, consiste nell'impregnare il MOF con polimeri contenenti funzionalità amminiche, che si adsorbono sul reticolo tramite interazioni di Van Der Waals. Per ottimizzare la capacità adsorbente, come avviene anche per le zeoliti, si applica un trattamento termico per rimuovere eventuali molecole di solvente coordinate ai siti metallici. I siti metallici, presenti sulla superficie degli ossidi, tendono a saturarsi nuovamente e selettivamente con molecole di CO<sub>2</sub>, tramite interazioni ione-quadrupolo già viste nel caso delle zeoliti. L'affinità dipende anche dalla chimica dei MOF e quindi dal tipo di sito metallico aperto, poichè cambiano raggio ionico e numero di valenza [13]. Anche i MOF, come le zeoliti, sono sensibili all'umidità, non solo per la competizione con la CO<sub>2</sub> nell'adsorbimento [5], ma anche per il rischio di idrolisi dei legami tra ossidi metallici e leganti organici, formati per condensazione.

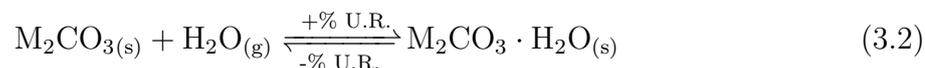
## 3.3 Carbonati di metalli alcalini

Sono materiali a basso costo e con una maggiore tolleranza all'umidità, rispetto a zeoliti, MOF e carboni attivi. Richiedono comunque temperature di rigenerazione superiori ai 100 °C [34]. È indicata di seguito la reazione generica che porta all'abbattimento della

molecola di CO<sub>2</sub>, con formazione di idrogenocarbonati:



Per concentrazioni di umidità superiori a quelle stechiometriche, può verificarsi un'altra reazione, che favorisce invece la formazione di complessi di coordinazione tra carbonati e molecole d'acqua [13]:



Di conseguenza, alti livelli di umidità riducono la capacità adsorbente e la selettività del carbonato. Inoltre si è ipotizzato che al progredire dell'adsorbimento, diminuisca la cinetica di reazione, controllata non più dalla reattività della superficie ma dalla diffusione dei reagenti all'interfaccia MHCO<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [34].

### 3.4 Silici mesoporose funzionalizzate

Sono materiali inorganici sintetizzati tipicamente in soluzione acquosa, da un processo sol-gel, utilizzando un templante organico (tensioattivo) per definire la forma e la dimensione dei pori. Hanno una struttura mesoporosa ordinata e una distribuzione dimensionale molto ristretta. Queste strutture porose costituiscono il supporto di base che viene poi funzionalizzato, tramite diverse tecniche, con polimeri o molecole contenenti gruppi affini alla CO<sub>2</sub>, soprattutto gruppi amminici. I metodi di funzionalizzazione principali sono:

- Impregnazione.
- Innesto.
- Funzionalizzazione *in situ*.

La tecnica di funzionalizzazione più utilizzata è quella dell'innesto post-sintesi, che consiste nell'impregnare il supporto mesostrutturato con una soluzione a base di molecole multifunzionali (organosilani), in grado di legarsi covalentemente alla superficie del supporto e di esporre gruppi funzionali affini con la CO<sub>2</sub>. Le molecole legate covalentemente hanno infatti maggior stabilità termica rispetto a quelle fisisorbite [13]. Questo tipo di materiali mantiene un'elevata selettività, evitando i problemi di corrosione delle tecnologie di assorbimento con solventi amminici [5].

### 3.5 Carboni attivi

I carboni attivi sono materiali amorfi (microcristallini) caratterizzati da una struttura porosa disordinata. Sono simili alla grafite, ma rispetto a quest'ultima, in cui i singoli strati sono tutti equidistanziati ed impaccati in sequenze ABAB (figura 3.1), i carboni attivi hanno una distanza variabile tra i singoli strati. Inoltre, i singoli strati sono meno estesi e presentano difetti come vacanze, atomi di C insaturi o ibridati  $sp^3$ . Gli atomi di C  $sp^3$  possono quindi formare dei legami covalenti con atomi equivalenti di strati adiacenti. Si usa definire questo tipo di struttura come "turbostratica".

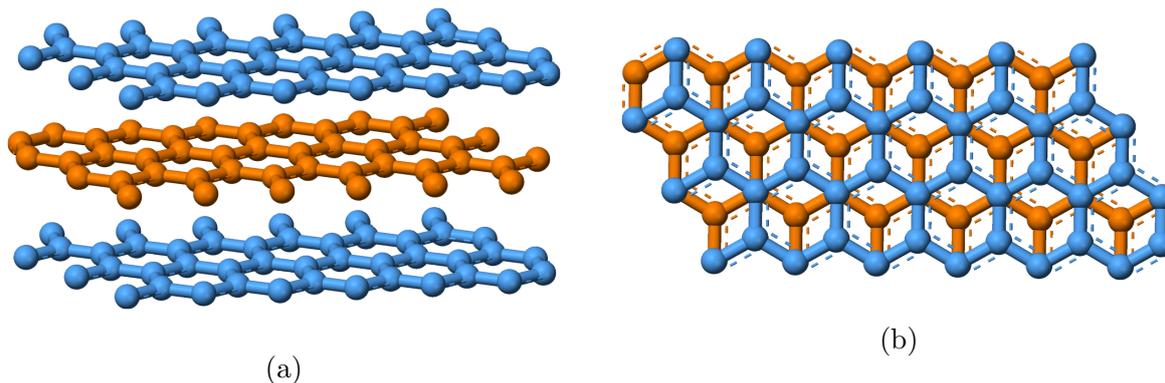


Figura 3.1: Struttura cristallina della grafite vista in direzione parallela (3.1a) e perpendicolare al piano (3.1b) [35].

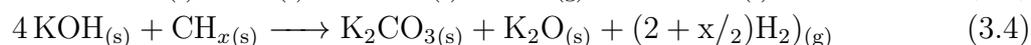
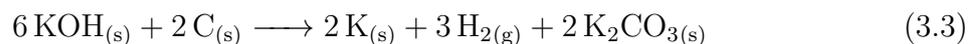
La preparazione dei carboni attivi consta di due fasi principali, carbonizzazione e attivazione. A seguito della carbonizzazione, la maggior parte degli atomi diversi dal carbonio viene eliminata sotto forma di specie gassose. Gli atomi di carbonio residui si riarrangiano a formare degli anelli aromatici condensati e legati tra loro tramite atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ , presenti come difetti all'interno del piano aromatico. I piani aromatici risultano orientati casualmente, formando una struttura porosa e disordinata. Ai bordi dei piani si trovano degli atomi di carbonio insaturi molto reattivi [36]. Le porosità aumentano ulteriormente a seguito del trattamento termico di attivazione, eseguito a temperature superiori di quelle di carbonizzazione. Si attivano infatti una serie di reazioni chimiche che portano all'ossidazione degli atomi di carbonio e all'erosione della matrice carboniosa [13]. In fase di attivazione, eventuali specie chimiche presenti nell'atmosfera, o miscelate precedentemente con gli altri precursori a base carbonio, possono reagire con gli atomi di carbonio insaturi, per formare dei gruppi funzionali. Poichè i piani aromatici sono poco estesi ed orientati casualmente, questi gruppi funzionali sono determinanti nelle proprietà di adsorbimento [36].

### 3.5.1 Attivazione

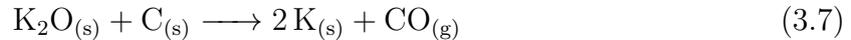
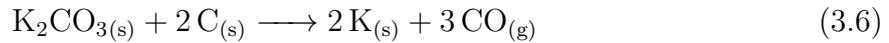
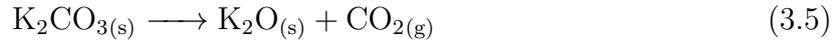
I principali metodi di attivazione sono di natura fisica o chimica.

#### Attivazione chimica

Il precursore carbonizzato viene mescolato con un agente attivante (KOH,  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ...) e la miscela ottenuta viene carbonizzata e attivata a temperature tipicamente sotto i 900 °C, in atmosfera inerte [36][13]. Per l'attivazione con KOH, sono state proposte le seguenti reazioni chimiche:



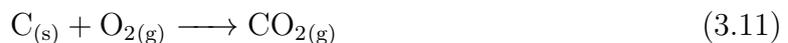
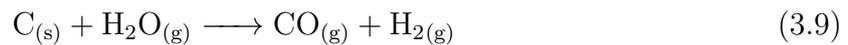
Queste reazioni avvengono a  $T > 570$  °C. Per decomporre i carbonati e gli ossidi di potassio in potassio metallico bisogna salire a  $T > 700$  °C [10]:



Inoltre, per temperature di attivazione di 800 °C, il potassio metallico tende ad evaporare via, poichè si trova oltre il suo punto di ebollizione (760 °C). Durante l'attivazione, vengono generati CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, che possono reagire ulteriormente con la matrice carboniosa, come nell'attivazione fisica. Tutte queste reazioni contribuiscono all'erosione della matrice carboniosa e alla formazione di porosità. La presenza di potassio contribuisce ad aumentare la distanza interplanare nei carboni attivi, intercalandosi tra uno strato e quello successivo [36][13]. L'intercalazione porta alla riduzione del grado di grafitizzazione.

### Attivazione fisica

Il precursore carbonizzato segue un trattamento a  $T > 900$  °C in atmosfera ossidante (CO<sub>2</sub>, aria o H<sub>2</sub>O) [36][13]. Si verificano le seguenti reazioni:



### 3.5.2 Confronto tra attivazione chimica e fisica

Le proprietà strutturali dei carboni attivi dipendono dalle condizioni di attivazione, dal tipo di agente attivante ma anche dal tipo di precursore carbonioso [36][13]. In generale, l'attivazione chimica richiede più basse temperature e ridotti tempi di attivazione e allo stesso tempo garantisce maggiori superfici specifiche e volume poroso, per via della maggior capacità erosiva degli attivanti chimici [10][9]. Tuttavia l'uso di agenti chimici richiede successive operazioni di lavaggio per rimuovere i residui inorganici a seguito del processo di attivazione.

### 3.5.3 Fattori influenzanti le prestazioni dei carboni attivi

Sono state sperimentate due strategie principali per migliorare la capacità adsorbente:

- Ottenere una distribuzione dimensionale ottimale per l'adsorbimento preferenziale di CO<sub>2</sub>.
- Migliorare l'affinità tra carboni attivi e CO<sub>2</sub> tramite funzionalizzazione superficiale.

### Ruolo delle porosità

Diversi studi e lavori sperimentali, dimostrano come gli ultramicropori siano i più determinanti nell'aumentare la capacità adsorbente di CO<sub>2</sub> [36][13]. Esiste infatti una correlazione

lineare tra il volume microporoso stretto e la capacità adsorbente di CO<sub>2</sub> [37]. In particolare, al diminuire della pressione parziale di CO<sub>2</sub>, la correlazione lineare tra volume microporoso e capacità adsorbente si restringe ad un intervallo dimensionale degli ultramicropori sempre più piccolo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che più i micropori si restringono, maggiore sarà il potenziale di adsorbimento e maggiori saranno le temperature e i livelli di vuoto necessari per il desorbimento [38]. A determinare la distribuzione dimensionale dei pori sono la quantità di agente attivante e la temperatura di attivazione. Diversi studi hanno mostrato che all'aumentare del rapporto in peso K/C, la capacità aumenta inizialmente per poi diminuire, oltre un certo rapporto in peso critico. Questa tendenza potrebbe essere dovuta a un'eccessiva espansione dei pori preesistenti, con conseguente collasso delle pareti e formazione di pori più larghi [10][8][7].

### **Ruolo della chimica superficiale**

È noto che la CO<sub>2</sub> sia una specie acida di Lewis, con un momento di quadrupolo circa 3 volte quello di N<sub>2</sub> [30]. Queste caratteristiche consentono alle molecole di CO<sub>2</sub> di instaurare forti interazioni di Van Der Waals con ioni metallici e gruppi funzionali basici come le ammine. Queste forti interazioni sono verificate anche dall'elevato calore isosterico (> 40 kJ/mol) [37]. Per migliorare la selettività dei carboni attivi bisogna quindi accentuarne il carattere basico. La basicità di Lewis dei carboni attivi può dipendere innanzitutto dagli elettroni  $\pi$  delocalizzati sui piani grafitici. Tuttavia, i piani grafitici risultano essere meno estesi che nella grafite e i gruppi funzionali presenti ai bordi possono sovrastare l'effetto basico degli elettroni delocalizzati. Inoltre, a seguito di attivazione, aumenta la concentrazione di gruppi funzionali ossidici, che sono i principali responsabili del carattere acido e idrofilo dei carboni attivi [36]. Per ottenere un materiale più tollerante all'umidità e affine alla CO<sub>2</sub> si possono svolgere trattamenti termici ad alte temperature (> 800 °C) e in atmosfera inerte, per favorire la decomposizione della maggior parte dei gruppi ossidici [39]. Per aumentare ulteriormente l'affinità con la CO<sub>2</sub> si potrebbero funzionalizzare i carboni attivi con gruppi funzionali azotati [40][39]. Per funzionalizzare i carboni attivi ci sono due strade principali:

- Mescolare il precursore carbonioso con altri precursori basici ed esporre la miscela al trattamento di attivazione [12].
- Esporre il precursore carbonioso a un trattamento di attivazione in atmosfera basica controllata [41].

Nonostante sia noto che la presenza di siti basici come gruppi funzionali amminici aumenti la selettività, grazie alle interazioni acido-base, ci sono altri studi che sostengono che l'effetto dell'aggiunta di eteroatomi di N sulla superficie sia ininfluenza nell'incrementare la capacità adsorbente [38][37].

### **Ruolo delle condizioni di adsorbimento**

Altri parametri fondamentali da considerare sono le condizioni di adsorbimento, dettate principalmente dal tipo di tecnica di separazione adottata (PSA, VSA, TSA) e dalla composizione della miscela di gas post-combustione. Il volume microporoso risulta infatti essere poco influente se il materiale adsorbe ad alte pressioni (> 1 bar). Questo è il caso della PSA, in cui sono la superficie specifica ed il volume poroso totale a determinare la capacità adsorbente. La presenza di eventuali impurezze, come umidità e specie acide (NO<sub>x</sub>,

SO<sub>x</sub> ecc.) potrebbero ridurre l'efficienza del processo di separazione e compromettere il tempo di vita utile del materiale adsorbente [5].

### 3.5.4 Possibili vie di sviluppo

Al fine di rendere il processo produttivo dei carboni attivi più sostenibile, si potrebbero studiare precursori carboniosi a basso costo e provenienti da fonti naturali o rinnovabili [9][8]. Per ridurre l'impatto ambientale, sarebbe anche utile scegliere agenti attivanti non tossici o corrosivi ed ottimizzare il processo di attivazione, riducendo le temperature massime e il numero di fasi di trattamento termico [7]. Per ottimizzare le cinetiche di adsorbimento e ridurre i tempi di rigenerazione, si potrebbe implementare l'uso di carboni attivi monolitici con struttura porosa gerarchica [42]. Ci sono infatti diverse tipologie di carboni attivi, classificabili in base alle dimensioni delle particelle ottenute e al metodo di sintesi [43]. In generale, le polveri sono le particelle più fini, dell'ordine delle decine di  $\mu\text{m}$  e vengono utilizzate nei letti impaccati adsorbenti. Per le loro ridotte dimensioni, garantiscono una buona cinetica di diffusione ma causano anche elevate perdite di pressione nel letto adsorbente e maggiori difficoltà di gestione [36]. Nelle tecniche di cattura post-combustione, la migliore soluzione potrebbe essere invece l'uso di carboni attivi monolitici [42] o sotto forma di tessuti [44], e con una struttura porosa gerarchica, in cui macropori e mesopori si diramano in micropori. In questo modo si raggiungerebbe il giusto compromesso tra capacità adsorbente, diffusività e tempi di rigenerazione del materiale adsorbente [13].

**Parte II**

**Lavoro sperimentale**

# Introduzione

In questo lavoro, sono stati sintetizzati dei carboni attivi a partire da saccarosio (precursore organico), utilizzando idrossido di potassio come agente attivante. Sono stati prodotti diversi campioni a diverse temperature di attivazione e a diversi rapporti in massa tra il precursore carbonioso, ottenuto dal saccarosio, e l'idrossido di potassio. I vari campioni sono contrassegnati dalla notazione CS-X-Y, in cui:

- X: rapporto in massa K/C
- Y: temperatura di attivazione, in centinaia di °C

L'obiettivo di questo lavoro è quello di studiare l'influenza delle temperatura di attivazione e dei rapporti in peso K/C, sulle principali caratteristiche dei carboni attivi:

- Superficie specifica totale e microporosa.
- Volume poroso totale e microporoso.
- Distribuzione dimensionale dei pori.
- Capacità adsorbente di CO<sub>2</sub>.
- Calore isosterico di adsorbimento.

Sono state inoltre effettuate varie analisi di caratterizzazione su alcuni dei campioni sintetizzati per verificarne la natura della microstruttura e la composizione chimica:

- Diffrazione di raggi X.
- Analisi termogravimetrica.
- Spettroscopia a raggi X.

# Capitolo 4

## Materiali e metodi utilizzati

### 4.1 Sintesi

Si è riempito un beaker con una soluzione acquosa costituita da:

- 20 ml di acqua bidistillata.
- 10 g di saccarosio (Aldrich 98%).
- 0.6 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fluka 95-97%).

Tale soluzione è stata posta in agitazione e in seguito versata su una capsula di Petri. La capsula è stata messa in forno, tenuta inizialmente a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  per 3 ore e subito dopo a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  per altre 3 ore. Il precursore carbonizzato è stato poi macinato finemente in un mortaio di agata. Si sono quindi prodotte diverse soluzioni di acqua bidistillata e KOH, in modo da preparare diverse miscele di polvere di precursore carbonioso e KOH a diversi rapporti in massa. Per questo lavoro sono stati prodotti carboni attivi per i seguenti rapporti K/C: 0, 0.5, 1, 1.5 e 2. Le soluzioni di KOH (a diverse concentrazioni) sono state versate nelle opportune capsule di Petri, già contenenti la polvere di precursore carbonioso, in modo da ottenere i valori di K/C prima indicati (figura 4.1).

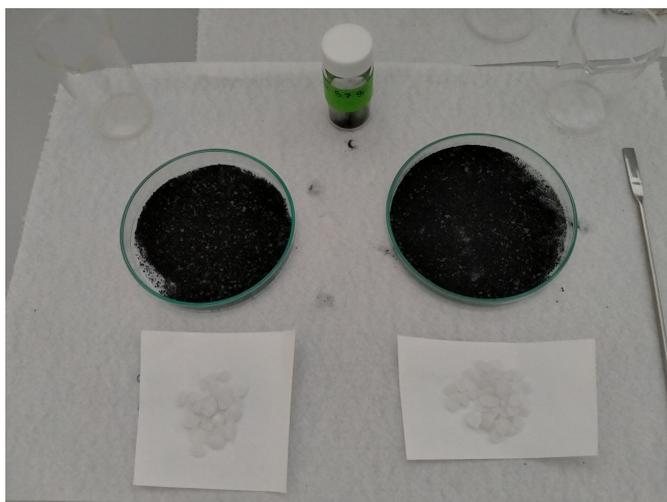


Figura 4.1: Capsule di Petri contenenti il precursore carbonizzato. A fianco, i relativi dosaggi di KOH, in modo da ottenere  $\text{K/C} = 1$  (a sinistra) e  $\text{K/C} = 2$  (a destra).

Ciascuna capsula di Petri, contenente la miscela di precursore e KOH, è stata poi messa in forno a circa 90 °C per una notte, per far evaporare il solvente acquoso. Una volta evaporato il solvente, le miscele in polvere sono state suddivise in parti uguali (circa 2 grammi) e ciascuna parte è stata sottoposta a un certo trattamento termico in forno tubolare e in atmosfera inerte. Si è variata la temperatura di attivazione (600 °C, 700 °C e 800 °C), mantenendo la stessa rampa di riscaldamento a 10 °C/min. Per rendere inerte l'atmosfera si è impostato un flusso d'azoto costante all'interno del tubo. Al fine di rimuovere eventuali residui di potassio metallico, al termine del trattamento termico, i campioni con  $K/C > 0$  venivano versati in un beaker contenente 50 mL di una soluzione acquosa di HCl 0.1 M. Tale beaker veniva poi posto in stirring magnetico sotto cappa chimica per una notte, al fine di dissolvere eventuali composti di potassio formati durante il processo di attivazione. Il giorno successivo, la miscela veniva diluita con acqua distillata ed etanolo e filtrata più volte, per favorire la rimozione dei composti di potassio. Il precursore carbonioso filtrato veniva infine rimesso in forno ad essiccare a 90 °C.

## 4.2 Strumenti

I dati di area superficiale specifica, di distribuzione dimensionale dei pori (DFT) e di volume poroso microporoso (t-plot) sono stati ricavati dalle isoterme di adsorbimento e desorbimento di  $N_2$  a 77 K, utilizzando lo strumento Quantachrome Autosorb 1C<sup>®</sup>. I dati di volume microporoso (D.R.) e di calore isosterico di adsorbimento sono stati ricavati dalle isoterme di adsorbimento di  $CO_2$  a 273 e 293 K, tra 0 e 1 bar, utilizzando lo strumento Micromeritics ASAP2020plus<sup>®</sup>. Nell'ottenere entrambi i tipi di isoterme, i campioni sono stati prima degasati per almeno 3 ore a 150-300 °C (la temperatura variava in base alla presenza o meno di KOH nel campione). I dati di  $S_{BET}$  sono stati ricavati applicando alle isoterme di  $N_2$  il metodo "multipoint", nell'intervallo di pressione relativa di  $p/p_0 = 0.05-0.15$ . Il volume poroso totale è stato ricavato a partire dal volume di gas STP adsorbito a  $p/p_0 = 0.90$ . Il volume microporoso è stato calcolato sia dalle partire dalle isoterme di  $N_2$  (utilizzando i metodi t-plot e DFT) che dalle isoterme di  $CO_2$  (applicando l'equazione di Dubinin-Radushkevich). I calori isosterici di adsorbimento sono stati calcolati applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron. Nella misura dello spettro di diffrazione di raggi X sono state utilizzate delle lunghezze d'onda corrispondenti ai picchi  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) e  $CuK\alpha_2$  ( $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$ ). L'angolo di diffrazione  $2\theta$  è stato variato tra 15° e 60°, con risoluzione di 0.02°. L'analisi termogravimetrica è stata effettuata su campioni del peso di 30 mg, su un'intervallo di temperatura compreso tra 25°C e 800 °C, con una rampa di riscaldamento di 5 °C/min, in flusso di aria sintetica (secca). La composizione elementare superficiale e lo spettro ad alta risoluzione del  $C_{1s}$  sono stati analizzati tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), utilizzando una sorgente di  $AlK\alpha$  a 1486.6 eV.

# Capitolo 5

## Discussione dei risultati

### 5.1 Isotherme di adsorbimento di N<sub>2</sub>

In accordo con la classificazione IUPAC, le isoterme di tutti i campioni (figure 5.1a, 5.1b, 5.2) mostrano una forma di tipo I, tipica di materiali microporosi. Questo tipo di isoterma si distingue principalmente per due aspetti qualitativi: la curvatura del ginocchio a  $p/p_0 < 0.1$  risulta tanto più arrotondata quanto più eterogenea è la distribuzione dimensionale dei pori (aspetto discusso successivamente), e la forma ed estensione del coppia di isteresi. In particolare, i campioni della serie  $K/C = 1$  mostrano dei cappi di isteresi di tipo H4, come spesso osservato in carboni micro-mesoporosi [14]. Le isoterme dei campioni CS-0-Y e (se pur in minor entità) CS-0.5-Y mostrano un coppia di isteresi che non si chiude entro  $p/p_0 = 0.4$ , evidenziando limiti di diffusione di N<sub>2</sub> all'interno dei pori. È noto che l'azoto diffonde piuttosto lentamente a 77 K in pori con ampiezza  $< 0.7$  nm (ultramicropori) [10]. In un adsorbente puramente ultramicroporoso, tali limiti di diffusione rendono problematica la misura precisa delle quantità adsorbite all'equilibrio, specialmente a basse pressioni relative ( $p/p_0 < 0.01$ ). Per compensare questi limiti di diffusione, occorrerebbe impostare tempi di equilibrio molto lunghi per avere isoterme i cui punti corrispondano realmente a condizioni di equilibrio. Questi tempi di equilibrio non sono tuttavia gestibili dallo strumento, data la limitata durata del bagno di azoto liquido. Allora si è deciso di registrare dei punti che non rappresentano reali condizioni di equilibrio e si sono ottenute delle isoterme con coppia di isteresi aperto. Tali criticità sono state particolarmente impattanti sulle misure dei campioni CS-0-Y, per i quali non è stato possibile misurare isoterme di adsorbimento che partissero da  $p/p_0 < 0.01$ . Inoltre, la mancata chiusura dei cappi d'isteresi è risultata molto evidente, suggerendo pertanto che la porosità di questi campioni sia costituita prevalentemente da ultramicropori. Ciò sembra essere confermato dal confronto tra i volumi microporosi misurati da isoterme di N<sub>2</sub> a 77 K e di CO<sub>2</sub> a 273 K (tabella 5.2). Il minor diametro cinetico della CO<sub>2</sub> e la più alta T di adsorbimento rendono infatti la diffusione del gas negli ultramicropori molto più rapida, permettendo di raggiungere condizioni di equilibrio in tempi ragionevoli. Per tutti i campioni CS-0-Y, le isoterme di CO<sub>2</sub> a 273 K hanno fornito valori di volumi microporosi (calcolati con il metodo D.R.) maggiori del volume poroso totale fornito dalle isoterme di N<sub>2</sub>. La mancata chiusura dei cappi d'isteresi è stata osservata anche per i campioni CS-0.5-Y, anche se in questo caso è stato possibile misurare isoterme di adsorbimento in un ampio range di  $p/p_0$  ( $10^{-6} - 0.99$ ). L'analisi dei volumi porosi e delle superfici specifiche di questi campioni (tabella 5.1) sembra indicare che un rapporto  $K/C = 0.5$ , combinato ad una temperatura di attivazione inferiore a 800°C, non porti alla formazione di un sistema poroso dendritico

ben sviluppato. Le proprietà porose ottenute dalle isoterme di  $N_2$  (e di  $CO_2$ ) dei campioni CS-0.5-Y evidenziano chiaramente l'effetto della T di attivazione (tabella 5.2). Le reazioni di attivazione chimica (3.5.1), che portano all'erosione della matrice carboniosa, sono infatti dipendenti dalla temperatura.

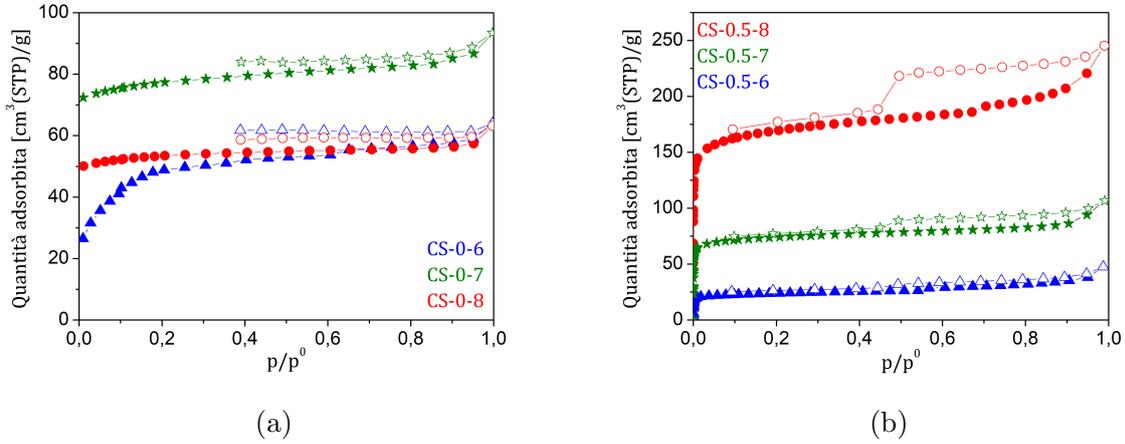


Figura 5.1: Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di  $N_2$  a 77 K dei campioni con  $K/C = 0$  (5.1a) e  $K/C = 0.5$  (5.1b).

Il primo set di reazioni, che porta alla formazione dei carbonati e degli ossidi di potassio, diventa spontaneo sopra i 570 °C. Per temperature superiori a 700 °C si attivavano anche le reazioni di decomposizione dei carbonati e di riduzione degli ossidi a potassio metallico, con emissione di  $CO_2$  [10]. Infine, a 800 °C si ha anche evaporazione del potassio metallico. Queste reazioni di decomposizione e riduzione provocano l'ossidazione e quindi l'erosione della matrice carboniosa, con generazione di specie ossidanti come  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Anche queste specie ossidanti contribuiscono all'ossidazione di ulteriore carbonio, all'allargamento degli ultramicropori e alla formazione di nuovi pori. Per questi motivi, all'aumentare della temperatura di attivazione aumenta la capacità adsorbente. Nelle isoterme della serie  $K/C = 1$  (figura 5.2), i limiti di diffusione sembrano essere colmati, poichè i cappi di isteresi si chiudono entro  $p/p_0 = 0.4$ . Tra questi campioni, il CS-1-8 mostra le migliori proprietà porose e la maggior capacità adsorbente (tabella 5.2).

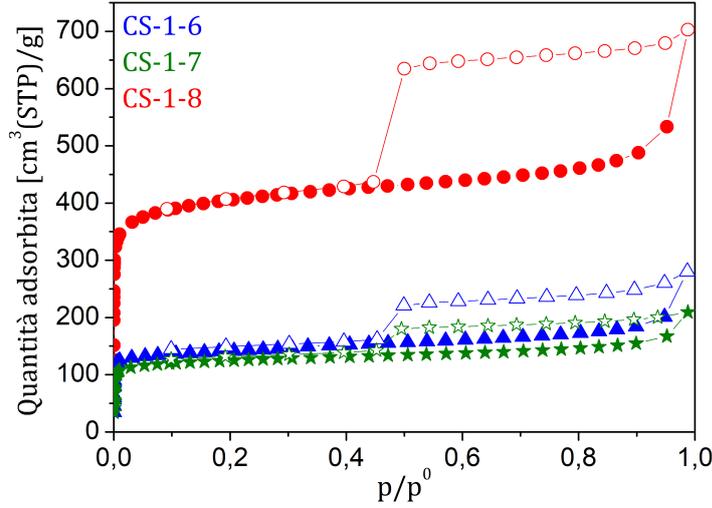


Figura 5.2: Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di  $N_2$  a 77 K dei campioni con  $K/C = 1$ .

Campione	$S_{BET}$ $m^2/g$	$V_{tot}$ $cm^3/g$	$V_{MP}(t\text{-plot})$ $cm^3/g$	$V_{MP}(DFT)$ $cm^3/g$
CS-0-6	187	0.1	0.1	N.D.
CS-0-7	298	0.14	0.14	N.D.
CS-0-8	209	0.1	0.1	N.D.
CS-0.5-6	90	0.07	0.03	0.0351
CS-0.5-7	285	0.17	0.09	0.108
CS-0.5-8	642	0.38	0.21	0.241
CS-1-6	542	0.43	0.17	0.175
CS-1-7	478	0.32	0.15	0.17
CS-1-8	1542	1.09	0.5	0.47

Tabella 5.1: Proprietà porose dei campioni CS-X-Y, ricavati dalle isoterme di  $N_2$  a 77 K.

### 5.1.1 Distribuzioni dimensionali dei pori

Il modello QSDFIT è uno strumento molto utile per ottenere delle distribuzioni dimensionali dei pori in un ampio range di ampiezze (da 0.7 a 100 nm). Tuttavia, per poterlo applicare alla regione dei micropori, occorre registrare delle isoterme che partano da valori di  $p/p_0$  molto bassi ( $\approx 10^{-7}$ ). Ciò non è stato possibile con i campioni CS-0-Y, proprio a causa delle limitazioni di diffusione precedentemente discusse. Dal confronto dei dati ottenuti a partire dalle isoterme di  $N_2$  e di  $CO_2$  (tabella 5.2), si può tuttavia concludere che la porosità dei campioni CS-0-Y sia prevalentemente costituita da ultramicropori. Questa criticità non si è invece presentata per i campioni CS-0.5-Y e CS-1-Y, le cui distribuzioni dimensionali dei pori (ottenute dal modello QSDFIT) sono riportate nelle figure 5.3a e 5.3b.

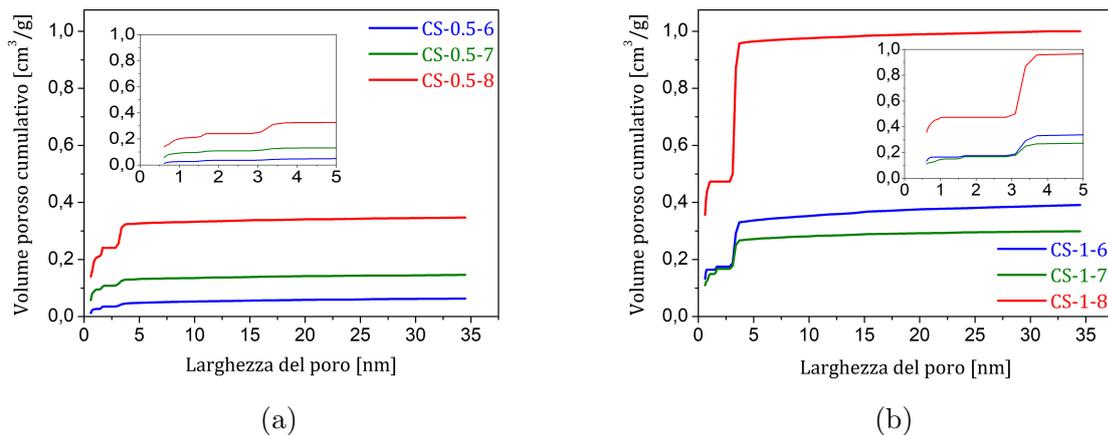


Figura 5.3: Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni con  $K/C = 0.5$  5.3a e  $K/C = 1$  5.3b (ingrandimento nell'intervallo tra 0 e 5 nm).

Anche in queste figure si notano entrambi gli effetti della temperatura e del rapporto  $K/C$ . All'aumentare di questi parametri, aumenta il volume poroso. In particolare, è aumentato il volume dei micropori ( $< 1.5$  nm) e dei mesopori più stretti ( $< 4$  nm). Il campione CS-1-8 presenta il maggior volume poroso, ed una distribuzione dimensionale con due picchi, uno nel range degli ultramicropori (0.7 nm) e un'altro nel range dei mesopori (3.5 nm). Anche gli altri campioni della serie  $K/C = 1$  mostrano picchi analoghi, ma meno intensi, negli stessi intervalli. I campioni della serie  $K/C = 0.5$  mostrano dei picchi meno intensi rispetto alla serie  $K/C = 1$ .

### 5.1.2 Correlazione tra proprietà porose e parametri di sintesi

Se si plottano le superfici specifiche e i volumi microporosi (t-plot) in funzione del rapporto in massa  $K/C$ , per i diversi campioni attivati a diverse temperature, si notano delle tendenze molto simili (figura 5.4). In particolare, si nota immediatamente che la temperatura di attivazione gioca un ruolo più determinante del rapporto  $K/C$  nell'incrementare la superficie specifica ed il volume microporoso. È interessante notare come la superficie specifica ed il volume microporoso diminuiscano passando da CS-0-6 e CS-0-7 ai corrispettivi campioni con  $K/C = 0.5$  (per poi tornare a crescere per  $K/C = 1$ ). Per comprendere questo risultato, occorre anticipare che la diffrazione di raggi X (5.3) ha evidenziato la presenza di potassio residuo (in forma di carbonati e/o idrogenocarbonati) nei campioni preparati a 600 e 700°C, sia per  $K/C = 0.5$  che per  $K/C = 1$ . È quindi probabile che nei campioni CS-0.5-6 e CS-0.5-7 la creazione di porosità da parte dell'agente attivante venga compensata dalla presenza di composti di potassio residui (che occludono le porosità e aumentano il peso dell'adsorbente). Al contrario, per attivazioni a 800°C, un miglioramento delle proprietà porose è già riscontrabile per  $K/C = 0.5$ .

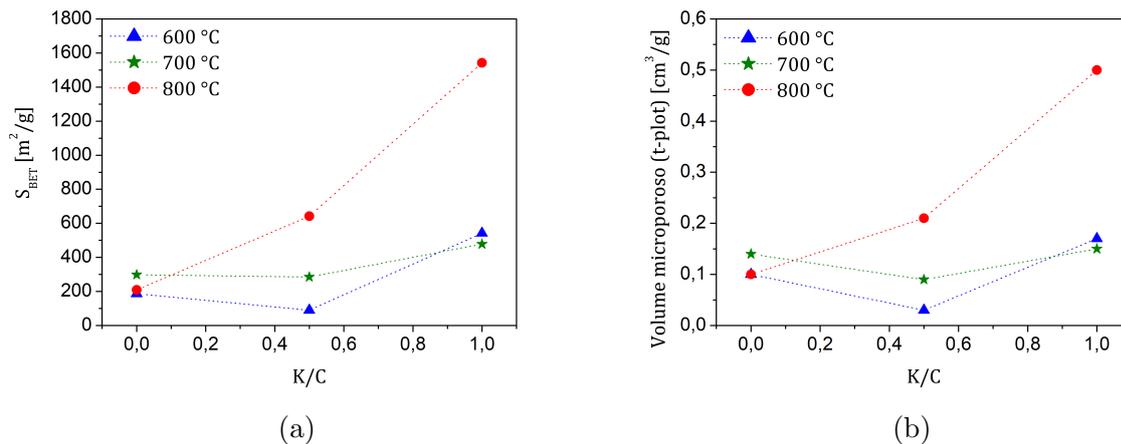


Figura 5.4: Andamenti di superficie specifica B.E.T. (5.4a) e volume microporoso t-plot (5.4b) in funzione del rapporto in massa K/C.

## 5.2 Isoterme di adsorbimento di CO<sub>2</sub>

Vengono riportate le isoterme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K per i diversi campioni, raggruppate in modo da mostrare le tendenze in funzione della temperatura e del rapporto K/C (figure 5.5, 5.6, 5.7). Come visto già nelle isoterme di N<sub>2</sub>, sia l'agente attivante che la temperatura favoriscono l'aumento di capacità adsorbente. Il CS-1-8 raggiunge la massima capacità adsorbente, pari a 5.36 mmol/g a 273 K e 1 bar. Riportando le isoterme in scala semi-logaritmica, è possibile analizzare in maggior dettaglio la regione a basse pressioni, ovvero quella in cui si hanno le interazioni più forti. Nei carboni attivi, il principale (ma non unico) fattore che determina la forza di interazione è proprio la dimensione dei pori, ovvero la CO<sub>2</sub> si adsorbe prima su pori più stretti (interazioni più forti con le pareti), e in seguito nei pori più larghi. Per i campioni CS-0-Y (figura 5.5), a tutte le pressioni di equilibrio, le quantità adsorbite sono sempre maggiori quanto più alta è la temperatura di attivazione. Questa osservazione è in accordo con i valori di volume microporoso calcolati con il metodo D.R. (tabella 5.2). È interessante notare come l'attivazione con KOH porti ad un incrocio delle curve intorno ai 100-150 mmHg. Tale inversione è decisamente più evidente nei campioni CS-1-Y. In particolare, dall'inserito della figura 5.7, si osserva come l'isoterma di CS-1-8, a basse pressioni (< 100 mmHg) sia più bassa rispetto a quelle di CS-1-6 e CS-1-7. La ripidità dell'isoterma nel tratto a basse pressioni può essere dovuta a due tipi di cause:

- Presenza di siti di adsorbimento forti.
- Presenza di un'elevata frazione di ultramicropori.

Questa inversione di tendenza, che inizia dai campioni con K/C = 0.5 e si conclude nei campioni con K/C = 1, non potrebbe essere giustificata solo dai dati di volume microporoso (tabella 5.2). Devono essersi formati anche dei siti di adsorbimento forti nei campioni trattati a  $T < 800$  °C (CS-0.5-6, CS-0.5-, CS-1-6, CS-1-7) tali da giustificare la loro maggior capacità adsorbente a basse pressioni rispetto ai campioni trattati a  $T = 800$  °C (CS-0.5-8 e CS-1-8). Questa tendenza verrà spiegata nelle sezioni successive, dalla presenza di siti di chemisorbimento nei campioni trattati a temperature inferiori a 800 °C.

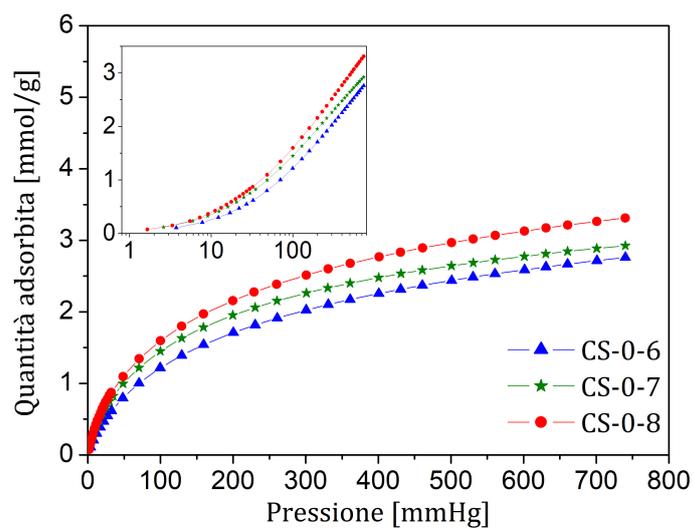


Figura 5.5: Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K dei campioni con  $K/C = 0$ .

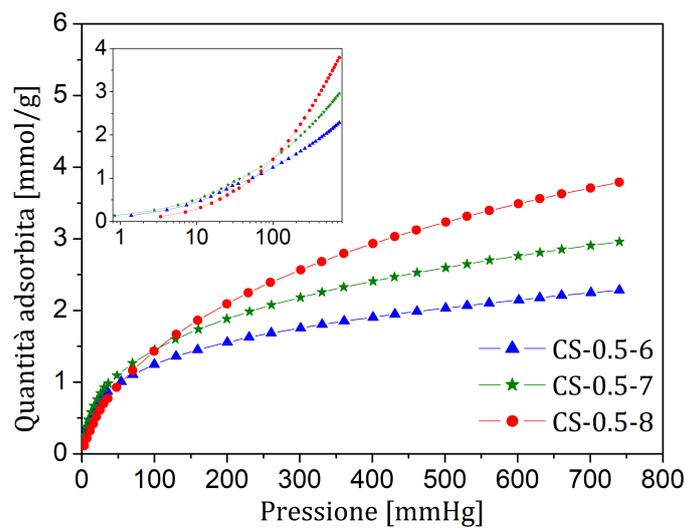


Figura 5.6: Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K dei campioni con  $K/C = 0.5$ .

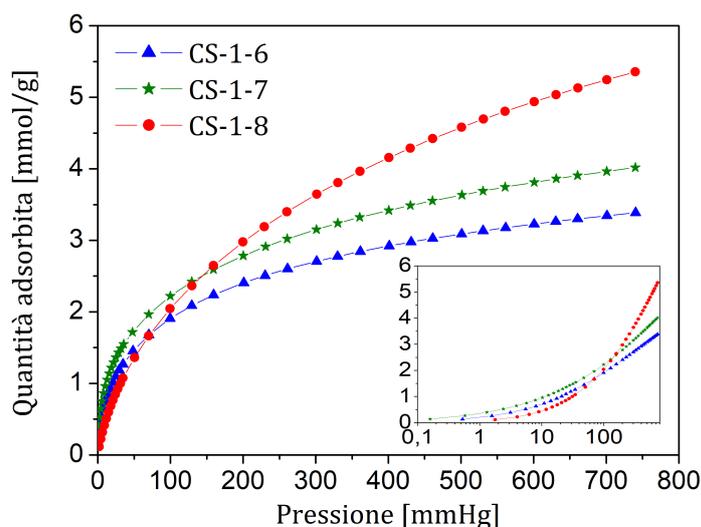


Figura 5.7: Isotherme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  a 273 K dei campioni con  $K/C = 1$ .

Campione	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{tot}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{MP}}(\text{t-plot})$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{MP}}(\text{DFT})$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{MP}}(\text{D.R.})$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$\text{CO}_2$ @ 273 K, 1 bar $\text{mmol}/\text{g}$
CS-0-6	187	0.1	0.1	N.D.	0.19	2.76
CS-0-7	298	0.14	0.14	N.D.	0.2	2.92
CS-0-8	209	0.1	0.1	N.D.	0.24	3.31
CS-0.5-6	90	0.07	0.03	0.0351	0.12	2.28
CS-0.5-7	285	0.17	0.09	0.108	0.16	2.95
CS-0.5-8	642	0.38	0.21	0.241	0.27	3.79
CS-1-6	542	0.43	0.17	0.175	0.18	3.39
CS-1-7	478	0.32	0.15	0.17	0.16	4.02
CS-1-8	1542	1.09	0.5	0.47	0.32	5.36
CS-1.5-8	1851	0.95	0.6	0.71	0.29	4.63

Tabella 5.2: Parametri strutturali dei campioni CS-X-Y, ricavati dalle isoterme di  $\text{N}_2$  a 77 K e di  $\text{CO}_2$  a 273 K.

### 5.2.1 Isotherme DRT

Si è usato il modello Dubinin-Radushkevich per adattare i punti sperimentali delle isoterme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  a 273 K. Questo modello permette di ricavare il volume microporoso del campione, comprensivo della frazione di ultramicropori. Questo volume microporoso non è da sommare a quello calcolato con i metodi t-plot o DFT. Neanche le distribuzioni dimensionali dei pori, ottenute dai modelli D.R. e DFT sono sommabili, in quanto esiste un certo intervallo di micropori accessibile ad entrambe le molecole sonda ( $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) [10]. Si riportano di seguito le isoterme DRT dei campioni CS-1-7 (figura 5.8a) e CS-1-8 (figura 5.8b).

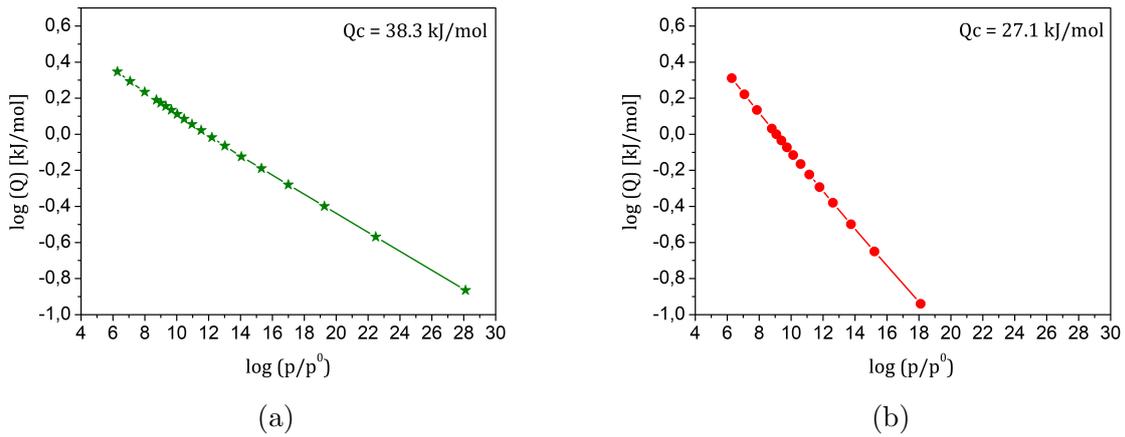


Figura 5.8: Isotherme DRT per i campioni CS-1-7 (5.8a) e CS-1-8 (5.8b).

Le energie caratteristiche ricavate col modello D.R., che indicano l'energia di interazione tra la molecola e le pareti dei pori, sono in buon accordo con i corrispondenti calori isosterici (5.2.4).

## 5.2.2 Correlazione tra proprietà porose e capacità di adsorbimento di CO<sub>2</sub>

Nelle figure successive si confronta la capacità adsorbente di CO<sub>2</sub> con il volume microporoso t-plot (figura 5.9a) e con la superficie specifica BET (figura 5.9b), per diversi campioni, ottenuti a diverse temperature e diversi rapporti K/C. È naturale che all'aumentare del volume microporoso e della superficie specifica aumenti la capacità adsorbente, poichè aumenterebbero i siti di adsorbimento disponibili. Tuttavia non esiste una correlazione lineare, in quanto la retta che interpola i punti sperimentali non passa per l'origine degli assi. Di conseguenza, si avrebbe una capacità adsorbente non nulla anche in assenza di volume microporoso (ipotizzando di poter trascurare la capacità adsorbente dei meso-macropori). Nella sezione 5.2, relativa alle isoterme di adsorbimento di CO<sub>2</sub>, si dimostrerà invece l'esistenza di una correlazione lineare tra il volume microporoso, calcolato con il modello D.R., e la capacità adsorbente.

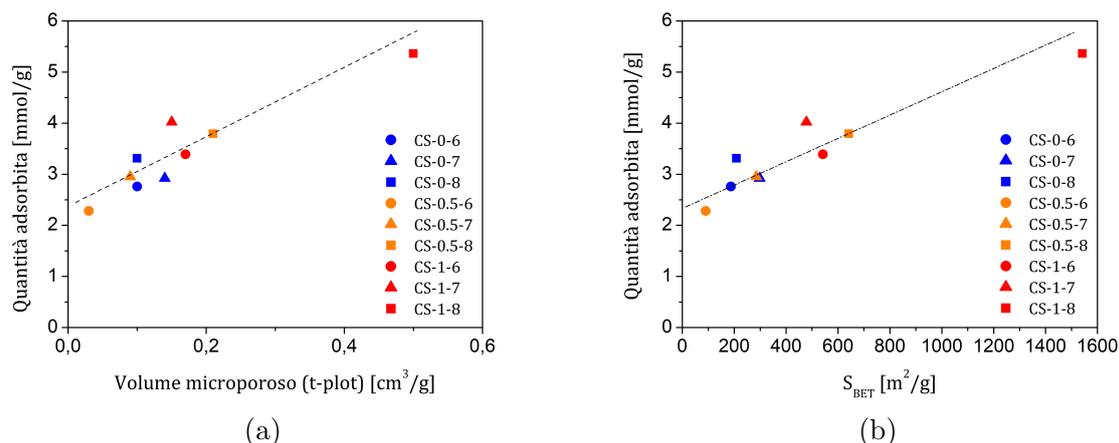


Figura 5.9: Capacità adsorbente di  $\text{CO}_2$  @ 273 K e 1 bar in funzione della superficie specifica (B.E.T.) 5.9a e del volume microporoso (t-plot) 5.9b.

Dai dati sperimentali, esiste una correlazione lineare tra il volume microporoso D.R. e la capacità adsorbente di  $\text{CO}_2$  (figura 5.10), in accordo con i risultati di alcuni studi presenti in letteratura [38][37]. Tale correlazione evidenzia un ruolo cruciale della ultramicroporosità nella capacità di adsorbimento di  $\text{CO}_2$ .

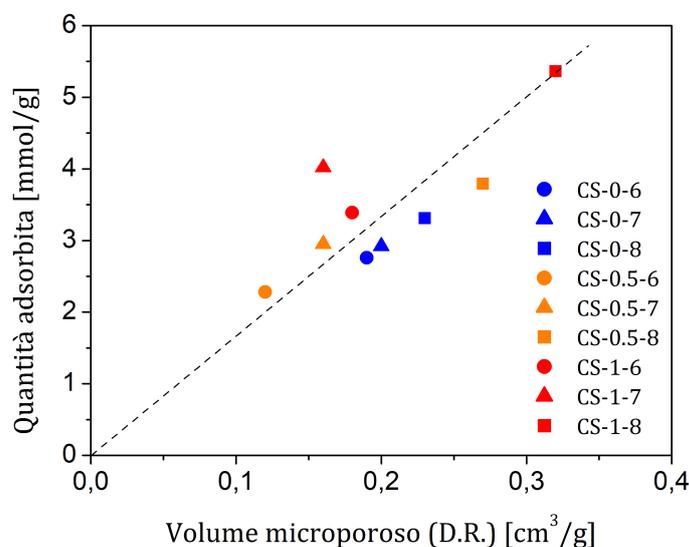


Figura 5.10: Quantità di  $\text{CO}_2$  adsorbita a 273 K e 1 bar, in funzione del volume microporoso (D.R.), per diversi campioni.

Dalla figura 5.11 si nota che le moli di  $\text{CO}_2$  adsorbite aumentano in modo netto solo per  $K/C = 1$ , e che la temperatura di attivazione sembra essere più determinante nell'incrementare la capacità adsorbente, in accordo con le distribuzioni dimensionali dei pori (figure 5.3a e 5.3b).

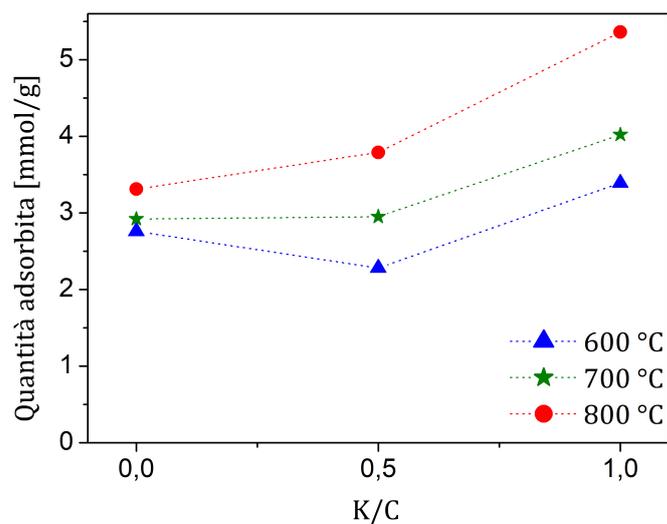


Figura 5.11: Andamento delle moli di  $\text{CO}_2$  adsorbite a 273 K e 1 bar in funzione della temperatura di attivazione e del rapporto in massa K/C.

### 5.2.3 Isoterme di adsorbimento di $\text{CO}_2$ a 293 K

Sono di seguito mostrate le isoterme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  a 293 K dei campioni CS-0-8, CS-0.5-8, CS-1-7 e CS-1-8 (figura 5.12), utilizzate anche per ricavare l'andamento dei corrispondenti calori isosterici (5.2.4).

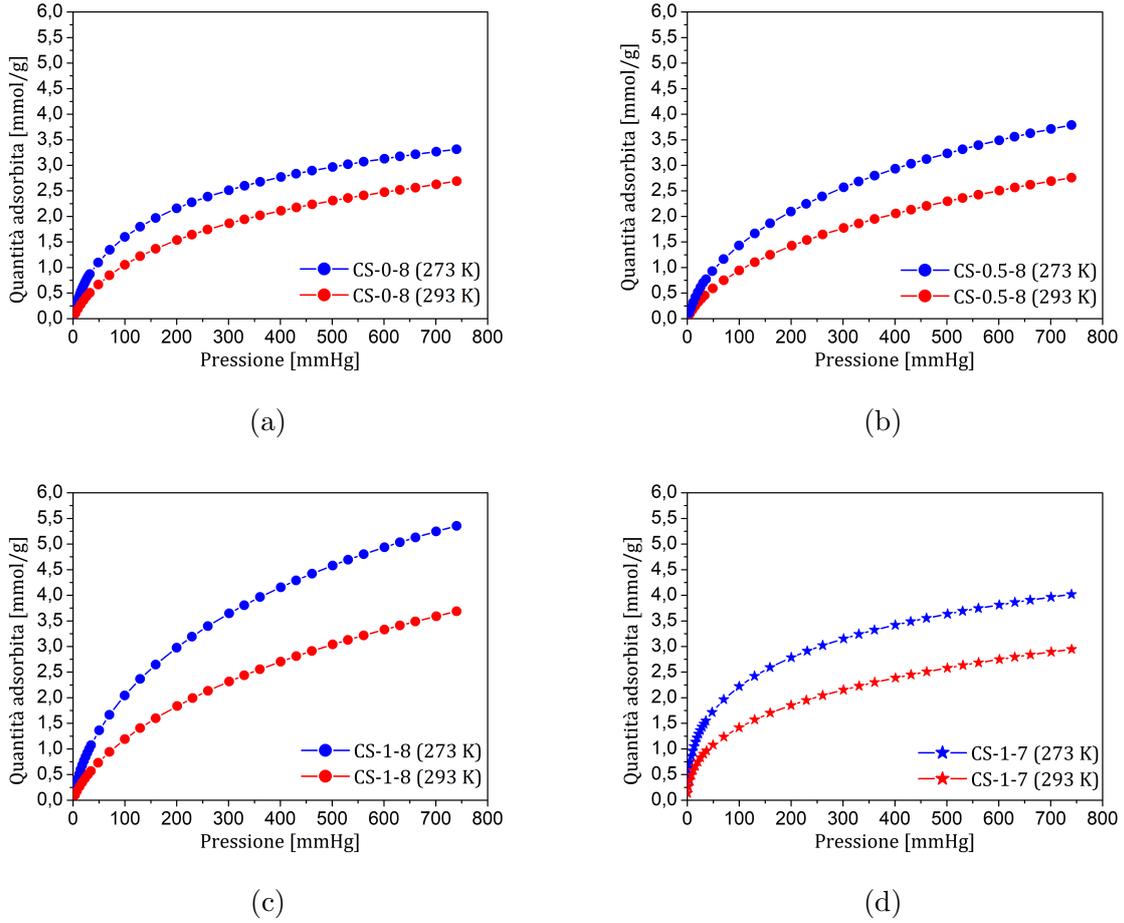


Figura 5.12: Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 e 293 K dei campioni CS-0-8 (5.12a), CS-0.5-8 (5.12b), CS-1-8 (5.12c), CS-1-7 (5.12d).

Sono riportate per i diversi campioni le perdite in % di capacità adsorbente a seguito dell'aumento di temperatura da 273 a 293 K (tabella 5.3). Il CS-1-8 sembra avere la maggior perdita % di moli adsorbite. Questo dato sembra essere in accordo col fatto che il CS-1-8 mostra un maggior volume ultramicroporoso rispetto agli altri campioni. Il riempimento degli ultramicropori risulta essere infatti un fenomeno molto più esotermico rispetto al riempimento dei supermicropori e dell'adsorbimento sui mesopori. Un fenomeno più esotermico tende quindi ad essere inibito a più alte temperature.

Campione	CO <sub>2</sub> @ 273 K e 1 bar mmol/g	CO <sub>2</sub> @ 293 K e 1 bar mmol/g	Diminuzione %
CS-0-8	3.31	2.69	-18.7%
CS-0.5-8	3.79	2.76	-27.2%
CS-1-8	5.36	3.69	-31.2%
CS-1-7	4.02	2.95	-26.6%

Tabella 5.3: Massime capacità adsorbenti di CO<sub>2</sub> @ 273 e 293 K e 1 bar dei campioni della serie K/C = 1 e del CS-1-7, con relative diminuzioni %.

## 5.2.4 Calore isosterico

In figura 5.13 sono riportati gli andamenti di calore isosterico del CS-1-7 e dei campioni della serie a 800 °C, poichè sono quelli che hanno mostrato le migliori proprietà. Un profilo di calore isosterico crescente (figure 5.13b e 5.13c) può sembrare anomalo, poichè in teoria, i siti di adsorbimento più forti, che emettono un elevato calore isosterico, dovrebbero essere occupati a più bassi gradi di ricoprimento. Il fatto che il valore massimo di calore isosterico si raggiunga a più alti ricoprimenti si può spiegare col fatto che il campione presenti siti di adsorbimento forti all'interno di pori profondi, stretti e difficilmente accessibili, se non ad alte pressioni. Allora l'andamento crescente del calore isosterico può essere dovuto ad un limite di diffusione delle molecole sonda e al fatto che i siti di adsorbimento più forti siano raggiungibili solo a maggiori pressioni e gradi di ricoprimento. Il minor calore isosterico per CS-0.5-8, rispetto ai CS-0-8 e CS-1-8 non è di immediata comprensione. Però il CS-0.5-8 mostra una capacità adsorbente ed un volume poroso totale maggiori rispetto al CS-0-8 (tabella 5.2). Allora, una possibile spiegazione della diminuzione del calore isosterico per il CS-0.5-8, rispetto al CS-0-8, è da attribuire all'elevato incremento di volume poroso totale, superiore all'incremento di volume microporoso. Infatti il calore isosterico rappresenta un'energia media dei siti di adsorbimento, e se la maggioranza dei pori sono larghi, il calore isosterico medio sarà più basso di quello specifico per dei micropori stretti.

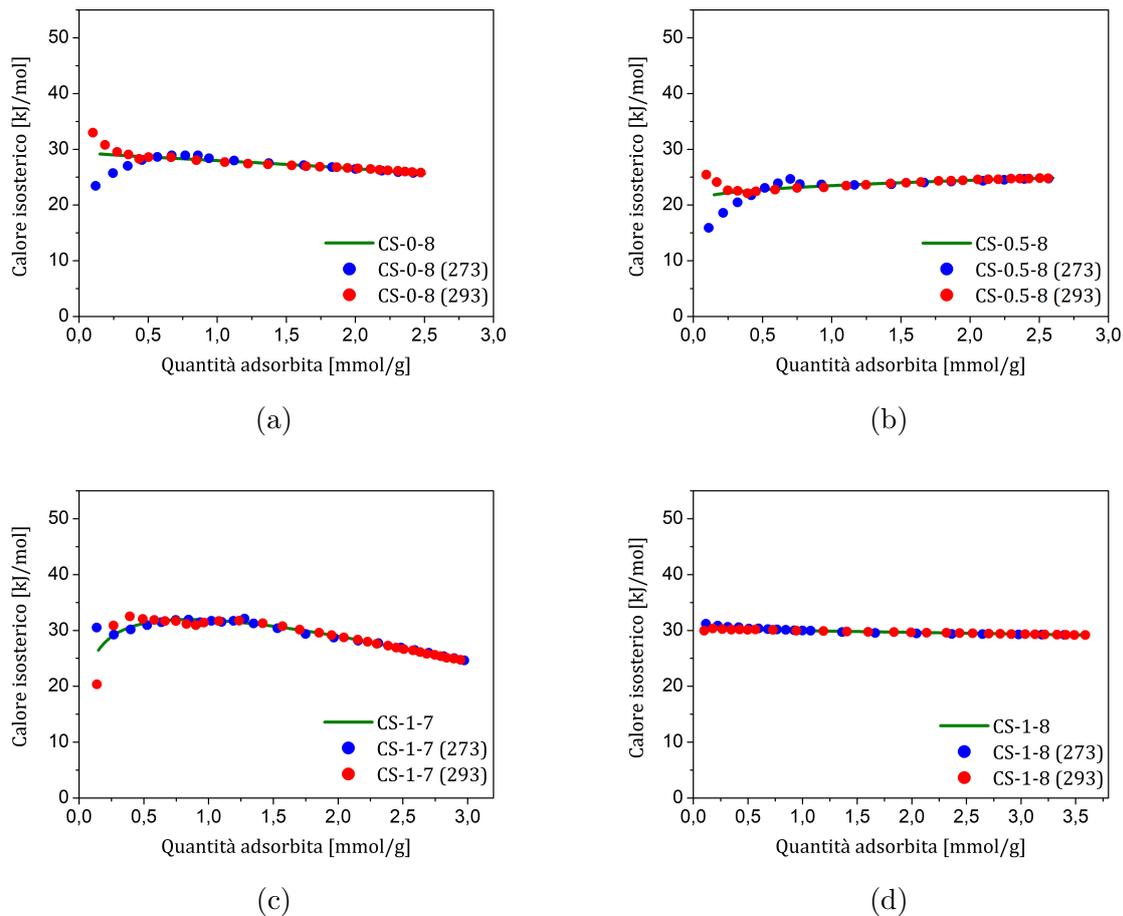


Figura 5.13: Profili di calore isoterico in funzione delle moli adsorbite dei campioni CS-0-8 (5.13a), CS-0.5-8 (5.13b), CS-1-7 (5.13c), CS-1-8 (5.13d). Calori isoterici calcolati rispetto ai relativi punti sperimentali a 273 e a 293 K.

Sono state misurate due isoterme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  consecutive, alla stessa temperatura, separate da una fase di degasaggio a temperatura ambiente, rispettivamente per il CS-1-7 ed il CS-1-8 (figura 5.14). Mentre le due isoterme del CS-1-8 sono identiche, il CS-1-7 presenta una seconda isoterma più bassa rispetto alla prima. Questo fenomeno è dovuto al fatto che nella prima isoterma, una frazione di superficie era stata occupata da  $\text{CO}_2$  chemisorbita. Tale frazione non è desorbita applicando semplicemente il vuoto a temperatura ambiente. La differenza tra le quantità massime adsorbite tra le due isoterme rappresenta proprio il numero di moli chemisorbite, per unità di massa (circa 0.36 mmol/g). Sembra che l'elevato calore isosterico di queste moli chemisorbite non sia rilevabile dal profilo del CS-1-7 così ottenuto (figura 5.13c). I punti a basse pressioni dovrebbero essere ottenuti con un tempo di equilibrio molto elevato, per consentire alle molecole sonda di diffondere in profondità e attraverso i pori più stretti. Tutti questi risultati verranno interpretati anche sulla base dei relativi spettri di diffrazione da raggi X (5.3).

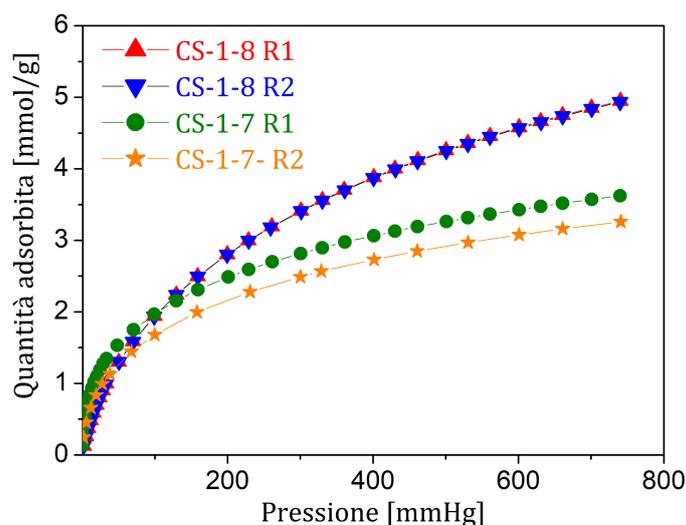


Figura 5.14: Isotherme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  a 273 K e a 293 K per i campioni CS-1-7 e CS-1-8.

### 5.3 Diffrazione di raggi X

Nei campioni trattati senza KOH, all'aumentare della temperatura d'attivazione, aumenta l'intensità del picco relativo al grado di grafitizzazione [45] [36] (figure 5.15, 5.16, 5.17). Tuttavia, per i campioni trattati a 800 °C, si notano ancora dei picchi larghi, relativi ai piani  $(002)_g$  e  $(101)_g$ , spostati ad angoli più bassi rispetto alla grafite (figura 5.17). Questo implica una maggior distanza interplanare (secondo la legge di Bragg) ed una minore dimensione media dei cristalliti rispetto alla grafite. Passando dalla serie  $K/C = 0$  alla serie  $K/C = 1$ , si nota come l'aggiunta di KOH abbia aumentato il grado di disordine [46], in particolare, l'intercalazione del potassio tra gli strati grafiteici ha aumentato la distanza interplanare [36][13]. Nei campioni attivati a 600 e 700 °C, si trovano dei picchi assegnabili a carbonati e idrogenocarbonati di potassio. Questi stessi picchi, chiaramente, non si vedono nei campioni con  $K/C = 0$ , ma non si trovano nemmeno nei campioni con  $K/C > 0$ , trattati a 800 °C. Infatti, dalle reazioni di attivazione chimica viste nel capitolo 3, i carbonati e gli idrogenocarbonati rimangono stabili fino a circa 750 °C, formando al massimo dell'ossido di potassio, che a temperatura ambiente e in presenza di umidità e  $\text{CO}_2$ , si riconverte in carbonati e idrogenocarbonati. Se invece il campione viene trattato a 800 °C, non solo i carbonati si decompongono, ma si ha anche riduzione dell'ossido potassio a potassio metallico. Inoltre, il potassio metallico tende ad evaporare via dal campione ( $T_{\text{eb}} = 759$  °C). Solo il campione CS-0.5-8 presenta dei picchi assegnabili al KCl ( $T_{\text{eb}} = 1420$  °C) (figura 5.17). Ovviamente tali picchi non si osservano nei campioni con  $K/C = 0$ , ma non dovrebbero esserci neanche nei campioni con  $K/C > 0$ . Infatti, tutti i campioni con  $K/C > 0$  hanno subito uno stesso trattamento di dissoluzione in HCl 0.1 M e in agitazione magnetica. In seguito, i campioni sono stati diluiti e filtrati più volte in acqua distillata ed etanolo. Tutte queste operazioni non hanno comunque rimosso i residui di potassio nel CS-0.5-8. Una possibile spiegazione potrebbe essere legata al fatto che i residui di potassio siano rimasti in profondità all'interno dei pori, non raggiungibili dalla soluzione e dai solventi utilizzati, a causa di una porosità ancora molto stretta,

dovuta alla bassa concentrazione di agente attivante. Nel CS-1-8 le porosità sono invece ben sviluppate ed accessibili alla soluzione di lavaggio, per cui si mostra l'assenza sia di picchi relativi a carbonati che di picchi relativi a cloruri di potassio (figura 5.17). Inoltre, sembra che i picchi dei carbonati dei campioni con  $K/C = 0.5$  siano più intensi di quelli con  $K/C = 1$ . Si ipotizza, di nuovo, che il lavaggio sia stato meno efficiente nei campioni con scarso contenuto di KOH e attivati a basse temperature. È comprensibile quindi che il campione CS-0.5-6 sia quello con i picchi di carbonati e idrogenocarbonati più evidenti. Si nota un picco isolato, relativo alla grafite, per  $2\theta = 26.5^\circ$  [45], ma solamente nel CS-0.5-6. Questo singolo picco isolato di grafite può essere dovuto alla presenza di siti forti di chemisorbimento o di reazioni chimiche di attivazione, in grado di emettere un calore di adsorbimento così alto da riarrangiare localmente la struttura del carbonio.

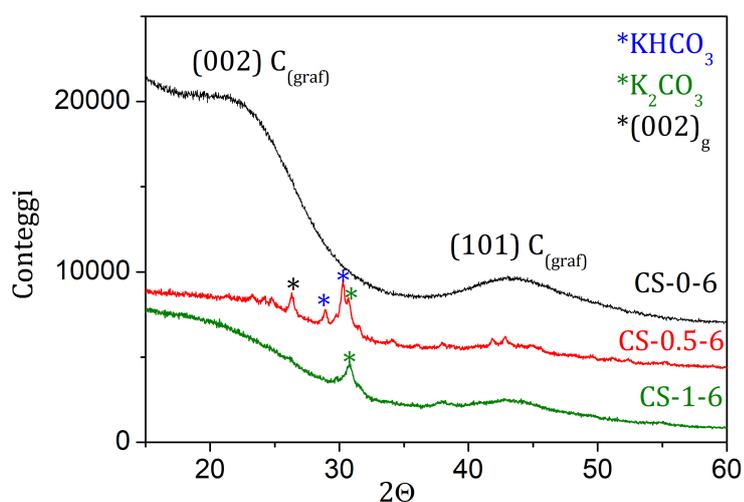


Figura 5.15: Spettri XRD dei campioni trattati a 600 °C.

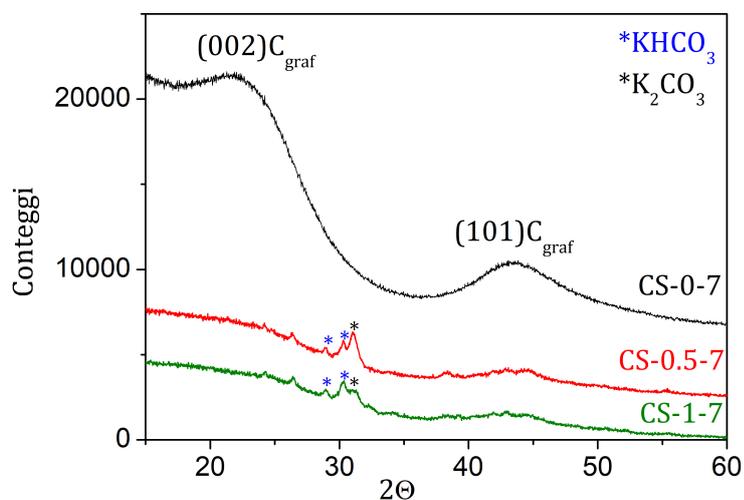


Figura 5.16: Spettri XRD dei campioni trattati a 700 °C.

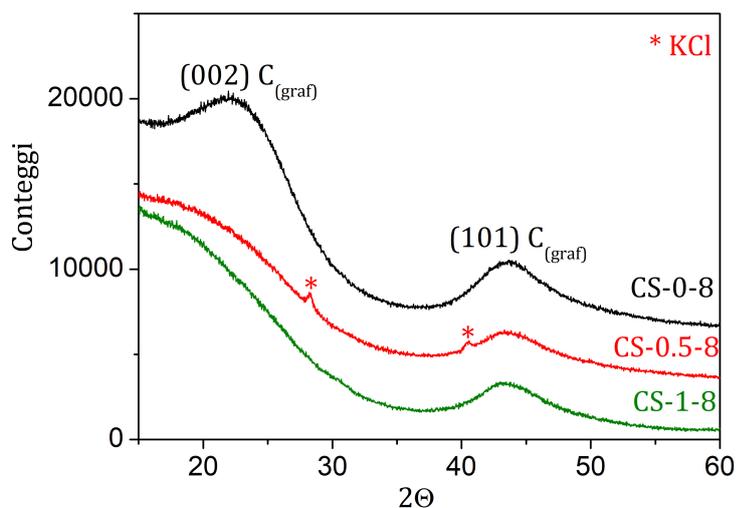


Figura 5.17: Spettri XRD dei campioni trattati a 800 °C.

Non sembra ancora chiaro il motivo della presenza di frazione chemisorbita sul CS-1-7, dimostrata dalla seconda isoterma effettuata sullo stesso campione, dopo esposizione in vuoto a temperatura ambiente (5.2.4). Lo spettro di diffrazione del CS-1-7 presenta dei picchi relativi sia ad idrogenocarbonati che a carbonati. Per giustificare la frazione chemisorbita, queste specie devono essersi formate durante la fase di analisi del campione. I picchi di diffrazione del CS-1-7 sono in accordo con le reazioni di attivazione chimica che avvengono fino a 700 °C (3.5.1). Rimangono infatti dei carbonati e degli ossidi di potassio (gli ossidi formerebbero dei carbonati e degli idrogenocarbonati per esposizione all'atmosfera), a seguito di attivazione. Questi carbonati non devono però essere presenti durante la fase di analisi del campione, altrimenti non si avrebbe chemisorbimento. Quindi, in qualche modo, questi carbonati devono decomporsi a  $K_2O$  durante il pre-trattamento in vuoto a 300 °C, in disaccordo con le reazioni di attivazione chimica (3.5.1). In realtà la temperatura di attivazione per la decomposizione dei carbonati dovrebbe essere più bassa di quella indicata, almeno in superficie, se le particelle di carbonato sono abbastanza piccole. In questo modo, il carbonato si riformerebbe durante la fase di analisi, quando la  $CO_2$  viene inviata sul campione appena degasato. Eventuali altre specie come idrogenocarbonati ( $KHCO_3$ ) e carbonati idrati ( $K_2CO_3 \cdot H_2O$ ) verrebbero degradate termicamente a  $K_2CO_3$  durante lo stesso pre-trattamento.

## 5.4 Analisi termogravimetrica

Nella tabella 5.4 sono riportati i principali risultati dell'analisi termogravimetrica dei campioni. In generale, si nota un aumento di frazione residua all'aumentare del rapporto K/C e al diminuire della temperatura di attivazione. Le elevate frazioni residue sono costituite da carbonati di potassio. Infatti, data l'atmosfera del trattamento ossidante (aria secca), i carbonati devono essersi ridotti ad ossidi, ma al termine del trattamento, a contatto con l'atmosfera ambientale, si riconvertono in carbonati e idrogenocarbonati. Il CS-1-8 mostra una frazione residua maggiore rispetto al CS-0.5-8, in accordo con la presenza di KCl ( $T_{eb} = 1420$  °C) rilevata dal relativo spettro di diffrazione (5.3). In tabella sono anche presenti i dati relativi al CS-1-7, filtrato una seconda volta. Verrà

spiegata nella sezione 5.6 la grande differenza in frazione residua tra CS-1-7 e CS-1-7 (x2)).

Campione	Frazione residua [%]	$T_{\max}$ [°C]
CS-0-8	1.1	617 (700)
CS-0.5-8	4.1	566 (639)
CS-1-8	3.7	548
CS-1.5-8	6.3	550
CS-1-6	13	367 (330)
CS-1-7 (x2)	8.85	421
CS-1-7	17	360 (330)

Tabella 5.4: Frazioni residue e temperature di massima velocità di degradazione termica dei campioni CS-X-Y.

Dalle analisi termogravimetriche integrali e differenziali dei campioni trattati a 800 °C (figure 5.18a e 5.18b), si evidenzia, in generale, un'abbassamento della temperatura di massima velocità di degradazione ( $T_{\max}$ ), all'aumentare del rapporto K/C. Questo fenomeno è da attribuire alla diminuzione del grado di grafitizzazione, che rende il campione più instabile termicamente, alla concentrazione crescente di difetti e di gruppi ossidici in superficie, che costituiscono dei siti preferenziali di innesco dell'ossidazione. Inoltre, all'aumentare del rapporto K/C, si evidenzia un restringimento del picco differenziale, corrispondente alla massima velocità di degradazione termica. Questo fenomeno è da attribuire all'incremento di superficie specifica all'aumentare del rapporto K/C (tabella 5.2).

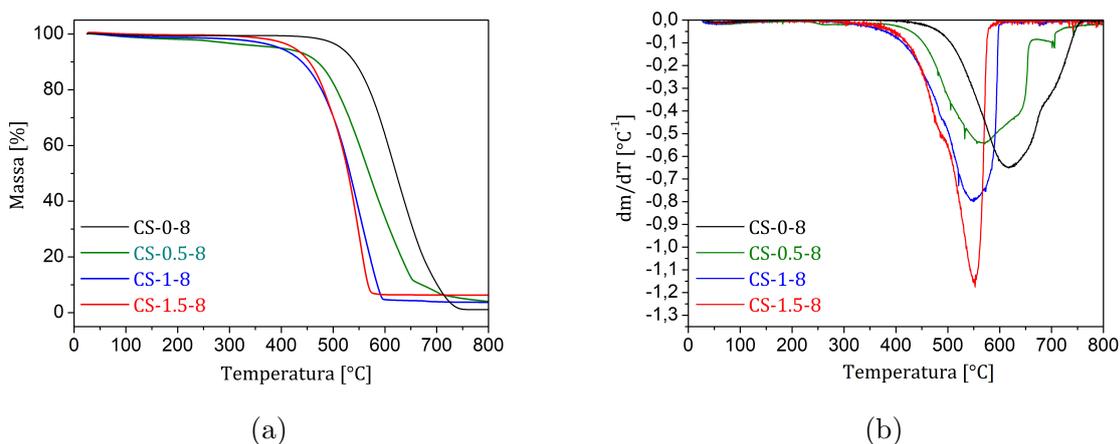


Figura 5.18: Analisi termogravimetriche integrali (5.18a) e differenziali (5.18b) dei campioni attivati a 800 °C.

Dalle stesse analisi effettuate sui campioni della serie con  $K/C = 1$  (figure 5.19a e 5.19b), si registrano dei profili di CS-1-6 e di CS-1-7 abbastanza simili tra loro. Entrambi presentano un picco differenziale a 80 °C, che corrisponde alla evaporazione di umidità adsorbita e all'essiccazione di carbonati e idrocarbonati idrati di potassio. Il CS-1-7

presenta un secondo picco a 140 °C, corrispondente alla degradazione di idrogenocarbonati a carbonati di potassio. Si osserva in seguito una linea di fondo, per entrambi i campioni, che cambia pendenza per  $T > 250$  °C. Il tratto iniziale del picco principale corrisponderebbe alla degradazione del carbonato di potassio superficiale a ossido di potassio, in linea con l'ipotesi fatta nella sezione 5.3, dedicata alla diffrazione di raggi X. Segue quindi il picco differenziale principale (quello più allargato), in cui si ha degradazione termica della maggior parte del carbonio. Il CS-1-8 presenta un profilo differenziale diverso rispetto agli altri due campioni. Presenta un singolo picco differenziale, corrispondente alla  $T_{\max}$ , che suggerisce l'assenza di carbonati, come anche dimostrato negli spettri di diffrazione di raggi X (5.3). Il CS-1-8 mostra anche una maggior stabilità termica, per via della sua  $T_{\max}$ , spostata a più alte temperature rispetto a CS-1-6 e CS-1-7, in accordo con quanto detto prima sull'effetto della temperatura di attivazione.

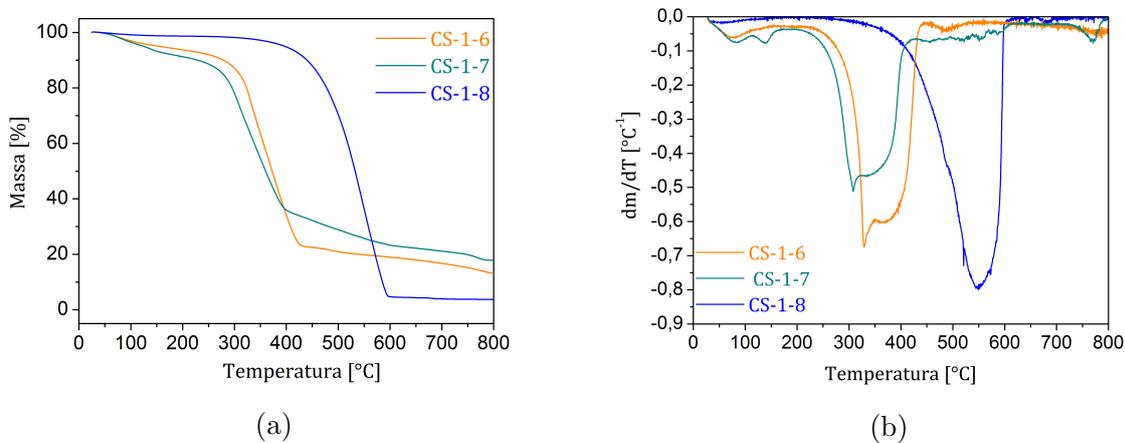


Figura 5.19: Analisi termogravimetriche integrali (5.19a) e differenziali (5.19b) dei campioni con  $K/C = 1$ .

## 5.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Nella tabella 5.5 sono riportate le composizioni in % atomica di alcuni dei campioni sintetizzati in questo lavoro, in particolare quelli delle serie a 700 e 800 °C. Queste % atomiche sono state ottenute da spettri d'indagine nell'intervallo tra 0 e 1200 eV. Per confronto, sono stati inseriti anche i dati relativi ai carboni non trattati termicamente, con  $K/C = 0$  e  $K/C = 0.5$ .

Campione	% C	%O	%K	%S
CS-0	78	20	0	2
CS-0.5	67	21	12	0
CS-0-7	97	3	0	0
CS-0.5-7	87	10	3	0
CS-1-7	56	25	14	5
CS-1-7 (x2)	85	14	0	1
CS-0-8	96	4	0	0
CS-0.5-8	96	4	0	0
CS-1-8	75	25	0	< 1%

Tabella 5.5: Composizioni elementari, in % atomica, di C, O, K e S.

A seguito del trattamento termico a 700-800 °C, i campioni della serie  $K/C = 0$  hanno visto diminuire la loro %O dal 20 al 3-4%. Le alte temperature di trattamento e l'atmosfera inerte di  $N_2$  hanno infatti rimosso buona parte degli atomi di O, rimasti anche dopo il trattamento termico del saccarosio a 160 °C e in presenza di  $H_2SO_4$ . La %S ritrovata nei campioni è variabile e non è stata trovata una chiara correlazione tra il suo contenuto e i parametri di sintesi. Si suggerisce di diminuire le quantità di  $H_2SO_4$  per i lavori successivi. A parità di temperatura di attivazione, e per entrambe le due temperature, la %O aumenta prevedibilmente, passando da  $K/C = 0.5$  a  $K/C = 1$ . Il CS-0.5-7 presenta una %K inferiore rispetto al CS-0.5, principalmente a causa del lavaggio, che ha rimosso gran parte del potassio superficiale. Nei campioni della serie a 700 °C si evidenzia comunque una %K non trascurabile, mentre non risulta presente nei campioni della serie a 800 °C. Il fatto che il potassio non venga rilevato nella serie a 800 °C ( $K/C > 0$ ) e presente invece nella serie a 700 °C ( $K/C > 0$ ) non è necessariamente in accordo con gli spettri di diffrazione di raggi X e con l'analisi termogravimetrica, dato che la spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica che dà informazioni sulla superficie e non sul resto del materiale. Comunque, dagli spettri di diffrazione, si notavano dei picchi relativi a carbonati e idrogenocarbonati di potassio, per i CS-0.5-7 e CS-1-7, mentre nell'analisi termogravimetrica era rimasta una frazione residua più alta nel CS-1-7 che nel CS-1-8 (tabella 5.4). Le reazioni chimiche che portavano alla decomposizione e riduzione dei carbonati e degli ossidi di potassio a potassio metallico avvenivano infatti per temperature superiori ai 700 °C (capitolo 3). Sono state poi registrate delle spettroscopie ad alta risoluzione (figura 5.20) per i campioni della serie a 800 °C, nell'intervallo di energia compreso tra 305 e 275 eV, in cui si osservano i picchi relativi a  $C_{1s}$  e a  $K_{2p}$ .

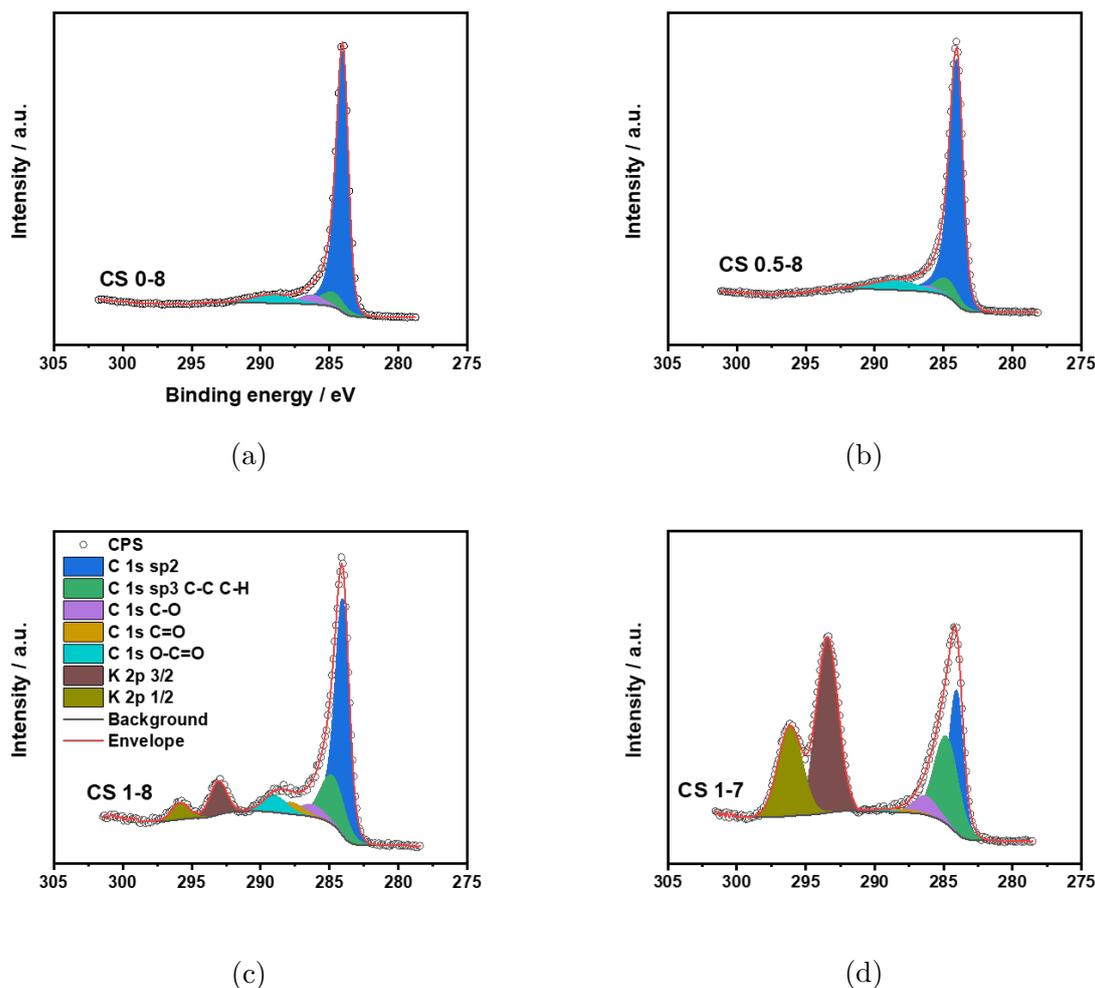


Figura 5.20: Spettroscopie a raggi X ad alta risoluzione dei campioni CS-0-8 (5.20a), CS-0.5-8 (5.20b), CS-1-8 (5.20c) e CS-1-7 (5.20d).

Gli spettri sono stati adattati con diverse componenti. La principale è quella del  $C_{1s} sp_2$ . Dalla tabella 5.5 si nota come passando dal CS-0.5-8 al CS-1-8, la %O aumenti bruscamente, passando dal 4 al 25%. Questa tendenza è confermata anche dagli spettri ad alta risoluzione, che mostrano dei picchi più intensi attribuibili a gruppi ossidici. In particolare, si nota l'incremento del picco relativo ai gruppi esteri (area turchese). Questi gruppi funzionali possono influenzare l'energia di interazione della  $CO_2$  sul carbone attivo, come riportato anche in letteratura (3). Un'ulteriore prova del fatto che questi gruppi esteri siano gruppi funzionali di superficie, generati a seguito del processo di attivazione e che non siano da ricondurre ai carbonati di potassio, è proprio lo spettro ad alta risoluzione del CS-1-7. Il CS-1-7 sarebbe infatti ricco di carbonati, secondo gli spettri di diffrazione. Si nota effettivamente la presenza di picchi intensi relativi al  $K_{2p}$  ma si nota anche l'assenza di picchi relativi a gruppi esteri (figura 5.20d).

## 5.6 Discussione approfondita su CS-1-7 (x2) e CS-1.5-8

Alla luce dei precedenti risultati, si sono indagati ulteriormente due aspetti delle condizioni di sintesi:

- Si è provato a ripetere, ma in modo più efficace, il lavaggio del CS-1-7, al fine di rimuovere maggiori quantità di composti residui del potassio.
- Si è verificata la possibilità di aumentare la capacità adsorbente, aumentando ulteriormente il rapporto K/C e mantenendo la temperatura di attivazione a 800 °C.

### 5.6.1 Doppia filtrazione e lavaggio per il CS-1-7

Il campione CS-1-7 ha mostrato un'elevata frazione residua dall'analisi termogravimetrica, corrispondente a diversi carbonati di potassio, in accordo con lo spettro di diffrazione a raggi X (figura 5.16). Questi carbonati sono stati poi associati ai siti forti di adsorbimento. L'elevata frazione residua del CS-1-7, a seguito del primo lavaggio, ha quindi suggerito la presenza di carbonati all'interno di pori stretti e irraggiungibili dalla soluzione dilavante. Allora si è deciso di sottoporre il CS-1-7 ad un secondo ciclo di filtrazione e lavaggio. In questo secondo ciclo di lavaggio, si è aumentata la concentrazione di HCl in acqua, fino a 0.2 M, e si è aggiunta una certa frazione in volume di etanolo, al fine di abbassare la tensione superficiale e favorire la penetrazione della soluzione all'interno dei pori più stretti. Confrontando i risultati delle spettroscopie a raggi X di CS-1-7 e CS-1-7 (x2) (tabella 5.5), si nota che il secondo ciclo di lavaggio ha effettivamente ridotto la concentrazione atomica relativa del potassio. Il fatto che i carbonati restino comunque visibili negli spettri di diffrazione del campione filtrato due volte (figura 5.21), suggerisce che il lavaggio sia stato efficace solo nel rimuovere i carbonati più vicini alla superficie.

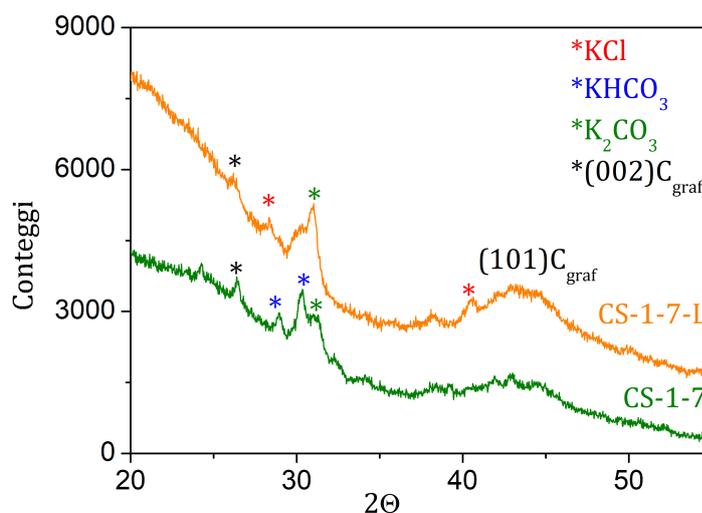


Figura 5.21: Confronto tra spettri di diffrazione di raggi X tra CS-1-7 e CS-1-7 (x2).

Un'ulteriore prova dell'avvenuta rimozione dei composti a base di potassio più superficiali viene dalle analisi termogravimetriche. La frazione in massa residua del CS-1-7 (x2) è infatti circa la metà di quella del CS-1-7 (tabella 5.4). Il CS-1-7 (x2) mostra anche un ridotto calore isosterico rispetto al CS-1-7 (figura 5.22), che giustificherebbe la rimozione dei carbonati superficiali. Sono state effettuate due isoterme di adsorbimento sullo stesso CS-1-7 (x2) a 273 K, separate da un degasaggio di un'ora a temperatura ambiente (figura 5.23). La quantità adsorbita non è cambiata rispetto al CS-1-7, a seguito del secondo lavaggio, mentre è diminuita leggermente la frazione di moli adsorbite irreversibilmente, da 0.36 a 0.13 mmol/g. Il secondo lavaggio ha effettivamente rimosso una parte dei carbonati più superficiali ed ha conseguentemente liberato spazio all'interno dei pori. Inoltre, dal confronto delle isoterme DRT (figura 5.24), l'energia caratteristica del campione filtrato due volte è diminuita notevolmente, probabilmente a causa della rimozione dei carbonati, ma anche per l'aumento del volume poroso dovuto alla liberazione dello spazio interno.

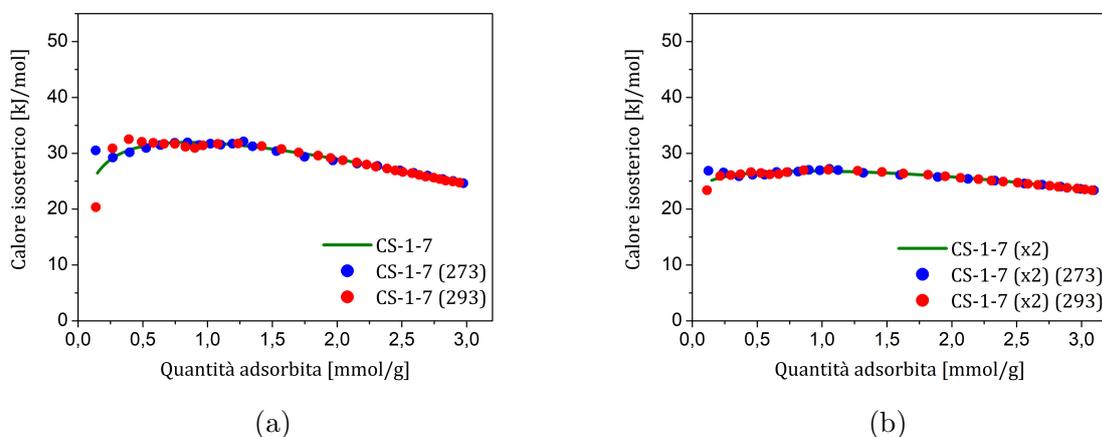


Figura 5.22: Confronto tra calori isosterici di CS-1-7 e CS-1-7 (x2).

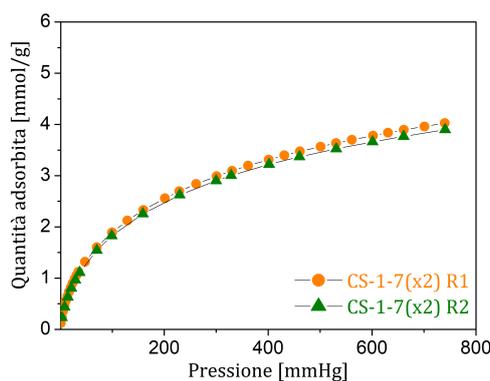


Figura 5.23: Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K (prima e seconda) di CS-1-7 (x2).

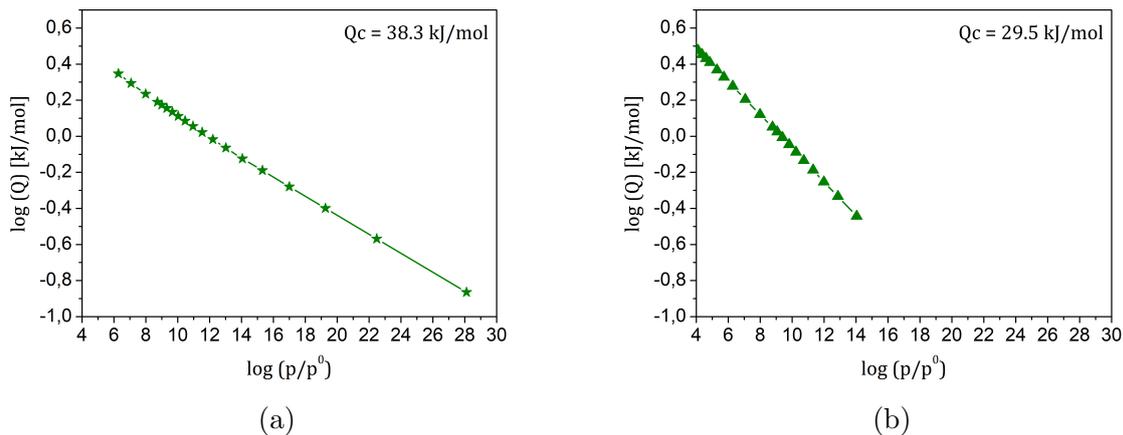


Figura 5.24: Isotherme DRT a 273 K di CS-1-7 (5.8a) e CS-1-7 (x2) (5.24b) con relative energie di interazione.

## 5.6.2 Proprietà del CS-1.5-8

Tra i campioni mostrati finora, il CS-1-8 ha mostrato la maggior capacità adsorbente e le migliori proprietà strutturali (tabella 5.2). Allora si è provato ad aumentare ulteriormente il rapporto K/C, per verificare se queste proprietà potessero migliorare ancora. Effettivamente si registra un'incremento della superficie specifica, del volume microporoso calcolato dalle isoterme di N<sub>2</sub> e del volume poroso totale (tabella 5.6). Come è stato detto anche nella sezione relativa alle isoterme di azoto, l'incremento di questi parametri è comprensibile, poichè aumentando la concentrazione di agente attivante aumenta l'erosione della matrice carboniosa e l'espansione dei pori. Tuttavia, sono diminuiti il volume microporoso, calcolato con il modello D.R., e la capacità adsorbente di CO<sub>2</sub> (tabella 5.6).

Campione	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>tot</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>MP</sub> (t-plot) cm <sup>3</sup> /g	V <sub>MP</sub> (DFT) cm <sup>3</sup> /g	V <sub>MP</sub> (D.R.) cm <sup>3</sup> /g	CO <sub>2</sub> @ 273 K, 1 bar mmol/g
CS-1-8	1542	1.09	0.5	0.47	0.32	5.36
CS-1.5-8	1851	0.95	0.6	0.71	0.29	4.63

Tabella 5.6: Proprietà porose di CS-1-8 e CS-1.5-8, ricavate dalle isoterme di N<sub>2</sub> a 77 K e di CO<sub>2</sub> a 273 K.

Questa tendenza risulta in accordo con diversi studi hanno mostrato che esiste un rapporto K/C critico, superato il quale, l'incremento di volume microporoso si arresta, mentre la distribuzione dimensionale si allarga verso l'intervallo dei mesopori ( $\phi > 2$  nm) [10]. L'allargamento della distribuzione dimensionale porta ad un riempimento meno efficiente del volume poroso e quindi ad una minore quantità adsorbita per unità molare. Il ridotto volume microporoso del CS-1.5-8 si vede anche dal confronto con l'isoterma di adsorbimento di CO<sub>2</sub> del CS-1-8 (figura 5.25). La quantità adsorbita a basse pressioni del CS-1.5-8 è comunque inferiore a quella del CS-1-8.

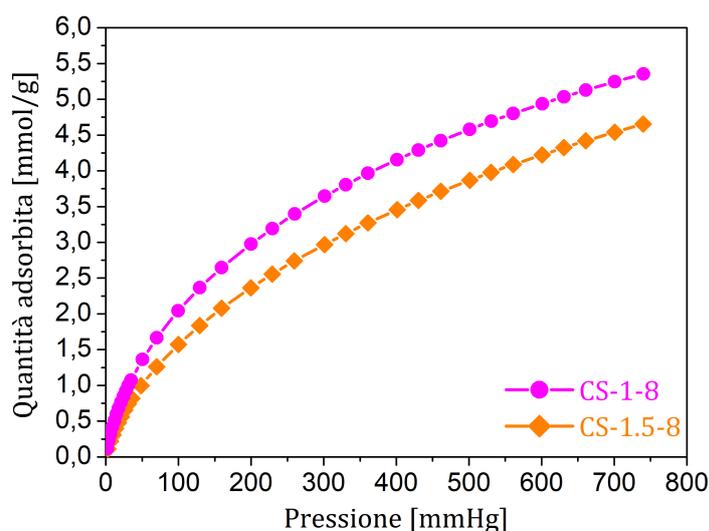


Figura 5.25: Confronto tra isoterme di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  tra CS-1-8 e CS-1.5-8 a 273 K.

Anche nel CS-1.5-8 sono assenti i carbonati (figura 5.26), nonostante l'incremento della concentrazione di KOH nel precursore carbonioso. L'aumento di K/C ha ulteriormente acuito il grado di disordine, a causa del fenomeno di intercalazione del potassio tra i piani aromatici [36][13], con conseguente abbassamento dell'intensità dei picchi relativi alla grafite e del loro spostamento verso più bassi angoli di diffrazione.

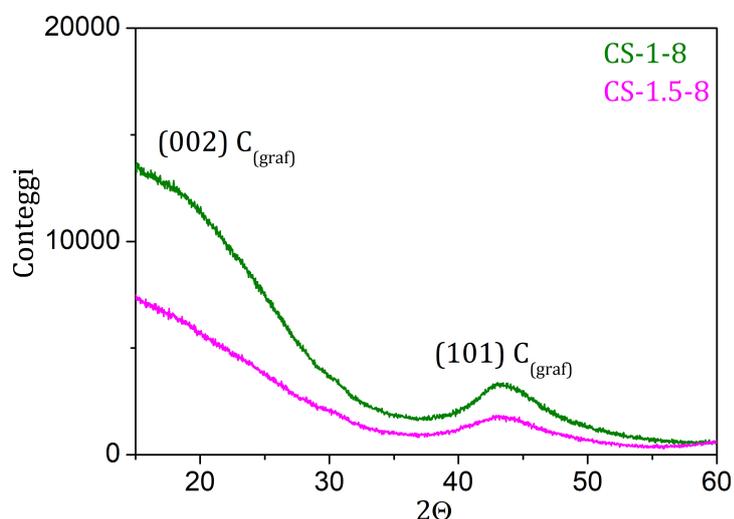
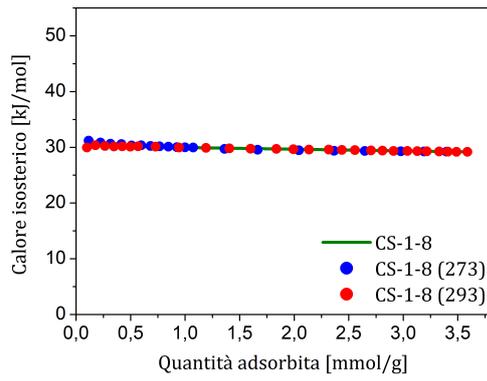


Figura 5.26: Confronto tra spettri di diffrazione di raggi X tra CS-1-8 e CS-1.5-8.

Dall'analisi dei calori isosterici (figura 5.27), si nota un profilo più marcatamente decrescente per il CS-1.5-8, a causa dell'allargamento dei pori e della diminuzione del volume di ultramicropori, con conseguente riduzione del calore isosterico all'aumentare del grado di ricoprimento.



(a)

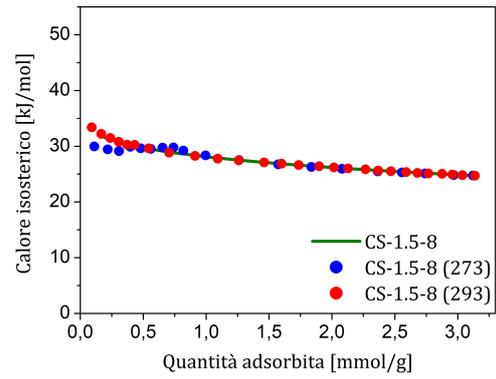


Figura 5.27: Confronto tra calori isosterici di CS-1-8 e CS-1.5-8.

# Conclusioni

I carboni attivi sono tra i materiali adsorbenti porosi più promettenti nella cattura di CO<sub>2</sub> dai gas post-combustione. Sono infatti caratterizzati da un bassa energia di rigenerazione e possono essere ottenuti facilmente anche da precursori organici di scarto [8][9]. Hanno una selettività naturale nei confronti della CO<sub>2</sub>. Si è infatti dimostrato come la frazione di volume ultramicroporoso sia molto più accessibile alle molecole di CO<sub>2</sub> che a quelle di N<sub>2</sub>, e tale effetto diventa più evidente a basse pressioni di adsorbimento [38][13]. La frazione di ultramicropori può essere massimizzata, impostando il giusto rapporto K/C e la giusta temperatura di attivazione [10][8]. Alcuni studi mostrano come sia possibile aumentare il carattere basico della superficie, incrementando l'intensità di interazione con la CO<sub>2</sub> e quindi anche la selettività di cattura [12][37], attraverso opportuni trattamenti termici ad alta temperatura e in atmosfera inerte o riducente [41]. Tali trattamenti contribuiscono ad incrementare anche l'idrofobia del carbone attivo e quindi la tolleranza all'umidità. La sintesi di fibre, o di monoliti di carboni attivi porosi con struttura gerarchica [44][42], consente inoltre di aggirare i problemi della gestione delle polveri e delle cadute di pressione nei sistemi di separazione di CO<sub>2</sub> [36][13]. In questo lavoro si sono preparati diversi carboni attivi, utilizzando del saccarosio come precursore organico e del KOH come agente attivante. Si sono sperimentate diverse temperature di attivazione (600, 700 e 800 °C) e diversi rapporti in massa tra precursore carbonioso e KOH (K/C = 0, 0.5, 1.0, 1.5). I campioni sono stati caratterizzati tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X, diffrazione di raggi X, analisi termogravimetrica, adsorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K e di CO<sub>2</sub> a 273 e 293 K. Le migliori condizioni di sintesi prevedevano un rapporto K/C = 1 e una temperatura di attivazione di 800 °C. Il campione così ottenuto ha mostrato una capacità adsorbente di CO<sub>2</sub> a 273 K e 1 bar di 5.36 mmol/g ed un calore isosterico di adsorbimento di circa 30 kJ/mol. La quantità di KOH utilizzata e la temperatura di attivazione hanno avuto un ruolo fondamentale nel determinare il volume microporoso, la superficie specifica e la capacità adsorbente dei campioni. Dalle isoterme di N<sub>2</sub>, si sono riscontrati problemi di diffusione nei campioni con K/C < 1 e con T < 800 °C. Solo il CS-1-8 presenta un capio di isteresi completamente chiuso. I problemi di diffusione sono dovuti alla presenza di micropori stretti. Queste microporosità sono dovute a temperature insufficientemente alte e quindi ad una reazione incompleta tra KOH e matrice carboniosa, oppure all'insufficiente quantità di KOH aggiunta. Dalle distribuzioni dimensionali (QSDFT), si nota l'effetto determinante della temperatura di attivazione nell'incrementare il volume micro e mesoporoso, a parità di K/C. In particolare, il CS-1-8 presenta il maggior volume microporoso, con il picco di distribuzione più alto in corrispondenza dei mesopori stretti (2 <  $\phi$  < 4 nm). Dall'analisi delle isoterme di adsorbimento di CO<sub>2</sub>, si ipotizza la presenza di siti di chemisorbimento nei campioni CS-1-6 e CS-1-7 per via della maggiore quantità adsorbita a basse pressioni rispetto al CS-1-8, nonostante l'elevata differenza in termini di microporosità. La presenza di una frazione di siti di adsorbimento a maggior energia è confermata dalle isoterme DRT, che mostrano un'energia caratteristica del CS-1-7 superiore

a quella del CS-1-8. Si evidenzia un generale incremento della quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita all'aumentare della superficie specifica e del volume microporoso (t-plot) ma non esiste comunque una correlazione lineare tra questi parametri. Esiste invece una correlazione lineare tra il volume microporoso D.R., comprensivo della frazione di ultramicropori, e la quantità adsorbita di CO<sub>2</sub> (figura 5.10). I problemi di diffusione nei campioni attivati a T < 800 °C e con K/C < 1 si evidenziano anche nei profili di calore isosterico (figura 5.13), in particolare nei campioni CS-1-7 e CS-0.5-8. Si nota infatti un'andamento crescente in funzione delle moli adsorbite, almeno a bassi ricoprimenti. Il calore isosterico maggiore si registra nel CS-1-7, in accordo con l'ipotesi della presenza di siti di chemisorbimento. La presenza di siti di chemisorbimento nel CS-1-7 è stata confermata dalle due isoterme consecutive effettuate sullo stesso campione, intervallate da un periodo di esposizione in alto vuoto a temperatura ambiente, che hanno mostrato una certa quantità adsorbita in modo irreversibile. Dagli spettri di diffrazione a raggi X, si nota una riduzione del grado di grafitizzazione per aggiunta del KOH nel precursore carbonioso. Si evidenzia inoltre la presenza di carbonati e idrogenocarbonati di potassio a temperature di attivazione inferiori agli 800 °C, in accordo con le reazioni di attivazione chimica. A queste specie chimiche sono stati correlati i siti di chemisorbimento. Tali specie si sarebbero formate in fase di attivazione e sarebbero rimaste intrappolate all'interno dei pori, non raggiungibili dalla soluzione di lavaggio. Dall'analisi termogravimetrica si nota un generale aumento di frazione residua all'aumentare del rapporto K/C e al diminuire della temperatura di attivazione. Tale frazione residua è stata attribuita in parte alla presenza di carbonati di potassio residui. Si nota inoltre una diminuzione della stabilità alla degradazione termica all'aumentare di K/C. Ulteriore conferma della presenza di siti di chemisorbimento viene dalle analisi termogravimetriche differenziali di CS-1-6 e CS-1-7, che presentano diversi picchi differenziali, corrispondenti alla degradazione termica di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KHCO<sub>3</sub>. La TGA differenziale del CS-1-8 mostra un singolo picco, corrispondente alla degradazione termica del C, confermando l'assenza di carbonati. Dalle spettroscopie fotoelettroniche a raggi X, si nota come il trattamento termico abbia ridotto sensibilmente la concentrazione di eteroatomi nei campioni con K/C = 0, in particolare l'O. Invece, per campioni ad alti K/C, la concentrazione di O è aumentata dopo l'attivazione. Si rileva, dagli spettri ad alta risoluzione, la formazione di gruppi ossidici superficiali nel CS-1-8, soprattutto gruppi esteri, e si conferma che non sono da attribuire a carbonati. Infatti, dal confronto con gli spettri HR del CS-1-7, si notano la presenza del picco relativo al K<sub>2p</sub> e l'assenza dei picchi relativi ai gruppi esteri. Un secondo lavaggio eseguito sul CS-1-7 ha portato alla rimozione dei carbonati più superficiali, mentre ha lasciato quelli più interni, irraggiungibili dalla soluzione dilavante. Infatti, i carbonati risultano ancora visibili agli spettri XRD, mentre non lo sono negli spettri XPS. Ulteriore conferma della rimozione dei carbonati arriva dalle analisi termogravimetriche, che mostrano una frazione residua del CS-1-7 (x2) praticamente dimezzata rispetto al CS-1-7. Il CS-1-7 (x2) mostra anche un minor calore isosterico rispetto al CS-1-7, che giustificherebbe l'avvenuta rimozione dei carbonati di superficie. Si riscontra anche una lieve riduzione della quantità chemisorbita, dopo il secondo lavaggio. Il CS-1.5-8 mostra un'incremento di volume poroso totale e di superficie specifica ma anche un minore volume ultramicroporoso rispetto al CS-1-8. I picchi di diffrazione a raggi X mostrano l'assenza di carbonati ed un'ulteriore riduzione del grado di grafitizzazione rispetto al CS-1-8.

# Bibliografia

- [1] Mei-Chu W Hsiao, Jae Edmonds e John M Reilly. «Global energy – assessing the future». In: *South. Econ. J.* 52.4 (apr. 1986), p. 1194.
- [2] *Global historical CO2 emissions 1750-2020*. en. <https://www.statista.com/statistics/264699/worldwide-co2-emissions/>. Accessed: 2022-2-22.
- [3] Hauke Ward et al. «Reducing global CO2 emissions with the technologies we have». In: *Resource and Energy Economics* 49 (2017), pp. 201–217. ISSN: 0928-7655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reseneeco.2017.05.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928765516302123>.
- [4] *Global CO2 emissions by sector 2020*. en. <https://www.statista.com/statistics/276480/world-carbon-dioxide-emissions-by-sector/>. Accessed: 2022-2-22.
- [5] Cong Chao et al. «Post-combustion carbon capture». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 138 (2021), p. 110490. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120307760>.
- [6] Helei Liu, Raphael Idem e Paitoon Tontiwachwuthikul. *Post-combustion CO2 Capture Technology: By Using the Amine Based Solvents*. Springer, 2019.
- [7] Gurwinder Singh et al. «A facile synthesis of activated porous carbon spheres from d-glucose using a non-corrosive activating agent for efficient carbon dioxide capture». In: *Applied Energy* 255 (2019), p. 113831. ISSN: 0306-2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113831>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261919315181>.
- [8] Song He et al. «Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO2 capture». In: *Journal of Colloid and Interface Science* 582 (2021), pp. 90–101. ISSN: 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.021>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720310638>.
- [9] Yafei Guo et al. «Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO2 adsorption». In: *Chemical Engineering Journal* 381 (2020), p. 122736. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122736>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719321461>.
- [10] «Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 132.3 (2010), pp. 414–420. ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.021>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110000909>.

- [11] «Superior CO<sub>2</sub> uptake on nitrogen doped carbonaceous adsorbents from commercial phenolic resin». In: *Journal of Environmental Sciences* 93 (2020), pp. 109–116. ISSN: 1001-0742. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074220301534>.
- [12] Jun Han et al. «The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption». In: *Industrial Crops and Products* 128 (2019), pp. 290–297. ISSN: 0926-6690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018310033>.
- [13] Q. Wang. *Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials*. Inorganic Materials Series. Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN: 9781788011099. URL: <https://books.google.it/books?id=oHBODwAAQBAJ>.
- [14] Matthias Thommes et al. «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)». In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), pp. 1051–1069. DOI: [doi:10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117). URL: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [15] *Adsorbimento*. Feb. 2022. URL: <https://it.wikipedia.org/wiki/Adsorbimento>.
- [16] Mariangela Bellusci, Francesca Varsano e Aurelio La Barbera. *Individuazione di materiali a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA) finalizzata al miglioramento dell'efficienza energetica dei processi separativi di miscele gassose* MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO. Rapp. tecn.
- [17] Pascal Van Der Voort, Karen Leus e Els De Canck. *Introduction to Porous Materials*. John Wiley & Sons, 2019.
- [18] *Powder diffraction*. Lug. 2021. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Powder\\_diffraction](https://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction).
- [19] *Bragg's law*. Dic. 2021. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law).
- [20] *File:Xrd diffractometer.svg*. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:XRD\\_diffractometer.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:XRD_diffractometer.svg).
- [21] *Spectrométrie photoélectronique x*. Apr. 2021. URL: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_photo%C3%A9lectronique\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_photo%C3%A9lectronique_X).
- [22] *X-ray photoelectron spectroscopy*. Feb. 2022. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy).
- [23] Daniel Jansen et al. «Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture». In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015). Special Issue commemorating the 10th year anniversary of the publication of the Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on CO<sub>2</sub> Capture and Storage, pp. 167–187. ISSN: 1750-5836. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583615001917>.
- [24] Esmaeil Koohestanian e Farhad Shahraki. «Review on principles, recent progress, and future challenges for oxy-fuel combustion CO<sub>2</sub> capture using compression and purification unit». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9.4 (2021), p. 105777. ISSN: 2213-3437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105777>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721007545>.

- [25] Abhoyjit S. Bhowan. «Status and analysis of next generation post-combustion CO<sub>2</sub> capture technologies». In: *Energy Procedia* 63.650 (2014), pp. 542–549. ISSN: 18766102. DOI: [10.1016/j.egypro.2014.11.059](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.059).
- [26] *Pressure swing adsorption*. Nov. 2021. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Pressure\\_swing\\_adsorption](https://en.wikipedia.org/wiki/Pressure_swing_adsorption).
- [27] Shin-ichi Nakao et al. *Advanced CO<sub>2</sub> capture technologies: absorption, adsorption, and membrane separation methods*. Springer, 2019.
- [28] Claudio Madeddu, Massimiliano Errico e Roberto Baratti. *CO<sub>2</sub> Capture by Reactive Absorption-Stripping: Modeling, Analysis and Design*. Springer, 2018.
- [29] Danielle Bonenfant et al. «Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites». In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9.1 (2008). ISSN: 14686996. DOI: [10.1088/1468-6996/9/1/013007](https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007).
- [30] Hui Xu et al. «Wetting/non-wetting behaviour of quadrupolar molecules (N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) on planar substrates». In: *Chemical Engineering Journal* 419 (2021), p. 129502. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129502>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721010895>.
- [31] Yichao Lin, Chunlong Kong e Liang Chen. «Amine-functionalized metal-organic frameworks: Structure, synthesis and applications». In: *RSC Advances* 6.39 (2016), pp. 32598–32614. ISSN: 20462069. DOI: [10.1039/c6ra01536k](https://doi.org/10.1039/c6ra01536k).
- [32] Robinson W. Flaig et al. «The Chemistry of CO<sub>2</sub> Capture in an Amine-Functionalized Metal–Organic Framework under Dry and Humid Conditions». In: *Journal of the American Chemical Society* 139.35 (2017). PMID: 28817269, pp. 12125–12128. DOI: [10.1021/jacs.7b06382](https://doi.org/10.1021/jacs.7b06382). eprint: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06382>. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06382>.
- [33] Danielle Bonenfant et al. «Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites». In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9.1 (2008). ISSN: 14686996. DOI: [10.1088/1468-6996/9/1/013007](https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007).
- [34] Yichao Lin, Chunlong Kong e Liang Chen. «Amine-functionalized metal-organic frameworks: Structure, synthesis and applications». In: *RSC Advances* 6.39 (2016), pp. 32598–32614. ISSN: 20462069. DOI: [10.1039/c6ra01536k](https://doi.org/10.1039/c6ra01536k).
- [35] *Graphite*. Feb. 2022. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>.
- [36] R.C. Bansal e M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005. ISBN: 9781420028812. URL: <https://books.google.it/books?id=VUluBwAAQBAJ>.
- [37] Marta Sevilla, Jose B. Parra e Antonio B. Fuertes. «Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO<sub>2</sub> capture by porous carbons». In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 5.13 (2013), pp. 6360–6368. ISSN: 19448244. DOI: [10.1021/am401423b](https://doi.org/10.1021/am401423b).
- [38] Zhongshen Zhang et al. «Critical role of small micropores in high CO<sub>2</sub> uptake». In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.7 (2013), pp. 2523–2529. ISSN: 14639076. DOI: [10.1039/c2cp44436d](https://doi.org/10.1039/c2cp44436d).
- [39] Mohammad Saleh Shafeeyan et al. «A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption». In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89.2 (2010), pp. 143–151. ISSN: 01652370. DOI: [10.1016/j.jaap.2010.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.

- [40] M. A. Montes-Morán et al. «On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview». In: *Carbon* 42.7 (2004), pp. 1219–1225. ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/j.carbon.2004.01.023](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023).
- [41] Christian L Mangun et al. «Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia». In: *Carbon* 39.12 (2001), pp. 1809–1820. ISSN: 0008-6223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00319-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300003195>.
- [42] Arash Arami-Niya, Thomas E. Rufford e Zhonghua Zhu. «Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>». In: *Carbon* 103 (2016), pp. 115–124. ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/j.carbon.2016.02.098](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.098). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.098>.
- [43] *Activated carbon*. Mar. 2022. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Activated\\_carbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon).
- [44] Dayoung Lee et al. «Hierarchical porous carbon fibers prepared using a SiO<sub>2</sub> template for high-performance EDLCs». In: *Chemical Engineering Journal* 263 (2015), pp. 62–70. ISSN: 13858947. DOI: [10.1016/j.cej.2014.10.070](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.070). URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.070>.
- [45] Guilei Sun et al. «Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique». In: *Materials Letters* 62.4-5 (2008), pp. 703–706.
- [46] Runping Wu et al. «Highly efficient CO<sub>2</sub> adsorption of corn kernel-derived porous carbon with abundant oxygen functional groups». In: *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 51 (2021), p. 101620.