POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Ottimizzazione della sintesi di carboni microporosi ottenuti da saccarosio per l'adsorbimento di CO_2

Relatore

Prof. Marco Armandi

Candidata

Antonella Cattari

14 Marzo 2023

"Coloro che amiamo e che abbiamo perduto non sono più dove erano
ma sono ovunque noi siamo"

A te, che mi sei sempre stato accanto

Indice

1. Cattura di CO2: le tecnologie CCS 1
1.2 Tecnologie di post-combustione (PCC) 2
1.2.1 I materiali adsorbenti 3
1.3 I carboni attivi 6
1.3.1 Il carbonato di potassio come agente attivante 8
1.3.2 Il ruolo del potassio intercalato 10
1.3.3 Drogaggio con azoto 10
1.3.4 L'Urea come drogante di azoto 11
2.Tecniche di caratterizzazione 14
2.1 Il potenziale di adsorbimento 14
2.2 Fisisorbimento in mesopori: la condensazione capillare 16
2.3 Isoterme di adsorbimento 17
2.3.1 Classificazione isoterme di adsorbimento 18
2.3.2 Cappio di isteresi 20
2.3.3 Studio delle isoterme di adsorbimento 21
2.3.3.1 Modello di Langmuir 21
2.3.3.2 Modello BET 23
2.3.3.3 Modello DFT 25
2.3.3.4 Modello t-plot 26
2.3.3.5 Modello D.R. 26
2.3.3.6 Calore isosterico (Q_{st}) 27
2.3.3.7 Modello IAST 29
2.4 Diffrattometria a raggi X (XRD) 30
2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) 32
2.6 FE-SEM/EDX 34
2.7 Analisi termogravimetrica (TGA) 35
3.Lavoro sperimentale 38
3.1 Materiali 38
3.2 Sintesi 38
3.3 Caratterizzazione 40
3.3.1 Caratterizzazione chimica 40
3.3.2 Misure di adsorbimento 41
4.Discussione dei risultati 43
4.1 Diffrazione di raggi X 43
4.2 Analisi termogravimetrica 45
4.2.1 Campioni trattati in azoto 45
4.2.2 Campioni trattati in idrogeno 46

4.3 Analisi FESEM-EDX 47
4.4 Isoterme di adsorbimento di N_2 54
4.4.1 Campioni trattati in atmosfera di azoto 54
4.4.2 Campioni trattati in atmosfera di idrogeno 56
4.4.3 Confronti campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno 57
4.5 Isoterme di adsorbimento di CO_2 61
4.5.1 Isoterme di adsorbimento dei campioni trattati in atmosfera di azoto 62
4.5.2 Isoterme di adsorbimento dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno 63
4.5.3 Confronti campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno 65
4.5.4. Correlazioni tra proprietà porose e quantità di CO_2 adsorbita 67
4.6 Calore isosterico 68
5.Conclusioni 70
Bibliografia 74

Elenco delle figure

Figura 1: schema tecnologie sistemi di cattura CCS [7] ... 1
Figura 2: Caratteristiche richieste ai materiali adsorbenti [7] ... 3
Figura 3: esempio di isoterma di adsorbimento di un carbone attivo ... 4
Figura 4:Potenziale di Lennard-Jones [19] ... 14
Figura 5:Potenziale di adsorbimento in micropori di varie dimensioni [22] ... 16
Figura 6:Tipi di isoterme di fisisorbimento secondo la classificazione IUPAC [23] ... 20
Figura 7:Tipi di cappi di isteresi secondo la classificazione IUPAC ... 21
Figura 8:Esempio di curva di calore isosterico di adsorbimento ... 28
Figura 9:Legge di Bragg e interferenza costruttiva [34] ... 30
Figura 10:Diffrattometro a raggi X [36] ... 31
Figura 11:Emissione di un fotoelettrone [14] ... 32
Figura 12:Esempio di spettro XPS [37] ... 33
Figura 13:Spettrofotometro a raggi X ... 33
Figura 14:Rappresentazione schematica di un FESEM [40] e meccanismo di generazione di raggi X ed elettroni secondari [41] ... 35
Figura 15:Strumento per analisi termogravimetrica [42] ... 35
Figura 16: Grafico TGA e derivata ... 36
Figura 17: Char ottenuto a seguito del trattamento in RED STOVE ... 39
Figura 18: Spettri XRD dei campioni senza attivanti a 600, 700 e 800 °C [44] ... 43
Figura 19: Spettri XRD di campioni trattati in atmosfera di azoto ... 44
Figura 20: XRD di campioni trattati in atmosfera di idrogeno, all' 1% e al 2% ... 44
Figura 21: Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CSB20I-1-1-X trattati in azoto ... 45
Figura 22: Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CSB20I-1-1-X trattati in idrogeno ... 46
Figura 23: confronto curve TGA differenziali dei campioni trattati in azoto e in idrogeno a 600 e 700 °C ... 47
Figura 24:confronto curve TGA differenziali dei campioni trattati in azoto e in idrogeno a 800 e 1000 °C ... 47
Figura 25:relazione tra temperatura di carbonizzazione e % in peso di potassio K ... 48
Figura 26:relazione tra % in peso di K rilevato con EDX e % in peso residuo in TGA ... 49
Figura 27:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-6 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 49
Figura 28:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-7 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 50
Figura 29:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-8 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 50
Figura 30:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-10 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 50
Figura 31:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-6H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 51
Figura 32:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-7H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 51
Figura 33:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-8H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 51
Figura 34:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-10H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 52
Figura 35:Immagini FESEM del campione CSC-1-1-6 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 52
Figura 36:Immagini FESEM del campione CSC-1-1-8 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b) ... 52
Figura 37: Mappa EDX del campione CSB20I-1-1-6H_2 ... 53
Figura 38:Isoterme di adsorbimento di N2 a 77 K per i campioni CSB20I-1-1-X alle diverse temperature di attivazione ... 55
Figura 39:Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni CSB20I-1-1-X e ingrandimento nell'intervallo 0-3 nm ... 55
Figura 40:Isoterme di adsorbimento di N2 a 77 k per i campioni CSB20I-1-1-X-H_2 all'1% e al 2% di H_2 alle diverse temperature di attivazione ... 56
Figura 41:Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni CSB20I-1-1-X e ingrandimento nell'intervallo 0-3 nm ... 57
Figura 42: Confronti delle isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K dei campioni CSB20I-1-1-X e CSB20I-1-1-XH_2 all'1% e al 2% di H_2 a 600 °C, 700 °C, 800°C, 1000°C ... 58
Figura 43:Confronti delle distribuzioni dimensionali cumulative dei campioni CSB20I-1-1-X e CSB20I-1-1-XH2 all'1% e al 2% di H_2 a 600 °C, 700 °C, 800°C, 1000°C ... 59
Figura 44:Andamento delle proprietà porose dei campioni della serie CSC-1-1-X, CSB20I-1-1-X, CSB20I1-

1-XH_2 all'1 % e al 2% di H_2 in funzione della temperatura di carbonizzazione: superficie specifica BET (a), volume poroso totale (b) e volume microporoso DFT(c) 60
Figura 45: correlazioni tra T di carbonizzazione e massimo uptake di CO_2 a 273 e a 293 K 61
Figura 46:Isoterme di adsorbimento di CO_2 a 273 K alle differenti temperature di attivazione dei campioni trattati in atmosfera di azoto 62
Figura 47:Correlazione tra quantità adsorbita di CO_2 e volume poroso cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di azoto 63
Figura 48:Isoterme di adsorbimento di CO_2 a 273 K alle differenti temperature di attivazione dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno, all'1% e al 2% 63
Figura 49:Correlazione tra quantità adsorbita di CO2 e volume cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno all'1% 64
Figura 50:Correlazione tra quantità adsorbita di CO2 e volume cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno al 2% 64
Figura 51:Confronto isoterme di adsorbimento do CO2 di campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno all'1% e al 2% a 600 °C, 700 °C, 800 °C 65
Figura 52:Isoterme di adsorbimento a 293 K dei campioni sintetizzati in atmosfera di azoto e di idrogeno all'1% e al 2%. 66
Figura 53:Correlazioni tra le proprietà porose e la quantità adsorbita di CO_2. In verde i dati relativi al precedente lavoro di tesi, in blu quelli di questo lavoro di tesi 67
Figura 54:Curve di calore isosterico dei campioni CSB20I-1-1-X, CSB20I-1-1-XH_2 con idrogeno all'1% e al 2% 68

Elenco delle tabelle

Tabella 1: resa campioni CSC-1-1-X, CSB20I-1-1-X, CSB20I-1-1-X-H, CSB20I-1-1-X-H2 40
Tabella 2:quantità degli elementi presenti in %wt tramite analisi EDX..... 48
Tabella 3:Proprietà porose dei campioni studiati mediante isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K..... 60
Tabella 4:Risultati ottenuti dallo studio delle isoterme di adsorbimento di CO_2 61

Introduzione

Le emissioni di CO_2 rappresentano il contributo maggiore all'effetto serra e al cambiamento climatico. Negli ultimi secoli, la concentrazione di CO_2 in atmosfera è costantemente aumentata da meno di 300 ppm in epoca preindustriale, a metà del 1800, a oltre 400 ppm nel 2016. Si stima che al 2030 le emissioni di CO_2 nell'atmosfera aumenteranno del 50%, a causa dell'incremento delle emissioni dovute a processi chimici, traffico veicolare, utilizzo di combustibili fossili e deforestazione. [1]

La maggior parte degli scienziati concorda sul fatto che le emissioni di CO_2 debbano essere ridotte del 30-60% entro il 2050 per mantenere la concentrazione di CO_2 in atmosfera al di sotto di 550 ppm. Per cercare di mitigare gli effetti dell'aumento in atmosfera di questo gas serra la tecnologia di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS) è una valida alleata, potendo da sola ridurre le emissioni di CO_2 di circa il 20% entro il 2050. [2]. In particolare, la tecnologia PCC (post combustion capture), sembra essere quella che può garantire riduzioni significative delle emissioni in atmosfera di CO_2 da parte dei grandi impianti industriali. Tra i vari processi esistenti che fanno parte della PCC, il più maturo al momento è quello che utilizza la chimica delle ammine, in cui una soluzione acquosa contenente un'ammina organica, tipicamente monoetanolammina (MEA), viene utilizzata per absorbire selettivamente la CO_2 dai gas di combustione. Questo processo però presenta alcuni problemi, come l'elevato fabbisogno energetico per la rigenerazione del sorbente e le preoccupazioni ambientali per lo smaltimento delle soluzioni impiegate. Per questo motivo si stanno considerando processi di post-combustione che prevedano il fenomeno dell'adsorbimento della CO_2 su solidi adsorbenti porosi. All'interno di questa categoria spiccano per interesse i carboni attivi, un'ampia gamma di materiali con un alto grado di porosità, un'elevata area superficiale, adeguata selettività e un basso costo di produzione.

Con l'intento di migliorarne le caratteristiche, i carboni attivi vengono sottoposti a processi di attivazione fisica, che migliorano la struttura porosa e il carattere fisisorbente del materiale, e ad attivazione chimica, utilizzando dei precursori organici, che vengono attivati in presenza di sostanze chimiche ad alta temperatura. Le principali sostanze chimiche utilizzate come attivatori sono gli idrossidi di metalli alcalini come l'idrossido di potassio (KOH), idrossido di sodio (NaOH), il cloruro di calcio ($CaCl_2$), il carbonato di potassio (K_2CO_3), e acidi, come l'acido solforico (H_2SO_4) [3] [4]. Questi ultimi, come si è specificato all'inizio, sono gli agenti utilizzati in questo lavoro di tesi.

Riguardo l'influenza che la chimica di superficie ha sulle capacità adsorbenti del carbone attivo, quello che si sa è che la CO_2 è un gas che presenta un comportamento acido; l'introduzione di siti basici sulla superficie degli adsorbenti migliora l'interazione tra gli adsorbenti stessi e la CO_2. Un esempio ampiamente dimostrato è il drogaggio del carbonio con funzionalità azotate come i gruppi piridinici e pirrolici. La loro natura basica può aumentare efficacemente l'affinità di superficie nei confronti della CO_2, potendo ottenere una maggiore selettività nei confronti di questo gas [5].

Uno dei composti utilizzati largamente in letteratura per il drogaggio dei carboni attivi con funzioni azotate è l'Urea. Il drogaggio di azoto avviene quando l'urea reagisce con le funzionalità superficiali del carbone. Durante il trattamento termico, i gruppi idrossilici sulla superficie del carbone possono

reagire con i gruppi amminici dell'urea, introducendo le frazioni di azoto nel reticolo del carbonio. Queste frazioni possono essere localizzate sui bordi dei reticoli sotto forma di azoto amminico, piridinico e pirrolico. I gruppi piridinici e pirrolici sono spesso considerati vantaggiosi per l'assorbimento di CO_2, in quanto inducono interazioni a legame a idrogeno più forti tra i legami C-H circostanti e le molecole di CO_2 [6].

In questo lavoro di tesi si prosegue con lo studio delle caratteristiche di una tipologia di materiali solidi adsorbenti porosi, i carboni attivi, per l'utilizzo degli stessi in tecnologie che si occupano della cattura di CO_2. In particolare, si sono trattati carboni attivi ottenuti utilizzando come precursore il saccarosio e si è cercato di ottimizzarne le caratteristiche, come porosità, area superficiale specifica, volume microporoso, variando parametri di sintesi quali temperatura (600, 700, 800, 1000°C) e atmosfera di attivazione (N_2, mix N_2-H_2 1%vol., mix N_2-H_2 2%vol.). L'obiettivo è stato quello di cercare di ottenere le proprietà più adatte per un possibile utilizzo degli stessi in una realtà industriale. Inoltre, si è cercato di rendere la sintesi più sostenibile, riducendo la quantità di acido solforico e sostituendo l'idrossido di potassio, composto inorganico corrosivo, con il carbonato di potassio.

Andando a delineare la struttura di questa trattazione, nel primo capitolo verranno descritti i principali metodi di cattura della CO_2, specificando come la PCC sia una tecnologia dalle elevate potenzialità per mitigare l'effetto serra, nel secondo capitolo verranno descritte le tecniche di caratterizzazione e i modelli teorici utilizzati per affrontare questo percorso e infine, negli ultimi tre capitoli, sarà riportata la discussione del lavoro sperimentale e dei risultati ottenuti.

Capitolo 1

1. Cattura di CO2: le tecnologie CCS

Secondo l'accordo di Parigi, le conseguenze del cambiamento climatico potranno essere evitate soltanto se si riuscirà a tenere il range di innalzamento della temperatura globale al di sotto dei 2 °C, proseguendo poi per far sì che venga mantenuto sotto gli 1,5 °C. Per raggiungere questo obiettivo è necessario un cambiamento radicale del modo in cui l'energia viene prodotta e utilizzata per ottenere una rapida riduzione delle emissioni di gas serra (GHG), tra cui la CO_2, gas fortemente impattante. L'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) ha evidenziato, nel rapporto Energy Technology Perspectives 2020, che le tecnologie di cattura e stoccaggio di carbonio (CCS) rivestiranno un ruolo importante per rispettare i punti dell'accordo di Parigi. La CCS consiste nella separazione della CO_2 fossile da fonti industriali ed energetiche e nel trasporto in un luogo di stoccaggio, dove può essere stoccata in modo permanente.

Per catturare la CO_2 proveniente da processi che utilizzano ad esempio combustibili fossili, esistono principalmente quattro modi. In Figura 1 si può osservare la rappresentazione schematica dei diversi sistemi di cattura. [7]

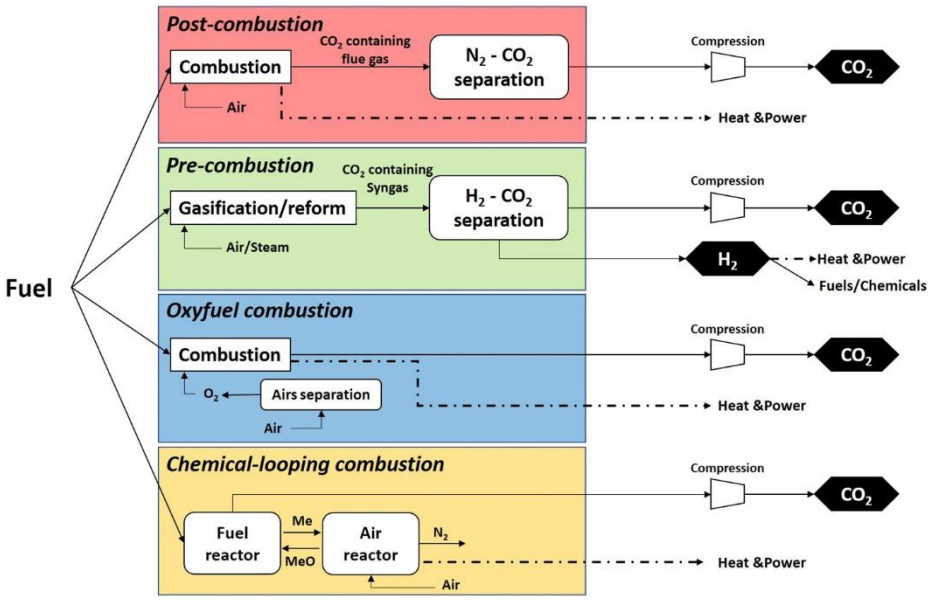

Figura 1: schema tecnologie sistemi di cattura CCS [7]

- Sistemi di pre-combustione: il combustibile primario viene trattato in un reattore con vapore e aria/ossigeno per produrre una miscela costituita da CO e H_2. In un secondo reattore viene prodotta CO_2 e H_2 facendo reagire CO col vapore. La miscela risultante di H_2 e CO_2 viene quindi separata e la CO_2 immagazzinata, mentre l'H_2 può essere utilizzato per generare energia e/o calore o per produrre combustibili o sostanze chimiche. Con i sistemi di pre-combustione si ottengono alte concentrazioni di CO_2, in più le alte pressioni presenti in questi processi

rendono la cattura di CO_2 più semplice rispetto alla post-combustione. Lo svantaggio della pre-combustione è il fatto che gli step iniziali di conversione del combustibile sono più complessi e costosi rispetto alla post-combustione [7];

- Sistemi di ossi-combustione: in questi sistemi per la combustione si utilizza l'O_2 anziché l'aria per produrre un gas di combustione costituito principalmente da vapore acqueo e CO_2. Si produce quindi un gas di combustione con elevate concentrazioni di CO_2. Il vapore d'acqua viene rimosso raffreddando e comprimendo il flusso di gas. L'ossi-combustione richiede però la separazione a monte dell'ossigeno dall'aria, con una purezza del 95-99% di ossigeno [7];

- Sistemi di combustione a ciclo chimico: in questo processo le reazioni di ossidazione e combustione del combustibile avvengono separatamente. In particolare, per trasferire l'ossigeno dall'aria al carburante viene utilizzato un vettore solido di ossigeno (generalmente un ossido di metallo). Il vantaggio di questa tecnica rispetto alla combustione normale è che CO_2 e H_2O sono intrinsecamente separati dagli altri componenti del gas di scarico e quindi non è necessaria energia aggiuntiva per la separazione della CO_2. Tuttavia, lo sviluppo di un vettore di ossigeno adatto, in grado di fornire un elevato rapporto di conversione del carburante, un'elevata capacità di trasporto dell'ossigeno e una buona stabilità, rappresenta ancora una sfida [7];

- Sistemi di post-combustione: la CO_2 viene separata dai fumi prodotti dalla combustione del combustibile primario in aria, offrendo quindi il vantaggio principale di poter essere adattati a eventuali impianti esistenti, molti dei quali di recente costruzione [7].

1.2 Tecnologie di post-combustione (PCC)

In questa tesi ci si vuole concentrare sul processo di post- combustione (PCC) perché, tra le soluzioni possibili, è quella che può garantire riduzioni significative delle emissioni in atmosfera di CO_2 da parte dei grandi impianti industriali.
Esistono diverse tipologie di processi di post-combustione, i più importanti sono: absorbimento basato sulla chimica delle ammine, separazione di membrana e adsorbimento. Tra queste, l'absorbimento è al momento l'opzione più matura per la post-combustione, che viene effettivamente utilizzata per la separazione della CO_2 in processi industriali reali, come la produzione di idrogeno e ammoniaca. In questo processo, una soluzione acquosa contenente un'ammina organica, tipicamente monoetanolammina (MEA), viene utilizzata per absorbire selettivamente la CO_2 dai gas di combustione e l'ammina caricata di CO_2 viene poi rigenerata mediante stripping in vapore a 100-120°C [5]. Tuttavia, l'utilizzo dell'absorbimento nelle applicazioni di post-combustione, comporta una serie di problemi, come l'elevato fabbisogno energetico per la rigenerazione del sorbente, problemi di corrosione, perdite di ammina in seguito ad evaporazione, degradazione termica/chimica delle ammine causata dalla presenza di ossigeno e preoccupazioni ambientali per lo smaltimento delle stesse.
L'adsorbimento, basandosi sulla capacità dei gas (l'adsorbato) di essere adsorbiti su una superficie

solida (l'adsorbente), che può essere successivamente rigenerata agendo sulla temperatura o sulla pressione del sistema, ha riscosso un notevole interesse nell'ambito della ricerca.
In particolare, è in grado di fornire un notevole risparmio energetico rispetto all'approccio basato sulla chimica delle ammine. Inoltre, può essere facilmente incluso in impianti già esistenti, offrendo un'ampia flessibilità di processo.
Finora gli sforzi di ricerca si sono concentrati principalmente sullo sviluppo di materiali adsorbenti, con l'obiettivo di ridurre il dispendio energetico attraverso la minimizzazione del calore di adsorbimento e la massimizzazione della capacità di adsorbimento. [7] [5]

1.2.1 I materiali adsorbenti

L'adsorbimento si verifica quando le molecole che diffondono nella fase gassosa vengono attratte da forze provenienti da una superficie solida. A seconda della natura delle forze coinvolte nell'attrazione tra le molecole di adsorbato e l'adsorbente, esistono due tipi di adsorbimento: l'adsorbimento fisico e l'adsorbimento chimico.
Nell' adsorbimento fisico, le molecole di adsorbato sono attratte dalla superficie dell'adsorbente per mezzo delle forze di Van der Waals, che essendo forze relativamente deboli, permettono una semplice rigenerazione dell'adsorbente. I legami coinvolti presentano infatti un basso calore isosterico di adsorbimento (dell'ordine di 10 kJ/mol). Invece, nell'adsorbimento di tipo chimico le forze di legame coinvolte sono di gran lunga più intense, coinvolgendo lo scambio o condivisione di elettroni/atomi, formando molecole o radicali. In questo caso il calore isosterico di adsorbimento assume un valore elevato (100 kJ/mol) e la rigenerazione del materiale adsorbente diventa difficile [7] [8].
È necessario, perciò, selezionare i materiali adsorbenti più adatti, scegliendo tra quelli che soddisfano sia i requisiti prestazionali che quelli economici, riportati in Figura 2.

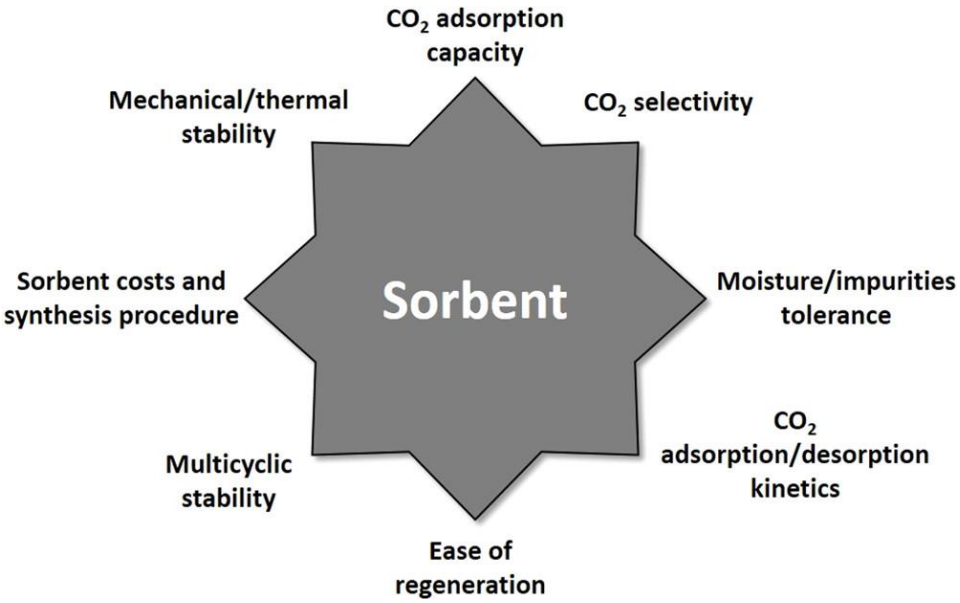

Figura 2: Caratteristiche richieste ai materiali adsorbenti [7]

Capacità di adsorbimento della CO_2

La capacità di adsorbimento all'equilibrio di un adsorbente, ossia la quantità di CO_2 adsorbita all'equilibrio termodinamico, raggiunto quando la velocità con cui le molecole si adsorbono su una superficie è uguale alla velocità con cui si desorbono, è di primaria importanza per il costo totale del sistema di cattura, perché indica la quantità di adsorbente necessario per il processo. Più la capacità di adsorbimento è elevata e minori saranno le dimensioni dell'impianto e la quantità di adsorbente necessario.
I materiali adsorbenti richiesti devono quindi mostrare un'isoterma di adsorbimento della CO_2 con una pendenza iniziale elevata, corrispondente a un'isoterma con un elevato adsorbimento a bassa pressione parziale di CO_2 [7] [8]. Un esempio di isoterma di adsorbimento di un materiale adsorbente è riportato in Figura 3.

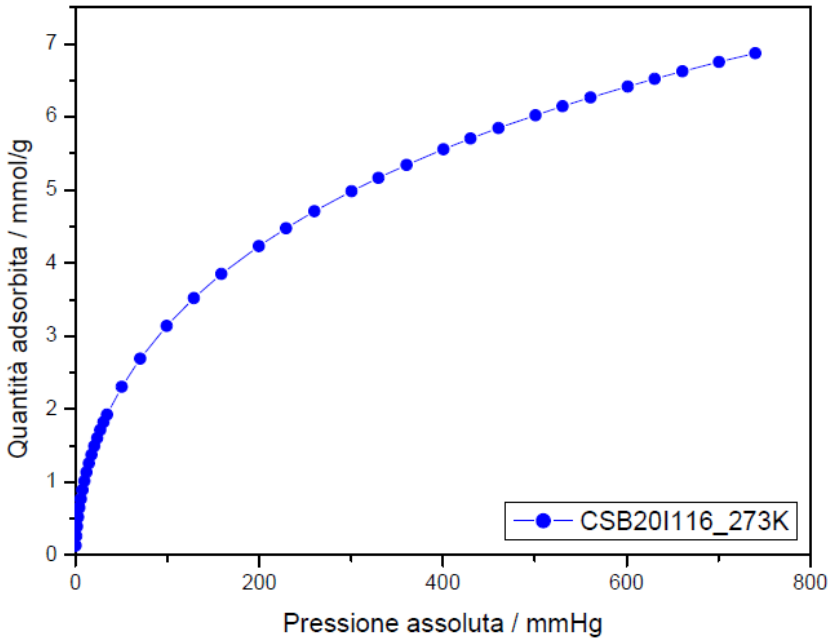

Figura 3: esempio di isoterma di adsorbimento di un carbone attivo

Da un punto di vista pratico, è più significativo valutare la capacità totale di CO_2 in fase di reale applicazione, cioè la quantità effettiva di CO_2 che può essere catturata durante un ciclo completo di adsorbimento/desorbimento. Questo valore è definito come la differenza tra la quantità di CO_2 adsorbita durante l'adsorbimento e desorbimento. Si è osservato che la capacità di adsorbimento della CO_2 che deve possedere un adsorbente per essere competitivo con un sistema di lavaggio di monoetanolammina (MEA) è di 3-4 mmol/g [7].

Selettività della CO_2

La selettività, definita come il rapporto tra la capacità di CO_2 rispetto a quella di un altro componente, per esempio N_2, presente nel flusso di gas di scarico a una data composizione del gas di scarico,

influisce direttamente sulla purezza della CO_2 catturata che, a sua volta, ha un impatto sui processi di trasporto e di sequestro. Pertanto, gli adsorbenti devono essere in grado di fornire un'elevata selettività della CO_2 rispetto agli altri componenti presenti nei gas di scarico [7] [8].

Cinetica di adsorbimento

Affinché un adsorbente sia adatto per svolgere la sua funzione è importante che la sua cinetica di adsorbimento nei confronti della CO_2 sia veloce, perché la cinetica controlla il tempo necessario perché avvenga un intero ciclo di adsorbimento. Più velocemente viene adsorbita la CO_2, più economico sarà l'intero processo di cattura [7] [8].

Facilità di rigenerazione

Le condizioni di rigenerazione per avere un buon adsorbente devono essere favorevoli per ridurre i costi di cattura. L'energia di rigenerazione richiesta è misurata dal calore di adsorbimento, che deve essere il più basso possibile [7] [8].

Stabilità multiciclica

Un buon adsorbente deve avere lunga durata, cioè una bassa frequenza di sostituzione, perché la riciclabilità dell'adsorbente influenza direttamente il costo complessivo del processo di cattura della CO_2 nel processo di post-combustione. Un adsorbente caratterizzato da un costo di produzione più elevato ma con un'eccezionale rigenerabilità risulta migliore di un adsorbente più economico ma che presenta una scarsa stabilità ciclica [7] [8].

Costi dell'adsorbente e sintesi

Il costo dell'adsorbente deve essere vantaggioso rispetto a quello dei materiali utilizzati per i processi di PCC già assodati (esempio absorbimento), inoltre bisogna attuare un processo di sintesi e di produzione che sia il più possibile rispettoso dell'ambiente e facilmente scalabile [7] [8].

Stabilità meccanica/termica

Per avere un adsorbente adatto è necessario che mantenga una stabilità morfologica, affinché le sue proprietà sulla cattura della CO_2, quali capacità di adsorbimento e cinetica, non varino durante le operazioni multicicliche. In questo modo è possibile ridurre al minimo il tasso di sostituzione del sorbente e rendere il processo di cattura della CO_2 economicamente favorevole [7] [8].

Le caratteristiche sopra menzionate sono desiderabili per un adsorbente ideale. Raramente un singolo adsorbente però le possiede tutte.

I materiali adsorbenti possono essere classificati a seconda della dimensione dei pori, definendo microporosi i materiali i cui pori hanno dimensione inferiore ai 2 nm, mesoporosi se di dimensione compresa tra 2 e 50 nm, macroporosi con dimensione maggiore di 50 nm; possono essere inoltre

classificati a seconda del tipo di interazione che instaurano con l'adsorbato. In particolare, esistono materiali definiti chemisorbenti, che quindi creano con l'adsorbato legami forti, e materiali fisisorbenti, dove l'adsorbimento selettivo di CO_2 è causato dall'attrazione di van der Walls tra la molecola di CO_2 e la superficie adsorbente, nonché da interazioni dipolo-ione e dipolo-dipolo tra il quadruplo di CO_2 e i siti ionici e polari della superficie solida adsorbente. Di questa categoria fanno parte: nanotubi di carbonio, setacci molecolari di carbonio, zeoliti, MOF e carboni attivi [8]. In questo lavoro di tesi ci si è concentrati su questi ultimi, andando ad indagare sulle loro caratteristiche e prestazioni.

1.3 I carboni attivi

Con carboni attivi si intende un'ampia gamma di materiali con un alto grado di porosità e un'elevata area superficiale. I carboni attivi hanno molte applicazioni nel settore ambientale e nell'industria per la rimozione, il recupero, la separazione e la modifica di vari composti nelle fasi liquide e gassose [8].
Rispetto ad altri materiali porosi sintetici, la preparazione del carbonio poroso è relativamente semplice, economica e facile da scalare. In genere, i carboni porosi sono preparati per carbonizzazione di precursori contenenti carbonio. Durante il processo, l'energia proveniente da una fonte esterna viene fornita al precursore (o ai precursori) in un'atmosfera inerte, inducendo complesse reazioni chimiche all'interno del precursore, come la decomposizione e la reticolazione. Tramite la formazione di legami C-C sp_2 viene generata una matrice di carbonio con conseguente aromatizzazione. Durante questo processo, idrogeno, ossigeno, parte del carbonio e altri elementi lasciano i precursori come prodotti gassosi (CO_2, CO, CH_4, H_2O, piccole molecole organiche, ecc.), comportando la formazione di pori nella matrice di carbonio rimanente [5] [4].

Le fonti più comuni da cui si può produrre il carbone attivo su scala commerciale sono il legno, il carbone, la lignite, i gusci cocco. Vengono utilizzate anche fonti alternative come i gusci delle mandorle, ma anche residui agricoli come biomassa, lolla di riso, gambi di mais, bagassa, noccioli di frutta (noccioli di ciliegia e albicocca, semi d'uva), gusci di frutta secca (pistacchio, mandorla e noci), polpa di frutta, ossa e chicchi di caffè [3] [4].
Le prestazioni di questi materiali adsorbenti dipendono fortemente dalla loro struttura e proprietà. Ad esempio, i carboni con aree superficiali più elevate hanno maggiore possibilità di interagire con le molecole di CO_2 e siti di adsorbimento più forti portano potenzialmente a una maggiore selettività di adsorbimento. Inoltre, la presenza di adeguate strutture porose è molto importante per l'interazione della superficie con la CO_2 e anche per la diffusione della CO_2 stessa.
I fattori controllanti la capacità di adsorbimento dei carboni attivi sono quindi quelli correlati alla struttura porosa e alla chimica di superficie.
Se ci si focalizza sulla struttura porosa, a basse pressioni, la CO_2 tende ad essere adsorbita preferibilmente in micropori stretti a causa della sovrapposizione dei potenziali di superficie presenti alle pareti del poro. Ad esempio, è stato riportato che, a pressione atmosferica, solo i pori con un diametro inferiore a 1 nm sono efficaci per l'adsorbimento del gas. Una dimostrazione è stata riportata da Wei et al.: sono stati calcolati i volumi dei micropori stretti di carboni derivati dal bambù con pori di dimensioni diverse (0,33-0,90 nm, 0,33-0,82 nm, 0,33-0,75 nm e 0,33-0,72 nm) ed è emerso che capacità di adsorbimento di CO_2 dei campioni è altamente correlata a pori con diametri di dimensioni

comprese tra 0,33-0,82 nm [5].
Riguardo all'influenza che la chimica di superficie ha sulle capacità adsorbenti del carbone attivo, quello che si sa è che la CO_2 è un gas che presenta un comportamento acido; l'introduzione di siti basici sulla superficie degli adsorbenti migliora l'interazione tra gli adsorbenti stessi e la CO_2. Un esempio ampiamente dimostrato è il drogaggio del carbonio con funzionalità azotate come i gruppi piridinici e pirrolici. La loro natura basica può aumentare efficacemente l'affinità di superficie nei confronti della CO_2, potendo ottenere una maggiore la selettività nei confronti di questo gas. Del drogaggio con azoto se ne parlerà nel paragrafo 1.3.3 [5].
Per migliorare la struttura porosa dell'adsorbente si procede con un processo di attivazione; a seconda della natura del processo di attivazione, il carbone attivo può essere preparato in due modi:
attivazione di tipo fisico e attivazione di tipo chimico.

Attivazione di tipo fisico

L'attivazione fisica è un processo a due fasi che prevede uno step di carbonizzazione (pirolisi) in atmosfera neutra e poi l'attivazione in atmosfera ossidante, come vapore, anidride carbonica, anidride carbonica e azoto o miscele di aria ad una temperatura compresa tra 800 e 1100 °C. Questo metodo ha la capacità di produrre dei carboni attivi con una buona struttura porosa e un buon carattere fisisorbente. È un metodo poco costoso ed è considerato un approccio green perché privo di sostanze chimiche.
Tuttavia, questo processo presenta degli svantaggi, quali il lungo tempo di attivazione, la bassa capacità di adsorbimento e il suo elevato consumo di energia per la preparazione dello stesso. [3] [9].

Attivazione di tipo chimico

L'attivazione di tipo chimico è di solito utilizzata per le materie prime contenenti cellulosa, come il legno, la segatura o i noccioli di frutta, risorse che vengono chiamate biomasse. Nell'attivazione chimica per la preparazione del carbone attivo i precursori organici vengono attivati in presenza di sostanze chimiche ad alta temperatura. In una prima fase, il precursore viene saturato con ossidanti e agenti chimici altamente disidratati. Dopo l'impregnazione, la sospensione viene asciugata e la miscela rimanente viene riscaldata per un determinato periodo di tempo. A seconda del materiale attivante e delle proprietà del prodotto finale, l'attivazione può avvenire a temperature comprese tra 400 e 900 °C, alle quali la cellulosa viene degradata. Alla fine, il carbone attivo si ottiene dal lavaggio ripetuto della miscela risultante. Gli agenti attivanti sono agenti disidratanti che influenzano la decomposizione pirolitica, promuovendo la formazione del carbone attivo e portando allo sviluppo della struttura porosa necessaria. Infatti, penetrando in profondità nella struttura del carbone [9], portano allo sviluppo di piccoli pori, aumentando così la sua area superficiale [3] [9].

Nel processo di attivazione chimica, le variabili che influenzano le caratteristiche del carbone attivo finale sono la quantità di impregnazione e il rapporto in peso tra agenti chimici e precursore secco. Rispetto all'attivazione fisica, questo tipo di attivazione è più economico perché richiede una temperatura di attivazione inferiore e tempi di lavorazione più brevi. Inoltre, il carbone attivo preparato attraverso l'attivazione chimica ha una struttura più porosa rispetto a quella dell'attivazione di tipo fisico: gli agenti attivanti reagiscono con le matrici di carbonio e liberano prodotti gassosi per

formare una struttura porosa.
Tuttavia, la necessità di una ripetuta e lunga fase di lavaggio per eliminare l'agente attivante alla fine del processo di attivazione dalla miscela finale rappresenta uno degli svantaggi di questo metodo [3].

Le principali sostanze chimiche utilizzate come attivatori sono gli idrossidi di metalli alcalini come l'idrossido di potassio (KOH), idrossido di sodio (NaOH), il cloruro di calcio ($CaCl_2$), il carbonato di potassio (K_2CO_3), acidi come l'acido fosforico (H_3PO_4) e l'acido solforico (H_2SO_4), sali di metalli intermedi come ZnCl2 e altri agenti attivanti [3] [4].

1.3.1 Il carbonato di potassio come agente attivante

Il carbonato di potassio, con formula chimica K_2CO_3, è un noto agente attivante nella produzione dei carboni attivi (Abbas e Ahmed 2016; Budinova et al. 2008). Viene utilizzato come reagente alternativo al KOH, data la sua natura altamente corrosiva e quindi potenzialmente inquinante per l'ambiente [9] [3].

Uno studio di Tay et al. (2009) ha dimostrato che il carbone attivo prodotto da carbonato di potassio aveva rendimenti più elevati rispetto al carbone attivo prodotto con idrossido di potassio. Inoltre, nelle stesse condizioni, l'area superficiale specifica del carbone attivo prodotto con carbonato di potassio era superiore e presentava un contenuto di ceneri e zolfo inferiore a quello del carbone attivato con idrossido di potassio (Tay et al. 2009). Foo e Hameed (2012) hanno riportato che aumentando il rapporto tra carbonato di potassio e carbone, la capacità adsorbente del carbone attivo a base di bucce d'arancia è stata migliorata. Inoltre, la presenza di carbonato di potassio impedisce la formazione di catrame e altri liquidi, come l'acido acetico e il metanolo, durante il processo (Adinata et al. 2007). Le principali reazioni che avvengono tra l'agente attivante (carbonato di potassio) e il carbone attivo durante il processo di attivazione sono presentate nelle Eq. (1.1), (1.2), (1.3):

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \tag{1.1}$$

$$K_2CO_3 + C \rightarrow K_2O + 2CO \tag{1.2}$$

$$K_2CO_3 + C \rightarrow 2K + CO \tag{1.3}$$

In base a queste equazioni, lo sviluppo della porosità durante l'attivazione con K_2CO_3 è attribuito alla sua riduzione in condizioni inerti, portando alla formazione di K_2O, CO_2, CO e K. Il potassio formatosi durante la fase di attivazione penetra nella struttura interna della matrice del carbone, espande i pori esistenti e ne crea di nuovi. Inoltre, a causa dell'evaporazione del carbonato di potassio, le cavità sulla superficie del carbone attivo potrebbero essere prodotte dagli spazi occupati dall'agente attivante. Queste cavità creano canali che forniscono alle molecole di adsorbente l'accesso ai micro e mesopori del carbone attivo [3] [9].
Nello studio di Yue et al. è stata effettuata l'attivazione di carboni derivati dal D-glucosio. In questo caso, l'attivazione è stata effettuata dopo un trattamento iniziale con urea e a diverse temperature 600 °C-700 °C) e diversi rapporti K_2CO_3/carbonio (2-4), mantenendo costanti il tempo e la velocità di

riscaldamento a 1 h e 5 °C/min. L'attivazione ha portato a una riduzione del contenuto di azoto da 20,66 wt% (carbonio modificato con urea) a un valore compreso tra 12,27 wt% e 4,69 wt. Gli spettri XPS hanno dimostrato la presenza di N piridinico, ammina e pirrolo/piridina-N. Aumentando la quantità di K_2CO_3 o la temperatura di attivazione,i valori dell'area superficiale BET, del volume totale dei pori e del volume dei micropori aumentano di conseguenza, così come il volume dei micropori stretti. Tuttavia, a 700 ◦C lo sviluppo di micropori stretti è proporzionalmente minore. L'adsorbimento di CO_2 più elevato, pari a 3,92 mmol CO_2/g a 1 bar e 25 °C, è stato osservato con il campione preparato a 650 °C e con un rapporto K_2CO_3/carbonio pari a 4; al momento non esiste una correlazione univoca tra la capacità di assorbimento di CO_2 e le caratteristiche della struttura porosa nonostante si sia verificato che un effetto sinergico tra il contenuto di azoto e la presenza di micropori stretti influenzi di fatto la capacità di adsorbimento della CO_2 [10]. Una procedura simile è stata utilizzata da Yue et al. [11] nella post attivazione con K_2CO_3 del guscio di cocco carbonizzato (CN) modificato con urea. Il CN (2 g) è stato impregnato con una soluzione acquosa K_2SO_3 (6 g) per 6 ore a temperatura ambiente, seguita da un riscaldamento 600 °C (5 ◦C/min) per 1 h sotto flusso di azoto (400 ml/min). L'attivazione ha dimostrato di diminuire il contenuto di azoto dei sorbenti da 4,47 wt% a 2,76 wt% - 0,86 wt%; principalmente sotto forma di pirrolo/piridina-N, ma con quantità simili di piridinico e quaternario-N. Durante l'attivazione il K_2CO_3 si decompone in primo luogo in CO_2 e K_2O; si forma anche il K metallico attraverso una serie di reazioni redox che può poi intercalarsi con la matrice di carbonio espandendo così il reticolo. La capacità più alta è stata riscontrata nel campione preparato con un rapporto in peso di 3, 3,71 mmol CO_2/g a 25 °C e 1 bar con valori di Qst compresi tra 21 kJ/mol e 29 kJ/mol, tipici dei processi di fisisorbimento. Si hanno anche pareri contrastanti sulle conseguenze del rapporto K_2CO_3/carbonio. Infatti, è stato dimostrato che tracce di K_2CO_3 (<2 wt%) producono carboni attivi con proprietà strutturali attraverso una strategia di attivazione catalitica presentata nel lavoro di Wang et al. [12]. Il carbone è stato inizialmente lavato con HCl (5 M) e HF (20 wt%) e poi impregnato con K_2CO_3 acquoso seguito da un riscaldamento a 900 °C (10 ◦C/min) per 1 h in una miscela di CO_2 e N_2 (CO_2/N_2 = 0,3 o 0,4, flusso totale di 200 ml/min). I due campioni attivati cataliticamente sono stati denominati Ca_AC-1 (K_2CO_3/carbonio = 0,02; CO_2/N_2 = 0,3) e Ca_AC-2 (K_2CO_3/carbonio = 0,01; CO_2/N_2 = 0,4). Ca_AC-1 ha presentato la più alta area superficiale BET (1773 m^2/g) e volume dei pori (1,11 cm^3/g), con una capacità pari a 4,36 $mmol_{CO2}$/g a 273 K e 1 bar, che suggerisce che questa tecnica è estremamente promettente per la produzione di carboni attivi senza avere la necessità di utilizzare grandi quantità di K_2CO_3 [9]. Nonostante i pareri discordanti sulle quantità di agente attivante necessario per la produzione di carboni attivi prestazionali, si è in accordo che il carbonato di potassio può essere un'ottima alternativa all'idrossido di potassio, restituendo valori di aree superficiali e volumi microporosi comparabili e bypassando quello che è un evidente problema nell'attivazione con KOH, cioè il suo carattere corrosivo.

1.3.2 Il ruolo del potassio intercalato

Come accennato nel paragrafo 1.3.1, durante l'attivazione il K_2CO_3 si decompone in primo luogo in CO_2 e K_2O ma si forma anche, durante la reazione del K_2O col C, del K metallico, che penetra all'interno della struttura porosa del carbone e promuove l'adsorbimento della CO_2. In particolare, a temperature superiori a 700 °C, il potassio metallico può essere facilmente mobilizzato e intercalato all'interno della matrice di carbonio durante lo sviluppo della porosità a causa dell'elevata volatilità del potassio metallico stesso (il punto di fusione e di ebollizione del K metallico sono rispettivamente 63 e 759 °C).
Si ritiene che il K intercalato sia molto probabilmente associato alla formazione di funzioni a base ossigeno e potassio intercalato all'interno delle strutture della matrice di carbonio attraverso la formazione di legami quasi chimici, dando origine alle specie di potassio residue che non possono essere facilmente rimosse dal lavaggio di routine che si esegue post attivazione [13]. L'equazione a cui si fa riferimento è la seguente:

$$K_2O + C \rightarrow K + C - O - K \tag{1.3}$$

Il risultato sembra essere una struttura del tipo $K^{\delta+}$–$O^{\delta-}$, con il K intercalato sotto forma di catione, che rende la superficie più polare, promuove l'interazione elettrostatica con la CO_2 e ne migliora quindi l'adsorbimento. Nel lavoro di Liu et al. è stato riscontrato che è necessario solo poco più di circa 1 wt. % di K per ottenere il massimo beneficio dall'intercalazione [13].

1.3.3 Drogaggio con azoto

Come accennato nel paragrafo 1.3, la CO_2 è un gas che presenta un comportamento acido; l'introduzione di siti basici, quindi eteroatomi, sulla superficie degli adsorbenti migliora l'interazione tra gli adsorbenti stessi e la CO_2. Un esempio ampiamente dimostrato è il drogaggio del carbonio con funzionalità azotate come i gruppi piridinici e pirrolici: in particolare l'introduzione di azoto migliora la densità elettronica del framework di carbonio, ancorando il carbonio carente di elettroni della CO_2 alla superficie dei pori di carbonio mediante interazioni acido-base di Lewis. La loro natura basica, in altre parole, può aumentare efficacemente l'affinità di superficie nei confronti della CO_2, potendo ottenere una maggiore la selettività nei confronti di questo gas [5] [9].
Il drogaggio con azoto può essere ottenuto semplicemente trattando i carboni in NH_3 ad alte temperature. Durante questo processo, l'NH_3 si decompone in NH_2, NH e H, che attaccano la matrice di carbonio, con conseguente drogaggio degli atomi di azoto sui carboni. Questo processo di drogaggio è stato ampiamente sperimentato su carboni attivi disponibili in commercio e carboni derivati da biomasse e ha mostrato un aumento dell'adsorbimento di CO_2.
Il drogaggio di azoto nei carboni può essere ottenuto anche tramite carbonizzazione diretta di precursori contenenti azoto. Questo processo consente un migliore controllo dei tipi di gruppi azotati presenti e un livello di drogaggio più elevato rispetto al trattamento ad alta temperatura in NH_3.
Liu et al. hanno ottenuto carboni meso-macroporosi simili al grafene con un elevato livello di

drogaggio di azoto utilizzando diciandiammide o melamina con glucosio come fonti di azoto e carbonio. È stato riportato che l'abbondante presenza di meso-macropori ha facilitato l'accessibilità di gruppi azotati alla CO_2, il che è responsabile di un elevato assorbimento di CO_2 a basse pressioni (7 wt. % a 0.15 bar e 25°C) [9]. Gao et al. hanno sviluppato un approccio di assemblaggio senza solventi, riscaldando direttamente miscele di aminoacidi e miscele di silice mesoporosa per la sintesi di carboni mesoporosi drogati con azoto. È stato riportato che, al momento del riscaldamento, gli amminoacidi utilizzati si fondevano e potevano essere efficacemente caricati nei pori della silice mesoporosa grazie alla loro forte interazione, che ha portato alla replica della struttura e al drogaggio di azoto [9].
Un ulteriore categoria di materiali utilizzabili per il drogaggio sono i polimeri che contengono azoto. Ad esempio, tramite la carbonizzazione di resine a base di melammina si ottiene un carbone ricco di azoto, che mostra un assorbimento di CO_2 del 14,1% a 1 bar e 25°C (5% a 0,15 bar) [9].
È stato dimostrato che l'attivazione e la modifica chimica tramite l'introduzione di eteroatomi, se utilizzate insieme, possono massimizzare gli affetti sull'adsorbimento e la selettività nei confronti della CO_2.

1.3.4 L'Urea come drogante di azoto

Al fine di creare un carbone attivo che presenti alte capacità adsorbenti ed elevata selettività CO_2/N_2, si sono studiati vari composti che potessero creare quelle funzionalità azotate (gruppi piridinici e pirrolici) sulla superficie dell'adsorbente.
Rehman e Park [14] hanno indagato sull'ultra-microporosità del carbonio drogato N variando la concentrazione di Urea e KOH durante la sintesi dell'adsorbente utilizzando come precursore il chitosano. Sono state raggiunte aree superficiali elevate (da 368 m^2/g a 2150 m^2/g) e alti volumi microporosi (da 0,2255 cm^3/g a 1,3030 cm^3/g) con concentrazioni di azoto che vanno dallo 0 wt% a 11 wt%. È stata impiegata una procedura di sintesi in un'unica fase (attivazione e drogaggio di azoto simultanei) in cui il chitosano carbonizzato (1 g) è stato sottoposto ad aggiunte di urea e KOH, a 30 minuti di macinazione in un mortaio agar seguita da un'ulteriore carbonizzazione. Utilizzando le curve TG-DTA è stato dedotto che il meccanismo per la produzione di materiali carboniosi drogati con azoto comprende in primo luogo la trasformazione del carbonio derivato dal chitosano in fogli simili al grafene, seguita dal drogaggio della struttura N-C derivata dall'urea. La reazione tra KOH e i fogli simil-grafene trasforma questi ultimi in una struttura tridimensionale porosa carboniosa [14].
Una valutazione della temperatura di attivazione ha mostrato che a 650 °C, il carbonio preparato in urea ma con KOH (1:0:1; carbonio:urea:KOH) ha mostrato un contenuto di.azoto del 9,3 % in peso; questo è sceso allo 0,6 % in peso dopo la seconda carbonizzazione a 800 °C, dimostrando l'evaporazione dei composti volatili di azoto. Tuttavia, aumentando la concentrazione di urea a 1:3:1 il contenuto di azoto aumenta fino all'11% in peso; a rapporti KOH più elevati (1:1:3) il contenuto di azoto è sceso allo 0,62% in peso, evidenziando così l'importanza di ottimizzare sia la microporosità che l'evaporazione dei composti azotati [9].
Il drogaggio di N avviene quando l'urea reagisce con le funzionalità superficiali del carbonio. Durante il trattamento termico, i gruppi idrossilici possono reagire con i gruppi amminici dell'urea, introducendo le frazioni di azoto nel reticolo di carbonio. Queste frazioni possono essere localizzate sui bordi dei reticoli sotto forma di azoto amminico, piridinico e pirrolico che, ad alta temperatura, possono essere trasformati in azoto grafitico. Negli adsorbenti sintetizzati sono state osservate quattro

forme di azoto: piridinico, pirrolico/piridinico, grafitico e azoto ossidato. I gruppi piridinici e pirrolici sono spesso considerati vantaggiosi per l'assorbimento di CO_2, in quanto inducono interazioni a legame a idrogeno più forti tra i legami C-H circostanti e le molecole di CO_2 [6]. Entrambe queste forme di azoto presentano un carattere basico di Lewis (l'azoto piridinico dona un elettrone al sistema π aromatico mentre l'azoto pirrolico offre due elettroni p), mentre l'azoto grafitico è altamente acido e presente a concentrazioni di urea più elevate. Si è concluso che il carbonio preparato con un rapporto di 1:1:2 è quello che presenta natura più basica, data la maggiore percentuale di azoto piridinico.
Ciò è stato confermato durante le prove di adsorbimento in cui l'adsorbente (rapporto 1:1:2) ha avuto un adsorbimento di CO_2 di 6,36 $mmol_{CO2}/g$ a 273 K e 1 bar (3,91 mmol a 298 K), grazie al contenuto ottimale di azoto e alla presenza di micropori stretti (<1 nm), che si sono dimostrati di estrema importanza per ottenere un efficiente adsorbimento di CO_2 [9].
Il trattamento idrotermale del D-glucosio e urea seguita da attivazione con KOH ha prodotto carboni con capacità fino a 4,26 $mmol_{CO2}/g$ a 25 ◦C e 1 bar, grazie all'elevato contenuto di azoto (6,2-12,17 wt%) e alla stretta microporosità [15]. Il processo idrotermale è stato condotto a 180 °C per 12 h utilizzando 20 g di urea e 20 g di D-glucosio disciolti in 100 ml di acqua. È interessante notare che dopo l'attivazione con KOH (600 °C-700 °C) sono stati osservati solo azoto piridinico e pirrolico/piridonico. Chen et al. [16] hanno impiegato una combinazione di urea e KOH in un processo di sintesi a due fasi, in cui i gusci di noci di cocco carbonizzati sono stati prima mescolati con urea in un rapporto 1:1 in peso, riscaldato per 2 ore a 350 °C e poi impregnato con KOH e trattato termicamente. In questo lavoro, il rapporto tra urea e carbonio è stato mantenuto costante mentre son stati modificati temperatura di attivazione rapporto di KOH. Le analisi hanno mostrato la presenza di azoto piridinico, pirrolico e quaternario, con il N-pirrolico, il più vantaggioso per la cattura di CO_2 [17], come specie predominante. Il materiale preparato con condizioni di attivazione di 650 °C per 3 ore ha dimostrato una capacità di 4,8 $mmol_{CO2}/g$ a 25 ◦C e 1 bar, grazie alla presenza di una combinazione ottimale di sviluppo di micropori e contenuto di azoto [9].
In un lavoro di Zou et al. sono stati sintetizzati dei carboni dall'attivazione della bagassa con un metodo a una fase utilizzando KOH e urea. Sono stati ottenuti carboni con un'area superficiale specifica ultraelevata e una struttura porosa gerarchicamente interconnessa. KOH e urea hanno un effetto sinergico per l'aumento dell'area superficiale specifica e la modifica della dimensione dei pori del materiale preparato. La carbonizzazione, l'attivazione e il dopaggio con azoto avvengono simultaneamente. Per illustrare il ruolo dell'urea e dell'agente di attivazione (KOH) sul miglioramento e/o la modifica della morfologia, dell'area superficiale specifica, della struttura dei pori, del volume e del contenuto di azoto dei campioni, sono stati preparati e studiati tre campioni, denominati S110, S101 e S111. Le immagini SEM del campione S111 mostrano un materiale drogato N densamente stratificato con una porosità interconnessa. Dalle immagini TEM a basso ingrandimento si osserva che il campione S111 è composto da nanosheet ultrasottili con alcuni pori evidenti, tra cui mesopori e macropori. Inoltre, l'immagine al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM) di un punto del bordo dei nanosheet di carbonio mostra che questi ultimi sono ricchi di micropori, con una struttura parzialmente simile alla grafite. Questi micropori presenti nei sottilissimi nanosheet possono contribuire a migliorare la capacità di adsorbimento di CO_2. [18]
Dalla letteratura, perciò, si evince che l'urea può essere un buon agente drogante per i carboni attivi, riuscendo a reagire con le funzionalità superficiali del carbonio e a creare delle funzioni azotate con comportamento basico, in grado di legarsi preferenzialmente con la CO_2, migliorandone quindi l'adsorbimento preferenziale.

Capitolo 2

2.Tecniche di caratterizzazione

In questa sezione si andranno a considerare i fondamenti teorici e i modelli matematici alla base dell'adsorbimento, che sono stati utilizzati per acquisire e analizzare i dati relativi ai campioni realizzati per questa trattazione.

2.1 Il potenziale di adsorbimento

Nel paragrafo 1.3 è stato descritto il fenomeno dell'adsorbimento, facendo una distinzione tra fisisorbimento e chemisorbimento e richiamando il concetto di materiali microporosi, mesoporosi e macroporosi.
Si vuole andare ora a indagare cosa c'è dietro il l'adsorbimento e come questo può variare a seconda delle dimensioni dei pori.
Quando si parla di potenziale di interazione ci si riferisce all'energia di interazione interatomica o intermolecolare. La molecola quando si sposta dalla fase gas o da soluzione verso una superficie adsorbente risente di una variazione di energia.
Il potenziale di adsorbimento esprime l'energia di interazione di una molecola o ione di una fase gas o liquida con la superficie, cioè è la misura della forza attrattiva netta tra la superficie e la molecola.
Il modello adottato per descriverlo è il modello empirico di Lennard-Jones, che riguarda esclusivamente l'interazione tra una coppia di molecole o atomi elettricamente neutri e assume che l'energia di interazione dipenda solo dalla distanza delle molecole dalla superficie.
Questo potenziale è dato dalla sovrapposizione di due termini che esprimono due energie di interazione, quella attrattiva e quella repulsiva, per cui l'energia netta risulta essere pari a

$$V = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^{6}} \tag{2.1}$$

dove r è la distanza tra i due interagenti.
Il modello di Lennard-Jones si può rappresentare come in Figura 4:

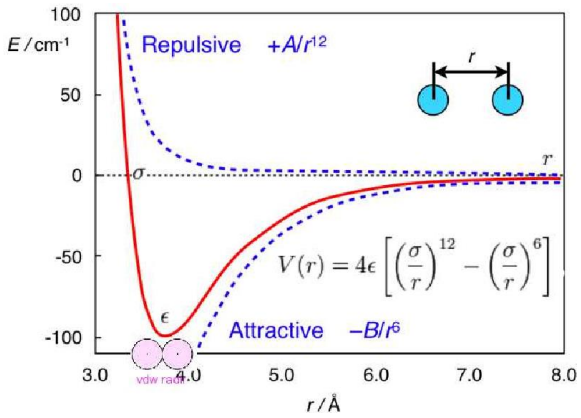

Figura 4:Potenziale di Lennard-Jones [19]

Quindi a distanza infinita dalla superficie l'energia è pari a 0, cioè non si ha interazione con la superficie. Man mano che la molecola o atomo si avvicina ad essa, risentirà di una forza attrattiva, per cui l'energia tenderà progressivamente a diminuire fino a raggiungere un minimo. Se si cerca di avvicinare ulteriormente alla superficie la molecola, si vede invece che la curva sale bruscamente ($\propto r^{-12}$), poiché iniziano a prevalere le forze repulsive.
Quando si raggiunge il minimo quindi si ha un perfetto equilibrio tra forze attrattive e repulsive: lo stato di adsorbimento corrisponde proprio a questo punto di minimo.
Le interazioni attrattive che governano l'adsorbimento secondo il modello di Lennard-Jones sono deboli e di tipo elettrostatico: interazioni tipo dipolo-dipolo indotto, ione-dipolo, ione-dipolo indotto e quindi in generale forze di Van der Waals.
Quando si considerano i pori, bisogna tenere presente che ci sono due superfici affacciate ad una certa distanza, che è proprio la dimensione del poro. Nel paragrafo 1.3 si è fatta la distinzione fra macropori ($d > 50$ nm), mesopori ($2 < d < 50$ nm) e micropori ($d < 2$ nm).
Date le grandi dimensioni dei pori, l'adsorbimento sulla superficie interna di un macroporo non si distingue da quello sulla superficie esterna di un materiale non poroso: la superficie interna può essere considerata quasi come una superficie esterna piana, per cui vale quanto detto sopra rispetto al potenziale, ovvero nessun effetto attrattivo a distanza infinita della molecola dalla superficie, poi aumento dell'attrazione man mano che questa si avvicina alla superficie e, infine, minimo corrispondente allo stato adsorbito.
Nei mesopori, invece, ci sono due potenziali di adsorbimento, uno per ognuna delle due superfici, cioè per ogni parete. Questi sono sufficientemente distanti: l'adsorbimento, dunque, è governato sia da interazioni adsorbato-superficie, condizione rappresentata dai minimi, sia da interazioni adsorbato-adsorbato per la formazione di una fase multilayer. A quest'ultimo tipo di interazioni si deve il fenomeno della condensazione capillare: la tensione di vapore di un fluido in un poro è minore di quella del fluido bulk e quindi nel poro il fluido condensa prima (vedi paragrafo 2.2). [20]
Infine, nei micropori i due potenziali continuano ad avere due minimi separati, ma questa distanza si riduce sempre di più man mano che il diametro dei pori diminuisce, ovvero man mano che le pareti si avvicinano. Quando il poro è molto piccolo, perciò, i potenziali delle due pareti si sovrappongono completamente (Figura 5): si osserva un unico minimo molto profondo che rappresenta la molecola adsorbita che di fatto però sta interagendo con una superficie e l'altra allo stesso identico modo, cioè tutto è governato dall'interazione della molecola con tutta la superficie del poro. Qui, poi, non si ha condensazione capillare, perché non si ha nessuna transizione vapore-liquido. Le interazioni prevalenti, dunque, sono quelle adsorbato-adsorbente. Questa condizione si osserva per pori di dimensioni < 0.7 nm (che per questo sono chiamati ultramicropori) e la sovrapposizione dei potenziali è responsabile dell'elevato potenziale di adsorbimento che caratterizza i micropori, per cui questi interagiranno in maniera forte con le molecole di CO_2 e potrebbero determinare calori di adsorbimento più elevati. [21] [20] Saranno, quindi, i materiali adsorbenti con una quantità molto elevata di micropori ad avere la meglio nell'adsorbimento di CO_2 e quindi nell'aumentare le capacità adsorbenti. Il meccanismo di adsorbimento nei micropori è detto di "volume-filling", quindi meccanismo di riempimento del volume dei micropori, e avviene sempre a pressioni relative basse ($p/p^0 < 0.01$) o a temperature di adsorbimento elevate. Sono questi due parametri a determinare la taglia critica dei pori (di solito 0.7 nm a 25°C): questa diminuisce per pressioni relative più basse o temperature più alte. [22] Il meccanismo "volume-filling" dei micropori è stato ben definito dal modello di Dubinin-Radushkevich che sarà approfondito successivamente. [21] Le molecole di

adsorbato che riempiono i micropori sono condensate, cioè allo stato liquido. [21] [23]

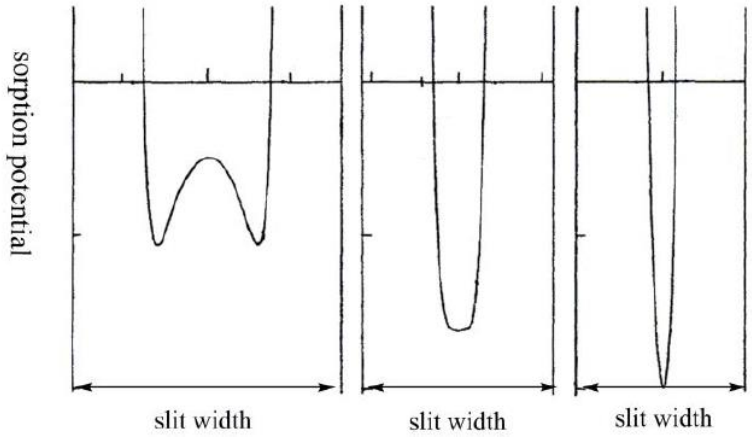

Figura 5:Potenziale di adsorbimento in micropori di varie dimensioni [22]

I pori, poi, sono interconnessi tra loro e possono separare le molecole gassose con vari meccanismi: o sfruttando l'effetto di setaccio molecolare o per via cinetica o per questioni di equilibrio. [24]

2.2 Fisisorbimento in mesopori: la condensazione capillare

Nei mesopori si verifica il fenomeno della condensazione capillare: un fluido in un poro condensa ad una pressione p minore della tensione di vapore p^0 del fluido bulk. La relazione tra la p/ p^0 e la dimensione del poro è descritta dall'equazione di Kelvin [20]:

$$ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RTr} \tag{2.2}$$

dove:

$$\frac{p}{p^0} = \frac{pressione\ di\ saturazione\ nel\ poro\ di\ raggio\ r}{pressione\ di\ saturazione\ nominale}$$

γ = tensione superficiale

V_m = volume molare

R = costante dei gas

T = temperatura

r = raggio del mesoporo

Questa equazione è la stessa che descrive la tensione di vapore su una superficie convessa, come una goccia di liquido. Quando la superficie è convessa, il raggio di curvatura r maggiore di zero (r > 0): la tensione di vapore di una goccia è maggiore della tensione di vapore su una superficie piana o del liquido bulk.

Nel caso di un capillare o di un mesoporo, la curvatura è opposta a quella di una goccia, ovvero r < 0, per cui la tensione di vapore di un fluido nel poro è minore di quella di bulk. La dimensione del

poro, quindi, determina la pressione a cui si ha condensazione capillare: più è piccolo il raggio del poro, minore sarà la p e dunque il rapporto p/p^0 a cui si osserva la condensazione capillare. [20]

2.3 Isoterme di adsorbimento

L'adsorbimento è rappresentato mediante isoterme, ovvero funzioni che correlano la quantità adsorbita *n* all'equilibrio termodinamico o con la pressione *p* di equilibrio termodinamico della fase gas a T costante o con la pressione relativa p/p^0, dove p^0 è la tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura T a cui si effettua la misura. Si tratta quindi di una funzione *n(p)* o $n(p/p^0)$, in cui *n* è espressa come cm^3 STP/g o mmol/g, cioè come volume occupato dall'adsorbato in condizioni STP per grammo di adsorbente o come mmol di adsorbato adsorbite per grammo di adsorbente. Per condizioni STP si intende temperatura e pressione standard rispettivamente di 273.15 K e 10^5 Pa. Il fatto che il grafico sia in funzione di p o di p/p^0 dipende dalla temperatura alla quale si effettua la misura: si usa p se si è al di sopra della temperatura critica ($T>T_c$), per cui non si avrà condensazione né una tensione di vapore, quindi per i gas, mentre si usa p/p^0 per $T<T_c$ cioè per lo stato vapore. [25] [20]

In altre parole, un'isoterma descrive la variazione del grado di ricoprimento di una superficie in condizioni di equilibrio termodinamico.

La quantità adsorbita *n* del gas può essere valutata in vari modi:

- misure volumetriche, in cui si misura la variazione di pressione del gas in un volume confinato noto e in condizioni di temperatura costante e la pressione sarà trasformata in volume mediante l'equazione dei gas perfetti;
- misure gravimetriche, in cui si tiene conto della variazione di peso dell'adsorbente;
- misure che tengono conto di altri parametri come il calore di adsorbimento, in quanto l'adsorbimento da fase gas è sempre esotermico o l'assorbanza, se l'adsorbimento è accompagnato da variazioni di assorbanza nell'UV visibile o nell'IR ad esempio, ecc. [20] [23]

Il primo metodo è sicuramente il più utilizzato e le misure possono essere effettuate sia in condizioni di equilibrio sia di quasi equilibrio, cioè in condizioni statiche o dinamiche. Ai fini di questo lavoro di tesi, si considerano solo misure statiche.

Le isoterme si costruiscono punto per punto, inviando ad una massa nota di adsorbente, contenuto in un volume noto, quantità note e crescenti di gas a temperatura costante, sfruttando delle tecniche di dosaggio e le leggi dei gas. In particolare, si sfrutta il principio di conservazione della massa del gas, supponendo che il gas si comporti in modo ideale, ovvero segua la legge:

$$PV = nRT \tag{2.3}$$

Si considerano due comparti chiusi da una valvola di volume V_1 e V_2, dove V_2 contiene il materiale adsorbente. Inizialmente la zona 1 avrà pressione p_1 e la zona 2 pressione p_2; alla fine, dopo aver aperto la valvola, in entrambe si raggiunge la stessa pressione p. Se non ci fosse adsorbimento, cioè se nel comparto 2 non ci fosse nulla, sarebbe soddisfatta questa equazione:

$$(p_1 - p)V_1 = (p - p_2)V_2 \tag{2.4}$$

Nel comparto 2, in realtà, essendoci adsorbente, ci sarà adsorbimento: quando si sarà raggiunto l'equilibrio e la pressione non varia più, la legge soddisfatta sarà

$$(p_1 - p)V_1 = (p - p_2)V_2 + \Delta nRT \tag{2.5}$$

dove il termine aggiuntivo tiene conto delle molecole che sono passate dalla fase gas alla fase adsorbita, andando a contribuire alla variazione di pressione. Δn è quindi il numero di moli adsorbite alla temperatura costante T e alla pressione p di equilibrio (equilibrio tra i due comparti e tra la fase gas e la fase adsorbita), cioè la differenza tra la quantità di gas immessa e quella necessaria a riempire lo spazio morto, ovvero lo spazio attorno all'adsorbente. [25] [23] [20] È importante conoscere il volume morto con esattezza, onde evitare errori sulla quantità adsorbita. Durante l'adsorbimento, la pressione nel volume noto diminuisce fino al raggiungimento dell'equilibrio. La quantità adsorbita dipenderà da temperatura (costante), area superficiale esposta, distribuzione dimensionale e forma dei pori (costanti), massa del campione (costante), interazioni adsorbato-adsorbente (costanti) e pressione del gas (variabile). [23]

2.3.1 Classificazione isoterme di adsorbimento

Secondo la classificazione IUPAC, si possono individuare sei tipi di isoterme, come mostrato in (figura 6) [23]

Isoterma di tipo I

È tipica di materiali microporosi: la I(a) descrive materiali con micropori stretti (< 1 nm), mentre la I(b) descrive materiali con una distribuzione dimensionale dei pori più ampia che arriva a comprendere i mesopori stretti (< 2.5 nm). Questo tipo di isoterma è ben descritto dal modello di Langmuir, che verrà analizzato più avanti (vedi paragrafo 2.3.3.1)
In generale, presenta una concavità verso il basso, con una pendenza della curva che diminuisce con l'aumentare della pressione fino a diventare nulla, cioè fino a raggiungere un plateau. A basse pressioni l'adsorbimento è molto favorito, come suggerisce il tratto della curva molto ripido: con un piccolo Δp aumenta significativamente la quantità adsorbita. Questo è legato o al riempimento dei micropori a basse p/p^0, dato il loro potenziale di adsorbimento elevato, come visto precedentemente, o alla presenza di siti forti di adsorbimento. L'isoterma di tipo I, quindi, è indice di una forte affinità dell'adsorbato per la superficie; infatti, si osserva per chemisorbimento o fisisorbimento in mesopori. [26] [23], [20] Il raggiungimento del plateau invece è legato al fatto che i pori sono così stretti, da consentire solo l'adsorbimento di un singolo strato, un monolayer. [26]

Isoterma di tipo II

Questo tipo di isoterma descrive di solito il fisisorbimento su materiali non porosi o macroporosi. Si osservano la presenza di un ginocchio e di un tratto quasi lineare: il primo indica la formazione di un monostrato, il secondo la formazione di un multistrato. [20] [23]

Isoterma di tipo III

È l'opposto dell'isoterma di tipo I, infatti presenta una concavità verso l'alto. A basse pressioni l'incremento di quantità adsorbita è minore di quello che si osserva ad alte pressioni a parità di Δp. Descrive una bassa affinità dell'adsorbato per la superficie, per cui l'interazione diretta adsorbato-adsorbente può essere minore di quella adsorbato-adsorbato: all'aumentare della pressione aumenta il ricoprimento proprio perché l'adsorbato si adsorbe su quello che è già adsorbito. I siti di adsorbimento del primo strato diventano i siti di adsorbimento per le molecole dei layer successivi, più forti dei siti della superficie pulita. [20] [23]

Isoterma di tipo IV

Rappresentativa del fisisorbimento in mesopori, vede una concavità verso il basso nell'intervallo a basse p/p^0, poi una rapidissima crescita della quantità adsorbita in un piccolo Δp e un plateau finale ad alte pressioni. Il primo tratto, quindi, è simile all'isoterma di tipo II: all'aumentare della pressione aumenta il ricoprimento sulla superficie interna fino ad arrivare alla quantità adsorbita che corrisponde al monolayer, ovvero al ginocchio; il tratto lineare corrisponde alla formazione del multistrato sulla superficie interna dei pori. L'impennata in un intervallo piccolo di pressione è proprio una condensazione capillare del vapore all'interno dei pori, con prevalenza delle interazioni adsorbato-adsorbato [20] [23]. Infine, il plateau finale è indice del ricoprimento multistrato sulla superficie esterna, perché tutti i pori sono stati riempiti.
In un'isoterma IV (a) la condensazione vede anche un'isteresi, dovuta al fatto che la dimensione dei pori è maggiore di una dimensione critica che dipende dal sistema e dalla temperatura; un'isoterma di tipo IV (b) è completamente reversibile, cioè ramo di adsorbimento e desorbimento coincidono, e si osserva per mesopori più piccoli, conici e cilindrici con estremità rastremata. [23]

Isoterma di tipo V

Si ritrova questo tipo di isoterma per descrivere l'adsorbimento di acqua su materiali idrofobici micro- e meso- porosi. La concavità della curva a basse p/p^0 è rivolta verso l'alto, per cui c'è bassa affinità adsorbato-superficie, mentre a p/p^0 più elevate si ha il riempimento dei pori e condensazione capillare. Il plateau finale raggiunto indica la saturazione dei pori, per cui l'adsorbimento proseguirà sulla superficie esterna del materiale poroso. [20] [23]

Isoterma di tipo VI

Rappresenta l'adsorbimento multistrato su materiali non porosi. L'altezza di ogni gradino indica la capacità di ogni singolo strato adsorbito. [23]

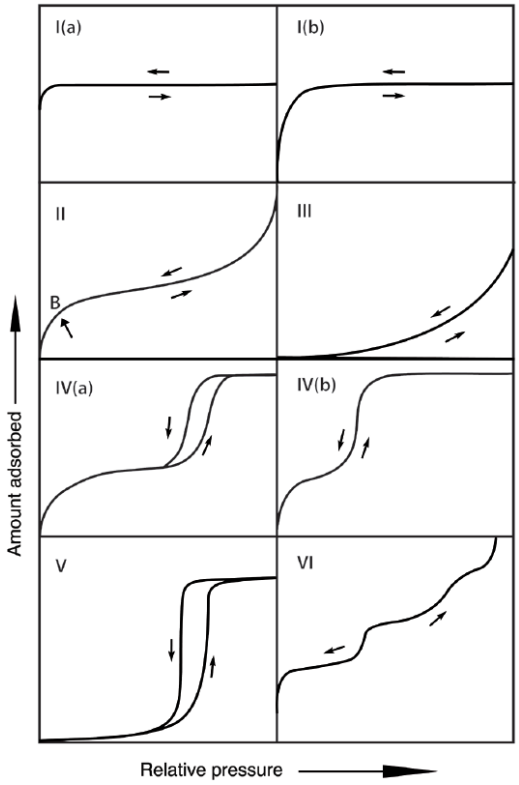

Figura 6:Tipi di isoterme di fisisorbimento secondo la classificazione IUPAC [23]

2.3.2 Cappio di isteresi

Come si è visto, nelle isoterme di tipo IV e V, si osserva la presenza di un fenomeno di isteresi al di sopra di una certa p/p^0 a cui avviene la condensazione capillare, cioè al di sopra di una certa dimensione critica dei pori. C'è quindi una differenza tra andata e ritorno dei rami di adsorbimento e desorbimento e man mano che la dimensione dei pori cresce, per cui cresce anche la p/p^0 a cui si ha la condensazione capillare, il cappio di isteresi si fa più evidente. I pori quindi si riempiono per condensazione capillare a p/p^0 più elevate (adsorbimento) rispetto a quelle a cui si svuotano (desorbimento). Quando si desorbe, si libera prima la superficie esterna e poi si iniziano a svuotare i pori. Le curve poi torneranno a sovrapporsi, quando sto desorbendo dalla superficie interna. Il valore limite di p/p^0 è pari a 0.4: per $p/p^0 < 0.4$ non si ha il cappio si isteresi, mentre c'è se la condensazione avviene a $p/p^0 > 0.4$.
Il cappio di isteresi si presenta in diverse forme a seconda della forma dei pori e della loro connettività e meccanismo di adsorbimento (Figura 7). [20]

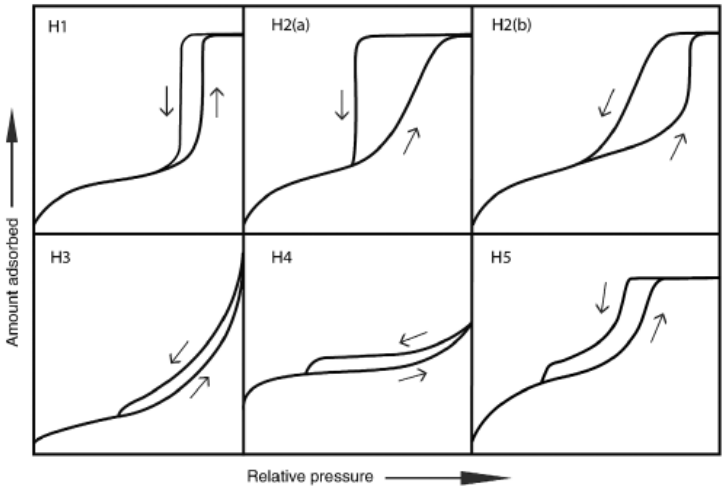

Figura 7:Tipi di cappi di isteresi secondo la classificazione IUPAC

Il cappio di isteresi H1 è relativo ad adsorbenti con mesoporosità uniforme, di solito associata a pori cilindrici e paralleli, accessibili dall'esterno. Il tipo H2(a) vede la caduta del ramo di desorbimento ortogonale a quello di adsorbimento e di solito riguarda pori a collo di bottiglia con restringimenti e allargamenti, quindi con difficoltà di svuotamento per un blocco dei pori. È tipico di gel di silice o materiali con mesoporosità ordinata. H2(b) è associato a pori con dimensione del collo ancora superiore. H3 si ritrova in isoterme di adsorbimento di alcune argille e materiali con macropori non del tutto riempiti. H4 è tipico di carboni micro- e meso- porosi, mentre H5 è poco diffuso e per materiali con dei mesopori aperti e non totalmente accessibili. [20], [23]
Se si ha un'ampia distribuzione dei pori, come spesso accade per materiali mesoporosi, la condensazione capillare avverrà in un intervallo ampio di valori di p/p^0. [20], [23]

2.3.3 Studio delle isoterme di adsorbimento

Dall'analisi delle isoterme di adsorbimento si possono ricavare diverse informazioni applicando diversi modelli, come quelle relative all'area superficiale specifica, al volume microporoso, alla distribuzione dimensionale dei pori, energia caratteristica dei siti di adsorbimento, ecc.
Di solito come gas adsorbente per valutare volume e dimensioni di meso- e micro-pori si usa l'azoto a 77 K. Purtroppo, però, a questa temperatura N_2 ha una cinetica lenta soprattutto a basse pressioni, per cui a volte il riempimento dei micropori più stretti non avviene in maniera efficace, ma con dei limiti di diffusione, considerando anche il diametro cinetico di N_2 che è maggiore di quello della CO_2. Per studiare pori di dimensioni <0.7 nm, quindi, bisogna utilizzare la CO_2.
La CO_2 a 273 K viene utilizzata nelle misure di adsorbimento per il calcolo del calore isosterico e dell'energia caratteristica. A questa temperatura, il diametro cinetico è di 0.33 nm, la tensione di vapore è elevata e quindi la CO_2 riesce a diffondere più velocemente fino a pori di 0.4 nm.
Si analizzeranno dunque le isoterme di adsorbimento di N_2 e CO_2 e i modelli utilizzati per ricavare le informazioni relative al fisisorbimento sui carboni sintetizzati.

2.3.3.1 Modello di Langmuir

Si tratta di un modello semplice che descrive l'isoterma di tipo I. Descrive dunque l'adsorbimento reversibile di un singolo strato in condizioni di equilibrio della fase adsorbita con la fase gas. Il

modello di Langmuir si basa su alcune assunzioni:

- il gas si adsorbe in uno stato localizzato, ovvero si trascurano fenomeni di diffusione sulla superficie, per cui una molecola che è già adsorbita, al massimo può solo desorbire;
- su ogni sito può adsorbirsi una sola molecola;
- tutti i siti sono equivalenti, ovvero hanno stessa energia di adsorbimento e la superficie è ideale, omogenea e priva di difetti
- tutti i siti sono indipendenti, cioè si trascurano le interazioni adsorbato-adsorbato tra molecole adiacenti per cui il calore di adsorbimento ΔH_a non è influenzato dal ricoprimento e la forza di interazione sarà sempre la stessa.

Il processo di adsorbimento viene descritto come una reazione chimica, per cui la molecola A della fase gas si adsorbe sul sito S formando il complesso adsorbato-adsorbente, indicato con A_{ads} (molecola adsorbita):

$$A_{(g)} + S \leftrightarrow A_{ads} \tag{2.6}$$

Nella derivazione originale di Langmuir si considera un equilibrio dinamico, per cui la velocità di adsorbimento r_{ads} e quella di desorbimento r_{des} si eguagliano:

$$r_{ads} = k_{ads}P[S] \tag{2.7}$$

$$r_{des} = k_{des}[A_{ads}] \tag{2.8}$$

per cui:

$$k_{ads}P[S] = k_{des}[A_{ads}] \tag{2.9}$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_{eq} = \frac{[A_{ads}]}{P[S]} \tag{2.10}$$

dove k_{ads} e k_{des} sono le costanti cinetiche di adsorbimento e desorbimento, P è la pressione parziale della specie A, [S] è la concentrazione dei siti liberi all'equilibrio per cm^2 di superficie e $[A_{ads}]$ è la concentrazione di molecole adsorbite per cm^2 e quindi dei siti occupati all'equilibrio. K_{eq} è la costante di equilibrio termodinamico della reazione.

Considerando $[S_0]$ come la concentrazione dei siti totali presenti per cm^2 di superficie, si può definire la frazione di siti di adsorbimento occupati come θ

$$\theta = \frac{[A_{ads}]}{[S_0]} \tag{2.11}$$

e quella di siti liberi come

$$1 - \theta = \frac{[S]}{[S_0]} \tag{2.12}$$

poiché $[S_0]=[S]+[A_{ads}]$. Si raggiunge la saturazione quando θ=1, cioè $[S_0]=[A_{ads}]$.

Quindi, con le opportune sostituzioni e riarrangiamenti, diventa:

$$\theta = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \tag{2.13}$$

Quanto più è grande K_{eq}, tanto più la "reazione" è spostata verso destra; quindi, è favorito l'adsorbimento e il raggiungimento di θ=1, e tanto più il primo tratto dell'isoterma, quello a basse p/p^0, sarà ripido. K_{eq} fornisce informazioni sull'affinità: più è grande, più l'adsorbato è affine per quella superficie. La costante inoltre è legata alla temperatura e in particolare K_{eq} diminuisce, ovvero diminuisce la quantità adsorbita, con l'aumentare della temperatura.
Considerando V come il volume di gas adsorbito in condizioni STP e V_m come il volume occupato dal monolayer di gas adsorbito, si può riscrivere

$$\theta = \frac{V}{V_m} \tag{2.14}$$

Per cui

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{[A_{ads}]}{[S_0]} = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \tag{2.15}$$

che linearizzata diventa:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K_{eq}V_m}\frac{1}{P} + \frac{1}{V_m} \tag{2.16}$$

Quando i punti sperimentali soddisfano l'equazione di una retta, allora soddisfano anche l'equazione di Langmuir e da questa retta si possono ricavare i dati che serviranno a costruire la Langmuir: $\frac{1}{V_m}$ sarà l'intercetta con l'asse y e $\frac{1}{K_{eq}V_m}$ sarà la pendenza della retta.
Se il comportamento del gas è quello ideale, si può convertire il volume in moli considerando che in condizioni STP (0°C, 1 bar) una mole di gas occupa 22.414 litri. [20], [27]

2.3.3.2 Modello BET

A partire dal modello di Langmuir, gli studiosi Branauer, Emmet e Teller hanno ricavato il modello BET. Questo deriva dall'intuizione che se le interazioni adsorbato-adsorbente regolano l'adsorbimento del monolayer di gas sulla superficie, saranno le interazioni adsorbato-adsorbato a dominare l'adsorbimento negli strati successivi, cioè nel multilayer.
Il modello di Langmuir, che considerava trascurabili queste interazioni, continua a valere per le regioni di superficie ricoperte da un singolo strato, mentre per le regioni coperte da più strati si userà l'equazione BET.
L'assunzione cui si fonda il modello BET è che l'isoterma di Langmuir si può applicare ad ogni strato di adsorbimento. Si pensa quindi la superficie come costituita da siti di adsorbimento non ricoperti, siti ricoperti da un singolo strato, siti ricoperti da un doppio strato, e siti ricoperti da *i* strati distribuiti casualmente. Ogni strato funge da base per il successivo, quindi considerando *i* strati adsorbiti sulla

superficie:

- per il primo strato adsorbito sulla superficie, vale l'equazione di Langmuir, vista prima:

$$K_1 = \frac{[A_{ads}]_1}{P[S]} = \frac{\theta_1}{P\theta_0} \tag{2.17}$$

  con θ_1 che rappresenta la frazione di superficie occupata dal monolayer e θ_0 la frazione di superficie libera;

- per il secondo strato, che occupa siti già coperti da una molecola si ha

$$K_2 = \frac{[A_{ads}]_2}{P[A_{ads}]_1} = \frac{\theta_2}{P\theta_1} = \frac{\theta_2}{P(PK_1\theta_0)} \tag{2.18}$$

  con θ_2 che è la frazione di superficie coperta dal doppio strato;

- per lo strato *i*-esimo vale

$$K_i = \frac{[A_{ads}]_i}{P[A_{ads}]_{i-1}} = \frac{\theta_i}{P\theta_{i-1}} \tag{2.19}$$

  che esprime l'equilibrio tra la molecola gassosa che reagisce con i siti coperti da *i*-1 molecole per avere i siti coperti da *i* molecole.

Si assume che $K_2=K_3=\ldots=K_i=K_m$, perché tutte le interazioni sono simili del tipo adsorbato-adsorbato, mentre la costante K_1 ha un valore diverso in quanto le interazioni sono adsorbato-adsorbente, come già detto sopra.

Riscrivendo il tutto rispetto a θ, si ha

$$\begin{gathered} \theta_1 = K_1 P\theta_0 \\ \theta_2 = K_2 P\theta_1 = K_2 K_1 P^2\theta_0 \\ \ldots \\ \theta_i = K_m^{i-1} P^i K_1 \theta_0 \end{gathered} \tag{2.20}$$

dove θ_i è la frazione di siti occupati.

Siccome si ha che S_0 che è il numero di siti totali sulla superficie, con $[A] = \sum_{i=1}^{\infty} i[A]_i$ si indica la concentrazione di tutte le molecole adsorbite sulla superficie di tutto il multistrato, cioè quante molecole ci sono nel sito coperto da quelle molecole, supponendo di avere un numero infinito di siti, e siccome si suppongono queste sostituzioni per cui $x=P/P^0$ e $c=K_1/K_m$, riprendendo il concetto visto nel paragrafo precedente, si può scrivere:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{[A]}{[S_0]} = \frac{xc}{(1-x)[1+(c-1)x]} \tag{2.21}$$

che riarrangiata e linearizzata diventa

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{x(c-1)}{V_m c} \tag{2.22}$$

dove V è il volume di tutte le molecole adsorbite riferite al multilayer (compreso il monostrato) e V_m è il volume occupato dalle molecole che andrebbero a ricoprire tutti i siti sulla superficie formando il monolayer.
L'isoterma BET dà un buon fitting dell'isoterma sperimentale solo a bassi ricoprimenti, cioè ad un intervallo di p/p^0 bassi, che corrisponde alla formazione del monostrato: consente, come visto, di ricavare quanto gas viene adsorbito al monolayer, ovvero quanto gas serve per formarlo e quindi qual è l'area superficiale.
A questo punto, quindi, si inseriscono i punti sperimentali dell'isoterma in quest'ultima equazione e si plotta un grafico $\frac{x}{V(1-x)}$ vs x. Se i punti nell'intervallo considerato (basse p/p^0) stanno su una retta, si può concludere che il modello BET funziona bene: prolungando la retta fino all'asse y si ottiene l'intercetta pari a $\frac{1}{V_m c}$, mentre la pendenza sarà $\frac{(c-1)}{V_m c}$ e si possono così ricavare i valori V_m e c.
Noto V_m, come già detto nel paragrafo precedente, si può ricavare il numero di moli n_m in condizioni STP e quindi il numero di molecole N_m che formano il monolayer. Per fare ciò si considera che il gas che di adsorbe, quando riempie i micropori, è condensato, cioè allo stato liquido. Poiché una molecola adsorbita occupa una certa area A (per esempio N_2 occupa 16.2 $Å^2$), N_m molecole occupano un'area superficiale specifica $S=n_m N_{Avogadro} A = N_m A$.
Questo è il motivo per cui il modello BET viene utilizzato nei materiali porosi come strumento per conoscere la superficie specifica totale SSA_{BET}.
Il modello funziona bene anche se la superficie non è in realtà coperta dal monolayer, ma semplicemente sulla superficie è adsorbito un numero di molecole corrispondente a quelle necessarie a formarlo. Il modello BET quindi si usa nell'intervallo di ricoprimento (rapporto tra le molecole tutte sulla superficie e i siti presenti sulla superficie) corrispondente al monostrato. [20], [27]

2.3.3.3 Modello DFT

Tra i vari metodi che consentono di studiare la distribuzione dimensionale dei pori (pore size distribution o PSD), si è scelto di utilizzare il QSDFT (Quenched solid density functional theory), che si basa sul modello DFT e in particolare migliora quello NLDFT (Non-local density functional theory), ma risulta più affidabile in quanto tiene conto anche dell'eterogeneità della superficie. [23], [28] Questo metodo, implementato nello strumento Quantachrome Autosorb- 1C, consente di analizzare carboni disordinati micro-mesoporosi, come i carboni attivi, e con slit pores (pori a fessura) dalle isoterme di adsorbimento di azoto a 77 K. Si può applicare su un range di taglia dei pori compreso tra 0.35 e 40 nm. [29] Il QSDFT prende come riferimento le isoterme sperimentali ottenute da carbon black grafitizzati e non per quanto riguarda la rugosità e l'interazione fluido-solido, e le isoterme da carbon black parzialmente grafitizzati per quanto concerne la superficie. In particolare, la curva teorica e quella sperimentale trovano corrispondenza nella regione a basse p/p^0 relativa al riempimento dei micropori. [28]
Il modello DFT è un modello quanto-meccanico per calcolare isoterme di materiali con una porosità ideale, ovvero pori di uguale dimensione e forma. Esso è nato per descrivere il comportamento molecolare di un fluido nei pori, comportamento sensibilmente diverso da quello di un fluido bulk, correlandolo alle proprietà macroscopiche. In questo modo si ottengono informazioni su come si comporta il fluido a livello locale nei confronti della superficie adiacente; infatti, alla base della teoria

ci sono le interazioni fluido-fluido e fluido-solido. Queste ultime implicano la presenza di diversi modelli disponibili in base alla forma dei pori (cilindrici, a fessura (slit), ecc.), le altre con la loro difficoltà di rappresentazione hanno portato a definire altri due metodi LDFT ed NLDFT, che è il più accurato dei due.
Con questi approcci, per un determinato sistema adsorbato-adsorbente si ottiene un insieme di isoterme teoriche $n\ (p/p^0,w)$, detto kernel, che moltiplicato per la distribuzione della dimensione dei pori $f(w)$ su un certo intervallo dimensionale, restituisce un'isoterma totale che verrà correlata all'isoterma sperimentale $n(p/p^0)$. La relazione tra l'isoterma teorica e quella sperimentale è data dall'equazione [23], [30]:

$$n(p/p^0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} n(p/p^0, w)\, f(w)\, dw \qquad (2.23)$$

dove:

$n\ (p/p^0)$ = isoterma sperimentale
$n\ (p/p^0,w)$ = isoterma di un adsorbente ideali con pori della stessa dimensione w
w = larghezza del poro
$f(w)$ = distribuzione dimensionale dei pori.
Dal DFT si ottengono informazioni anche sul volume microporoso.

2.3.3.4 Modello t-plot

Il volume microporoso si può valutare anche tramite il modello t-plot. In questo metodo si prende come isoterma di riferimento quella relativa ad un materiale non poroso, simile al campione per composizione chimica, quindi un carbone attivo in questo caso.
Alla base del metodo c'è l'equazione di Halsey, con cui si valuta il valore di t, ovvero dello spessore statistico, che è una funzione di p/p^0. Il t-plot è un grafico volume adsorbito vs t. Il tratto lineare intercetterà l'asse y nel punto che indicherà il volume adsorbito nei micropori in condizioni STP. Esso verrà poi convertito in moli, in grammi ed infine nel volume inteso come volume che le molecole occupano quando adsorbite sui micropori, ovvero in volume microporoso.

2.3.3.5 Modello D.R.

Se con il t-plot si misura il volume microporoso a partire dall'adsorbimento di N_2, con l'equazione di Dubinin-Radushkevich (DR) lo si misura sulla base dell'adsorbimento di CO_2. Poiché per un certo range di dimensioni dei pori sia CO_2, sia N_2 possono accedervi, i volumi D.R. non si possono sommare ai volumi DFT. Il volume microporoso che si calcola dal D.R. ha un range spostato più in basso rispetto a N_2: l'azoto infatti sottostima una parte di ultramicroporosità in quanto accede nei pori da 2 a 0.7 nm, mentre per la CO_2 sono accessibili pori di dimensioni < 0.7 nm.
Come detto nel paragrafo 2.1, il modello DR descrive il meccanismo di riempimento dei micropori in adsorbenti microporosi, come zeoliti e carboni attivi. Esso può essere applicato a materiali microporosi, la cui ci sia una distribuzione dimensionale dei pori, purchè non troppo asimmetrica.

L'equazione DR assume questa forma:

$$\frac{V}{V_0} = exp\left[\left(-\frac{RT}{\beta E_0}\ln\left(\frac{p^0}{p}\right)\right)^2\right] \tag{2.24}$$

dove:

V = volume adsorbito alla pressione p
V_0 = volume microporoso
E_0 = energia caratteristica di un sistema adsorbato convenzionale-adsorbente usato
β = coefficiente di affinità dell'adsorbato $E=\beta E_0$ = energia caratteristica del sistema

Plottando il logaritmo della quantità adsorbita rispetto al $\log^2(p/p^0)$ si ottiene la curva caratteristica. Nella regione di applicabilità dell'equazione, i punti sperimentali si disporranno lungo una retta, cioè la curva caratteristica sarà una retta di pendenza $-\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2$ e di intercetta log (V_0). Da questa retta si calcolano quindi il volume microporoso e l'energia caratteristica, ovvero l'energia di interazione parete del poro-adsorbato. Nota E, si può conoscere la taglia media dei pori del sistema in quanto l'energia caratteristica E è correlata alla dimensione dei pori dall'equazione di Stoeckli. [31]
Quando il plot D.R. è lineare su tutto il range di pressioni, allora si ha un sistema di microporosità abbastanza omogenea con una dimensione media di un certo valore. Se invece, non è lineare su tutto il range, ma si osservano delle deviazioni, quindi per esempio due zone a pendenza diversa, vuol dire che i micropori sono di varie dimensioni e ognuno dei due tratti lineari corrisponde ad una taglia media dei pori diversa. Nel range di bassa pressione la CO_2 si adsorbe nei micropori più stretti.
Con l'equazione D.R., inoltre, si può calcolare il calore isosterico di adsorbimento in modo analitico. Questo si affronterà nel paragrafo immediatamente successivo.

2.3.3.6 Calore isosterico (Q_{st})

L'adsorbimento è un fenomeno esotermico, infatti $\Delta H_{ads}<0$. L'entalpia rilasciata dal processo si riporta in termini di calore isosterico, che tradizionalmente è espresso come valore assoluto. Questo calore è immagine della forza di interazione adsorbato-adsorbente, quindi CO_2-superficie del carbone attivo. Più alto sarà $|\Delta H_{ads}|$, maggiore sarà la quantità adsorbita ad una certa pressione p e temperatura T. Poiché, come discusso precedentemente, gli ultramicropori hanno un potenziale di adsorbimento elevato, questi daranno una forte interazione con la CO_2 e quindi un calore isosterico elevato. Un ruolo importante nel determinare l'entità dell'interazione sarà svolto anche dalle specie presenti sulla superficie, per cui risulta necessario indagare sulla loro natura.
Per il calcolo del calore isosterico si utilizza l'equazione di Clausius-Clapeyron applicata alle isoterme di adsorbimento a 273 e 293 K.
Partendo dall'equazione

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{\Delta V \cdot T} \tag{2.25}$$

dove p è la pressione del gas, T la temperatura in gradi K, ΔH_{ads} l'entalpia di adsorbimento in kJ/mol e ΔV la differenza tra il volume molare della fase adsorbita e quello della fase gas,

e considerando le seguenti approssimazioni:

1) $\Delta V \approx -V_g$, in quanto il volume molare della fase adsorbita è trascurabile rispetto al volume del gas;
2) $V_g = \frac{RT}{p}$, poiché si assume che il gas abbia un comportamento ideale;
3) ΔH_{ads} = cost per un intervallo di temperatura T_1-T_2 molto piccolo (10-20 K)

si arriva alla forma finale dell'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{ads}}{-RT^2} dT \tag{2.26}$$

che integrata tra le temperature T_1 e T_2 e le pressioni p_1 e p_2 e risolta rispetto al ΔH_{ads}, diventa:

$$\Delta H_{ads}(n) = -R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\right) \tag{2.27}$$

Applicando questa equazione a due isoterme di adsorbimento a temperature diverse T_1 e T_2 relative allo stesso campione, otteniamo che il ΔH_{ads} è una funzione del ricoprimento, cioè della quantità adsorbita *n*. Alla stessa *n*, infatti, dalle isoterme si osserva che corrispondono due pressioni diverse, p_1 e p_2, considerando che una temperatura di adsorbimento maggiore, è necessaria una pressione maggiore per raggiungere la stessa quantità adsorbita *n*. Dalle due isoterme, quindi, si ricavano delle terne di valori (*n*, p_1, p_2) che sostituite nell'equazione finale restituiscono il calore isosterico ΔH_{ads}. Considerando varie triplette, si ottiene il grafico ΔH_{st}-*n*, come quello riportato in Figura 8 a titolo di esempio.

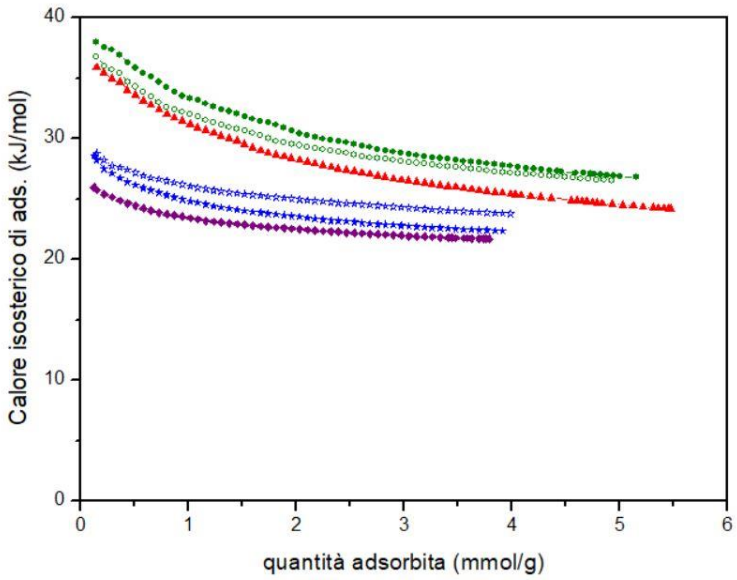

Figura 8:Esempio di curva di calore isosterico di adsorbimento

In questo caso, si osserva che i valori di calore isosterico diminuiscono all'aumentare del ricoprimento: questo accade quando la superficie è eterogenea, poiché i siti più forti sono coperti prima, cioè a bassi ricoprimenti. Se invece i siti fossero equivalenti, sarei in un caso ideale, e il calore

isosterico sarebbe costante, cioè una retta orizzontale. [25]
Spesso accade che nelle isoterme, per una data quantità adsorbita *n*, i dati sperimentali a disposizione non diano una terna di valori completa. Per ovviare a questo problema, è necessario ricorrere a dei modelli che con un fitting delle isoterme sperimentali, consentano di ottenere tutte le triplette di valori, sia in corrispondenza di dati sperimentali che non. In questo caso si è usato il modello di Toth:

$$n = \frac{n_{max} \cdot b \cdot p}{\sqrt[c]{1 + (b \cdot p)^c}} \tag{2.28}$$

dove n_{max} è la massima quantità adsorbita, *b* è una costante che indica l'affinità adsorbato-adsorbente e *c* indica l'eterogeneità di superficie. [19]

2.3.3.7 Modello IAST

L'adsorbimento, di solito, riguarda un sistema multicomponente, ovvero una miscela di gas. Per ricavare le isoterme di adsorbimento in queste condizioni, si utilizza la teoria IAST (Ideal adsorbed solution theory). Questa consente di ricavare le isoterme di adsorbimento del sistema miscelato, considerata ideale la miscela di gas, a partire dalle isoterme dei singoli componenti puri a parità di temperatura T e di potenziale della superficie Φ_i^* di adsorbimento della miscela e dei gas puri.
Considerando y_i e x_i rispettivamente come la frazione molare del componente *i* della miscela in fase gas all'equilibrio alla pressione totale P e alla temperatura T e la frazione molare del componente *i* della fase adsorbita all'equilibrio alla pressione totale P e alla temperatura T, l'obiettivo della IAST è conoscere proprio x_i. In altre parole, si assumono note le moli di gas adsorbite per ogni componente *i* pura in equilibrio con il gas puro alla pressione totale P e alla temperatura T, n_i^* (P). A partire da queste, si vuole arrivare a calcolare le moli adsorbite di ogni specie, ma in equilibrio con la miscela gassosa.
Semplificando il tutto al caso di una miscela binaria, di componenti A e B, quale quella CO_2/N_2 usata in questa tesi, si ha:

$$P_A = y_A P \tag{2.29}$$

$$P_A{}^* x_A = y_A P \tag{2.30}$$

$$\frac{1}{n_{tot}} = \frac{x_A}{n_A(P_A^*)} + \frac{1 - x_A}{n_B(P_B^*)} \tag{2.31}$$

Vale poi l'uguaglianza dei potenziali chimici in condizioni di equilibrio termodinamico:

$$\Phi_A^*(P_A{}^*, T) = cost = \Phi(P, T, y_i) \tag{2.32}$$

$$-\frac{\Phi_A^*}{RT} = \int_0^{P_A^*} \frac{n_A(P)}{P}\, dP = \int_0^{P_B^*} \frac{n_B(P)}{P}\, dP \tag{2.33}$$

dove:
R = costante dei gas,
P = pressione totale del sistema
P_A = pressione parziale della singola fase gassosa
P_A^* = la pressione di adsorbimento del gas A puro all'equilibrio,
Φ_A^* = potenziale di superficie nell'adsorbimento del componente puro A all'equilibrio alla pressione P_A^* e alla temperatura T.
Φ = potenziale di superficie per la miscela adsorbita all'equilibrio alla pressione P e alla temperatura T

Risolvendo il tutto si otterrà un'unica soluzione per x_A, per la quantità adsorbita totale n_{tot} e quindi della quantità adsorbita di ogni singolo componente i $n_i(P,T,y_i)=nx_i$. [32][55], [56] [33]
La teoria IAST è stata, quindi, utilizzata per valutare la selettività dell'adsorbente nei confronti della CO_2, in una miscela CO_2/N_2.

2.4 Diffrattometria a raggi X (XRD)

La diffrattometria a raggi X è una tecnica non distruttiva utilizzata nella caratterizzazione delle superfici che consente di conoscere le fasi cristalline presenti in un campione ed avere informazioni in merito alla composizione chimica.
Questa tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione, ovvero sull'interferenza che si ha quando un'onda incontra un ostacolo di dimensioni paragonabili alla sua lunghezza d'onda, come nel caso dei raggi X e delle distanze interatomiche entrambi dell'ordine dell'Ångström (10^{-10} m). Un cristallo, quindi, è un reticolo di diffrazione ideale.
Quando i raggi X di lunghezza d'onda λ interagiscono con il reticolo cristallino, vengono diffusi in tutte le direzioni, secondo un fenomeno di interferenza che può essere sia costruttiva che distruttiva. L'analisi XRD si gioca sull'interferenza costruttiva, che si verifica quando la differenza di cammino ottico (guardando Figura 9 corrisponde ad a_1+a_2) tra due raggi diffratti paralleli è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda, ovvero quando viene soddisfatta la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{2.34}$$

dove d è la distanza interplanare tra due piani cristallini e θ l'angolo di incidenza. [34], [35]

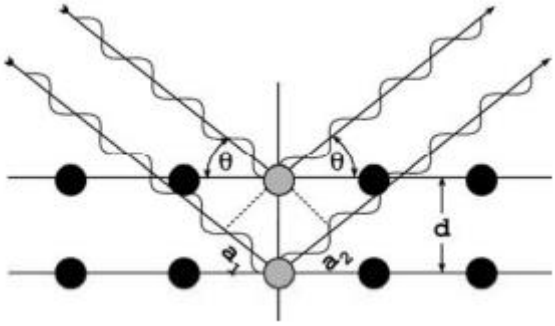

Figura 9:Legge di Bragg e interferenza costruttiva [34]

Poiché la distanza interplanare è caratteristica di ogni cristallo, conoscendo d, si identificano le fasi cristalline presenti. Il diffrattogramma si ottiene tramite un diffrattometro, che è costituito da una sorgente di raggi X, un detector e un portacampione. Di solito il campione è in polvere per esporre il maggior numero di piani cristallini. La sorgente di raggi X e il detector si trovano su un supporto circolare e al centro del cerchio c'è il portacampione (Figura 10): mentre la sorgente è fissa, portacampione e detector ruotano con una certa frequenza angolare. Prima di arrivare sul campione, il fascio di raggi X viene monocromatizzato. Il detector rileva i raggi X diffratti per i diversi θ per cui si ha interferenza costruttiva e il segnale viene elaborato in forma di picchi di diffrazione che costituiscono il diffrattogramma. Quest'ultimo si confronta con dei diffrattogrammi già noti relativi a vari materiali cristallini, in modo da riconoscere le fasi cristalline presenti. Poiché la diffrazione dipende fortemente dalla periodicità del cristallo, qualunque deviazione da questo ordine verrà registrata dallo spettro di diffrazione, come ad esempio quando si hanno atomi sostituzionali, posizione diversa dell'atomo, formazione di ossidi, ecc. [27], [34], [35]

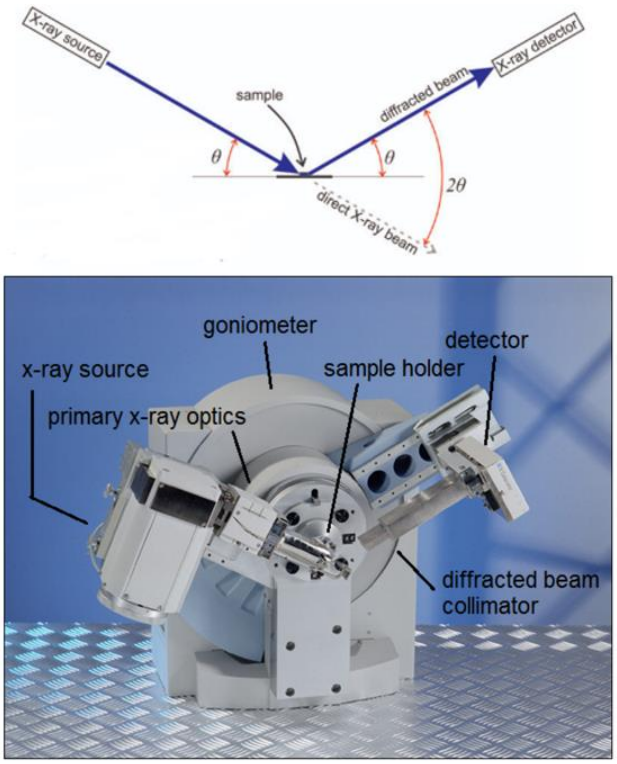

Figura 10:Diffrattometro a raggi X [36]

2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia XPS è una tecnica non distruttiva che dà informazioni sulla composizione chimica di superficie e sui legami chimici che un atomo di superficie instaura con i primi vicini, cioè sull'intorno chimico.
Si basa sull'effetto fotoelettrico, cioè sulla possibilità di emettere elettroni da parte di un materiale ad opera di un'onda elettromagnetica. Gli elettroni emessi sono chiamati fotoelettroni e vengono analizzati solo quelli emessi dalla superficie. In particolare, viene inviato un fascio di raggi X monocromatico sul campione con un'energia sufficientemente alta da causare la ionizzazione del materiale, ovvero l'estrazione di alcuni elettroni dagli atomi, i fotoelettroni appunto. Gli elettroni coinvolti sono quelli di core, quindi quelli dei livelli più interni fortemente legati al nucleo. Siccome i livelli di core non risentono dell'influenza dell'intorno chimico, ma sono tipici di ogni specie chimica, questi saranno un'impronta digitale dell'atomo ionizzato: hanno infatti un'energia caratteristica, detta energia di legame o binding energy E_B, definita come la profondità del livello di core rispetto al livello di Fermi (ultimo livello occupato da elettroni).
Detto ciò, l'energia cinetica E_k a cui sarà emesso il fotoelettrone quando un fotone incidente di energia hυ viene inviato sul campione, sarà:

$$E_k = h\upsilon - E_B - \Phi \tag{2.35}$$

dove Φ è la funzione lavoro, cioè l'energia richiesta per portare l'elettrone dal livello di Fermi a quello di vuoto, cioè a distanza infinita dal campione. Per una migliore comprensione si veda la Figura 11.
Più alta E_B, più profondo è il livello di core, più bassa l'energia cinetica con cui viene emesso l'elettrone [20].

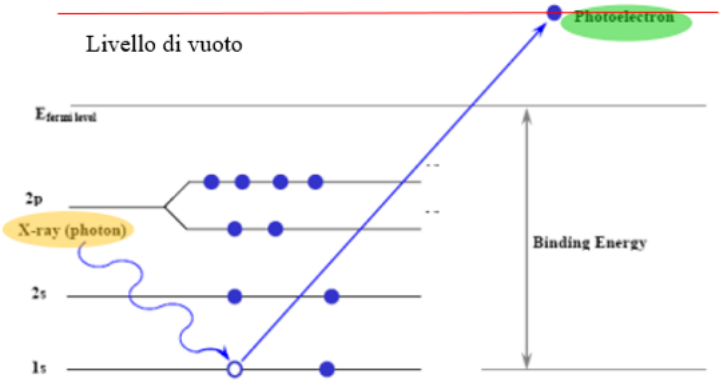

Figura 11:Emissione di un fotoelettrone [14]

Gli spettri XPS vengono riportati come numero di elettroni emessi dal campione vs E_K con cui gli elettroni sono stati emessi, ma la rappresentazione migliore è in funzione della binding energy: l'energia cinetica dipende dal fascio che si invia, mentre E_B è una proprietà intrinseca del livello ionizzato. I fotoelettroni che arrivano da un certo elemento, quindi, hanno una binding energy ben precisa: i picchi fotoelettronici identificano un certo elemento. Passando da un elemento leggero ad uno pesante, man mano che aumenta il numero atomico e quindi la carica nucleare, uno stesso livello di core avrà una E_B maggiore. I picchi che si osservano, inoltre, sono relativi a fotoelettroni

provenienti da livelli di core con $E_B < h\upsilon$. Lo stesso elemento chimico può dare origine a più di un picco, perché più livelli di core possono essere coinvolti nella ionizzazione.

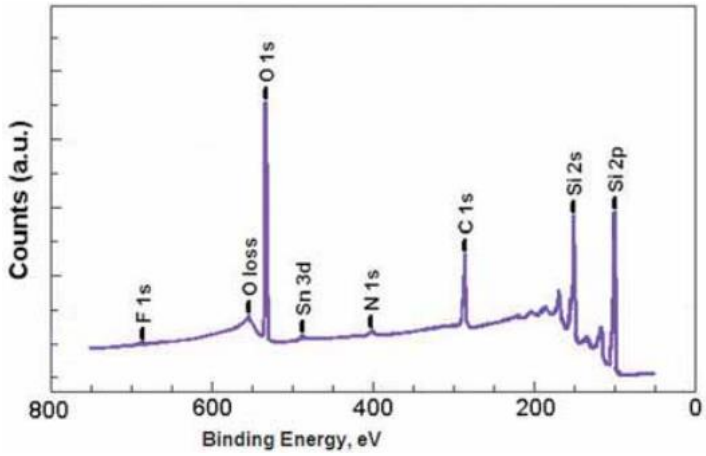

Figura 12:Esempio di spettro XPS [37]

A volte il picco di un determinato elemento può avere degli spostamenti fini (chemical shift), legati alla particolare configurazione con cui l'elemento è legato nella molecola, cioè legati al suo intorno chimico.

Uno strumento XPS si compone di un generatore di raggi X, un collimatore del fascio, un monocromatizzatore che seleziona una determinata lunghezza d'onda, un portacampione, un analizzatore, che seleziona gli elettroni con una determinata energia cinetica che arriveranno al detector, che conterà quegli elettroni (Figura 13). [20]

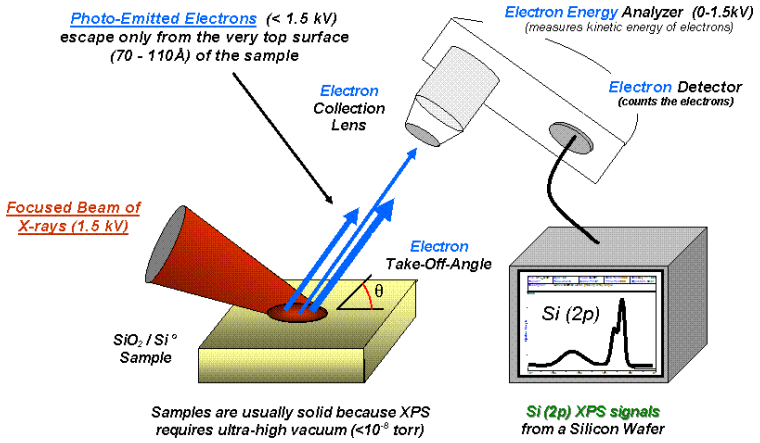

Figura 13:Spettrofotometro a raggi X

2.6 FE-SEM/EDX

Con SEM si intende la microscopia elettronica a scansione, una tecnica non distruttiva attraverso cui si ottengono immagini in bianco e nero e da cui, quindi, si rilevano informazioni relative alla morfologia e alla topografia del campione. Se dotato di un detector EDX, si può effettuare un'analisi semiquantitativa sulla composizione chimica. L'immagine viene generata per effetto dell'interazione tra il campione e un fascio di elettroni.
Se nel SEM il fascio di elettroni viene emesso per effetto termoionico, nel FE-SEM (Field-Emission-SEM) o emissione per effetto di campo, questo viene generato mediante l'applicazione di una forte differenza di potenziale elettrico che rende più intenso il flusso di elettroni incidenti sulla superficie del campione. In questo modo si ottengono immagini decisamente migliori rispetto al SEM, sia per risoluzione spaziale, sia perché più chiare e meno distorte.
Una volta generato il fascio gli elettroni vengono accelerati sulla superficie attraverso una colonna dotata di un sistema di lenti elettromagnetiche che direzionano il fascio e ne definiscono la spot size, ovvero il diametro del cono del fascio che arriva sulla superficie. Si lavora in condizioni di vuoto (10^{-3}-10^{-6} torr). L'interazione del fascio con la superficie del campione comporta l'emissione di raggi X e di elettroni secondari e/o retrodiffusi, in base allo scattering anelastico o elastico, che vengono rilevati dal detector (ci sono vari detector ognuno specifico per il segnale emesso).
In questa tesi si sfrutta il segnale degli elettroni secondari, prodotti dallo scattering anelastico degli elettroni del fascio con quelli degli atomi del campione e provenienti da una profondità di pochi nanometri, cioè dai primissimi strati superficiali. Per questo l'informazione che deriva dalle immagini ottenute è prettamente relativa alla topografia della superficie.
L'urto anelastico, oltre agli elettroni secondari, produce raggi X. Quando l'elettrone incidente scalza l'elettrone secondario, questo lascia dietro di sé una lacuna, che verrà riempita dall'elettrone di un livello più alto. Questa transizione comporta un rilascio di energia, pari alla differenza di energia dei due livelli, in forma di raggi X. Come detto nel paragrafo precedente, ogni elemento ha un'energia caratteristica per ogni livello, al variare del numero atomico; quindi, anche i raggi X emessi hanno un'energia specifica, per cui consentono di identificare gli elementi presenti sulla superficie del campione, quindi di avere informazioni composizionali. L'analisi dei raggi X viene effettuata tramite EDX (analisi per dispersione di energia) su zone più o meno estese (dall'area al punto): il detector rileva le energie dei raggi X e restituisce uno spettro intensità dei raggi X vs energia, in cui si osservano dei picchi ognuno relativo ad una specifica energia e quindi ad uno specifico elemento. [38] [39]

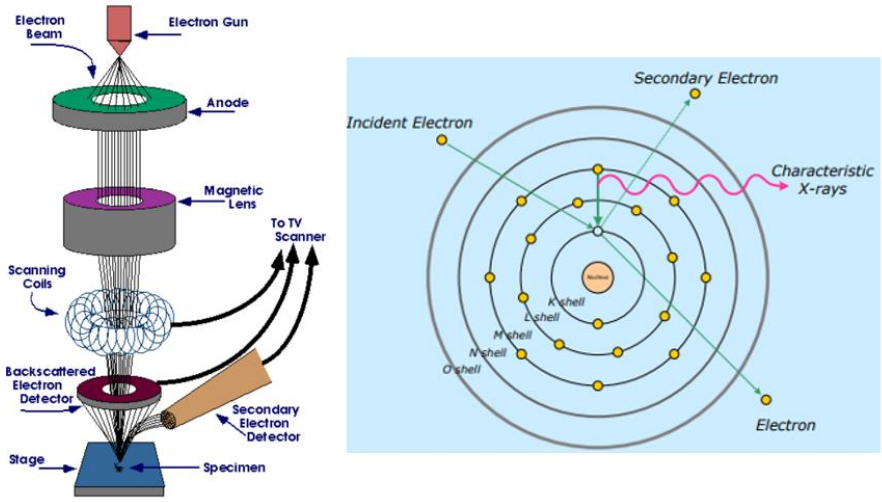

Figura 14:Rappresentazione schematica di un FESEM [40] e meccanismo di generazione di raggi X ed elettroni secondari [41]

2.7 Analisi termogravimetrica (TGA)

Si tratta di una tecnica di analisi termica da cui si ottengono informazioni di tipo quantitativo.
Lo strumento (Figura 15) è costituito da un portacampione collegato ad una bilancia con una precisione del centesimo di mg. La quantità di campione sottoposta ad analisi è di circa 10 mg. Questo si trova in un forno con delle resistenze ai lati che consentono un riscaldamento omogeneo alla velocità impostata. Nella camera del portacampione si fa fluire del gas, inerte per l'analisi di pura degradazione termica o una miscela ossigeno/inerte per la degradazione termossidativa. La bilancia misurerà le variazioni di peso.

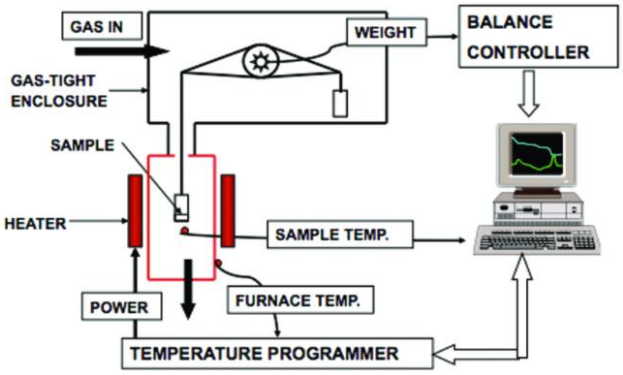

Figura 15:Strumento per analisi termogravimetrica [42]

Il grafico che si ottiene (Figura 16) mostra la perdita di peso percentuale del campione in funzione del tempo (a temperatura costante) o della temperatura (con una rampa), quando questo è sottoposto ad un programma di riscaldamento controllato. Da quest'analisi si hanno informazioni relative alla stabilità termica e alla decomposizione del materiale: il peso infatti diminuisce quando si formano delle specie volatili che lasciano il campione. Quando ciò accade, il sistema che sta controllando il peso registra una variazione di peso negativa e si osserva un abbassamento della curva. Gli intervalli

di temperatura a cui avviene la perdita di peso possono dare un suggerimento sulla composizione del campione.
Il grafico TGA ci dà diverse informazioni:

- Temperatura di onset, a cui inizia la degradazione;
- Percentuale di residuo stabile ad alta temperatura (plateau finale), se non è degradato tutto il materiale;
- Step di degradazione, indicati dai "gradini" presenti nella curva.

Altrettanto importante è la derivata del grafico, ovvero della perdita di peso rispetto alla temperatura: qui si osservano dei picchi (laddove sul grafico vi sono i punti di flesso) che indicano la temperatura alla quale si ha la massima velocità di perdita di peso. [43]

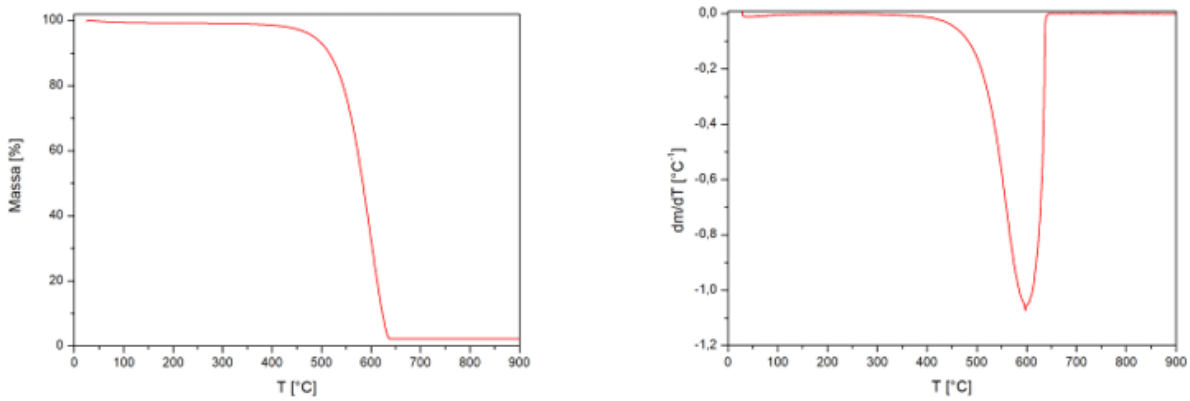

Figura 16: Grafico TGA e derivata

Capitolo 3

3.Lavoro sperimentale

In questo lavoro di tesi i carboni attivi prodotti e caratterizzati provengono da un precursore organico, il saccarosio. Rispetto ai precedenti lavori in cui si è utilizzato come agente attivante il KOH, qui si è voluto analizzare l'effetto della sostituzione del KOH con il K_2CO_3, con l'intento di rendere la sintesi anche più sostenibile, se si considerano i problemi che il KOH crea in fase di produzione per via del suo comportamento corrosivo. Inoltre, si è cercato di ridurre il contenuto di H_2SO_4 rispetto alle sintesi effettuate precedentemente, acido forte altamente corrosivo e pericoloso anche in piccole quantità e si è introdotto come agente dopante l'urea. È stata aggiunta anche un'ulteriore variabile, il ball-milling, processo che permette la riduzione della taglia delle polveri, con conseguente variazione della morfologia e della struttura del carbone attivo. In questo paragrafo verranno descritte le fasi di sintesi e di caratterizzazione dei carboni attivi ottenuti.

3.1 Materiali

- Precursore organico: Saccarosio (Aldrich 98%);
- Agente attivante: K_2CO_3;
- Drogaggio con azoto: Urea;
- Agente disidratante: H_2SO_4 (Fluka 95-97%).

3.2 Sintesi

Si è proceduto con la realizzazione di una soluzione acquosa composta da:

- 10g di saccarosio;
- 20ml di acqua bidistillata;
- 20µl di H_2SO_4.

La soluzione è stata messa in agitazione e successivamente posta in una piastra di Petri. Dopodiché la piastra è stata inserita in RED STOVE a 100°C per 3h e a 160°C per le successive 3h per ottenere il char, nominato con la sigla CS20, indicando con 20 i µl di H_2SO_4 utilizzati. Il risultato è osservabile in Figura 17. Si è proseguito con una macinazione grossolana utilizzando un mortaio e con una macinazione più fine tramite il processo del ball-milling, Il char ottenuto è stato inserito all'interno

di un mulino cilindrico per la macinazione, dove sono state introdotte 11 sferette in zirconia per un contenuto di char di 1,5g. I mulini, a due a due, son stati agganciati ad un miscelatore risonante acustico orizzontale e si è eseguito il trattamento per 15 minuti a 20 Hz, con una fase di riposo di 15 minuti. Il processo è stato ripetuto due volte per ogni contenitore. La sigla risultante, che tiene conto del processo di ball-milling, è CSB20I.

Figura 17: Char ottenuto a seguito del trattamento in RED STOVE

Per arrivare ad ottenere il carbone attivo si è proseguito con un'attivazione chimica: il char CSB20I è stato inserito in una piastra Petri e impregnato con una soluzione acquosa di K_2CO_3 e urea, in rapporto costante 1:1,2:1, precedentemente preparata e messa in agitazione. Il Petri è stato inserito nuovamente in RED STOVE ad una temperatura di 90°C per 12h. Dopo l'evaporazione dell'acqua si è macinato il prodotto ottenuto (per ogni sintesi si sono ottenuti circa 16g di polvere) e si è proceduto con il trattamento di carbonizzazione e attivazione in forno tubolare. A seconda della temperatura di trattamento e del tipo di atmosfera presente si sono inseriti in navetta quantità di polvere differenti. Si sono così creati campioni trattati in atmosfera di azoto e in atmosfera riducente di H2, con percentuali dell'1% e del 2%. I campioni sono stati trattati alle temperature di 600°C, 700°C, 800°C, 1000°C per 3h, con una rampa di riscaldamento di 5°C/min e sono stati chiamati CSB20I-1-1-X, dove X=6,7,8,10, rappresenta la temperatura di trattamento. Nel caso in cui l'atmosfera con cui si è eseguito il trattamento è con idrogeno, alla sigla si aggiunge la lettera H per l'idrogeno all'1%, la sigla H2 per l'idrogeno al 2%. Il trattamento in atmosfera riducente, quale l'atmosfera di idrogeno, è stato considerato per cercare di ottenere dei carboni attivi più performanti dal punto di vista elettrochimico. Infatti, i campioni preparati in questo lavoro di tesi sono stati testati anche come materiali catodici in batterie Li-S. Misure preliminari sui nostri materiali hanno evidenziato un possibile ruolo della conducibilità sulle capacità mostrate dai carboni. Per questo motivo abbiamo deciso di investigare se la presenza di idrogeno (riducente) nell'atmosfera di carbonizzazione, portasse a una migliore conducibilità.
Al termine del trattamento di carbonizzazione e attivazione, il campione è stato versato in un becher

contenente acqua bidistillata e posto in agitazione per tutta la notte. Il giorno seguente si è proceduto con la filtrazione, in cui si sono effettuati tre lavaggi da 250 ml l'uno di acqua bidistillata. Il campione filtrato è stato poi messo in stufa ad essiccare, per poi essere recuperato il giorno successivo, pesando il campione e ricavandone la resa. Le rese dei campioni ottenute sono riportate in Tabella 1. Si può notare una diminuzione della resa all'aumentare della temperatura.

Tabella 1: resa campioni CSC-1-1-X, CSB20I-1-1-X, CSB20I-1-1-X-H, CSB20I-1-1-X-H2

Campioni	Resa %
CSC-1-1-6(MG)	46,48
CSC-1-1-8(MG)	22,36
CSB20I-1-1-6	37,76
CSB20I-1-1-7	28,48
CSB20I-1-1-8	17,09
CSB20I-1-1-10	14,36
CSB20I-1-1-6H	24,20
CSB20I-1-1-8H	12,58
CSB20I-1-1-6H2	33,20
CSB20I-1-1-7H2	23,28
CSB20I-1-1-8H2	20,70
CSB20I-1-1-10H2	15,76

3.3 Caratterizzazione

3.3.1 Caratterizzazione chimica

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è stata utilizzata per analizzare la composizione superficiale e per ottenere lo spettro ad alta risoluzione dell'N_{1s}, impiegando una sorgente di AlKα a 1486.6 eV. Sono stati inoltre utilizzati il microscopio a scansione FE-SEM e un'analisi EDX per ottenere ulteriori informazioni sulla composizione e sulla morfologia.
È stata anche effettuata un'analisi termogravimetrica sui campioni, immettendo per l'analisi un quantitativo di polvere compresa tra i 20 e i 40 mg, con una rampa di riscaldamento di 5 °C/min in un intervallo di temperatura compreso tra 25 °C e 900 °C, in flusso di aria secca.
Per avere informazioni sul grado di grafitizzazione dei carboni è stata eseguita un'analisi ai raggi X, ottenendo uno spettro di diffrazione tramite l'utilizzo di lunghezze d'onda corrispondenti ai picchi $CuK\alpha_1$ (λ = 1.5405 Å) e $CuK\alpha_2$ (λ = 1.5444 Å). L'angolo di diffrazione 2θ è stato variato tra 15° e 60°, con risoluzione di 0.02°.

3.3.2 Misure di adsorbimento

Tramite lo strumento ASAP2020plus®, sono state effettuale le misure di adsorbimento. In particolare, per le misure in CO_2, i campioni son stati analizzati alle temperature di 273 K e 293 K in un intervallo di pressioni che va da 0 a 1 bar, con una quantità di polvere di circa 150 mg ed effettuando, prima della misura, un degasaggio a 300 °C. Da queste misure son stati ottenuti i parametri che identificano la capacità dei carboni attivi analizzati di adsorbire CO_2, come il volume microporoso, l'energia caratteristica E(DR), applicando il modello DR alle isoterme a 273 K, e il calore isosterico Qst, calcolato applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron alle isoterme a 273 K e a 293 K.
L'eventuale frazione di irreversibile presente è stata valutata effettuando due run consecutivi alla temperatura di 273 K sulla stessa frazione di campione.
Sono state inoltre eseguite le misure di adsorbimento di N_2 a 77K, che hanno restituito il volume microporoso calcolato coi modelli t-plot e DFT, la misura dell'area superficiale specifica (BET), il volume totale e la distribuzione dei pori tramite modello DFT.

Capitolo 4

4.Discussione dei risultati

4.1 Diffrazione di raggi X

Tramite l'analisi XRD si è potuto investigare sul grado di grafitizzazione dei carboni attivi. Nel precedente lavoro di tesi [44] è stato osservato che, in assenza di agente attivante, il grado di grafitizzazione aumentava all'aumentare della temperatura di carbonizzazione. Questo è osservabile in Figura 18, dove il picco 002, relativo alla riflessione dei piani, aumenta in intensità a temperature man mano più elevate.

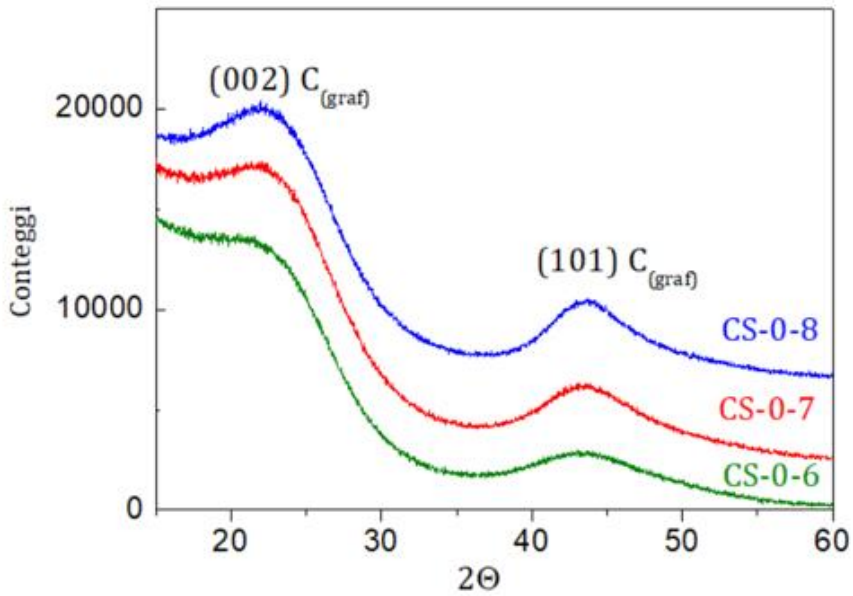

Figura 18: Spettri XRD dei campioni senza attivanti a 600, 700 e 800 °C [44]

In presenza di K_2CO_3 e Urea, agenti attivanti utilizzati in questo lavoro di tesi, si può vedere che, qualsiasi sia la temperatura di carbonizzazione a cui è stato sottoposto il carbone attivo, il picco corrispondente alla riflessione dei piani 002 non è più presente. Si può quindi dire che la presenza di agente attivante, che ha il ruolo di generare ulteriore porosità sul campione, ha come effetto quello di diminuire il grado di grafitizzazione. Le stesse conclusioni sono state raggiunte nel precedente lavoro, in cui al posto del K_2CO_3 era stato utilizzato KOH (sempre in presenza di Urea). In Figura 19 e in Figura 20 vengono riportati gli spettri XRD dei campioni con K_2CO_3 e urea, rispettivamente in atmosfera di azoto e in atmosfera di idrogeno all'1 % e al 2 %. Si può osservare l'assenza del picco 002 e la presenza di un picco allargato 101, che rappresenta la riflessione in direzione parallela ai piani della struttura grafitica. In Figura 19 son stati inseriti, con l'intento di fare un confronto, due campioni, il CSC1-1-6 e il CSC1-1-8, ottenuti da un char non ballmillato e contenente una quantità

di H_2SO_4 pari a 200 µl, sintetizzato utilizzando come agenti attivanti il K_2CO_3 e l'Urea: si può notare che questo processo e la maggior presenza di zolfo, non comporta cambiamenti nello spettro XRD, presentando lo stesso comportamento dei campioni ballmillati e disidratati con una quantità di H_2SO_4 di 20 µl, trattati a 600 °C e a 800 °C. L'utilizzo, durante il trattamento di carbonizzazione, di un'atmosfera in azoto o in idrogeno non sembra portare cambiamenti sul grado di grafitizzazione dei carboni attivi (Figura 20). Per sintesi, nelle figure è stata riportata la nomenclatura 1-1-X, che si riferisce ai campioni CSB20I-1-1-X, presentati nel paragrafo 3.2.

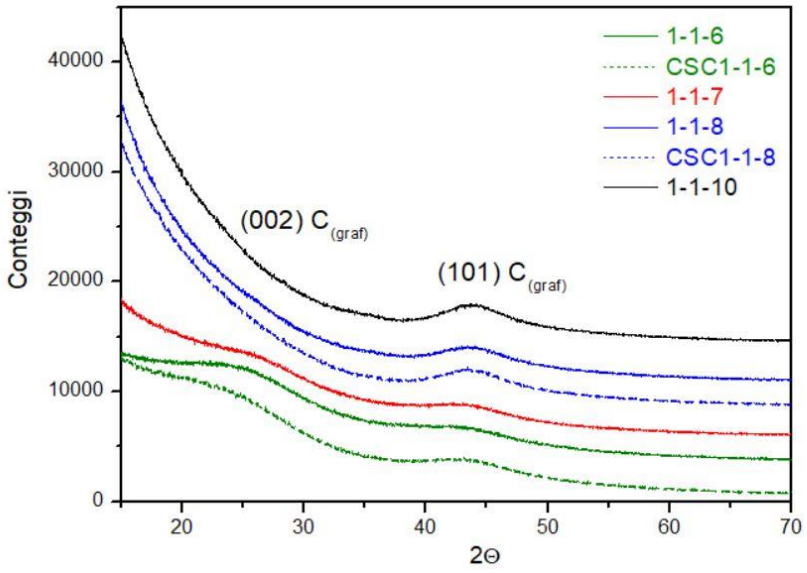

Figura 19: Spettri XRD di campioni trattati in atmosfera di azoto

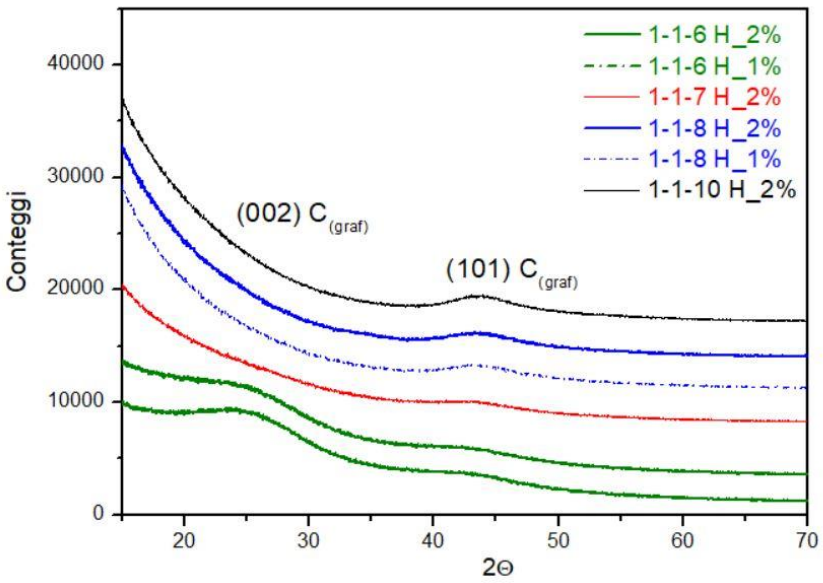

Figura 20: XRD di campioni trattati in atmosfera di idrogeno, all' 1% e al 2%

4.2 Analisi termogravimetrica

4.2.1 Campioni trattati in azoto

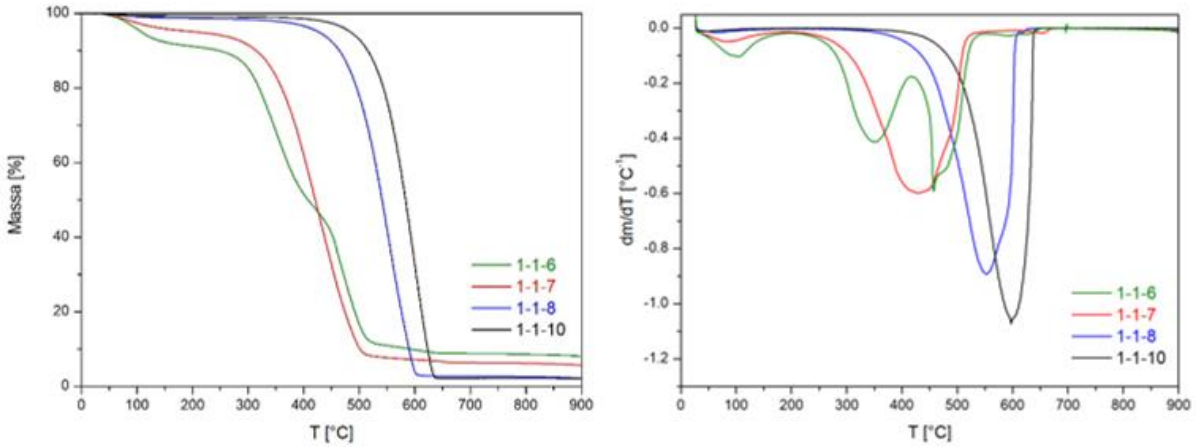

Figura 21: Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CSB20I-1-1-X trattati in azoto

In Figura 21 sono riportate le curve TGA dei campioni CSB20I-1-1-X sottoposti a trattamento di carbonizzazione in atmosfera di azoto. Le analisi TGA sono state condotte in aria. Come si può osservare, il campione 1-1-10 è quello che mostra maggior stabilità, con inizio della decomposizione a circa 525 °C e perdita di peso concentrata in un intervallo di temperatura stretto, tra i 500 e i 650 °C. Inoltre, mostra la minor percentuale in massa di residuo, del 2,22 %, probabilmente dovuta alla presenza di potassio post trattamento termico. Il campione 1-1-8 sembra presenti un comportamento simile, con residuo pressoché uguale ma inizio della decomposizione spostato verso temperature inferiori. I campioni 1-1-7 e 1-1-6 presentano percentuali di residuo maggiori, come mostra anche l'analisi EDX di cui si parlerà nel paragrafo 4.3, e perdita di peso a temperature minori, che possono essere dovute alla decomposizione di idrogeno-carbonato, a carbonato e/o alla presenza di specie pre-adsorbite sul carbone, come acqua e/o CO_2 su potassio intercalato Andando a descrivere le curve delle derivate, si osserva che, man mano che la temperatura di carbonizzazione aumenta, i massimi della decomposizione termica si spostano verso temperature più alte. Questo perché utilizzare una temperatura di carbonizzazione più elevata crea delle strutture con minor presenza di difetti, con conseguente resistenza maggiore all'ossidazione. Inoltre, si può notare che il campione 1-1-6 presenta due step di decomposizione, osservabili dalla presenza, nella curva differenziale, di due massimi. In realtà è presente un ulteriore massimo a basse temperature, probabilmente dovuto al desorbimento di H_2O legata in superficie.

4.2.2 Campioni trattati in idrogeno

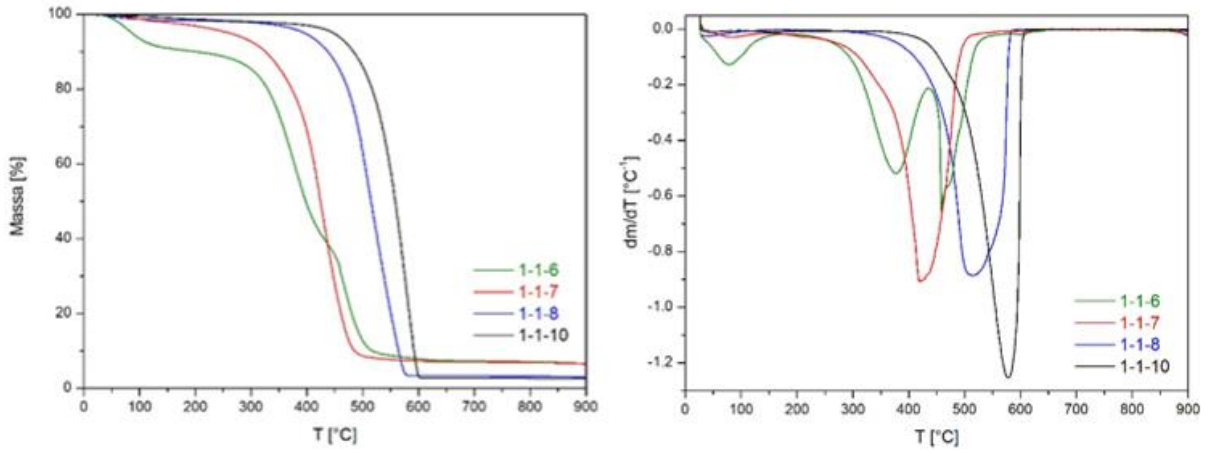

Figura 22: Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CSB20I-1-1-X trattati in idrogeno

In Figura 22 sono riportate le curve relative all'analisi TGA e rispettive derivate dei campioni CSB20I-1-1-X trattati, durante carbonizzazione, in atmosfera di idrogeno. Cercando di fare un confronto tra i campioni in Figura 21 e quelli in Figura 22 non sembrerebbe siano presenti differenze significative, il campione 1-1-10 è anche qui quello che presenta maggiore stabilità all'ossidazione, presenta temperatura di inizio decomposizione di 425 °C e un residuo del 2,47%. Anche per questi campioni si segue la stessa tendenza: più la temperatura di attivazione e carbonizzazione è elevata e più i massimi di decomposizione termica si trovano a temperature maggiori. Se però si confrontano le curve TGA differenziali dei campioni rispetto alla temperatura di carbonizzazione, di cui si riportano gli esempi in Figura 23 e Figura 24, quello che si nota è che sembra che l'idrogeno abbia l'effetto di spostare i massimi di decomposizione termica verso temperature inferiori per i campioni trattati a 600 °C nel primo massimo e verso temperature maggiori nel secondo, non sembra apportare modifiche visibili sui campioni trattati a 700 °C, mentre per i campioni 1-1-8 e 1-1-10 si nota uno spostamento del massimo di decomposizione verso temperature più alte. Questo può essere dovuto al fatto che alle diverse temperature di trattamento sono presenti diverse reazioni, che possono essere correlate con la presenza di idrogeno (e.g. reazioni con sviluppo di idrogeno). Per avere risultati più concreti si cercherà di approfondirne le ragioni in futuro. Anche nei campioni trattati in idrogeno si ha una percentuale di residuo attribuito al potassio intercalato, che diminuisce all'aumentare della temperatura, risultato congruente con l'analisi EDX, che, come riportato nel paragrafo 4.3 presenta percentuali via via minori di potassio per campioni trattati a temperature più alte. Questo sembra essere in accordo anche con i calori isosterici che si presentano più elevati a temperature inferiori e di cui si parlerà nel paragrafo 4.6.

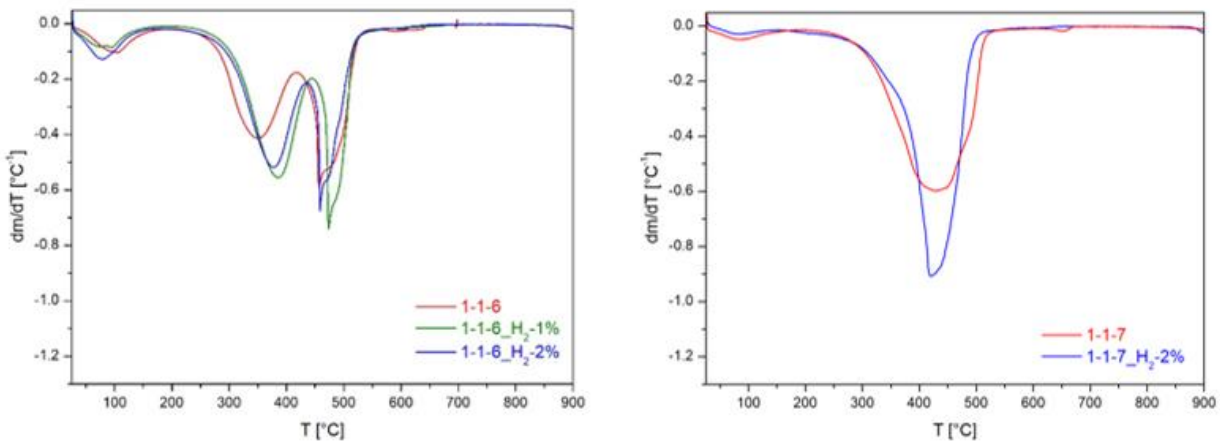

Figura 23: confronto curve TGA differenziali dei campioni trattati in azoto e in idrogeno a 600 e 700 °C

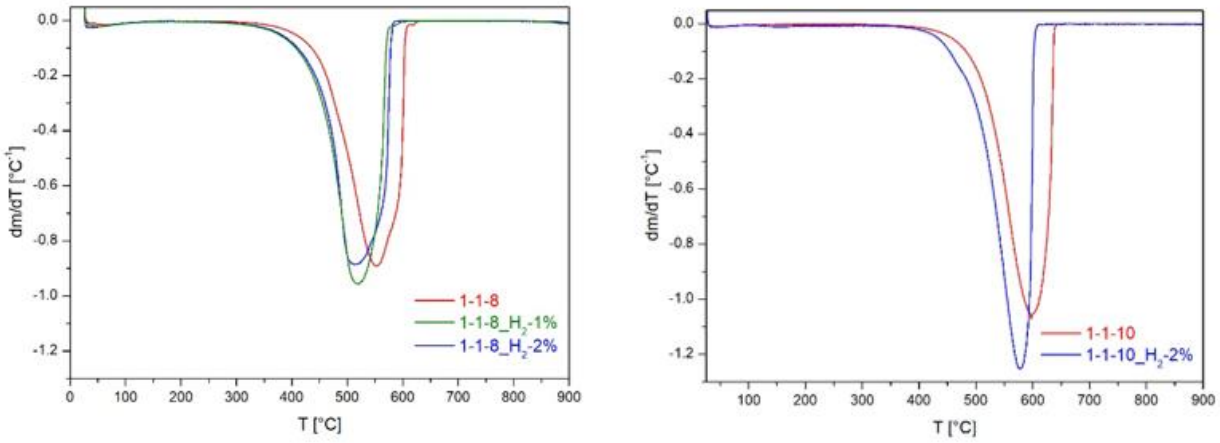

Figura 24:confronto curve TGA differenziali dei campioni trattati in azoto e in idrogeno a 800 e 1000 °C

4.3 Analisi FESEM-EDX

Nelle Figure (27-35) vengono riportate le immagini FESEM/EDX dei campioni della serie CSB20I-1-1-X trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno. I precedenti lavori hanno mostrato che la morfologia dei campioni è quella legata al char di partenza, con una distribuzione della taglia delle particelle più stretta e taglia minore rispetto ai campioni presenti in questa tesi [44]. La morfologia è quindi indipendente dal trattamento termico a cui i campioni son stati sottoposti. In entrambi i lavori si è riscontrato un'omogeneità tra le particelle, che può essere dovuta alla presenza dell'urea, che potrebbe favorire un'azione del potassio più dispersa. La differenza sostanziale di questi campioni rispetto a quelli trattati nel precedente lavoro sta nella distribuzione della taglia delle particelle, che si osserva essere più larga, in un intervallo tra 10-100 µm, e questo è dovuto al fatto che il char, prima del trattamento di carbonizzazione, è stato sottoposto a ballmilling, rendendo la distribuzione più eterogenea. Questa differenza si può notare anche prendendo in considerazione i campioni della serie CSB20I-1-1-X e i campioni CSC-1-1-6 e CSC-1-1-8 derivati da un char non sottoposto a ballmilling (Figure 35-36), che mostrano particelle di taglia minore e con distribuzione più stretta.

Scelta una particella, si è eseguita una mappa EDX. In Tabella 2 vengono riportate le quantità, in % in peso, degli elementi presenti.

Tabella 2:quantità degli elementi presenti in %wt tramite analisi EDX

Campioni	C	O	K
CSB20I-1-1-6	68,9	21,5	9,6
CSB20I-1-1-6H2	71,2	19,6	9,2
CSB20I-1-1-7	76,2	18,2	5,6
CSB20I-1-1-7H2	78,4	16,3	5,3
CSB20I-1-1-8	85,8	11,5	2,7
CSB20I-1-1-8H2	87,1	11,2	1,7
CSB20I-1-1-10	94,5	5,5	0,0
CSB20I-1-1-10H2	93,7	6,3	0,0

In figura 25 si può osservare che il contenuto di potassio diminuisce nei campioni trattati con temperature di carbonizzazioni più elevate, passando da 9,6 %wt. nel CSB20I-1-1-6 allo 0 %wt. nel CSB20I-1-1-10. Questo può essere spiegato dal fatto che il potassio metallico presenta elevata volatilità, avendo punto di fusione e di ebollizione rispettivamente di 63 e 759 °C.

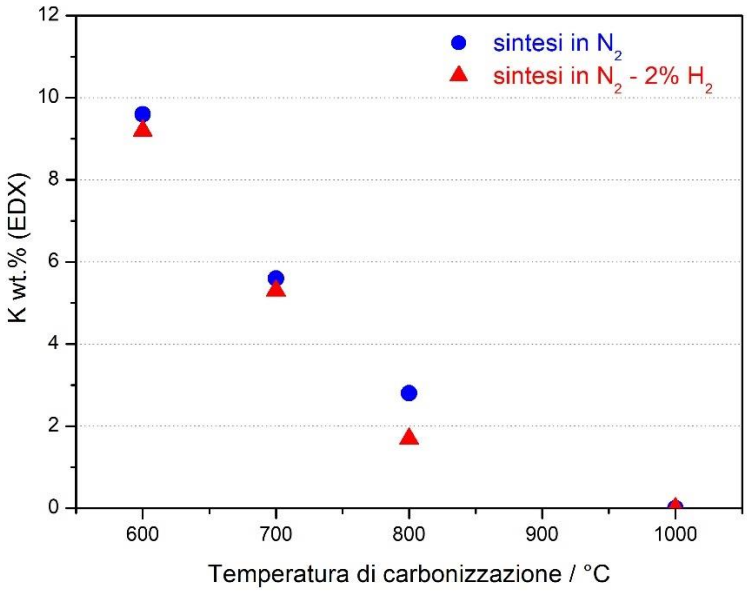

Figura 25:relazione tra temperatura di carbonizzazione e % in peso di potassio K

Questi risultati sembrano essere in accordo con i dati della TGA sulla % di residuo presente. Infatti, in figura 26 si riporta il tentativo di correlare i valori di %K in peso riscontrati tramite EDX con i residui osservati con la TGA. Si riscontra una correlazione lineare tra i due parametri anche se non

passa per l'origine, perché nel residuo dato dall'analisi TGA ci possono essere altre specie presenti, oltre a quelle a base potassio, probabilmente contenenti zolfo.
Un esempio di mappa EDX è riportato in figura 37, dove, concentrandosi sul potassio, si può vedere come questo sia omogeneamente distribuito sulla particella.

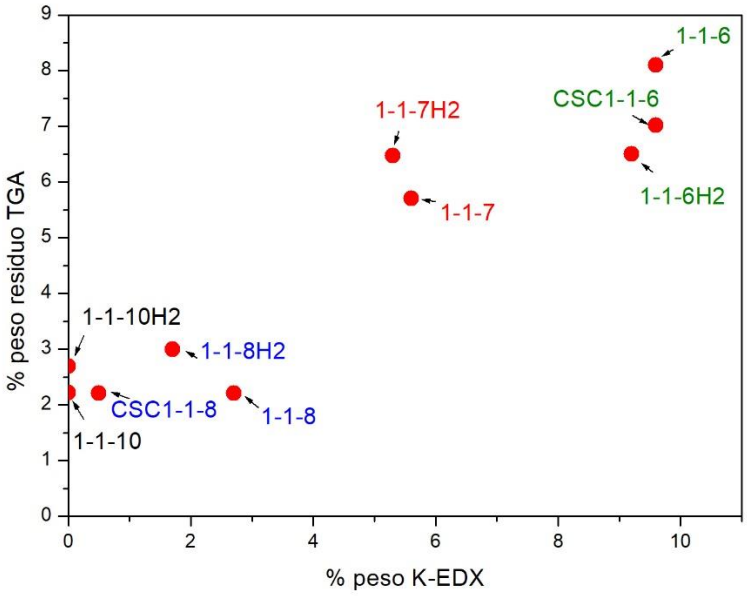

Figura 26:relazione tra % in peso di K rilevato con EDX e % in peso residuo in TGA

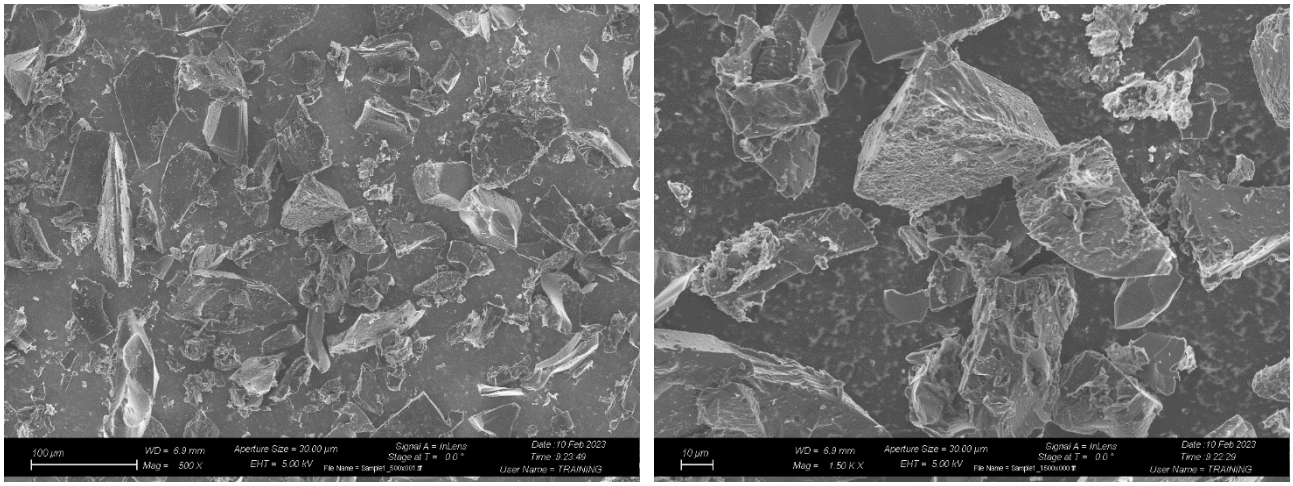

Figura 27:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-6 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

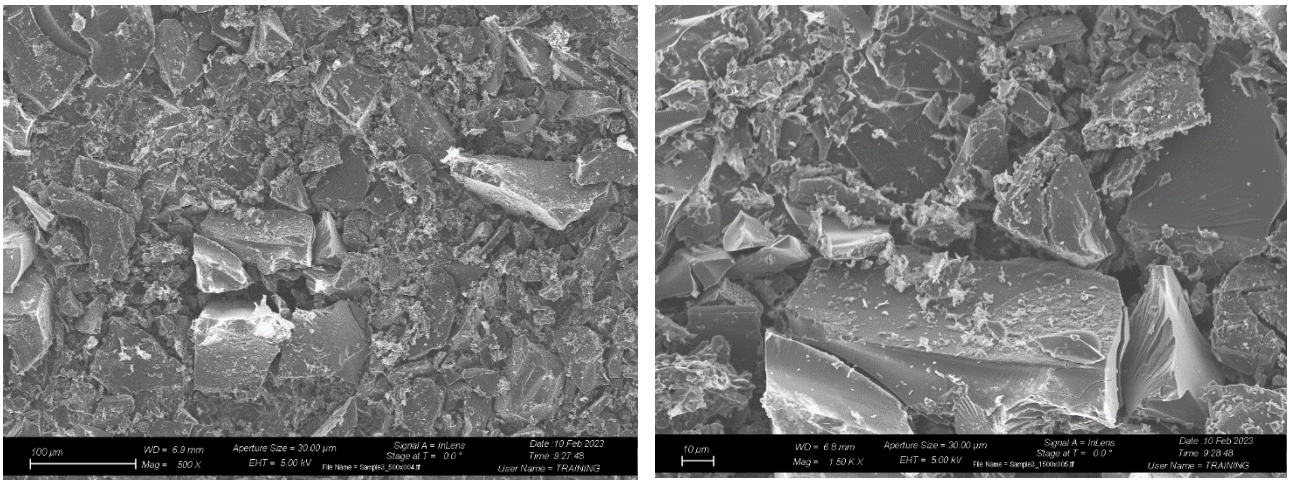

Figura 28:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-7 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

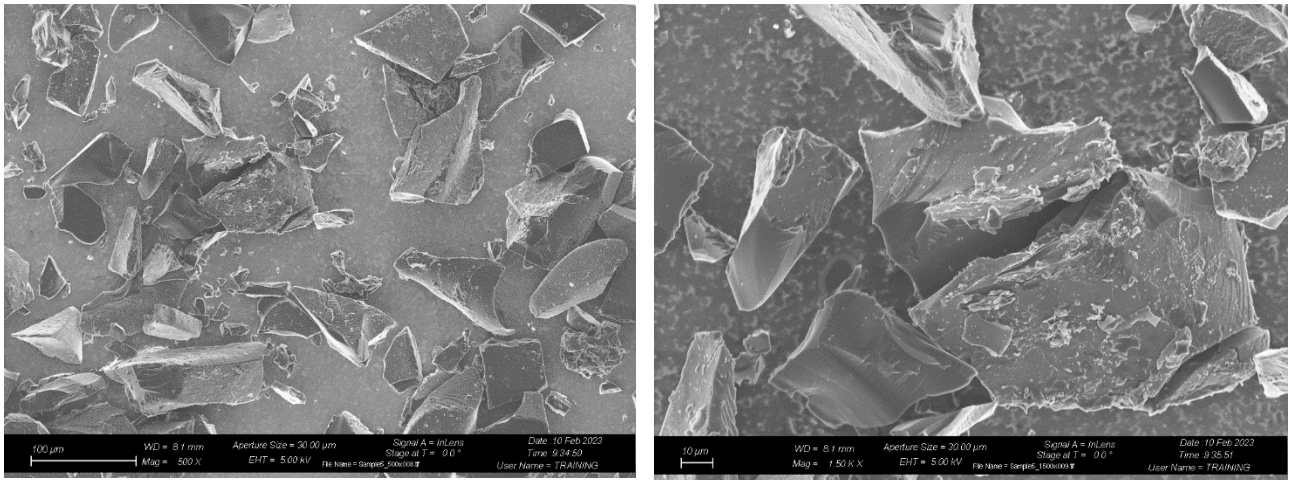

Figura 29:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-8 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

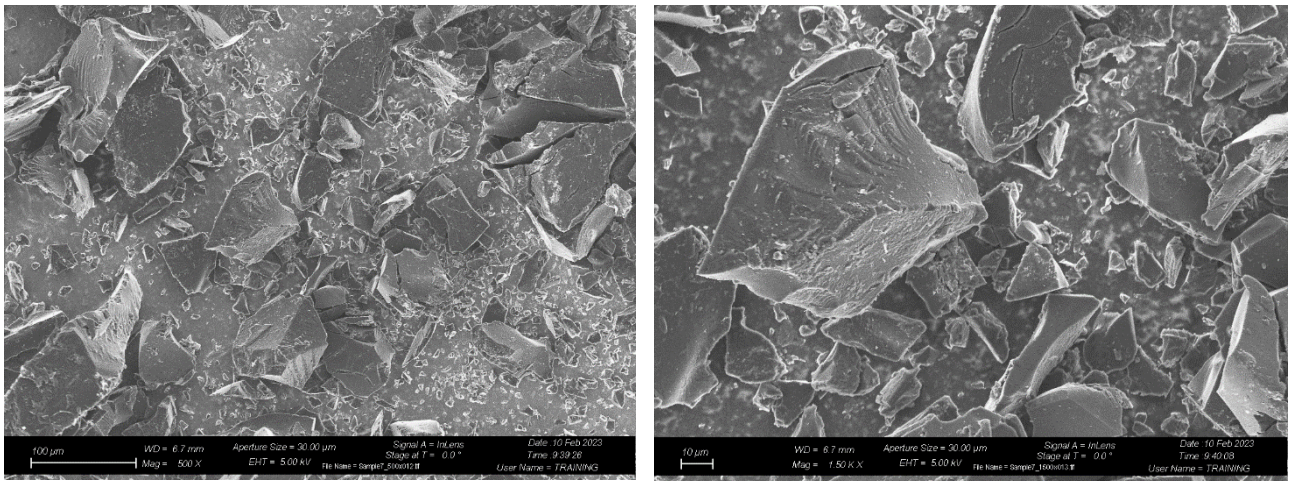

Figura 30:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-10 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

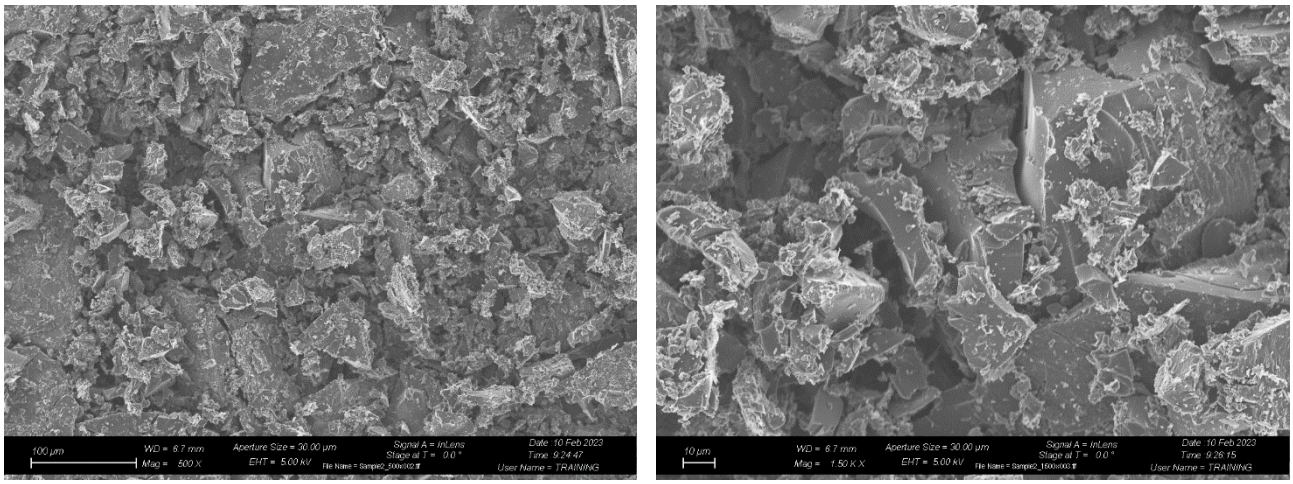

Figura 31:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-6H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

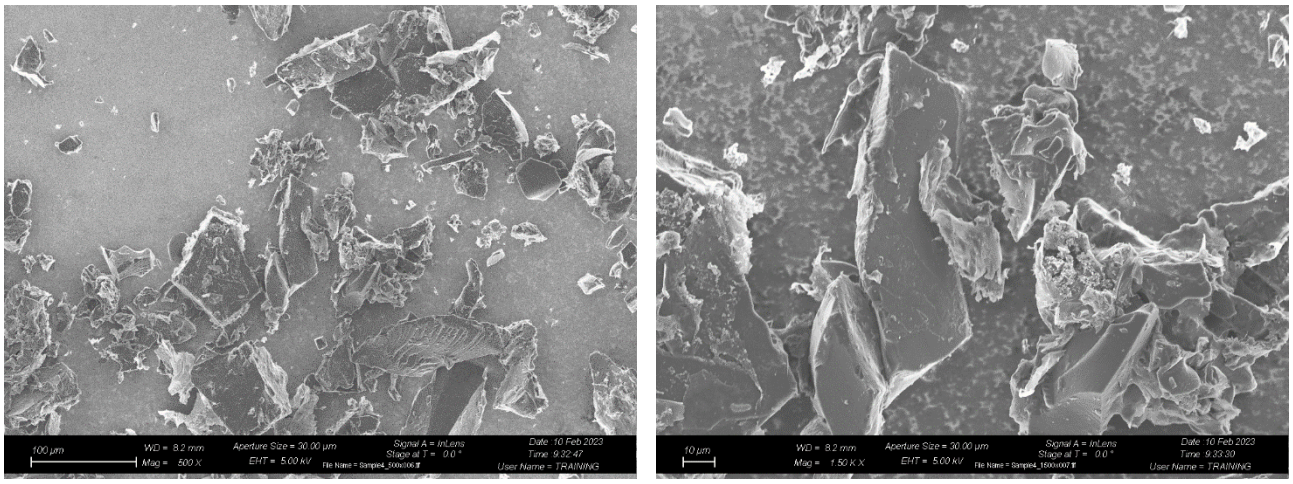

Figura 32:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-7H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

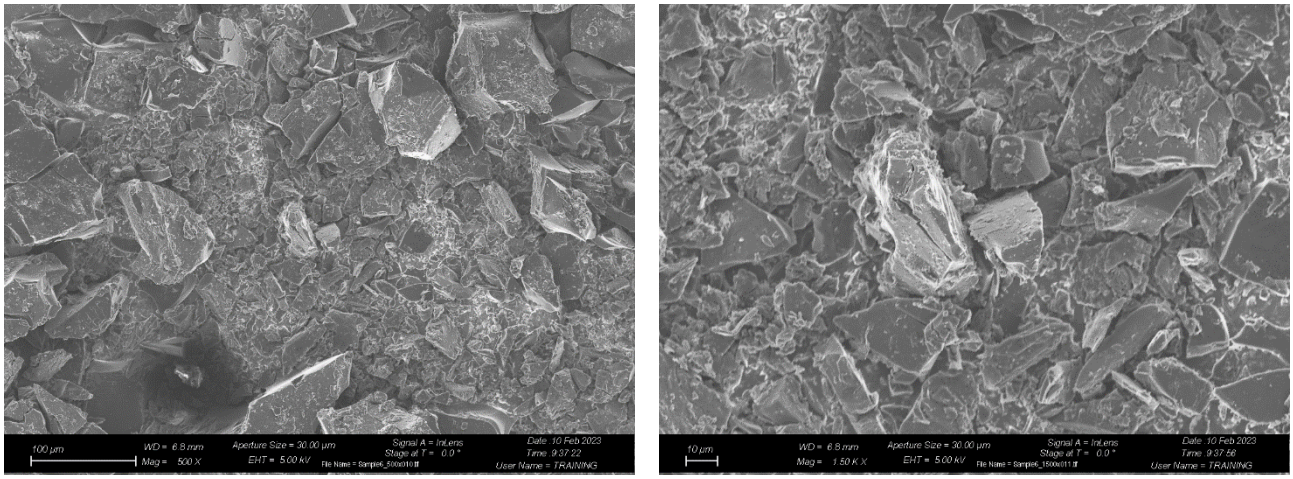

Figura 33:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-8H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

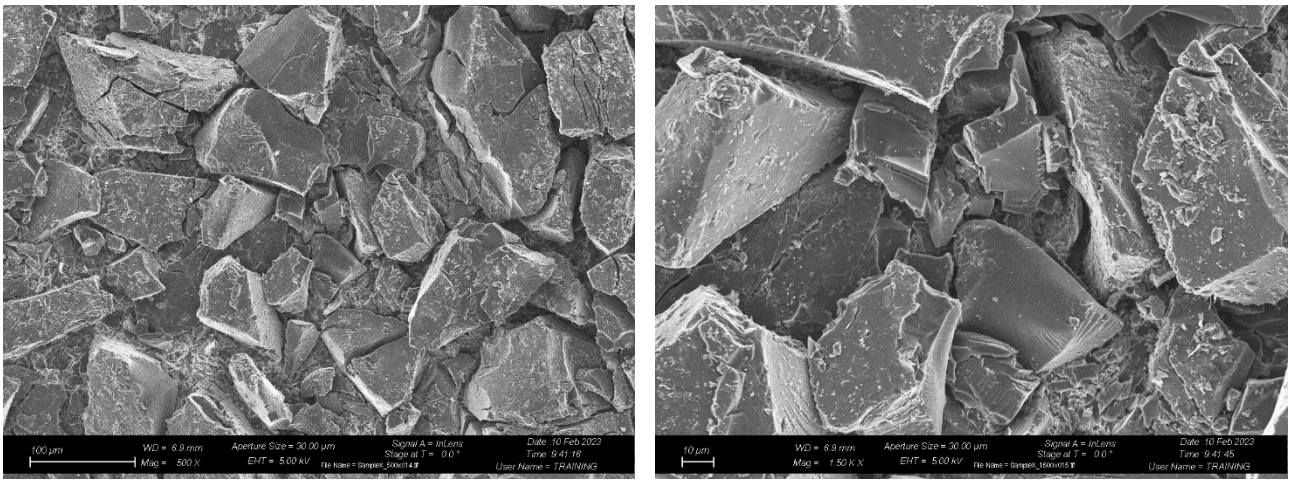

Figura 34:Immagini FESEM del campione CSB20I-1-1-10H2 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

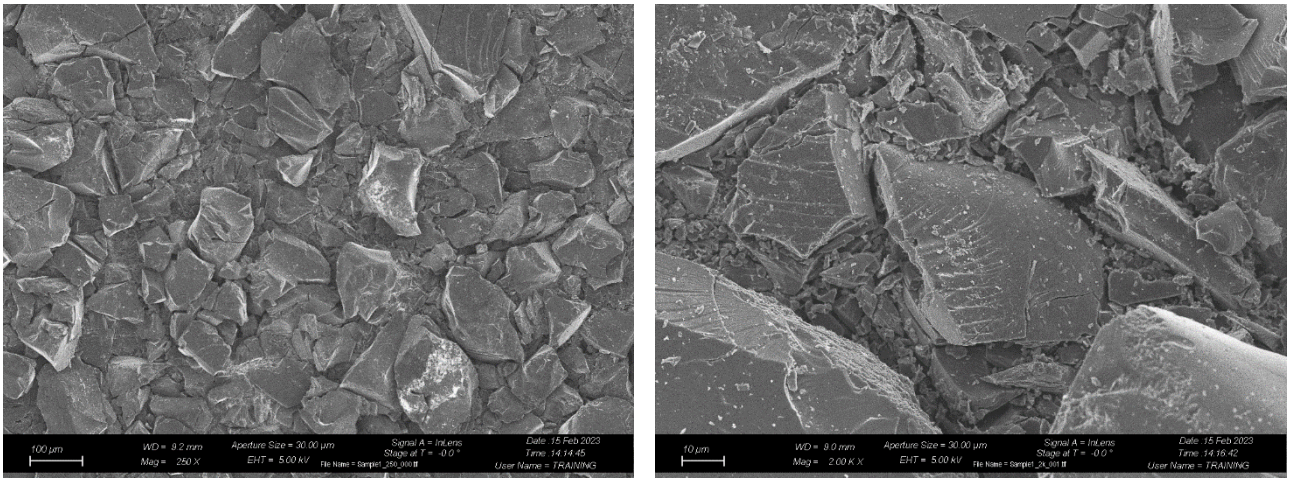

Figura 35:Immagini FESEM del campione CSC-1-1-6 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

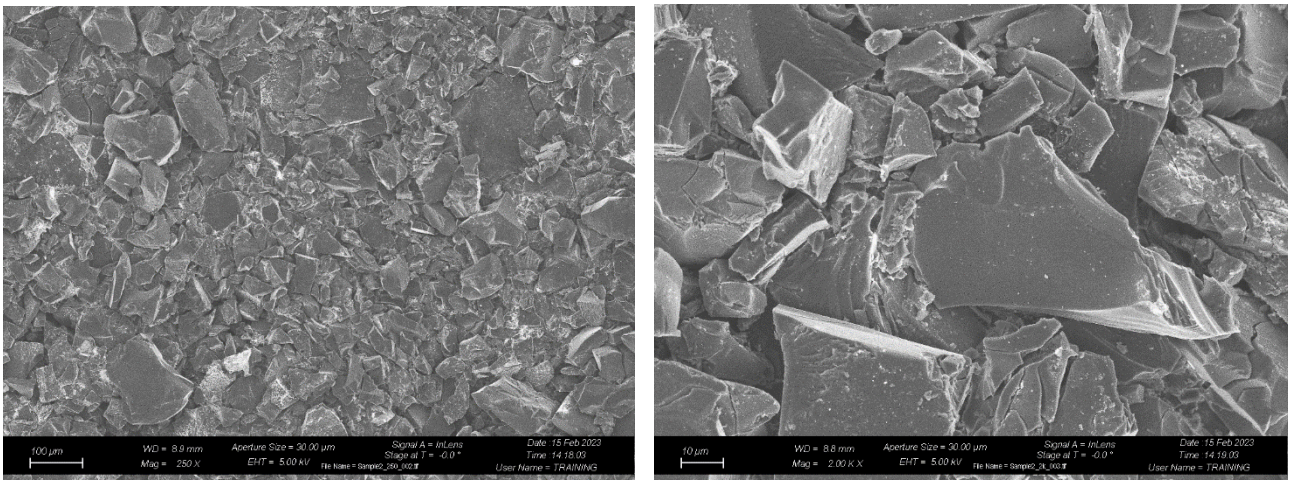

Figura 36:Immagini FESEM del campione CSC-1-1-8 con ingrandimento a 500X (a) e 1500X (b)

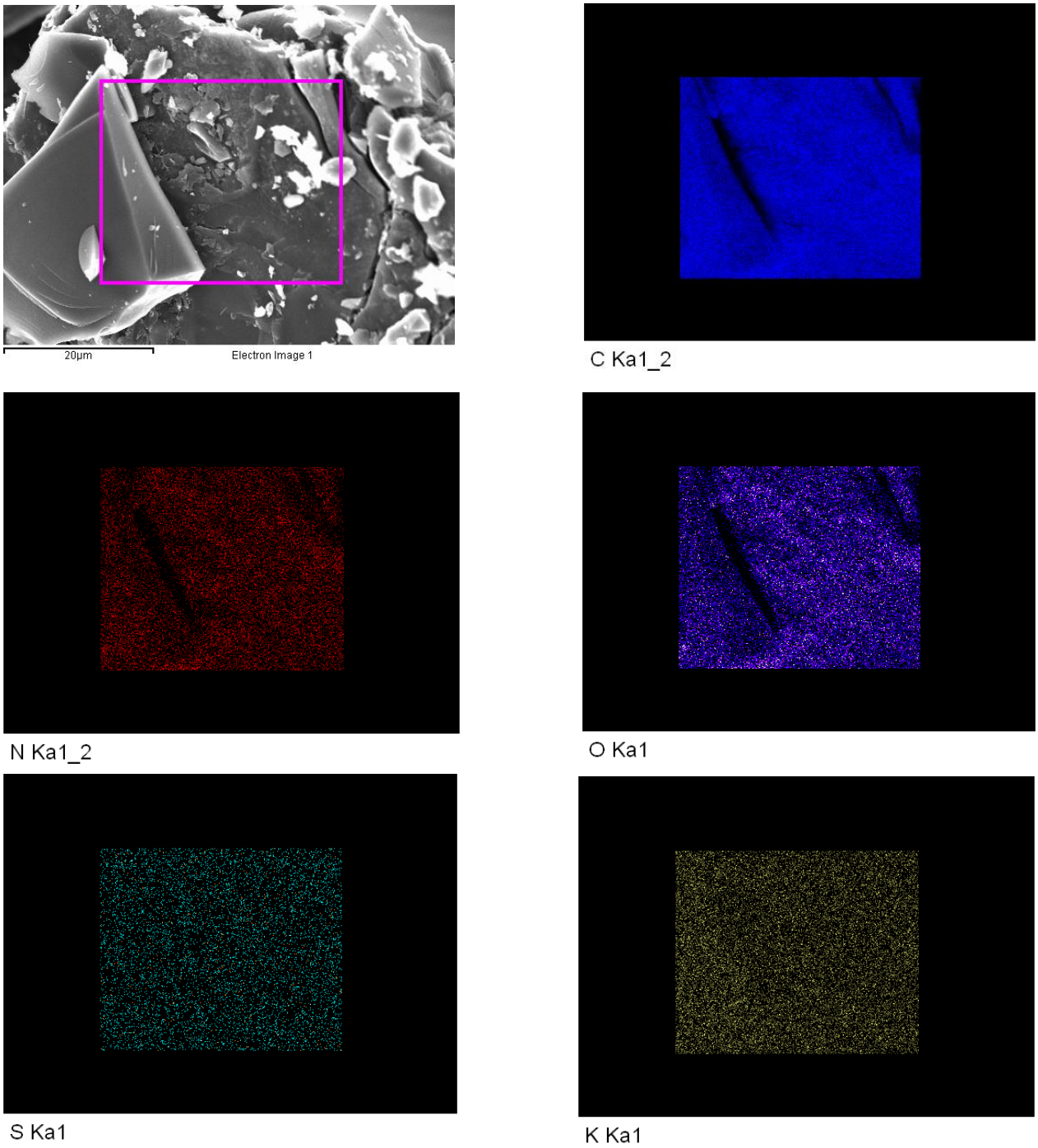

Figura 37: Mappa EDX del campione CSB20I-1-1-6H$_2$

4.4 Isoterme di adsorbimento di N_2

In questo paragrafo verranno discussi i risultati ottenuti attraverso lo studio delle isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K. In particolare, si riportano nelle figure le isoterme dei vari campioni analizzati, sia quelli trattati in atmosfera di azoto che quelli in idrogeno, e i valori di area e volumi porosi, che vengono riportati in Tabella 3.

4.4.1 Campioni trattati in atmosfera di azoto

Le isoterme dei campioni CSB20I-1-1-X, sottoposti a trattamento di carbonizzazione in atmosfera di azoto, sono mostrate in Figura 38. Come si può notare sono tutte isoterme di tipo I, di cui la trattazione è stata riportata nel paragrafo 2.3, che sono tipiche dei materiali microporosi. Come ulteriore conferma della struttura microporosa l'assenza di cappi di isteresi, con fase di adsorbimento e desorbimento perfettamente combacianti. A $p/p^0<0,1$ la pendenza della curva è molto pronunciata e ciò indica una distribuzione dei micropori stretta e omogenea. All'aumentare della temperatura si osserva un incremento della quantità adsorbita a parità di p/p^0 per i campioni trattati a 600 °C, 700 °C e 800 °C, in quanto l'area superficiale specifica e il volume microporoso aumentano, permettendo al campione di adsorbire una quantità maggiore di N_2. Per il campione trattato a 1000 °C si nota invece, a parità di p/p^0, una quantità adsorbita minore, probabilmente dovuta al fatto che i trattamenti a temperature elevate creano una struttura con minor presenza di difetti. Questo concorda con le misure termogravimetriche riportate nel paragrafo 4.2, in cui si osservava che il campione più stabile all'ossidazione era proprio quello trattato a più alta temperatura. Inoltre, si vede che, al diminuire della temperatura, i gomiti delle curve dei campioni risultano sempre più pronunciati. Questo può essere giustificato andando ad indagare sulle curve DFT, riportate in Figura 39. Si nota infatti che ad una forma del gomito più pronunciata dell'isoterma corrisponde una distribuzione DFT che raggiunge un plateau per larghezza dei pori ben inferiori ai 2 nm. Ciò significa che i campioni trattati a temperature più basse presentano una distribuzione della porosità più stretta rispetto a quelli trattati a temperature maggiori. In ogni caso si può dire che la porosità di tutti i campioni è costituita da micropori, con una piccola quantità di mesopori per i campioni 1-1-8 e 1-1-10, che raggiungono il plateau per larghezza dei pori di poco superiore ai 2nm. Si può infine notare come per dimensioni dei pori inferiori al nanometro le curve si incrocino; l'ultra-microporosità del campione 1-1-7 sembra quella maggiore e, come si vedrà nel paragrafo 4.5, la presenza di ultra-micropori è fondamentale per un adsorbimento maggiore di CO_2.

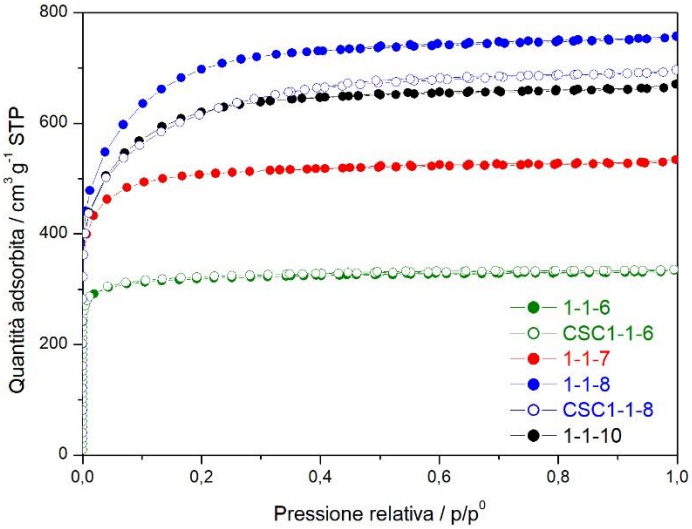

Figura 38:Isoterme di adsorbimento di N2 a 77 K per i campioni CSB20I-1-1-X alle diverse temperature di attivazione

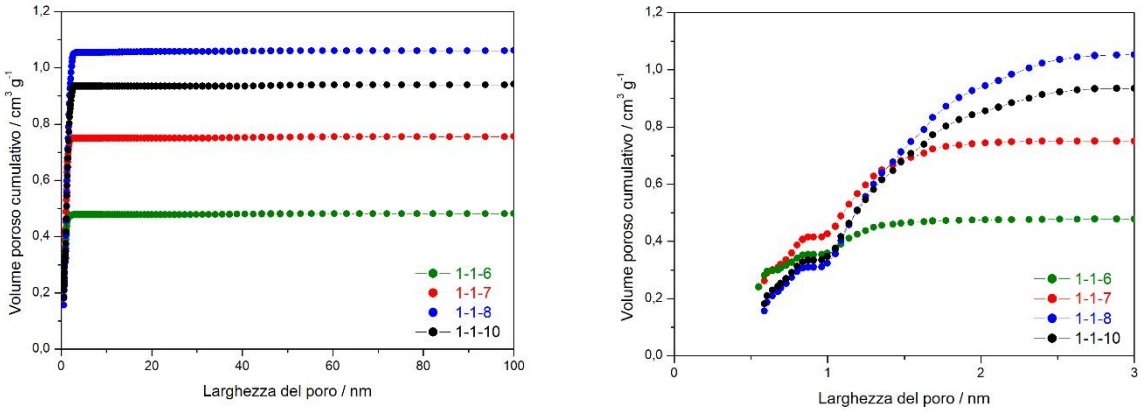

Figura 39:Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni CSB20I-1-1-X e ingrandimento nell'intervallo 0-3 nm

4.4.2 Campioni trattati in atmosfera di idrogeno

Le isoterme dei campioni CSB20I-1-1-X, sottoposti a trattamento di carbonizzazione in atmosfera di azoto, sono mostrate in Figura 40. Anche in questo caso le isoterme sono di tipo I, con fase di adsorbimento e desorbimento coincidenti; si constata che i campioni sono microporosi. Presentano anch'essi per $p/p^0<0,1$ pendenza della curva molto pronunciata, perciò distribuzione dei micropori stretta e omogenea. La tendenza all'aumento della quantità adsorbita per temperature via via maggiori sembra essere lo stesso, anche per quanto riguarda il campione 1-1-10, che, come nel caso dei campioni trattati in atmosfera di azoto, presenta una diminuzione della quantità adsorbita rispetto ai campioni trattati a 600 °C, 700 °C, 800 °C. Anche in questo caso le curve DFT, presenti in Figura 41, indicano che i campioni sono microporosi, col raggiungimento del plateau per dimensione dei pori intorno ai 2 nm e incrocio delle curve sotto il nm. In questo caso il campione che sembra avere una presenza di ultra-micropori maggiore è l'1-1-6, sia quello trattato in idrogeno all'1% che quello in idrogeno al 2%.

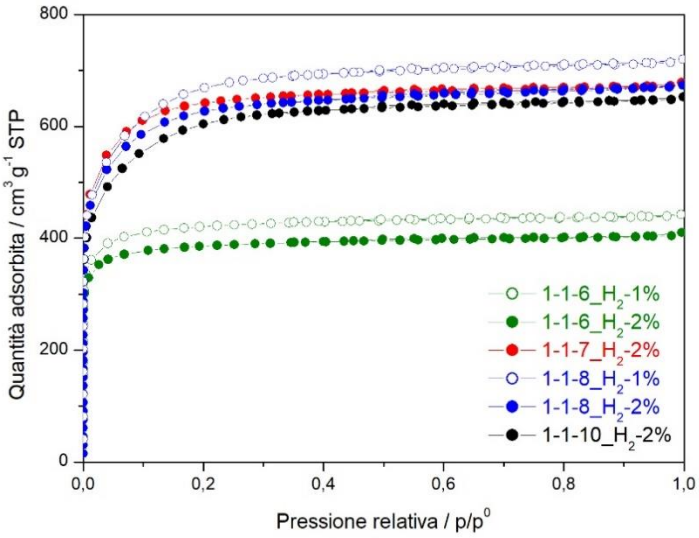

Figura 40:Isoterme di adsorbimento di N2 a 77 k per i campioni CSB20I-1-1-X-H_2 all'1% e al 2% di H_2 alle diverse temperature di attivazione

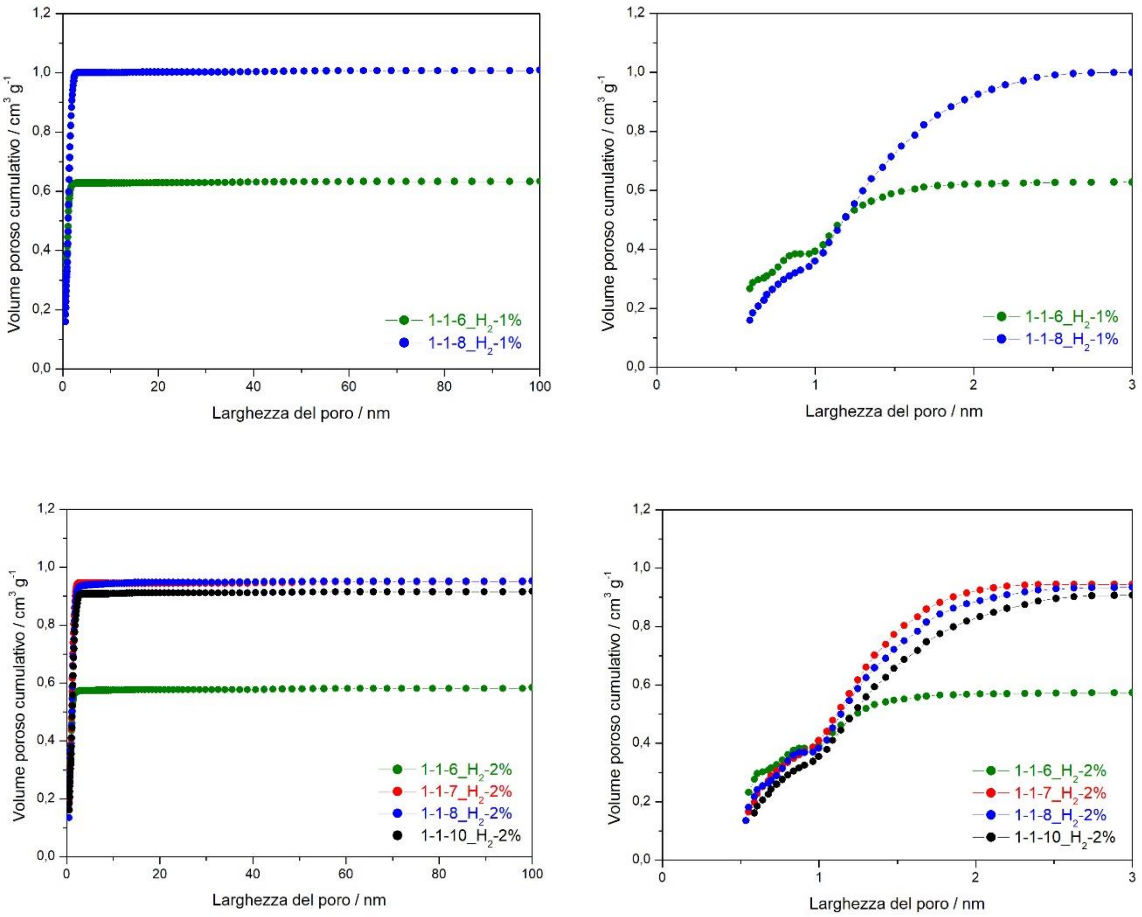

Figura 41:Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni CSB20I-1-1-X e ingrandimento nell'intervallo 0-3 nm

4.4.3 Confronti campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno

In Figura 42 è stato riportato un confronto delle isoterme di N_2 a 77 K per i campioni trattati in azoto e in idrogeno a parità di temperatura di attivazione. Si osserva che, per i campioni trattati a 600 °C e a 700 °C, la presenza dell'idrogeno ha aumentato la quantità adsorbita di N_2, mentre per i campioni sottoposti a temperature di attivazione maggiori si è avuto l'effetto opposto, cioè la quantità adsorbita è diminuita. In particolare, per il campione a 700°C si riscontra una differenza nella quantità di adsorbimento sostanziale.

In Figura 43 son presenti le curve di distribuzione porosimetrica DFT degli stessi campioni di cui sono riportate le isoterme in Figura 42. I campioni a 600 °C mostrano delle distribuzioni con plateau ben visibile raggiunto per dimensione dei pori ben al di sotto dei 2 nm, dimostrando la loro struttura microporosa. Per temperature crescenti il plateau diventa meno accentuato, evidenziando la presenza di una piccola quantità di mesopori al loro interno. Si nota infine che la differente atmosfera di trattamento ha influenzato perlopiù i campioni che hanno subito il trattamento di attivazione e carbonizzazione a 700 °C, dove il volume poroso cumulativo oltre i 2 nm aumenta in maniera rilevante per il campione in idrogeno, andando a coincidere in un range di dimensioni che va da 1 a 1,5 nm, per poi avere un incrocio delle curve nella zona degli ultra-micropori (<1 nm), con il

campione in atmosfera di azoto che sembra avere un volume microporoso cumulativo maggiore. Anche per il campione a 600 °C l'idrogeno, per porosità maggiori di 2 nm, si riscontra un aumento del volume microporoso cumulativo, senza però osservare un incrocio delle curve per dimensioni minori al nm. Per i campioni a 800 °C e 1000 °C invece l'idrogeno sembra apportare, per dimensioni maggiori di 2 nm, una diminuzione del volume, anche se non significativa. Anche nei campioni ad 800 °C si riscontra un incrocio delle curve sotto il nm, con il campione al 2% di idrogeno col volume microporoso cumulativo maggiore.

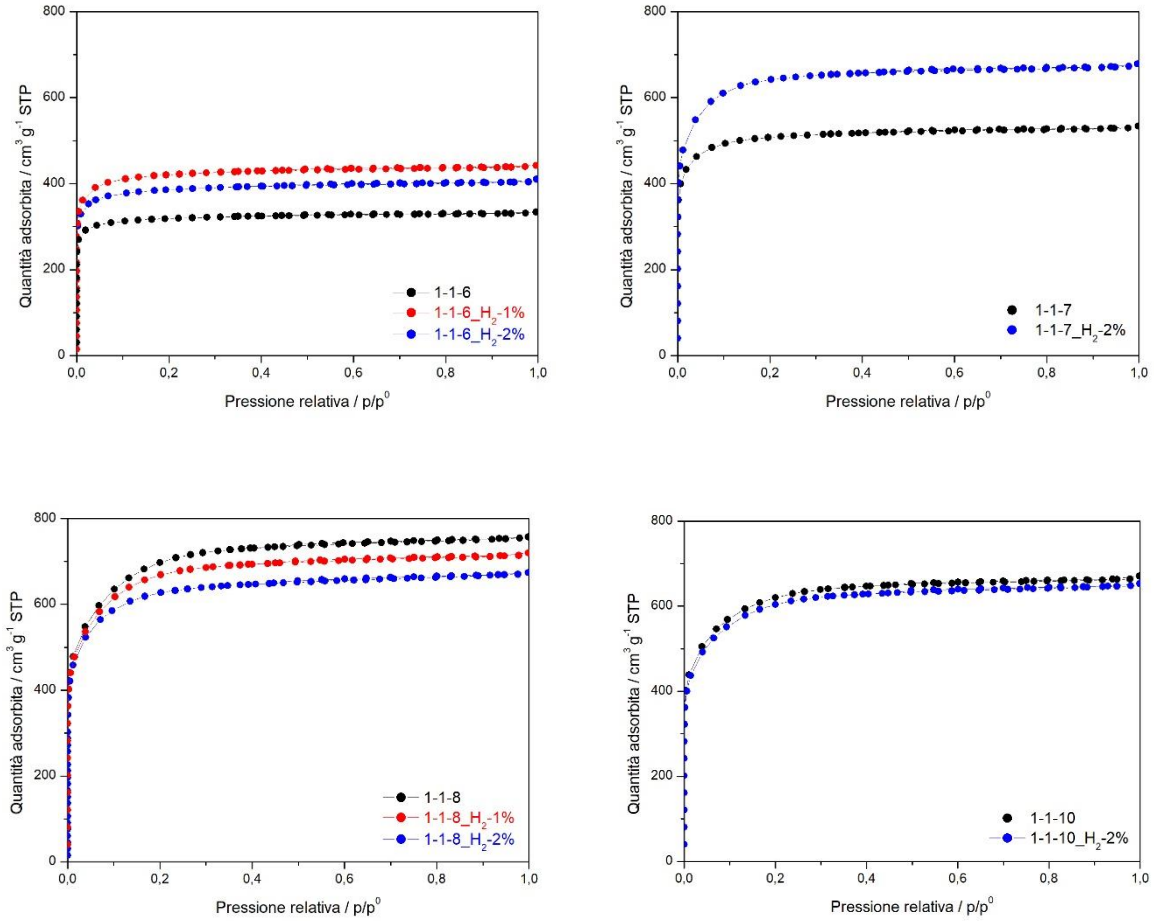

Figura 42: Confronti delle isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K dei campioni CSB20I-1-1-X e CSB20I-1-1-XH_2 all'1% e al 2% di H_2 a 600 °C, 700 °C, 800°C, 1000°C

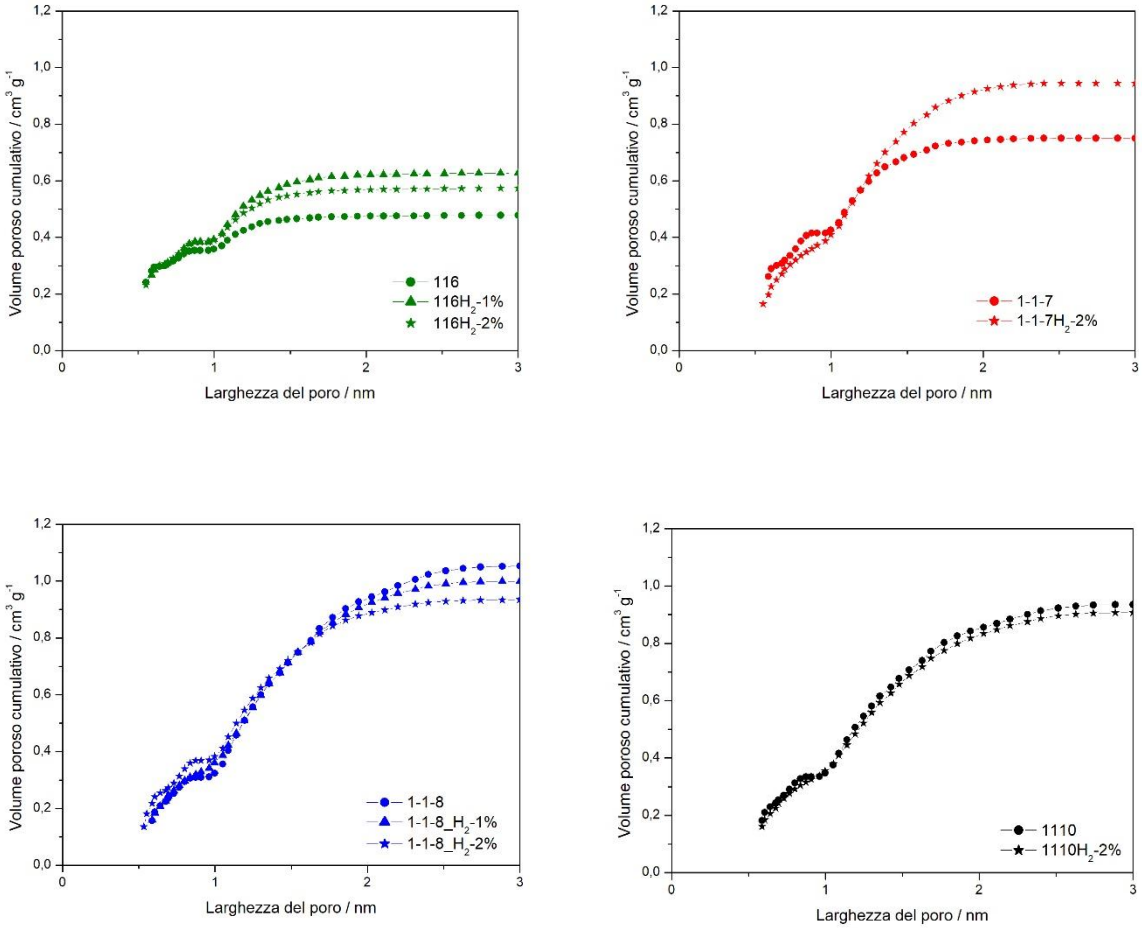

Figura 43:Confronti delle distribuzioni dimensionali cumulative dei campioni CSB20I-1-1-X e CSB20I-1-1-XH2 all'1% e al 2% di H_2 a 600 °C, 700 °C, 800°C, 1000°C

In Figura 44 sono riportate le proprietà porose dei campioni della serie CSC-1-1-X, CSB20I-1-1-X e CSB20I-1-1-XH_2 in atmosfera di idrogeno all'1% e al 2%, in funzione della temperatura di carbonizzazione. In generale si può notare che per i campioni trattati a 600 °C, 700 °C e 800 °C le proprietà porose aumentano all'aumentare della temperatura. Per i campioni trattati a 1000° C si nota invece una diminuzione delle proprietà porose, in accordo con ciò che si è detto nel paragrafo 4.4.1, dove si è attribuita la diminuzione della quantità adsorbita alla minor presenza di difetti nei campioni trattati a temperature più elevate. L'atmosfera riducente di idrogeno sembra modificare in maniera differente le proprietà porose dei campioni a seconda della temperatura di carbonizzazione. Per i campioni a 600 °C e a 700 °C l'idrogeno sembra comporti un miglioramento di tutti e tre i parametri presenti in figura, per i campioni a 800 °C si ha un leggero miglioramento sulla S.S.A., un peggioramento per il volume totale, mentre per il volume microporoso non si hanno variazioni sostanziali. Infine, per i campioni a 1000 °C l'idrogeno apporta un leggero peggioramento delle proprietà porose.

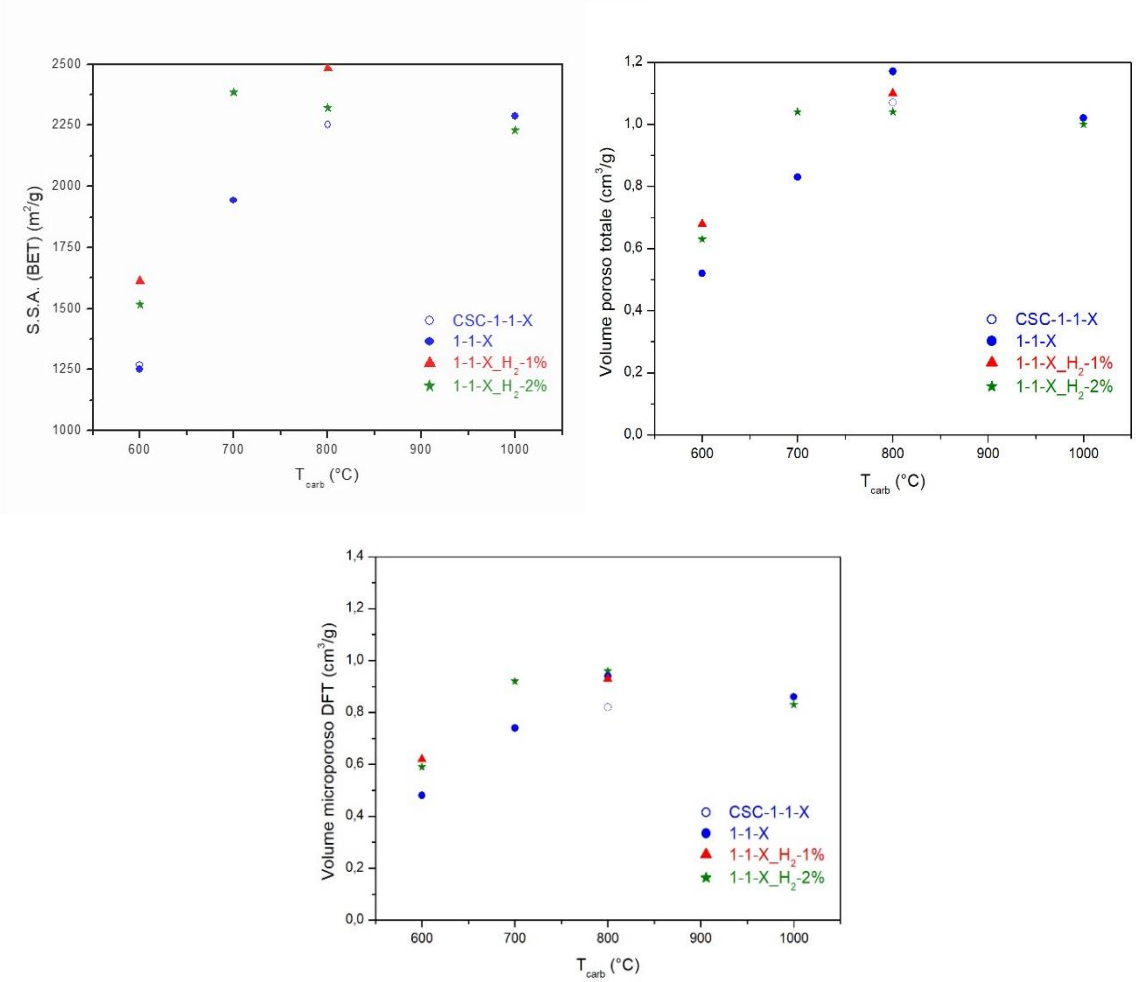

Figura 44:Andamento delle proprietà porose dei campioni della serie CSC-1-1-X, CSB20I-1-1-X, CSB20I1-1-XH₂ all'1 % e al 2% di H₂ in funzione della temperatura di carbonizzazione: superficie specifica BET (a), volume poroso totale (b) e volume microporoso DFT(c)

Tabella 3:Proprietà porose dei campioni studiati mediante isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K

Campione	SSA (BET) (m2/g)	Vtot (cm3/g)	Vmp (t-plot) (cm3/g)	Vmp (DFT) (cm3/g)
CSC-1-1-6	1269	0.52	0.43	0.48
CSC-1-1-8	2253	1.07	0.52	0.82
CSB20I-1-1-6	1252	0.52	0.43	0.48
CSB20I-1-1-7	1944	0.83	0.68	0.74
CSB20I-1-1-8	2536	1.17	0.54	0.94
CSB20I-1-1-10	2288	1.02	0.54	0.86
CSB20I-1-1-6H	1614	0.68	0.56	0.62
CSB20I-1-1-8H	2484	1.10	0.53	0.93
CSB20I-1-1-6H2	1518	0.63	0.52	0.59
CSB20I-1-1-7H2	2384	1.04	0.80	0.92
CSB20I-1-1-8H2	2322	1.04	0.71	0.89
CSB20I-1-1-10H2	2231	1.00	0.60	0.83

4.5 Isoterme di adsorbimento di CO_2

Nei paragrafi successivi verranno descritti i risultati ottenuti dalle misure di adsorbimento di CO_2. Le isoterme sono state ottenute effettuando l'adsorbimento a 273 K e a 293 K, per poter calcolare il calore isosterico tramite l'equazione di Clausius-Clapeyron. Per valutare se il processo di adsorbimento fosse o no reversibile, son stati compiuti due run consecutivi a 273 K, con uno stadio di degasaggio di 1 ora a 25 °C tra un run e l'altro. La differenza tra le massime quantità adsorbite nel primo e nel secondo run identifica il numero di moli di gas adsorbite irreversibilmente.

In Tabella 4 vengono riportati i risultati ottenuti dalle misure di adsorbimento di CO2, quali energia caratteristica, quantità massima adsorbita a 273 K, volume microporoso (D.R.), frazione di irreversibile e calore isosterico di adsorbimento.

In Figura 45 sono presenti le quantità massime adsorbite a 273 e a 293 K dai campioni sintetizzati in atmosfera di azoto e di idrogeno.

Tabella 4:Risultati ottenuti dallo studio delle isoterme di adsorbimento di CO_2

Campione	V_{mp} (D.R.) (cm^3/g)	Uptake max a 273 K, 1 bar (mmol/g)	E (D.R.) (kJ/mol)	Frazione irreversibile	Calore isosterico (kJ/mol)
CSC-1-1-6	0,30	6,62	34,8	0,11	36,7-26,5
CSC-1-1-8	0,29	6,28	28,5	0,02	28,8-23,8
CSB20I-1-1-6	0,30	6,86	35,9	0,10	38,2-27,1
CSB20I-1-1-7	0,29	7,81	34,1	0,05	35,9-24,2
CSB20I-1-1-8	0,26	6,18	28,8	0,01	28,6-22,4
CSB20I-1-1-10	0,28	5,79	27,8	0,01	26,0-21,7
CSB20I-1-1-6H	0,32	7,15	33,4	0,06	40,1-25,3
CSB20I-1-1-8H	0,25	6,28	29,6	0,05	28,8-21,5
CSB20I-1-1-6H2	0,29	7,11	34,7	0,07	37,9-26,4
CSB20I-1-1-7H2	0,24	7,12	32,7	0,09	35,6-24,2
CSB20I-1-1-8H2	0,26	6,52	29,6	0,01	33,1-24,1

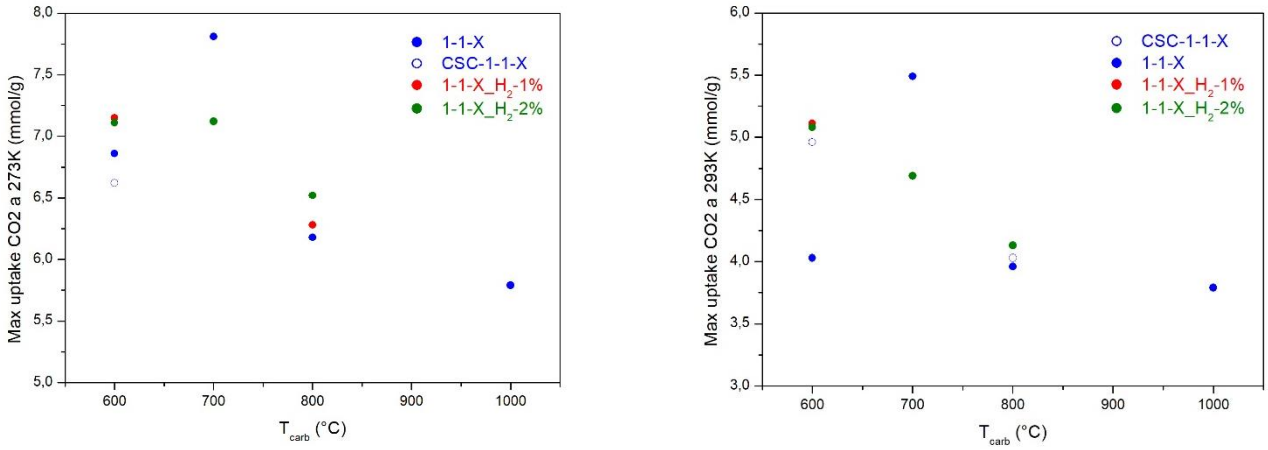

Figura 45: correlazioni tra T di carbonizzazione e massimo uptake di CO_2 a 273 e a 293 K

4.5.1 Isoterme di adsorbimento dei campioni trattati in atmosfera di azoto

In Figura 45 sono presenti le isoterme di adsorbimento dei campioni carbonizzati in atmosfera di azoto alle varie temperature di attivazione. Si osserva che il campione che ha raggiunto l'uptake più alto è il CSB20I-1-1-7, con una % di reversibilità quasi pari al 100% e un valore di massimo uptake pari a 7,81 mmol/g. Si nota però che a basse pressioni il campione che adsorbe più CO_2 è il CSB20I-1-1-6, che può essere facilmente visualizzato nell'inset in scala semilogaritmica: è presente, infatti, un crossover tra le due curve, a basse pressioni prevale l'1-1-6, ad alte l'1-1-7. Il CSB20I-1-1-6, rispetto al CSB20I-1-1-7, raggiunge il plateau più velocemente, mentre la quantità adsorbita dall'1-1-7 aumenta all'aumentare della pressione. Rispetto alle isoterme dei campioni trattati a 800 °C e a 1000 °C, quelle dei campioni trattati a 600 °C e 700 °C presentano a basse pressioni un gomito più pronunciato; ci si aspetta perciò un'interazione più forte tra campioni e CO_2, come si vedrà nel paragrafo 4.6, dove si discuterà dei calori isosterici. Applicando il modello DR alle isoterme si può osservare che all'aumentare della temperatura, l'energia caratteristica diminuisce.

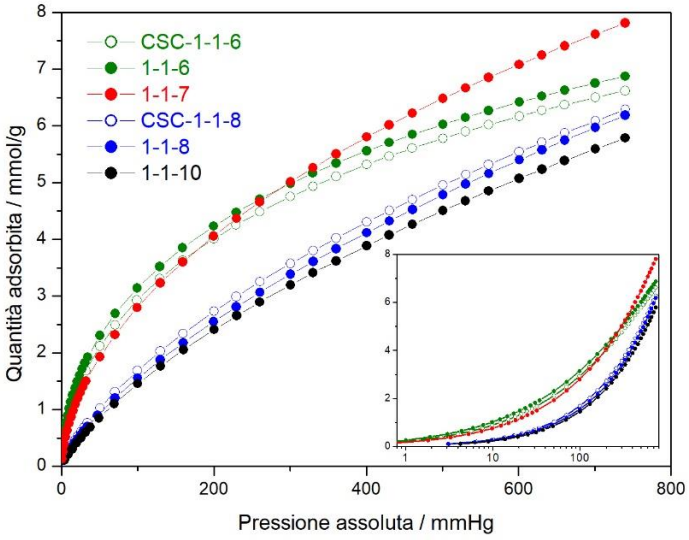

Figura 46:Isoterme di adsorbimento di CO_2 a 273 K alle differenti temperature di attivazione dei campioni trattati in atmosfera di azoto

Volendo cercare di correlare le isoterme di adsorbimento di CO_2 con le proprietà porose, riportate in Figura 46, si può osservare che il campione che contiene il maggior volume poroso è il CSB20I-1-1-8, ma non è quello che adsorbe più CO_2, che è invece il campione CSB20I-1-1-7. Quest'ultimo, pur avendo un volume di micropori minore, presenta una frazione di ultramicropori (<1nm) maggiore e dalla letteratura si sa che sono gli ultramicropori a svolgere un ruolo di rilevante importanza sull'adsorbimento di CO_2.

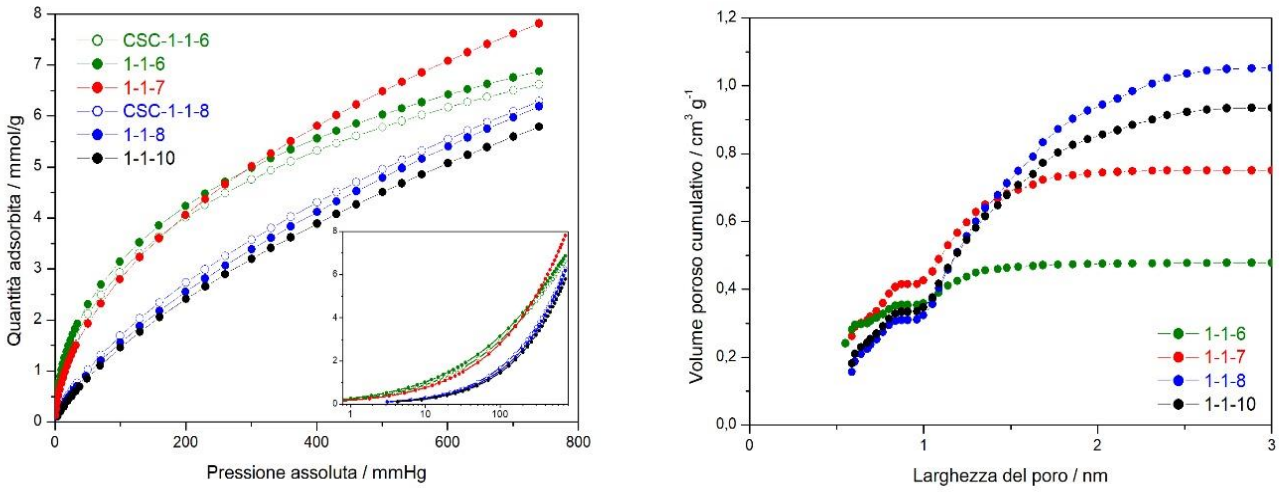

Figura 47:Correlazione tra quantità adsorbita di CO_2 e volume poroso cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di azoto

4.5.2 Isoterme di adsorbimento dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno

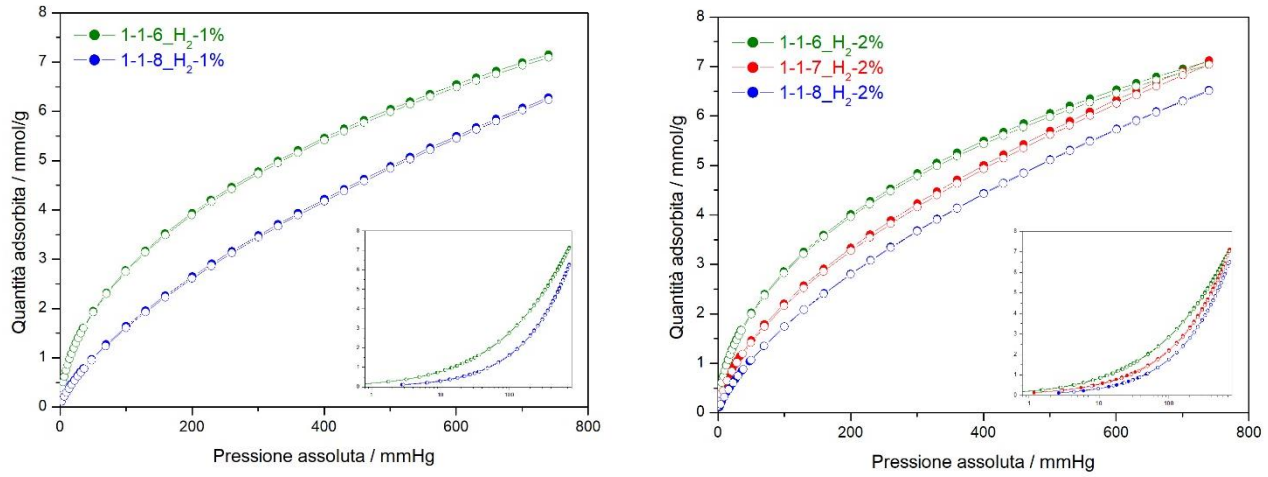

Figura 48:Isoterme di adsorbimento di CO_2 a 273 K alle differenti temperature di attivazione dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno, all'1% e al 2%

In Figura 47 sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO_2 di campioni sottoposti a trattamento di attivazione e carbonizzazione in atmosfera di idrogeno, al 2 e all'1% a 600, 700 e 800 °C. In questo caso, il campione che presenta l'uptake più alto è il campione CSB20I-1-1-6_H_2-1%, con 7,15 mmol/g. All'aumentare della temperatura di attivazione, la quantità di CO_2 adsorbita decresce e questo è in accordo con ciò che si vede dalla distribuzione porosimetrica, in quanto i campioni a temperature più elevate presentano una frazione di ultramicropori inferiore (Figura 48 e Figura 49).

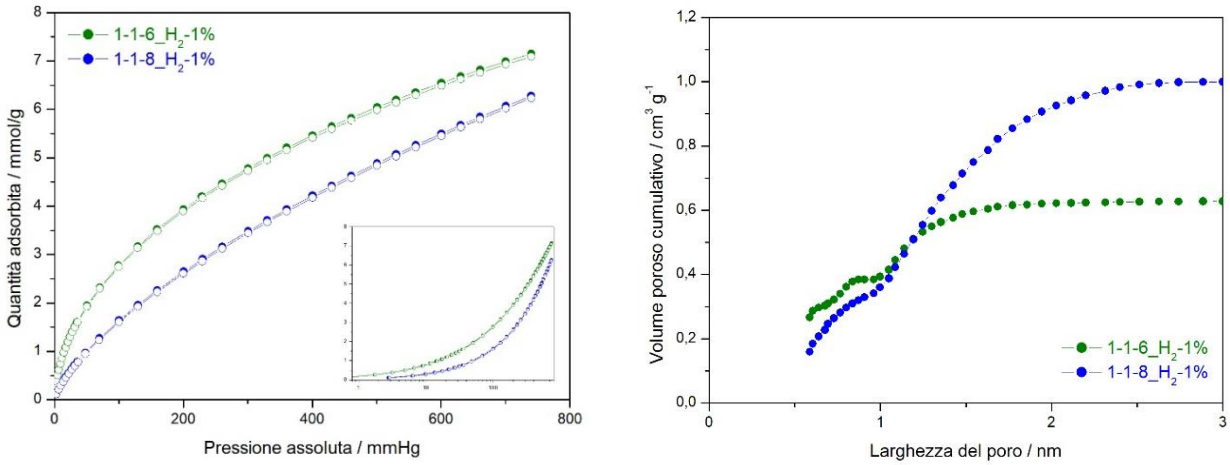

Figura 49:Correlazione tra quantità adsorbita di CO2 e volume cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno all'1%

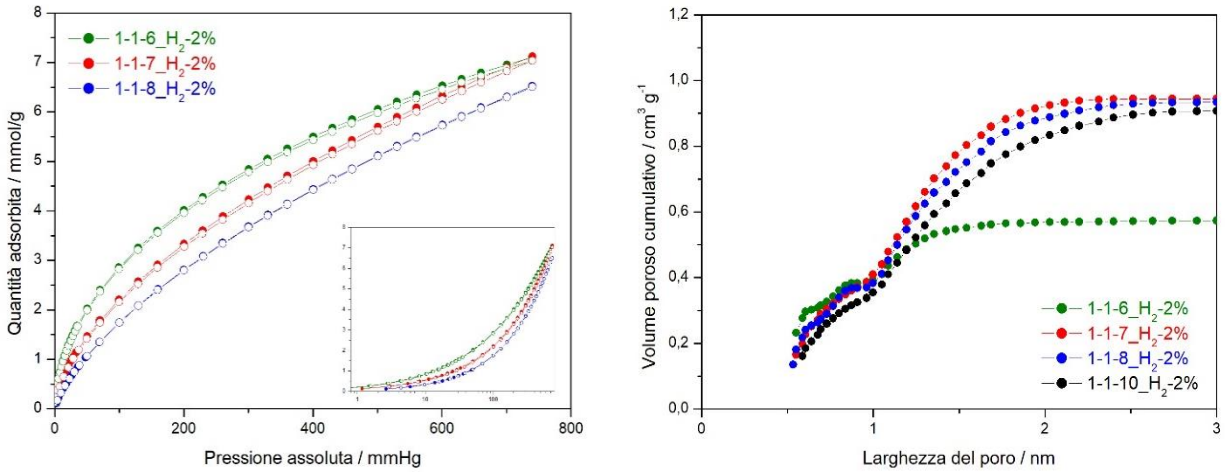

Figura 50:Correlazione tra quantità adsorbita di CO2 e volume cumulativo dei campioni trattati in atmosfera di idrogeno al 2%

4.5.3 Confronti campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno

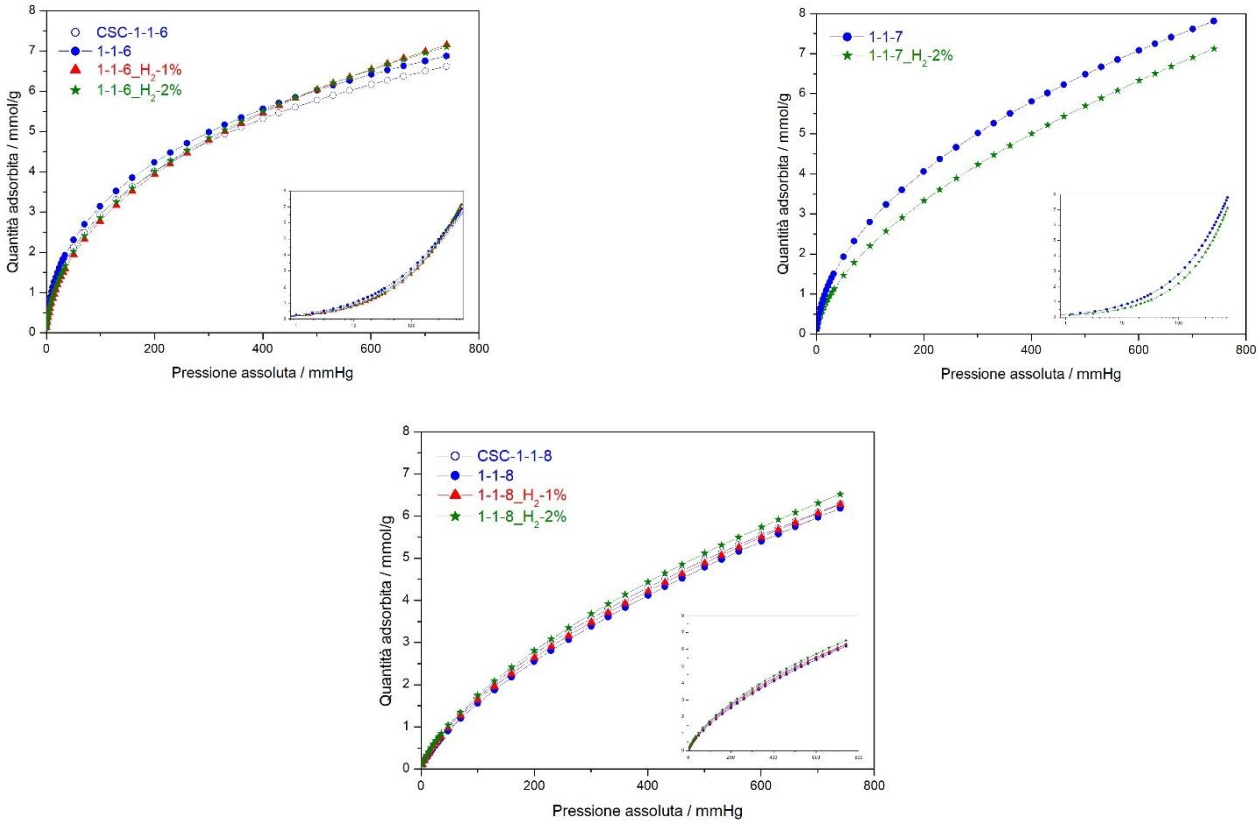

Figura 51:Confronto isoterme di adsorbimento do CO2 di campioni trattati in atmosfera di azoto e di idrogeno all'1% e al 2% a 600 °C, 700 °C, 800 °C

Si è voluto, inoltre, riportare un confronto tra le isoterme di adsorbimento dei campioni sottoposti a trattamento di attivazione e carbonizzazione in atmosfera di azoto e di idrogeno. Come si può vedere in Figura 50, per i campioni trattati a 600 °C, ad una pressione assoluta di 450 mmol/g, si ha un crossover delle curve: se per basse pressioni il campione che sembra adsorbire più CO2 è il CSB20I-1-1-6, per alte pressioni quello che performa meglio è il campione trattato in idrogeno, sia all'1 che al 2 %. Il motivo è sempre legato al volume poroso cumulativo, che nel campione 1-1-6_H_2-2% è maggiore, cioè ha una distribuzione dei micropori più larga (Figura 43). Nei campioni trattati a 700 °C la presenza di idrogeno induce un peggioramento, con una quantità adsorbita visibilmente minore rispetto al campione in azoto. Per i campioni a 800 °C la presenza di idrogeno non sembra far variare significativamente il comportamento delle isoterme.

Per completezza, in Figura 51 vengono riportate le isoterme di adsorbimento a 293 K dei campioni sintetizzati in atmosfera di azoto e di idrogeno all'1% e al 2%.

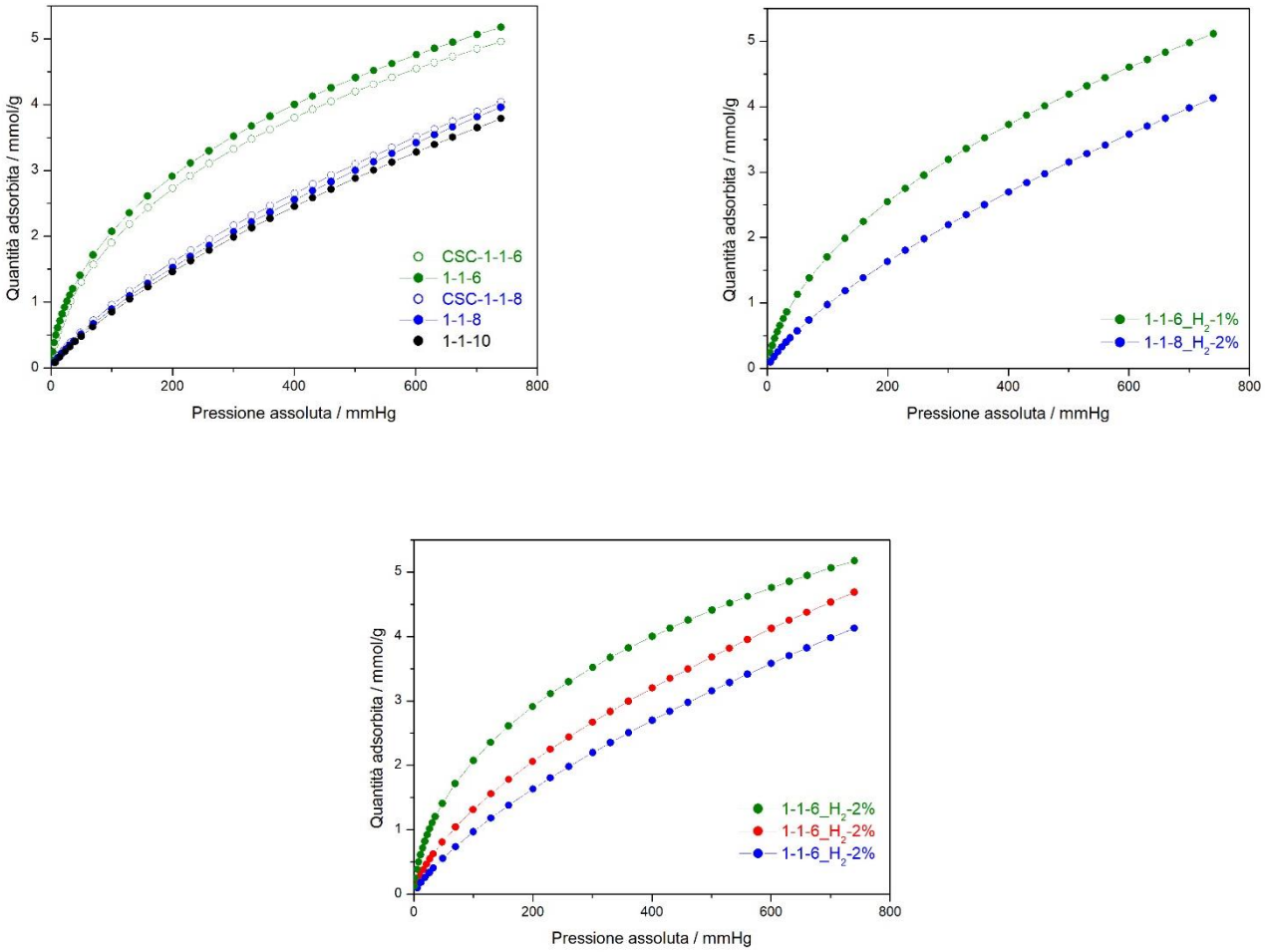

Figura 52:Isoterme di adsorbimento a 293 K dei campioni sintetizzati in atmosfera di azoto e di idrogeno all'1% e al 2%.

4.5.4. Correlazioni tra proprietà porose e quantità di CO_2 adsorbita

In Figura 52 sono riportati gli andamenti delle proprietà porose dei campioni prodotti in questa tesi e in quella precedente [44] in funzione della quantità adsorbita di CO2, per cercare di trovare una correlazione tra essi. Come si può notare non sembra che ci sia una correlazione evidente per tutti i campioni presi in esame. Si potrebbe dire che i campioni sintetizzati in questo lavoro di tesi presentano proprietà porose con minor dispersione e generalmente più elevate, con conseguente capacità di adsorbimento maggiore. C'è da dire che però, se si tentasse di costruire una curva di interpolazione, questa non passerebbe per l'origine. Non si ha quindi una correlazione lineare tra proprietà porose e quantità adsorbita di CO_2, sebbene si riscontrino dei miglioramenti.

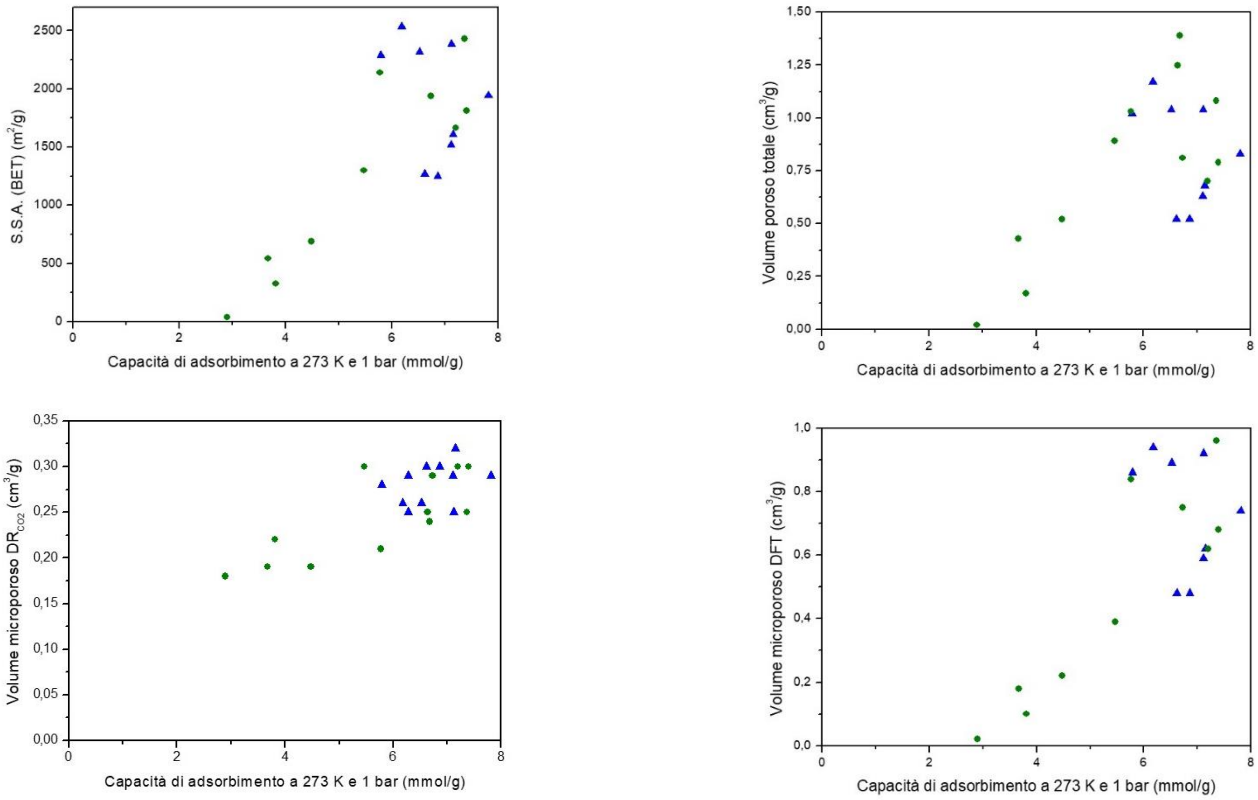

Figura 53:Correlazioni tra le proprietà porose e la quantità adsorbita di CO_2. In verde i dati relativi al precedente lavoro di tesi, in blu quelli di questo lavoro di tesi

4.6 Calore isosterico

Per calcolare il calore isosterico Q_{st} è stata applicata l'equazione di Clausius-Clapeyron alle isoterme eseguite a 273 K e a 293 K. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 53 per i campioni trattati in atmosfera di azoto e in atmosfera di idrogeno, al 2 e all'1%. Si osserva che per i campioni sintetizzati a temperatura più bassa, il calore di adsorbimento ha un comportamento meno costante col ricoprimento, con alti valori per bassi ricoprimenti. Questo è coerente con quanto detto nel paragrafo 4.5.1, dove si era notato che le isoterme dei campioni CSB20I-1-1-6, CSB20I-1-1-7, CSB20I-1-1-6_H_2-1% e CSB20I-1-1-6_H_2-2% presentavano dei gomiti più pronunciati rispetto a quelli sintetizzati a più alte temperature, sintomo del fatto che le interazioni con la CO_2 sono più forti. I campioni trattati a 800 °C e a 1000 °C hanno un calore di adsorbimento abbastanza costante per un ampio range di ricoprimento, perché la differenza di taglia oltre il nm non ha influenza di esso (i campioni 1-1-8 e 1-1-10 hanno un volume poroso cumulativo più largo, elevato in particolar modo per una dimensione dei pori che va da 1,5 nm in poi; questo comporta maggior presenza di pori sopra il nm).

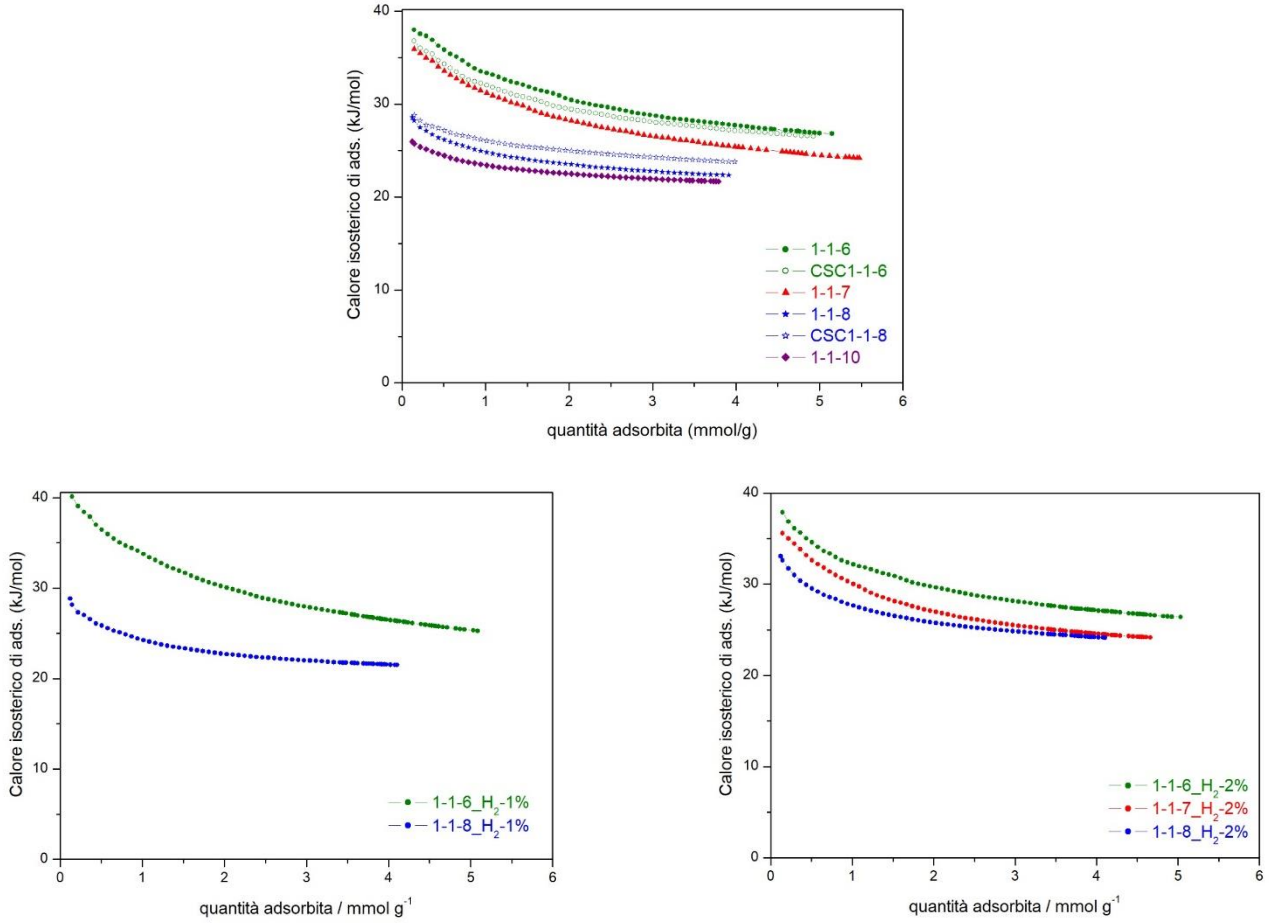

Figura 54:Curve di calore isosterico dei campioni CSB20I-1-1-X, CSB20I-1-1-XH_2 con idrogeno all'1% e al 2%

Capitolo 5

5.Conclusioni

In questo lavoro di tesi sperimentale, si è utilizzato il saccarosio come precursore organico per la sintesi di carboni attivi microporosi, materiali adsorbenti promettenti per la cattura di CO_2 nei processi di post-combustione. I carboni attivi presentano infatti le giuste caratteristiche per poter adempiere a questo scopo, quali basso costo, ampia disponibilità, stabilità termica e chimica, elevata area superficiale, elevata microporosità e facilità di rigenerazione. Si è cercato di ottimizzare queste caratteristiche, variando parametri di sintesi quali temperatura (600, 700, 800, 1000°C) atmosfera di attivazione (N_2, mix N_2-H_2 1%vol., mix N_2-H_2 2%vol.). L'obiettivo è stato quello di cercare di ottenere le proprietà più adatte per un possibile utilizzo degli stessi in una realtà industriale. Rispetto ai precedenti lavori portati avanti dal gruppo di ricerca con cui ho lavorato, si è cercato di rendere la sintesi di carboni da saccarosio più sostenibile e scalabile: *i)* si è ridotta la quantità di acido solforico utilizzata per la disidratazione del saccarosio (20 µL anziché 200 µL ogni 10 g di saccarosio); *ii)* l'idrossido di potassio KOH (i.e. l'agente attivante precedentemente utilizzato) è stato sostituito con un composto inorganico non corrosivo, ovvero il carbonato di potassio K_2CO_3. Il rapporto in massa CS: K_2CO_3: UREA utilizzato è stato di 1:1,2:1, con CS che indica il char ottenuto tramite la disidratazione del saccarosio con H_2SO_4, per avere la stessa quantità di potassio rispetto al lavoro precedente. Le temperature di attivazione/carbonizzazione utilizzate sono state 600, 700, 800, 1000 °C, e son state realizzate tre serie di campioni: *i)* una serie CSB20I-1-1-X, sottoposti a trattamento in atmosfera di azoto (X indica la temperatura di attivazione), *ii)* una serie CSB20I-1-1-XH_2 trattati in atmosfera di idrogeno all'1% e *iii)* una serie CSB20I-1-1-XH_2 con idrogeno al 2%. Infatti, nel tentativo di migliorare la conducibilità elettrica dei carboni attivi, si è provato ad utilizzare un'atmosfera riducente durante il processo di carbonizzazione/attivazione. L'interesse nell'aumentare la conducibilità dei campioni non è strettamente legata alle applicazioni per la cattura di CO_2 quanto piuttosto all'impiego dei carboni attivi come materiali catodici in batterie Li-S (studi portati avanti in collaborazione con il gruppo di elettrochimica della Prof.sa C. Francia). Misure preliminari sui nostri materiali hanno evidenziato un possibile ruolo della conducibilità sulle capacità mostrate dai carboni.

Tra i campioni della serie CSB20I-1-1-X, quello che ha presentato capacità di adsorbimento di CO_2 migliori è stato l'1-1-7, con uptake di 7,81 mmol/g a 273 K, quasi completa reversibilità a 273 K e distribuzione stretta dei micropori. Infatti, si è visto che, come ampiamente descritto in letteratura, la presenza di ultramicropori è di rilevante importanza per le capacità adsorbenti del campione. L'1-1-7 è quello che presenta il volume microporoso maggiore per dimensione dei pori inferiori a 1,0 nm. La maggior forza di interazione tra i siti a basse pressioni può essere dovuta alla presenza di potassio intercalato, che, come evidenziato dalle analisi EDX e TGA, è maggiormente presente al diminuire della temperatura di attivazione/carbonizzazione. Il K^+ intercalato, come è stato anche riportato in letteratura, sembra renda la superficie più polare, promuovendo l'interazione elettrostatica con la CO_2, aumentando il calore isosterico del carbone attivo.

Il campione che invece sembra presenti una maggiore rigenerabilità è l'1-1-8, con un calore isosterico di adsorbimento più basso rispetto all'1-1-7 e 1-1-6, ma abbastanza costante per un ampio range di ricoprimento. Come si è osservato, infatti, per i campioni sintetizzati a temperatura più bassa, il calore

di adsorbimento ha un comportamento meno costante col ricoprimento, con alti valori per bassi ricoprimenti, mentre i campioni trattati a 800 °C e a 1000 °C hanno un calore di adsorbimento abbastanza costante. Questo è legato ad una presenza maggiore di K^+ intercalato e a una distribuzione dei micropori più stretta per i campioni attivati a 600 e a 700 °C, che comportano la presenza di legami più forti tra la superficie del carbone attivo e la CO_2 e di conseguenza un calore isosterico più elevato.

Per i campioni della serie CSB20I-1-1-XH_2 all'1 e al 2 % si possono trarre conclusioni simili. Il campione che ha raggiunto il maggiore uptake di CO_2 è il CSB20I-1-1-6 H_2 sottoposto a trattamento in atmosfera di idrogeno all'1%, con 7,12 mmol/g a 273 K, quasi completa reversibilità e distribuzione stretta dei micropori. Più la temperatura di trattamento aumenta e minore è l'uptake che si raggiunge. I campioni trattati a temperature inferiori presentano delle isoterme di adsorbimento con curvature a basse pressioni più pronunciate, perché presentano delle curve DFT con una distribuzione stretta di micropori e una quantità maggiore di ultramicropori rispetto ai campioni trattati a temperature più alte. Questo è evidente anche dalle curve di calore isosterico, in cui si vede che i campioni a 600 °C e 700 °C hanno calori isosterici, quindi forze di interazione CO_2-adsorbente maggiori rispetto ai campioni a 800 °C e a 1000 °C, che presentano calori più costanti per un ampio range di ricoprimento.
Il confronto tra le isoterme di adsorbimento dei campioni sottoposti a trattamento di attivazione e carbonizzazione in atmosfera di azoto e di idrogeno ha mostrato che l'idrogeno ha influenza diversa a seconda della temperatura di attivazione a cui il campione è stato sottoposto. Per i campioni trattati a 600 °C, ad una pressione assoluta di 450 mmol/g, si ha un crossover delle curve: se per basse pressioni il campione che sembra adsorbire più CO_2 è il CSB20I-1-1-6, per alte pressioni quello che performa meglio è il campione trattato in idrogeno, sia all'1 che al 2 %. Il motivo è sempre legato al volume poroso cumulativo, che nel campione 1-1-6_H_2-2% è maggiore, cioè ha una distribuzione dei micropori più larga. Nei campioni trattati a 700 °C la presenza di idrogeno induce un peggioramento, con una quantità adsorbita visibilmente minore rispetto al campione in azoto. Per i campioni a 800 °C la presenza di idrogeno non sembra far variare significativamente il comportamento delle isoterme.
La differente atmosfera di trattamento ha influenzato perlopiù i campioni che hanno subito il trattamento di attivazione e carbonizzazione a 700 °C, dove il volume poroso cumulativo oltre i 2 nm aumenta in maniera rilevante per il campione in idrogeno, andando a coincidere in un range di dimensioni che va da 1 a 1,5 nm, per poi avere un incrocio delle curve nella zona degli ultramicropori (<1 nm), con il campione in atmosfera di azoto che sembra avere un volume microporoso cumulativo maggiore. Questo può essere il motivo per cui il campione CSB20I-1-1-7 ha un uptake di CO_2 di 7,81 mmol/g, mentre l'1-1-7H_2-2% si ferma a 7,12 mmol/g a 273K.

In generale, i campioni ottenuti hanno mostrato elevate S.S.A. (2256 m^2/g per l'1-1-8), completa reversibilità, buone proprietà per poter rigenerare il sorbente e un volume microporoso costituito per la maggior parte da micropori, con una frazione importante di ultramicropori, cruciali per ottenere un'alta capacità di adsorbimento.

Ringraziamenti

A conclusione di questo percorso desidero ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine e mi hanno spronata a dare sempre il meglio di me.

Un ringraziamento particolare ai miei genitori, che hanno sempre creduto in me, mi hanno sostenuta, consolata, dato la forza per riuscire a concludere questo capitolo della mia vita.

Un sincero grazie al mio relatore, il Professor Marco Armandi, che con la sua preparazione, gentilezza e disponibilità ha reso questo percorso di tesi uno dei migliori periodi del mio percorso universitario.

Un grazie a Mario, che, anche se geograficamente lontano, mi è sempre stato vicino, aiutandomi nei momenti di stress e sconforto a non mollare mai e avere sempre chiaro il mio obiettivo.

Ringrazio tutti gli amici, quelli di sempre e quelli che ho incontrato durante questi anni, con cui ho condiviso gioie e dolori. Grazie perché con voi questo percorso è stato un po' più semplice e sorridente.

Ringrazio i miei nonni, gli zii che ci sono stati, mia madrina Rossana, sempre presente con il suo affetto e la sua allegria e gli amici di famiglia, che sono stati vicino ai miei genitori quando, per lontananza, non potevo farlo io.

Ringrazio infine te, fratello mio, perché mi hai insegnato a capire ciò che realmente conta nella vita. Avrei voluto condividere con te tutti i momenti di gioia, soddisfazione personale, ma anche quelli di sconforto, per poterli affrontare e crescere insieme. Spero tu sia fiero di me, perché ce l'ho messa tutta per riuscire a conquistare questo traguardo, che per me è anche un po' tuo.

Bibliografia

[1] S. Balou, S. Babak e A. Priye, «Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgar-Derived Activated Carbons for CO2 Capture,» *Applied materials & interfaces,* pp. 42711-42722, 26 Agosto 2020.

[2] R. Canevesi, S. Schaefer, M. Izquierdo, A. Celzard e V. Fierro, «Roles of Surface Chemistry and Texture of Nanoporous Activated Carbons in CO2 Capture,» pp. 3843-3854, 14 Marzo 2022.

[3] Z. Heidarinejad, M. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali e M. Sillanpaa, «Methods for preparation and activation of activated carbon: a review,» *Springer Nature Switzerland,* pp. 393-415, 4 Gennaio 2020.

[4] M. Tadda, A. Ahsan, A. Shitu, M. ElSergany, T. Arunkumar, B. Jose, N. Razzaque e N. Daud, «A review on activated carbon: process, application and prospects,» *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research,* 30 Giugno 2016.

[5] H. Zhao, X. Luo, H. Zhang, N. Sun, W. Wei e Y. Sun, «Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: a review,» *Greenhouse gases science and technology,* pp. 11-36, 27 Dicembre 2017.

[6] Z. Geng, Q. Xiao, H. Lv, B. Li, H. Wu, Y. Lu e C. Zhang, «One-Step Synthesis of Microporous Carbon Monoliths Derived from Biomass with Hign Nitrogen Doping Content for Highly Selective CO2 Capture,» *Scientific reports,* 2016.

[7] F. Raganati, F. Miccio e P. Ammendola, «Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review,» *energy & fuels,* pp. 12845-12868, 5 Agosto 2021.

[8] A. Samanta, A. Zhao, G. Shimizu, P. Sarkar e R. Gupta, «Post-Combustion CO2 Capture Using Solid Sorbents: A Review,» *I&EC research,* pp. 1438-1463, 27 ottobre 2011.

[9] B. Petrovic, M. Gorbounov e S. Soltani, «Influence of surface modification on selective CO2 adsorption: A technical review on mechanism and methods,» *Microporous and Mesoporous Materials,* 7 Novembre 2020.

[10] L. Yue, L. Rao, L. Wang, L. An, C. Hou, C. Ma, H. DaCosta e X. Hu, «Efficient CO2 Adsorption on Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from D-Glucose,» *energy&fuels,* pp. 6955-6963, 20 Maggio 2018.

[11] L. Yue, Q. Xia, L. Wang, L. Wang, H. DaCosta, J. Yang e X. Hu, «Co2 adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K2CO3 activation of urea-modified coconut shell,» *Journal of Colloid and Interface Science,* pp. 259-267, 8 Settembre 2017.

[12] L. Wang, F. Sun, F. Hao, Z. Qu, J. Gao, M. Liu, K. Wang, G. Zhao e Y. Qin, «A green trace K2CO3 induced catalytic activation strategy for developing coal converted activated carbon as advanced candidate for CO2 adsorption and capacitors,» *Chemical Engineering Journal,* 1 Marzo 2020.

[13] L. Jingjing, N. Sun, C. Sun, H. Liu, C. Snape, K. Li, W. Wei e Y. Sun, «Spherical potassium intercalated activated carbon beads for pulverised fuel CO2 post-combustion,» *Carbon,* pp. 243-255, 23 Giugno 2015.

[14] A. Rehman e S. Jin Park, «From chitosan to urea-modified carbons: Tailoring the ultra-microporosity for enhanced CO2 adsorption,» in *Carbon*, 2020, pp. 625-637.

[15] L. Rao, R. Ma, S. Liu, L. Wang, Z. Wu, J. Yang e X. Hu, «Nitrogen enriched porous carbons from D-glucose with excellent CO2 capture performance,» *Chemical Engineering Journal,* pp. 794-801, 2019.

[16] J. Chen, J. Yang, G. Hu, X. Hu, Z. Li, S. Shen, M. Radosz e M. Fan, «Enhanced CO2 Capture Capacity of Nitrogen-Doped Biomass Derived Porous Carbons,» *ACS Sustainable Chemistry*

& Engineering, pp. 1439-1445, 2016.

[17] M. Yang, L. Guo, G. Hu, X. Hu, J. Chen, S. Shen, W. Dai e M. Fan, «Adsorption of CO2 by Petroleum Coke Nitrogen-Doper Porous Carbons Synthesized by Combining Ammoxidation with KOH Activation,» *I&EC research,* pp. 757-765, 2016.

[18] K. Zoua, Y. Denga, J. Chena, Y. Qiana, Y. Yangc e Y. Lia, «Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors,» pp. 579-588, 8 Gennaio 2018.

[19] J. Zhang, «Canonical dual theory applied to a Lennard-Jones potential minimization problem,» Luglio 2011.

[20] P. Cicero-Onida-Gobber, «"Appunti dal Corso di Chimica, fisica e ingegneria delle superfici, Politecnico di Torino",» 2020.

[21] M. Sevilla, J. B. Parra e A. B. Fuertes, «Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO2 capture by porous carbons,» *ACS Applied Materials and Interfaces,* vol. 5, n. 13, p. 6360–6368, Luglio 2013.

[22] Z. e. a. Zhang, «Critical Role of Small Micropores in High CO 2 Uptake,» 2013.

[23] M. e. a. Thommes, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and Applied Chemistry,* vol. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, Ottobre 2015.

[24] N. Hedin, L. Andersson, L. Bergström e J. Yan, «Adsorbents for the post-combustion capture of CO2 using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption,» *Applied Energy,* vol. 104, p. 418–433, 2013.

[25] P. Sangermano, «Appunti dal corso di Ingegneria dei nanomateriali, Politecnico di Torino,» 2020.

[26] R. C. Bansal e M. Goyal, «Activated carbon adsorption.,» *Taylor & Francis,* 2005.

[27] R. Franchi, «Sintesi e caratterizzazione di carboni attivi derivati dal saccarosio per l'adsorbimento di CO2,» *Tesi di Laura in Ing. Dei Materiali ,* 2021.

[28] Quantachrome, «Application of QSDFT (Quenched solid densitu functional theory)- a novel density functional theory for an accurate pore size analysis of disordered porous carbons».

[29] «DFT Models library of DFT and GCMC methods in Quantachrome's data reduction softARE,» [Online]. Available: https://www.quantachrome.com/technical/dft.html.

[30] «Characterization techniques,» [Online].

[31] C. Nguyen e D. Do, «The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description,» 2001.

[32] G. Fraux, A. Boutin, A. H. Fuchs e F.-X. Coudert, «On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior,» Luglio 2018.

[33] S. Sircar, «Influence Adsorbent of Adsorbate Size and Heterogeneity on IAST».

[34] H. Stanjek e W. Häusler, «Basics of X-ray Diffraction,» 2004.

[35] «Tecniche di caratterizzazione dei materiali».

[36] «12 X-ray Diffraction and Mineral Analysis,» [Online]. Available: https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/.

[37] «MEASURING SURFACE FEATURES-II ELECTRONS FOR CHEMICAL ANALYSIS,» 2009. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/236619753.

[38] G. Montalbano, «Scanning Electron Microscopy,» 2021.

[39] «Scanning Electron Microscopy (SEM),» [Online]. Available: https://photometrics.net/scanning-electron-microscopy-sem/..

[40] A. Billah, «Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO3

nanoparticles prepared by ultrasonication Bismuth Based Multiferroics View project Crystal Structure refinement,,» *Optical and Magnetic Properties Investigation of Lanthanum Ferrite perovskite Prepared by Citric Sol-gel Technique View project,* 2016.

[41] «Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1,» [Online]. Available: https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf.

[42] «Engineering mixed surfactant systems to template hierarchical nanoporous materials».

[43] F. A. e R. Arrigo, «Appunti dal Corso di Degradazione e riciclo dei materiali polimerici,» 2020.

[44] M. De Carlo, «Adsorbimento di CO2 su carboni microporosi ottenuti da saccarosio e da lignina,» 2022.