



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA

Dipartimento di Chimica
Direttore Ch.ma Prof.ssa Antonella Profumo
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

BIOCHAR DA SCARTI AGROALIMENTARI PER STOCCAGGIO DI IDROGENO ALLO
STATO SOLIDO

BIOCHAR FROM AGRO-FOOD WASTE FOR SOLID STATE HYDROGEN STORAGE

Relatrice

Ch.ma Prof.ssa Chiara Milanese

Tesi di Laurea Magistrale di
Theo Bellotti

Anno Accademico 2022/2023

14 Dicembre 2023

Indice

1	Introduzione	1
2	Abstract	8
I	Idrogeno	14
3	Caratteristiche generali	15
4	Utilizzo e applicazioni	18
5	Produzione	21
5.1	Reforming di idrocarburi	21
5.2	Pirolisi degli idrocarburi	23
5.3	Processo iodio-zolfo	23
5.4	Biomasse	24
5.5	Water splitting	28
5.6	Considerazioni sulla produzione globale di H_2	32
6	Idrogeno come vettore energetico	34
6.0.1	Celle a combustibile	36
6.0.2	Bilancio energetico dell'idrogeno come vettore	40
7	Metodi di stoccaggio dell'idrogeno	41
7.1	Metodi fisici di stoccaggio	43
7.2	Stoccaggio solido, chimico e per adsorbimento	45
8	Materiali al carbonio	51
8.1	Adsorbimento fisico su materiali al carbonio	51
8.2	Biochar per l'adsorbimento di idrogeno	56
8.3	Pirolisi delle biomasse	59
8.4	Processi di attivazione	62
II	Sezione sperimentale	66
9	Metodo sperimentale	67
10	Strumenti	69
10.1	Analisi termogravimetrica (TGA)	69
10.2	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	71

10.3	Diffrazione a raggi X (XRD)	74
10.4	Spettrometria infrarossa (FTIR)	76
10.5	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	79
10.6	Analisi di assorbimento di gas (PCT)	82
11	Sintesi dei materiali	88
12	Risultati sperimentali	92
12.1	Caratterizzazione dei materiali grezzi	92
12.2	Caratterizzazione del materiale pirolizzato	100
12.3	Caratterizzazione del materiale attivato	106
12.4	Prestazioni di adsorbimento del materiale attivato	117
13	Considerazioni sui risultati ottenuti	144
III	Considerazioni finali	149
14	Conclusioni e prospettive	150
IV	Appendice: Misure TGA, DSC, XRD, FTIR	153
	Ringraziamenti	214

1 Introduzione

I biochar sono materiali a base di carbonio ottenuti da processi di degradazione termica di biomasse in carenza di ossigeno. Dopo alcuni trattamenti chimici, i biochar possono essere sfruttati per l'accumulo dell'idrogeno, utilizzato come vettore energetico.

I biochar sono noti fin dall'antichità, poichè venivano utilizzati per fertilizzare i terreni agricoli arricchendoli di sostanze nutritive e rendendoli in grado di trattenere più acqua. Ad oggi i biochar sono impiegati in svariati settori e sono al centro di moltissimi progetti di ricerca. Il basso costo di produzione, l'elevatissima area superficiale e le caratteristiche chimico-fisiche li rendono adatti per diverse applicazioni. I biochar possono subire diversi trattamenti chimici o fisici che modificano la loro struttura e le loro caratteristiche superficiali. A seconda del tipo di trattamento che viene effettuato, questi materiali possono risultare idonei per diversi scopi. I biochar attivati vengono principalmente sfruttati per la loro elevatissima area superficiale, che può raggiungere migliaia di m^2/g di materiale. Come adsorbenti vengono impiegati per filtrare acqua, sia potabile, sia proveniente da impianti di depurazione, e aria. In medicina vengono sfruttati sotto forma di compresse nel caso di avvelenamento di alcune sostanze, inoltre, vengono utilizzati come additivi alimentari. Sono in corso numerosi studi che riguardano il loro utilizzo in ambiti innovativi, sia tecnologici sia industriali, come: rimozione di inquinanti metallici, organici, farmaceutici e pesticidi dalle acque reflue, come adsorbenti per la cattura di CO_2 , come elettrodi per supercapacitori e batterie e come supporto per catalisi eterogenea. Inoltre, la superficie dei biochar può essere funzionalizzata per applicazioni specifiche. L'aggiunta di nanoparticelle magnetiche, ad esempio, consente una facile ed immediata separazione nel caso di applicazione come adsorbente per inquinanti [1, 2].



Figura 1.1: Applicazioni principali dei biochar.

I biochar possono essere prodotti, in linea di principio, da qualsiasi tipologia di bio-

massa come: scarti agricoli, scarti forestali, legno e residui solidi urbani. Le biomasse possono essere prodotte coltivando colture a crescita rapida oppure possono provenire da scarti di lavorazioni varie. Le biomasse possono essere definite come materiali nei quali si è concentrata, direttamente o indirettamente, energia solare per tempi variabili (da settimane a decenni), attraverso la fotosintesi clorofilliana. Sono considerate risorse rinnovabili in quanto in grado di rigenerarsi in tempi comparabili con la vita umana.

Le biomasse sono molto importanti a livello energetico: nel 2022 oltre il 6% del fabbisogno energetico globale è stato soddisfatto da questi materiali. Il modo più semplice per ricavarne energia è la combustione, ma sono disponibili e utilizzati diversi processi attraverso i quali la biomassa può essere convertita in combustibili più fruibili. Ad esempio, attraverso processi di gassificazione, pirolisi e fermentazioni possono essere prodotte miscele gassose ricche di metano e idrogeno, combustibili liquidi che prendono il nome di *biofuel* e biochar solido. In questi processi il calore sviluppato può essere sfruttato per generare energia elettrica.

L'utilizzo di biomasse per produrre materiali utilizzabili per l'accumulo dell'idrogeno è una prospettiva molto interessante e innovativa nell'ottica di un'economia circolare, sostenibile e non impattante dal punto di vista ambientale. L'applicazione dei biochar attivati nello stoccaggio di idrogeno deriva dal bisogno specifico dello sviluppo di nuovi sistemi per l'accumulo di tale vettore energetico. L'elemento più semplice della tavola periodica, è infatti destinato a diventare il vettore energetico del futuro grazie alle sue molteplici caratteristiche: può essere prodotto da qualsiasi fonte primaria di energia e può essere riconvertito in energia elettrica utilizzando dispositivi elettrochimici come le celle a combustibile, che sono in grado di produrre elettricità a partire da idrogeno e ossigeno atmosferico senza passare da una combustione, rendendo il processo pulito ed efficiente. Uno dei limiti attuali per il suo utilizzo generalizzato deriva dalla difficoltà di accumulo e stoccaggio in modo pratico e sicuro. Sono disponibili diversi sistemi di stoccaggio ma, al momento, nessuno di questi è sufficientemente maturo ed efficiente per poter risolvere il problema.

Per un uso globale e capillare dell'idrogeno come vettore energetico è necessario effettuare una transizione dal sistema attuale di produzione e distribuzione dell'energia ad uno più moderno e sostenibile. Il sistema attuale è composto da un mercato controllato da poche aziende che gestiscono la distribuzione dell'energia in modo centralizzato. L'energia viene prodotta in pochi, grandi impianti da cui viene distribuita attraverso le reti nazionali. Questo sistema di distribuzione viene definito unidirezionale in quanto l'energia che viene prodotta nelle centrali viene inviata a industrie e utenze domestiche attraverso la rete. L'idrogeno come vettore energetico potrebbe rientrare invece in un sistema di gestione dell'energia elettrica completamente diverso, basato sulle *smart grid*. Una *smart grid* è un sistema di distribuzione di informazioni ed energia elettrica che consente di distribuire energia in modo "intelligente", sfruttando la tecnologia digitale per monitorare e gestire il trasporto di elettricità da tutte le fonti di generazione per soddisfare le diverse richieste energetiche degli utenti finali. L'obiettivo delle *smart grid*

è quello di ottimizzare l'utilizzo e il funzionamento delle risorse, minimizzando i costi e gli impatti ambientali, massimizzando la stabilità e la resilienza della rete elettrica. Le smart grid potrebbero essere applicate in un contesto energetico diverso da quello attuale in cui la produzione di energia è affidata a un sistema di numerosi impianti di produzione di energia rinnovabile di piccola o media taglia, associati ad una rete capillare di sistemi di accumulo energetico. Il sistema di gestione sarebbe quindi distribuito e bidirezionale, poichè i piccoli impianti di produzione potrebbero immettere in rete energia elettrica che verrebbe immagazzinata (come idrogeno, ad esempio) quando prodotta in eccesso. In questa prospettiva, l'utilizzo di impianti a fonti rinnovabili di grande taglia e impianti nucleari sarebbe comunque fondamentale per garantire un sistema solido.

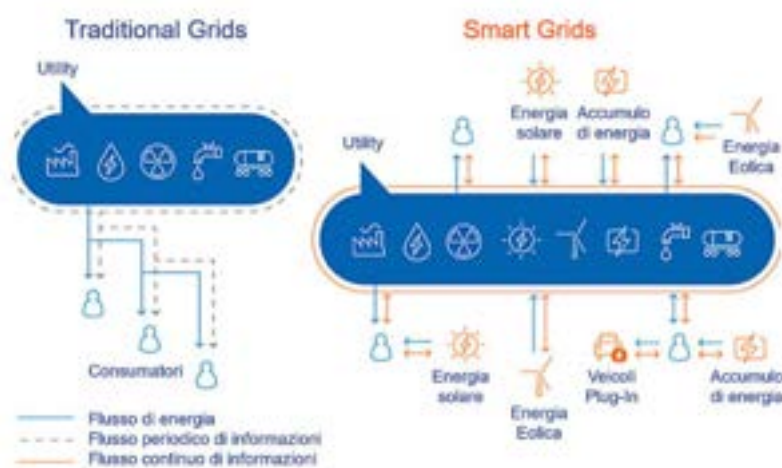


Figura 1.2: Confronto tra l'attuale sistema di produzione e distribuzione dell'energia e quello caratterizzante le smart grid.

Attualmente, la richiesta energetica globale totale supera i 170 000 TWh, mentre quella di energia elettrica raggiunge i 27 000 TWh ma si prevede che nel 2050 la sua richiesta salirà a oltre 40 000 TWh (figura 1.3).

Nel 2022 il fabbisogno energetico globale (figura 1.4) è stato soddisfatto quasi interamente dai combustibili fossili: 25% carbone, 30% petrolio, 22% gas naturale per un totale del 77%. Le fonti rinnovabili hanno contribuito solo per meno del 20%, così suddiviso: 6.2% biomasse, 6.3% idroelettrico, 3.1% eolico, 1.9% solare, e il 2% da altre fonti rinnovabili. Infine, meno del 4% è stato prodotto da centrali nucleari.

Il tempo per una transizione energetica netta è arrivato. L'utilizzo sconsiderato di combustibili fossili ha immesso nel 2022 37.12 miliardi di tonnellate di CO_2 nell'atmosfera, con un trend che continua a crescere. La concentrazione atmosferica del diossido di carbonio è passata da 310 a 418 ppm dal 1960 ad oggi. I paesi maggiormente responsabili delle emissioni risultano essere la Cina (30.9%), il resto dell'Asia (20.22%) e gli Stati Uniti (13.5%). Complessivamente, dal 1750 ad oggi gli Stati Uniti hanno emesso più di 400 miliardi di tonnellate di CO_2 , l'Unione Europea 290 miliardi, la Cina 250 miliardi e

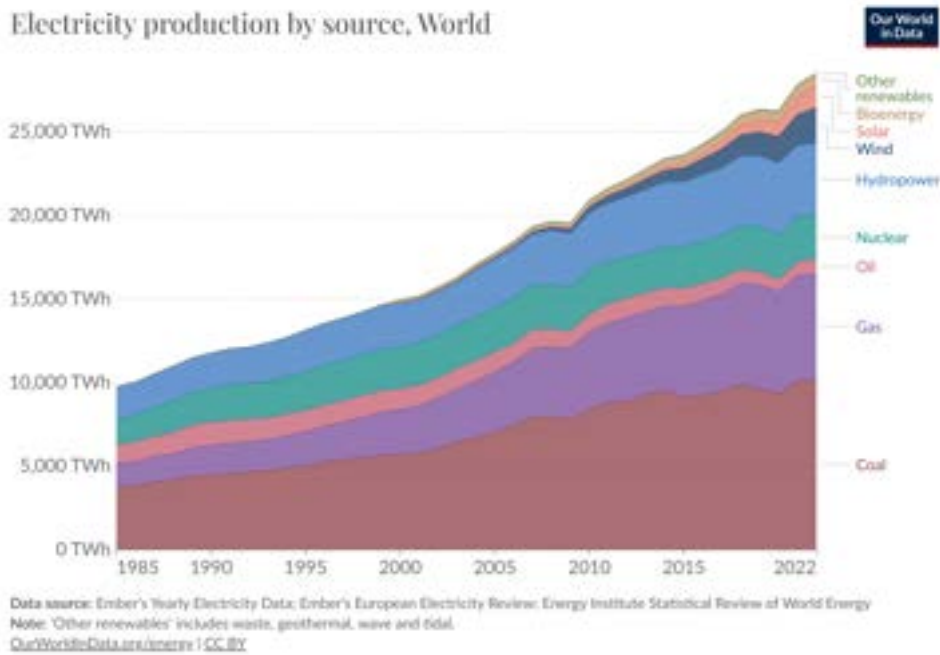


Figura 1.3: Produzione globale di energia elettrica per fonte.

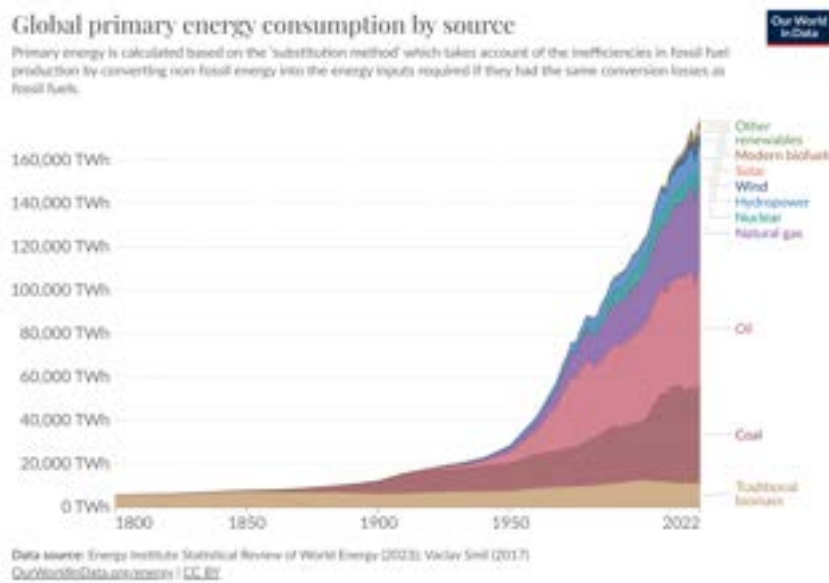


Figura 1.4: Consumo energetico globale per fonte.

l'Inghilterra 78 miliardi.

E' ormai assodato che la concentrazione atmosferica di CO_2 influisce direttamente sulla temperatura media terrestre. Attraverso una serie di carotaggi nelle zone artiche è stato possibile risalire alla concentrazione di CO_2 atmosferica fino a 400 000 anni fa. In figura 1.5 è impressionante la coerenza tra l'andamento della temperatura e quello della

concentrazione di CO_2 .

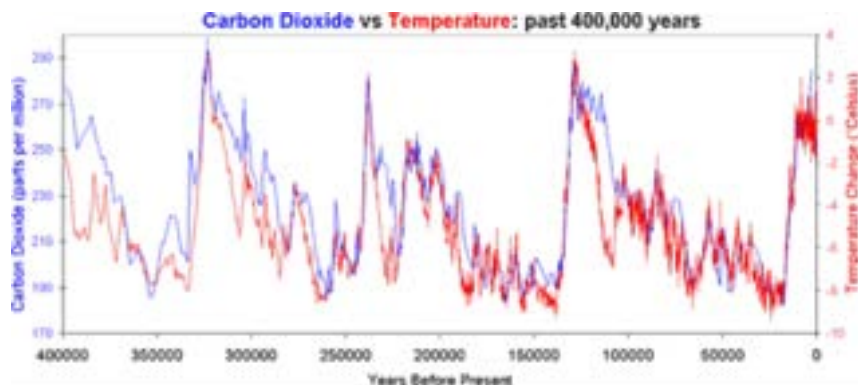


Figura 1.5: Confronto tra la concentrazione media globale di CO_2 e la temperatura da 400 000 anni fa ad oggi.

Il 12 dicembre 2015 è stato stipulato un trattato internazionale oggi sottoscritto da 195 paesi, noto come accordo di Parigi. Tra gli obiettivi più importanti negoziati nel trattato, vi è quello di: "mantenere l'aumento della temperatura media mondiale ben al di sotto di $2\text{ }^\circ\text{C}$ rispetto ai livelli preindustriali, proseguendo l'azione volta a limitare tale aumento a $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ rispetto ai livelli preindustriali, riconoscendo che ciò potrebbe ridurre in modo significativo i rischi e gli effetti dei cambiamenti climatici", riportato nell'articolo 2 del trattato.

Il raggiungimento di questo obiettivo è subordinato alla riduzione drastica delle emissioni di gas serra. In figura 1.6 sono riportati alcuni scenari che prevedono l'andamento delle emissioni per raggiungere un aumento medio di temperatura di diverse entità. E' ben chiaro ed evidente come per stare al di sotto di un aumento di $1,5\text{ }^\circ\text{C}$, la riduzione drastica delle emissioni sarebbe già dovuta iniziare. E' da notare, che con le politiche attuali, il riscaldamento è stimato ad aumentare tra $2,5$ e $3,2\text{ }^\circ\text{C}$ entro il 2100.

Nonostante possa sembrare insignificante, la differenza di aumento della temperatura da $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ a $2\text{ }^\circ\text{C}$ è sostanziale. Ad esempio, l'innalzamento del livello del mare è destinato a salire entro il 2100 di 40 cm nel caso di un aumento di $1,5\text{ }^\circ\text{C}$, e di 46 cm per un aumento di $2\text{ }^\circ\text{C}$. Il numero di estati prive di ghiaccio artico marino potrebbe passare da almeno 1 ogni 100 anni ($1,5\text{ }^\circ\text{C}$) ad una ogni 10 anni ($2\text{ }^\circ\text{C}$). La percentuale di perdita delle barriere coralline passerebbe dal 70% al 99% e la pesca avrebbe un declino di 1.5 milioni di tonnellate entro $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ e del doppio, 3 tonnellate, nel caso di un aumento di temperature superiori ai $2\text{ }^\circ\text{C}$. La percentuale di popolazione esposta a ondate di caldo estremo almeno una volta ogni 5 anni passerebbe dal 14% al 37% e il PIL pro capite diminuirebbe dell'8% contro il 13% entro il 2100. La superficie di permafrost persa sarebbe di 4.8 milioni di km^2 se le temperature salissero sotto $1,5\text{ }^\circ\text{C}$, mentre sarebbero di almeno 6.6 milioni di km^2 se la temperatura salisse oltre i $2\text{ }^\circ\text{C}$.

La figura 1.7 mostra diversi scenari per la riduzione di emissioni necessarie per contenere il riscaldamento globale a $1,5\text{ }^\circ\text{C}$. E' ben evidente come, più si attenderà per la riduzione netta delle emissioni, più la transizione dovrà essere drastica. Ad esempio, nel 2011

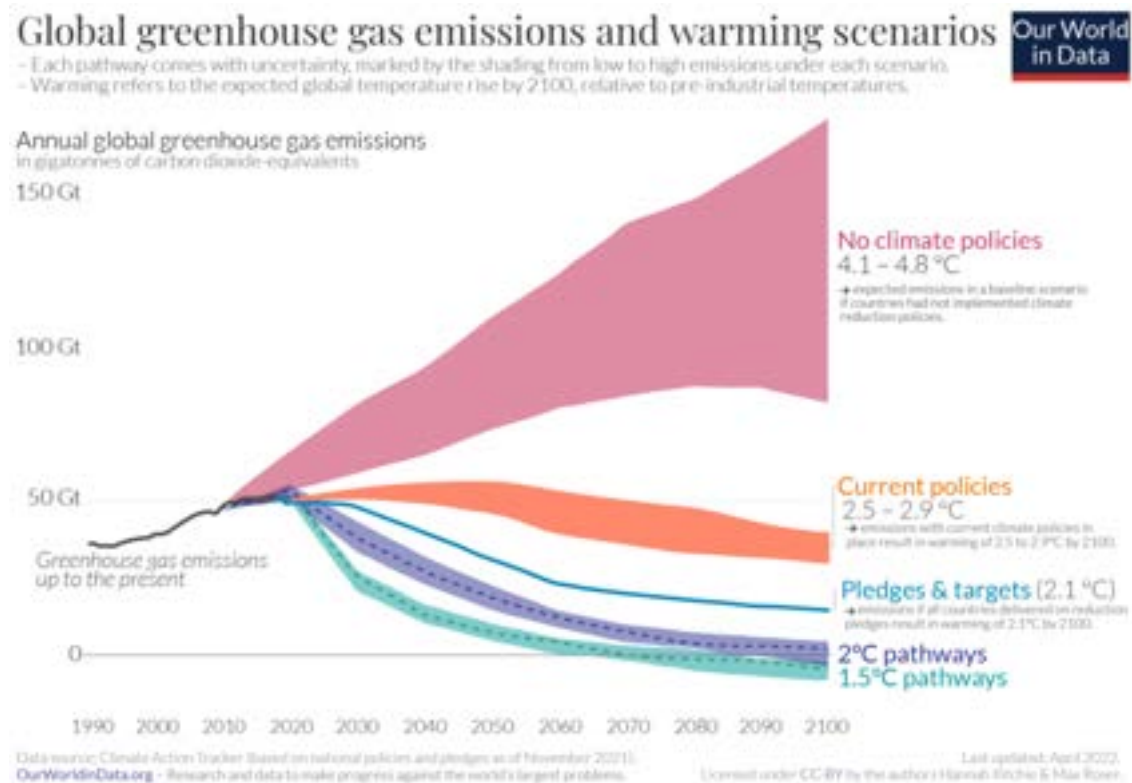


Figura 1.6: Possibili scenari futuri legati ai gas serra.

avremmo dovuto ridurre le emissioni del 3.7% annuo; nel 2015 avremmo dovuto ridurle del 5.3% annuo; nel 2020 del 9% annuo. Quindi più si aspetta, maggiori saranno gli sforzi economici, sociali e politici necessari che le nuove generazioni dovranno affrontare.

Il 17 e il 18 novembre 2023, per la prima volta, per due giorni consecutivi, la temperatura media superficiale globale ha superato i 2°C rispetto all'era preindustriale (1850-1900), prima che si iniziassero ad utilizzare i combustibili fossili (figura 1.8). Ovviamente serviranno diversi anni per poter avere un valore statistico significativo, ma questo dato dimostra che siamo già in grado di oltrepassare abbondantemente il limite di 1.5 °C, superando addirittura i 2 °C; indice che la tendenza sarà quella di superare sempre più spesso questo limite.

Senza dubbio, l'accumulo di idrogeno con biochar a basso costo e impatto ambientale prodotto a partire da scarti agricoli non risolverà il problema energetico globale, ma almeno darà un contributo alla salvaguardia del pianeta grazie agli sforzi nel campo dell'economia circolare e all'uso di idrogeno. [4, 5, 3, 6].

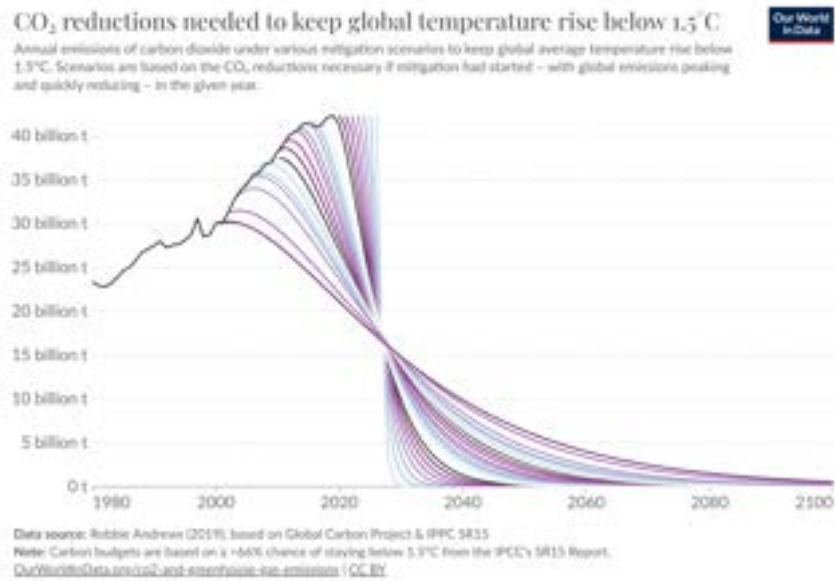


Figura 1.7: Riduzioni di CO₂ necessarie per mantenere l'aumento di temperatura globale al di sotto di 1.5°C.

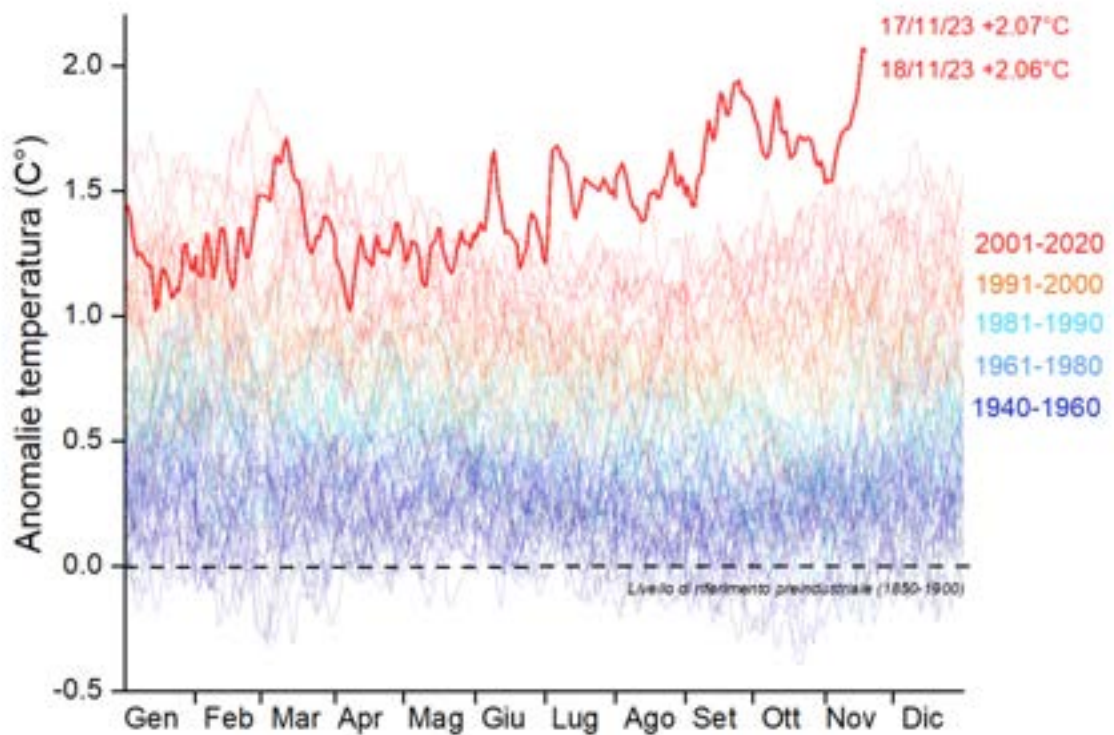


Figura 1.8: Variazioni di temperatura media globale superficiale rispetto all'epoca preindustriale (1850-1900) (dati: [3]).

2 Abstract

The over-consumption of fossil fuels since 1750 has released more than $1,74 \cdot 10^{12}$ tons of CO_2 into the atmosphere, causing average global surface temperatures to rise by about $1^\circ C$. In 2022, over 77% of global energy consumption has been satisfied by fossil fuels such as natural gas, oil and coal.

In order to slow down the resulting climate change, it is necessary make changes to the global energy production and management system. Renewable energy sources such as photovoltaic, wind power, solar energy or hydroelectric can produce electricity without CO_2 emissions. However, these sources can only produce energy under certain environmental conditions, not guaranteeing uniform production consistent with the energy demand. To satisfy demand, using only renewable sources, energy storage systems are needed to store the surplus energy produced, to be used when needed. There are different energy storage systems such as: supercapacitors, batteries, hydroelectric pumping, compressed air, hydrogen storage systems. Each system has certain characteristics of capacity and discharge duration, so far there is no universally applicable one, but they are used in specific areas [6, 5, 4]. Figure 2.1 shows the capacity and discharge time characteristics of some storage systems.

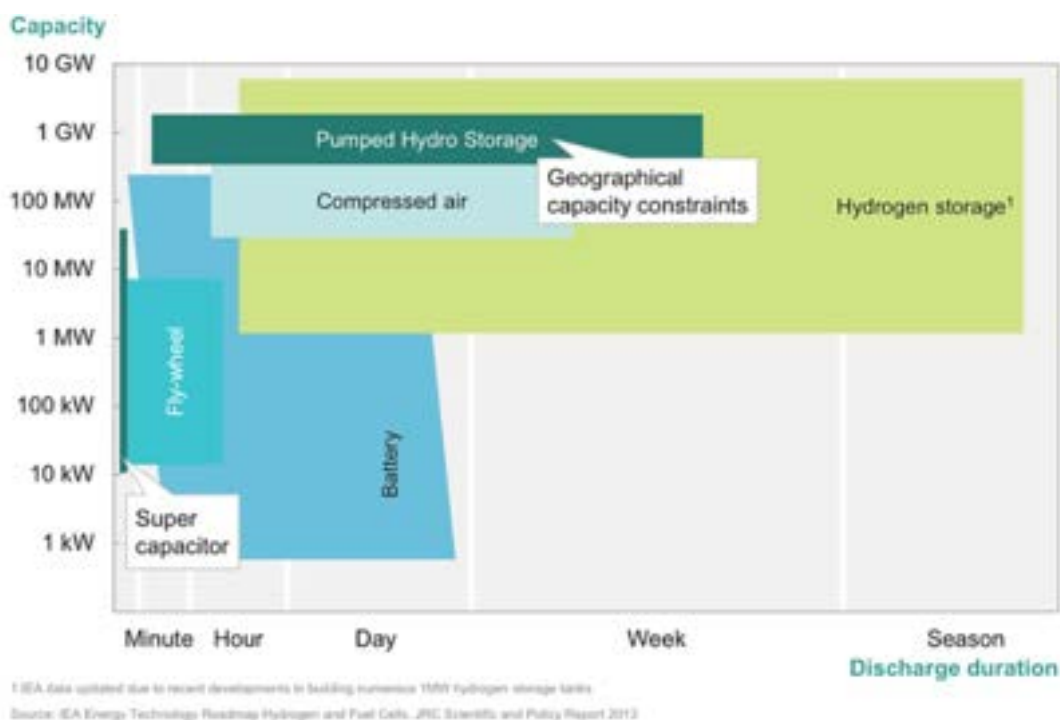


Figura 2.1: Capacity of different storage systems compared with discharge time [7].

The use of energy storage systems should be associated with a different energy production and management system which is called smart grid. Today's energy system is well described in figure 2.2: a few large power plants producing and distributing electricity in

a unidirectional manner. A smart grid management system allows digital technologies to be used to monitor and manage the transport of electricity from primary generation sources to end users. Energy production would not only be satisfied by large plants, but mainly by small power plants using renewable resources, located ubiquitously throughout the territory, and closely interconnected. Hydrogen production and storage systems would be linked together to satisfied the energy demand.

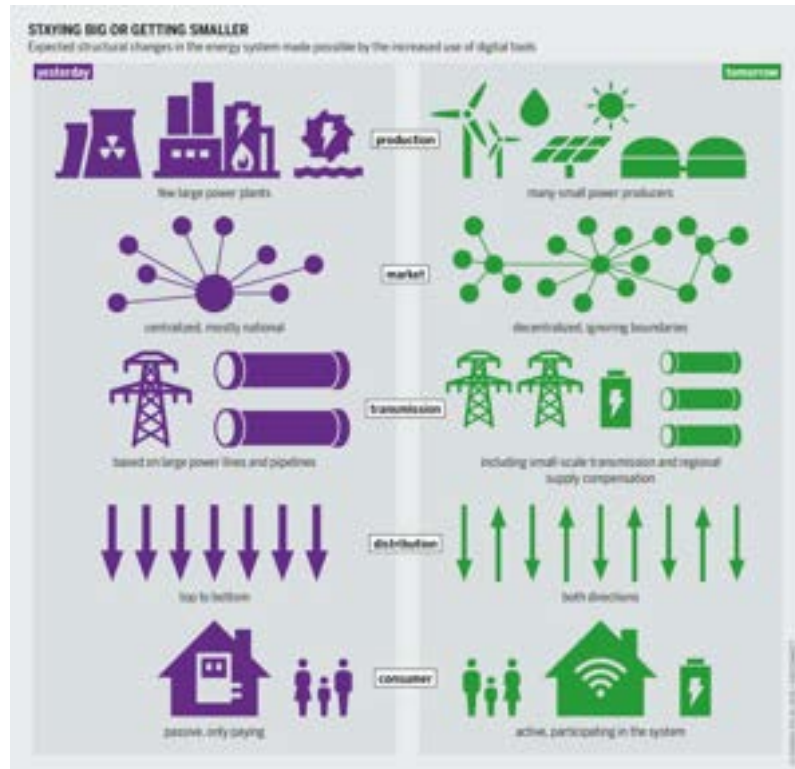


Figura 2.2: Current energy production and management system (left) and using smart grid (right).

In such a system, hydrogen would be the perfect energy carrier. It can be produced from any energy source cleanly and without greenhouse gas emissions, starting from water and electricity through electrolysis processes. It can be converted into electrical energy very efficiently through fuel cells, devices that convert the chemical energy contained in the bonds of H_2 to electrical energy, without going through combustion and with only water as output. It is a recyclable energy carrier as it can be continuously oxidized into water and converted back into hydrogen. To date, clean hydrogen production by electrolysis accounts for only 4% of global production. The rest of the demand is met by hydrocarbon reforming, a process that is much cheaper than electrolysis but environmentally impactful. The main problem concerning the use of hydrogen as an energy carrier is its storage. Being a gas composed of small non-polar molecules, it is very elusive and, with respect to the ideal gas law, requires more space than expected [8, 9, 10].

The main hydrogen storage systems currently in use are shown in the figure 2.3. The most mature and established strategies are compression and liquefaction. Hydrogen can be compressed up to 70 MPa in steel or polymer cylinders and composite materials; more than 11% of the energy content of hydrogen is used for its compression. High-pressure systems can cause leaks, and explosions. In liquid storage systems, hydrogen is cooled down to 33 K and kept in a liquid state. In addition to the energy consumption required to liquefy it, hydrogen is very flammable, leading to safety problems. These systems must be very effectively insulated to prevent temperature rise, which would cause the fuel to evaporate. The tanks must also be equipped with relief valves in case of temperature rise, which would lead to the generation of very high pressures [11, 12].

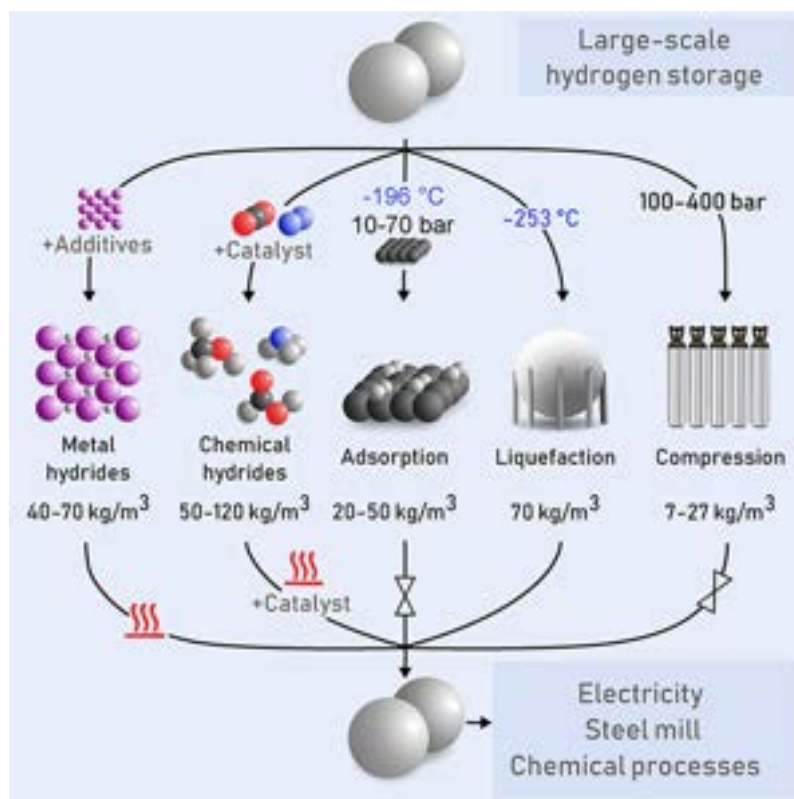


Figura 2.3: Physical and chemical hydrogen storage systems [13].

In addition to the physical storage systems just described, hydrogen can also be stored through chemical compounds: hydrides are compounds formed between one or more metals and hydrogen. Two types can be distinguished: metal hydrides and complex hydrides. In the first case the hydrogen atom is in interstitial position, in the complex ones a covalent bond is formed between hydrogen, light metals (such as *Li*, *Na*, *Mg*) and a trivalent cation (*B* or *Al*). The use of metal hydrides is limited by cost and low gravimetric storage densities, despite excellent reversibilities and kinetics. In contrast, complex hydrides are cheaper and have high storage capacities but are limited by desorption kinetics that are slow and occur at high temperatures and with deteriorating

performance after several cycles [14].

The other technique that can be used to store hydrogen is adsorption. In this case, hydrogen interacts with weak van der Waals bonds with a material with a high surface area. Among the most studied adsorbent materials are MOFs and carbon materials such as nanotubes, graphene and activated carbon. In this thesis work, the performance of activated carbons has been analyzed in detail.

The main characteristic of activated carbons is their high surface area: chemical activation processes make it possible to produce a highly porous carbon-based material with a heterogeneous pore size distribution, from a few *nm* to a few tens of μm . The ideal pore size for hydrogen adsorption would be 1 *nm* or less, since in pores with this size the hydrogen would be subjected to an "additional" potential due to the proximity of the pore's walls. Under these conditions, capillary condensation phenomena can occur, allowing the material to adsorb large amounts of hydrogen. The binding energy between the biochar surface and hydrogen is about 5-15 *kJ/mol*, which makes these materials performing only at very low temperatures. Values around 30 *kJ/mol* are estimated to increase the working temperatures of biochar to ambient temperature [15, 16].

Biochar is prepared through two steps: pyrolysis and activation. In the pyrolysis process, biomass is treated at high temperatures (300-1000°C) in absence of oxygen to degrade all the organic matter and incentivize the formation of a graphitic carbonaceous matrix. In the activation process, the formation of micropores and the increase in surface area are stimulated. Activation processes can be physical (with steam or CO_2 at high temperatures) or chemical (exploiting contact with chemical reagents such as KOH , H_3PO_4 or H_2O_2) [17, 18].

In the experimental part of this thesis, activated biochar was prepared from agricultural and food wastes. Two starting biomasses, never used in literature for hydrogen storage, were chosen: wheat waste and bean husks. Biomasses play a very important role in the circular economy, and their use in the energy field is definitely an optimal recovery of these materials.

The experimental approach taken in this thesis is shown in figure 2.4: the two chosen biomasses have been pyrolyzed at different temperatures (450°C and 650°C) for different times (2, 4, 8 and 12 hours). The obtained biochars have been subsequently chemically activated with KOH by two different procedures: through a KOH solution in which the biochar is placed and by dry activation, starting from tablets forming a solid mixture between the reagent and the biochar. Both procedures involve a two-hour heat treatment at 650°C. The raw, pyrolyzed and activated materials were characterized by various techniques. Morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM), in which elemental analysis (EDX) was also performed. Through thermal analysis in TGA and DSC, the thermal stability of the samples was evaluated. By X-ray diffraction (XRD) the structure of the produced materials was rated. Characterization of surface functional

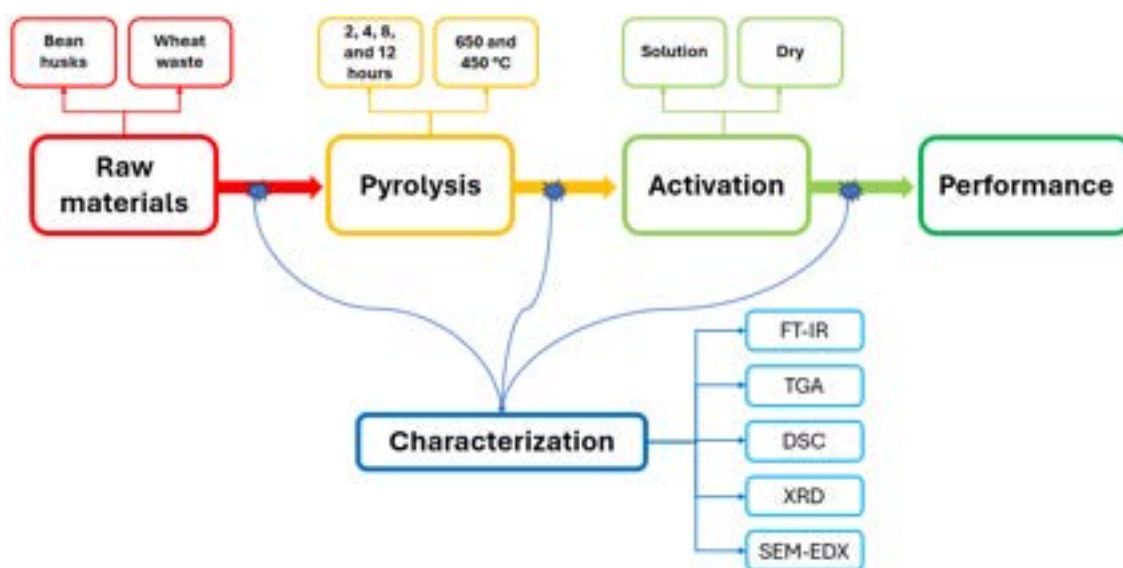


Figura 2.4: Experimental approach.

groups was performed by FT-IR. The performance of the activated biochars was measured with the PCT manometric instrument.

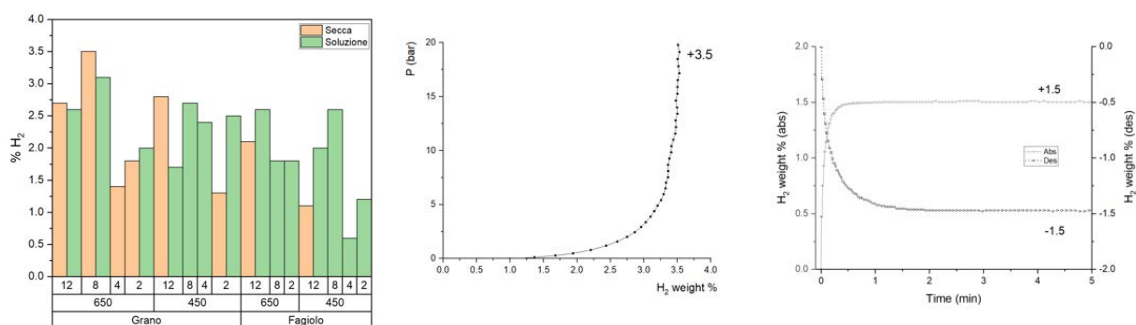


Figura 2.5: Hydrogen adsorption performance obtained (left); example of PCT measurement (center); example of kinetic measurement (right)

Hydrogen storage capacities of up to 3.55 % in mass of H_2 in liquid nitrogen were obtained in the wheat sample pyrolyzed at 650 °C for 12 h and dry-activated. In general, for almost all the samples analyzed, relevant adsorption capacities have been obtained although lower than the gravimetric reference values given by the US Department Of Energy (DOE). Better performance has been achieved in wheat samples than in bean biochar. The characterizations carried out show that wheat decomposes more cleanly and neatly, leading to a homogeneous carbonaceous material, unlike bean, which degrades in many steps and over a wide temperature range, leading to a product with a heterogeneous pore size distribution. This difference is clearly visible from the images acquired by SEM. The best pyrolysis process is the one that allows all organic matter to be degraded without incinerating the sample. In the case of wheat, a treatment at 650

°C for 8-12 h is optimal for the production of a performing material. In bean these conditions do not guarantee the formation of a suitable carbon structure. The two activation procedures yielded comparable results, but solution activation is less energy intensive because of the thermal process is shorter than dry activation. The disadvantage of dry activation is the contamination due to the corrosion of the alumina shuttle used.

The prepared materials have the disadvantage of working well at cryogenic temperatures, but they are cheap and allow working at low pressures (within 5-10 bar) with very fast adsorption (about 30 seconds) and desorption (about one minute) kinetics thus being a viable alternative for solid-state hydrogen storage.

Parte I

Idrogeno

3 Caratteristiche generali

L'idrogeno è l'elemento chimico più leggero ed è il primo della tavola periodica, con il numero atomico 1. Il suo simbolo chimico è H , e la sua massa atomica è di $1.008 u$ (unità di massa atomica). L'idrogeno è un gas incolore, inodore e insapore, con un punto di ebollizione e un punto di congelamento molto basso, rispettivamente $-252,87\text{ }^\circ\text{C}$ e $-259,16\text{ }^\circ\text{C}$.

La sua struttura atomica è costituita da un solo elettrone e un solo protone. La sua configurazione elettronica è $1s^1$. La semplicità della sua struttura atomica lo rende un elemento unico e di grande importanza in vari contesti scientifici e industriali. Il diidrogeno (H_2), la formula molecolare elementare, è la molecola più semplice in quanto composta da due protoni e due elettroni legati da un legame covalente non polare, poiché gli atomi hanno la stessa elettronegatività.

L'idrogeno presenta tre isotopi naturali: protio (1H), deuterio (2H o D) e trizio (3H). Il protio è l'isotopo più comune e rappresenta il 99,98% dell'idrogeno, per questo le proprietà si intendono riferite comunemente a questo isotopo. Il deuterio contiene un neutrone aggiuntivo, mentre il trizio ne contiene due in più. Il deuterio viene spesso utilizzato in studi scientifici e in applicazioni industriali, mentre il trizio è radioattivo e può essere utilizzato in reazioni di fusione nucleare.

L'idrogeno è il terzo elemento per abbondanza atomica sulla terra sulla terra ($\sim 15\%$) e il nono in massa ($\sim 1\%$). Le più importanti fonti provengono dall'acqua e dagli idrocarburi (in atmosfera è presente in concentrazioni di circa 0.5 ppm). L'idrogeno costituisce circa il 73% della materia ordinaria dell'universo, insieme al 25% dell'elio, ne costituiscono il 98%. Esso deriva dalla nucleosintesi, processo fondamentale avvenuto nelle prime fasi primordiali dell'universo e che attualmente avviene all'interno delle stelle durante il loro ciclo di vita.

L'idrogeno è ampiamente utilizzato nel settore industriale, principalmente come materia prima per la produzione di ammoniaca (NH_3) mediante il processo di Haber-Bosch. L'ammoniaca è essenziale per la produzione di fertilizzanti. L'idrogeno è anche utilizzato nella raffinazione del petrolio, nella produzione di metalli e nella sintesi di vari composti chimici.

Nella ricerca scientifica, l'idrogeno è coinvolto in molte aree tra cui la fusione nucleare, la ricerca spaziale e tecnologie energetiche dove può essere utilizzato come vettore energetico per alimentare celle a combustibile, che convertono l'idrogeno in elettricità e acqua senza emissioni di sostanze inquinanti. Inoltre, può essere impiegato come carburante per veicoli a idrogeno, contribuendo alla riduzione delle emissioni di gas serra.

La prima descrizione dell'idrogeno gassoso è da attribuire *Paracelso* (1493-1541) che lo ottenne facendo reagire dei metalli con acidi forti. Dopo alcuni studi di *R. Boyle* e *H. Cavendish*, nel 1783 *A. Lavoisier*, insieme a *Laplace*, gli assegnarono il nome di "idrogeno" quando scoprirono che la combustione di diidrogeno genera acqua, dal greco «generatore d'acqua».

Nel 1839, l'inglese *W. R. Grove*, sviluppò la prima cella a combustibile alimentata a idrogeno. Per tutto il XIX secolo, fu utilizzato principalmente come combustibile per il ri-

scaldamento o in miscela con metano, monossido di carbonio e etilene (gas di città) per l'illuminazione; ma veniva prodotto con il carbone. Tuttavia, con l'avanzare della rivoluzione industriale, l'idrogeno trovò applicazioni sempre più ampie, soprattutto nel settore chimico. Un passo significativo fu il processo Haber-Bosch, brevettato nel 1910 e sviluppato durante la prima guerra mondiale, che permise la produzione di ammoniaca su larga scala per la produzione di munizioni prima, e di fertilizzanti successivamente. Negli Stati Uniti, la NASA, fondata nel 1958, contribuì in modo significativo alla storia dell'idrogeno, impiegandolo come carburante liquido. Il primo shuttle spaziale con combustibile idrogeno e ossigeno liquidi fu lanciato nel 1981. L'uso dell'idrogeno come combustibile derivato dall'acqua fu proposto per la prima volta da Jules Verne, anticipando di molto il suo ruolo futuro nelle tecnologie energetiche.

In tabella 3.1 sono riportati i principali dati chimico-fisici dell'idrogeno atomico e molecolare.

Tabella 3.1: Proprietà chimico fisiche dell'idrogeno[19].

Generalità	
Nome, simbolo, numero atomico	Idrogeno atomico, H, 1
Serie	non metalli
Gruppo, periodo, blocco	1 (IA), 1, s
Configurazione elettronica	1S ¹
Proprietà atomiche	
Peso atomico	1,00784 <i>u</i>
Raggio atomico	53 <i>pm</i>
Raggio covalente	37 <i>pm</i>
Raggio di van der Waals	120 <i>pm</i>
Stati di ossidazione	±1
Elettronegatività	2,2 (Scala di Pauling)
Energia di prima ionizzazione	1312,06 <i>kJ/mol</i>
Proprietà fisiche	
Punto di fusione	-259,125 °C
Punto di ebollizione	-252,882 °C
Punto critico	-241,14 C a 1,293 <i>MPa</i>
Volume molare	11,42 · 10 ⁻³ <i>m³mol⁻¹</i>
Entalpia di evaporazione	0,44936 <i>kJ/mol</i>
Entalpia di fusione	0,05868 <i>kJ/mol</i>
Tensione di vapore	209 <i>kPa</i> a 23K
Densità (g)	0,084 <i>g/L</i>
Densità (l)	70.8 <i>g/L</i>
Calore specifico a pressione costante	14.34 <i>kJ/kg · K</i>
Calore specifico a volume costante	10.12 <i>kJ/kg · K</i>
Rapporto dei calori specifici	1.42
Potere calorifico inferiore (massa)	120 <i>MJ/kg</i>
Potere calorifico superiore, (massa)	141.8 <i>MJ/kg</i>
Aria/combustibile a 27 C e 1 atm	34.2 <i>kg/kg</i>
Limiti di infiammabilità nell'aria	4% - 75%
Limiti esplosività	18.2% - 58.9% in aria
Massima velocità di combustione in aria	2.7/3.46 <i>m/s</i>
Temperatura massima della fiamma	1526.85° C
Temperatura di autoignizione	400°C/571° C

4 Utilizzo e applicazioni

L'idrogeno è utilizzato nell'industria da più di un secolo, soprattutto come materia prima nei processi chimici. La domanda totale di idrogeno nel 2020 in Europa è stata di 8,7 milioni di tonnellate (Mt). La maggior parte della domanda proviene dalle raffinerie e dagli impianti di produzione di ammoniaca. Insieme, questi due settori hanno consumato quasi l'80% dell'idrogeno prodotto in Europa [20].

La domanda globale di idrogeno ha raggiunto oltre 94 (Mt) nel 2021, con un aumento del 5% rispetto all'anno precedente e rispetto ai 91 Mt del 2019 (livello pre-pandemia COVID-19). La Cina è il più grande consumatore al mondo, con una domanda nel 2021 di circa 28 Mt, gli Stati Uniti sono il secondo consumatore e il Medio Oriente è il terzo consumatore, con circa 12 Mt. Le previsioni stimano che la domanda di idrogeno potrebbe raggiungere 115 Mt entro il 2030. La maggior parte di questa crescita sarebbe dovuta alle applicazioni tradizionali, con una piccola quota (meno di 2 Mt) per usi innovativi come quello energetico [21].

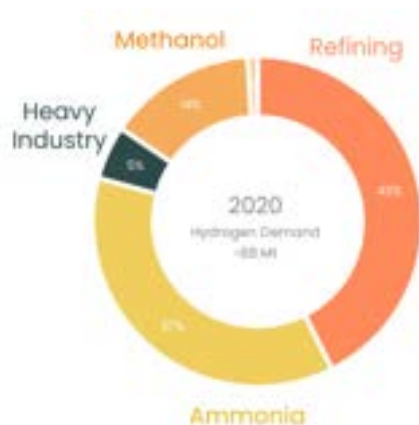


Figura 4.1: Domanda globale di idrogeno per settore [22].

L'utilizzo principale, attuale, dell'idrogeno è attribuibile all'industria petrolifera dove viene utilizzato per rimuovere impurità, come lo zolfo, e per trasformare le frazioni di petrolio pesante in prodotti più leggeri. La domanda di idrogeno nella raffinazione ha raggiunto il suo massimo storico di 40 Mt nel 2018, valore sceso bruscamente a circa 38 milioni di tonnellate nel 2020, quando la pandemia ha frenato l'attività di raffinazione. La quasi totalità dell'idrogeno utilizzato nelle raffinerie è prodotta da combustibili fossili, che ha provocato l'immissione di oltre 200 Mt di CO_2 solo nel 2021. Si stima che la richiesta di idrogeno per questo utilizzo entro il 2030 arriverà ad oltre 47Mt [21]. L'hydrocracking è il processo industriale attraverso il quale vengono prodotti idrocarburi leggeri per rottura di idrocarburi paraffinici pesanti. Quella con l'idrogeno è una variante del cracking catalitico che viene condotto a temperature e pressioni piuttosto alte (10 MPa e 300°C). Vengono prodotti principalmente idrocarburi saturi dal GPL alle paraffine a seconda della materia prima e delle condizioni di processo.

Il consumo globale di idrogeno nell'industria chimica richiede circa 50 Mt all'anno e le previsioni per il 2030 stimano una richiesta in questo settore oltre le 65 Mt. La produzione più importante è quella dell'ammoniaca, fondamentale e strategica in diversi settori la cui produzione nel 2021 è stata di 183 Mt [23]. Viene prodotta a partire da idrogeno e azoto sfruttando catalizzatori di *Fe* secondo la reazione:



Reazione esoergonica ed esotermica incentivata da alte pressioni e raffreddamento costante [20]. Altri processi industriali importanti riguardano la produzione di metanolo (15 Mt all'anno) e l'industria siderurgica (5 Mt all'anno). Consumi nettamente inferiori di idrogeno sono utilizzati in vari processi di elettronica, idrogenazione di acidi grassi, produzione di vetro, processi cloro-alcalini e cloro-soda [21].

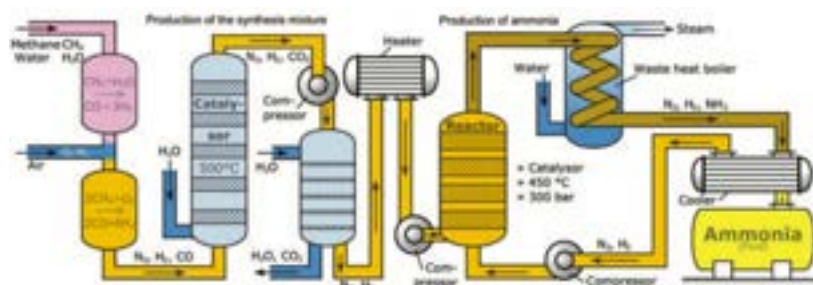


Figura 4.2: Impianto industriale per il processo di Haber-Bosch per la produzione di ammoniaca.

La domanda di idrogeno nel settore dei trasporti ammonta a più di 30 000 tonnellate (kt) nel 2021, il 60% in più rispetto all'anno precedente. Tuttavia, l'utilizzo nei trasporti rappresenta solo lo 0,03% di quello prodotto globalmente. I veicoli stradali che richiedono più idrogeno sono camion e autobus a causa del loro elevato chilometraggio annuo e del peso elevato. Il numero di autocarri pesanti a idrogeno è aumentato in modo significativo nel 2021 (più di 60 volte rispetto al 2020). La Germania ha portato alla realizzazione della prima flotta di treni a celle a combustibile (14 treni) in Bassa Sassonia nell'agosto 2022. L'interesse per questa tecnologia cresce sempre di più anche per il fatto che l'idrogeno offre una soluzione per la decarbonizzazione delle linee ferroviarie diesel, dove l'elettrificazione è difficile e le distanze sono troppo lunghe per essere coperte da treni elettrici a batteria. Il consumo di idrogeno per il trasporto ferroviario è stato comunque molto limitato, inferiore a 0,1 kt nel 2021. Ci sono anche diverse aziende, tra cui *Airbus*, che stanno sviluppando aerei alimentati a idrogeno, la cui commercializzazione avverrà probabilmente dopo il 2030 [21].

L'idrogeno svolge solo un ruolo ancora trascurabile come combustibile nel settore energetico. Rappresenta meno dello 0,2% della produzione globale di elettricità e utilizza per lo più miscele gassose ad alto contenuto di idrogeno provenienti dalla produzione di acciaio, dalle raffinerie e dagli impianti petrolchimici. Le tecnologie attuali per la generazione di energia elettrica che possono utilizzare l'idrogeno sono motori a gas alternativi, celle a combustibile e turbine a gas [21]. Nella transizione che avverrà nei prossimi an-

ni, spostando l'economia dai combustibili fossili a risorse sostenibili, l' H_2 può giocare un ruolo fondamentale. Secondo le proiezioni, per raggiungere gli obiettivi di neutralità rispetto alle emissioni di anidride carbonica per il 2050, come richiesto dall'accordo di Parigi, per mantenere l'aumento della temperatura terrestre al di sotto di 1,5-2,0°C, è necessaria una capacità di produzione di H_2 dieci volte superiore a quella attuale, come mostrato in figura 4.3 [24].



Figura 4.3: Proiezione della domanda di idrogeno fino al 2050 suddivisa per settori [24].

5 Produzione

La produzione a basso costo, senza emissioni e a elevata purezza di idrogeno è il primo passo per poterlo considerare un vettore energetico utilizzabile a livello globale. L'idrogeno può essere prodotto attraverso numerosi processi che sfruttano energia elettrica, luminosa, chimica, biologica, termica oppure una combinazione di queste fonti energetiche. I diversi metodi di produzione sono caratterizzati da purezza, economicità, efficacia, tipo di materia prima e richiesta energetica. In questo capitolo verranno passati in rassegna i principali metodi di produzione attuali e quelli più innovativi.

I metodi per la produzione dell'idrogeno possono essere divisi in due grandi categorie: quelli che sfruttano i combustibili fossili e quelli che invece utilizzano le risorse rinnovabili. Le due tecniche principali che sfruttano i combustibili fossili sono il reforming e la pirolisi di idrocarburi. I metodi rinnovabili invece, sfruttano risorse che possono essere rigenerate in tempi brevi e si basano sull'utilizzo delle biomasse o sulle tecnologie di scissione dell'acqua come l'elettrolisi. Le biomasse possono essere usate per fare avvenire fermentazioni biologiche oppure come combustibili per trattamenti termochimici. L'elettrolisi può essere utilizzata per ottenere idrogeno sfruttando corrente elettrica prodotta da risorse rinnovabili.

Alla fine del 2021, quasi il 47% della produzione globale di idrogeno proveniva dal gas naturale, il 27% dal carbone, il 22% dal petrolio (come sottoprodotto) e solo il 4% circa dall'elettrolisi [19].

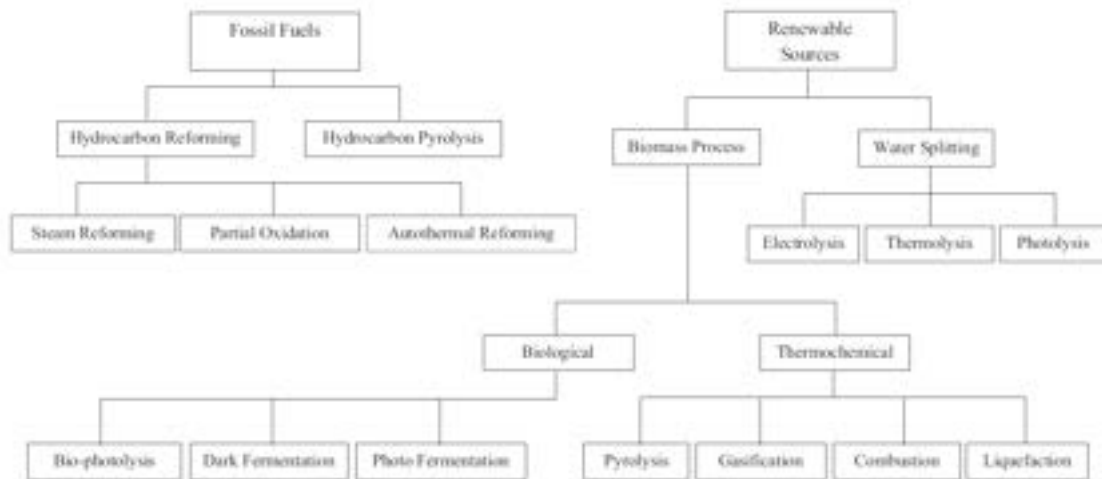


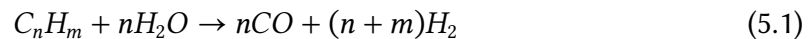
Figura 5.1: Metodi per la produzione di idrogeno [25].

5.1 Reforming di idrocarburi

Il reforming degli idrocarburi è il processo mediante il quale il combustibile viene convertito in idrogeno attraverso processi che sfruttano vapore oppure l'ossigeno. Possono essere classificati in steam reforming, ossidazione parziale e reforming autotermico.

Steam reforming

Lo steam reforming rappresenta un processo chiave nella produzione di idrogeno su larga scala ed è uno degli approcci più ampiamente impiegati per ottenerlo da idrocarburi. Questo metodo coinvolge una reazione catalitica tra un idrocarburo e il vapore acqueo, generando H_2 , CO e CO_2 . Il processo può essere diviso in tre fasi principali: produzione del syngas, reazione di spostamento acqua-gas e purificazione del gas. Nella prima fase gli idrocarburi, spesso il metano, reagiscono con il vapore acqueo in presenza di un catalizzatore a base di nichel ad elevata temperatura e pressione (800°C, 3.5 MPa):



nel caso del metano:



Il syngas prodotto nella fase precedente è sottoposto a una reazione di spostamento acqua-gas. In questa fase, il monossido di carbonio reagisce con il vapore acqueo per produrre idrogeno e biossido di carbonio secondo la reazione:



Infine, la miscela gassosa attraversa una fase di metanazione o purificazione per rimuovere eventuali tracce residue di CO e CO_2 , ottimizzando così la purezza dell'idrogeno prodotto.

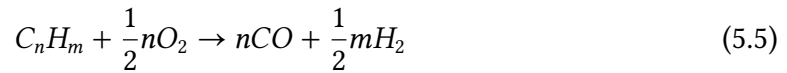


Il processo di steam reforming deve sempre essere associato a processi di rimozione dello zolfo dalla materia prima per evitare l'intossicazione del catalizzatore. L'efficienza di conversione del processo è compresa tra il 74% e l'85% e la purezza ottenuta può arrivare al 99% con opportune purificazioni. Le emissioni totali di CO_2 arrivano a fino a 0,3-0,4 m^3 di per m^3 di H_2 prodotto. I costi per l'idrogeno prodotto in questo modo si aggirano intorno ai 2,27 \$/kg e 2,08 \$/kg senza processi di purificazione aggiuntivi. Recentemente sono stati sviluppati impianti a base di membrane al palladio che consentono di lavorare a temperature inferiori facendo avvenire la reazione in un solo passaggio, facilitando la separazione dei prodotti [25].

Ossidazione parziale

Il metodo di ossidazione parziale converte vapore, ossigeno e idrocarburi in idrogeno e ossidi di carbonio. Il processo catalizzato avviene a circa 950 °C e può essere effettuato con idrocarburi che vanno dal metano alla nafta. In alternativa, può essere svolto senza catalizzatore a temperature maggiori usando oli pesanti e carbone. L'ossigeno puro viene usato per ossidare parzialmente la materia prima e il syngas prodotto viene successivamente trattato e purificato come nel processo di steam reforming. La reazione di

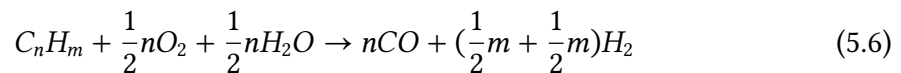
ossidazione può essere scritta come:



Il costo dell'impianto necessario per questo tipo di processo rende molto alto l'investimento iniziale. Si raggiungono efficienze compresa tra il 60% e il 75%. Il costo complessivo di produzione si aggira intorno a 1.63 \$/kg se purificato e 1.34\$/kg senza ulteriori processi di raffinamento.

Reforming autotermico

Il metodo di autothermal reforming (reforming autotermico) utilizza la reazione esotermica della parziale ossidazione per fornire il calore necessario al processo di steam reforming aumentando la produzione di idrogeno e la resa del processo. In pratica, vapore e ossigeno vengono inseriti nel reattore contemporaneamente reagendo come:



Partendo dal metano l'efficienza termica è compresa tra il 60% e il 75%, lavorando a circa 700°C; il costo si aggira intorno ai 1.48 \$/kg.

5.2 Pirolisi degli idrocarburi

La pirolisi degli idrocarburi è un processo nel quale scaldando un idrocarburo, unico reagente necessario, si ottiene idrogeno attraverso una reazione di decomposizione che può essere scritta come:

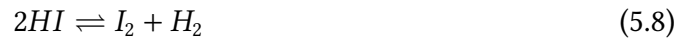


La decomposizione degli idrocarburi liquidi leggeri (T_e tra 50 e 200 °C) avviene con la formazione di carbonio elementare e idrogeno, mentre nel caso di idrocarburi pesanti (T_e 350°C), l'idrogeno viene prodotto in due fasi: idrogassificazione e cracking del metano. La reazione avviene in un reattore privo di aria e di acqua a temperature che, a seconda della materia prima, arrivano fino a 980°C a pressione atmosferica. Questo processo non richiede processi di purificazione come nel caso dello steam reforming [25].

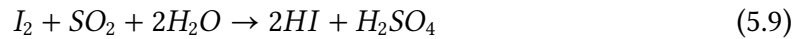
5.3 Processo iodio-zolfo

Il processo Iodio-Zolfo è un'altra tecnica utilizzata per la produzione di idrogeno. Il processo si articola in diverse fasi chiave, ognuna delle quali svolge un ruolo fondamentale nell'ottenere un elevato rendimento di produzione di idrogeno.

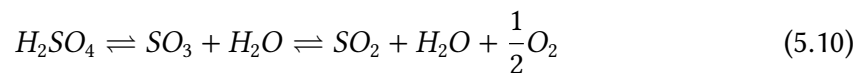
Inizialmente, l'idrogeno viene prodotto per ossidazione dello iodio elementare mediante un processo di decomposizione termica che avviene a 450°C.



Si decompone solo il 16% dell'*HI* prodotto, l'idrogeno viene rimosso e immagazzinato. L'*HI* viene prodotto attraverso la reazione di Bunsen, che avviene intorno ai 120°C:



L'anidride solforosa viene prodotta per aggiunta di acqua dalla reazione:



in cui il primo equilibrio avviene a 600°C e il secondo a 850°C. Il risultato è un ciclo chiuso che permette di ottenere idrogeno e ossigeno fornendo al sistema calore e acqua:



Uno dei vantaggi significativi del processo Iodio-Zolfo è la capacità di generare idrogeno ad alta purezza, riducendo al minimo la presenza di impurità. Tuttavia, va notato che il processo Iodio-Zolfo presenta alcune limitazioni dovute alla gestione dei reagenti reattivi e la necessità di affrontare specifiche condizioni di temperatura e pressione. La complessità delle reazioni coinvolte richiede un approccio attentamente progettato e un controllo preciso dei parametri di processo [26].

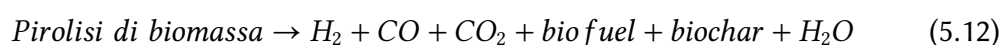
5.4 Biomasse

Le biomasse sono una fonte rinnovabile di energia primaria che derivano da materiali vegetali e animali, come colture coltivate appositamente, residui di colture, legno proveniente dalle foreste e residui forestali, erba, residui industriali, rifiuti animali e municipali. L'energia contenuta nelle biomasse deriva, in ultima analisi, dall'energia solare, dove è immagazzinata nei legami chimici della materia organica costruita grazie alla fotosintesi. Sebbene venga rilasciato biossido di carbonio quando la biomassa viene utilizzata per la produzione di energia, questa quantità di emissioni gassose è equivalente a quella assorbita dagli organismi quando erano ancora in vita, quindi di fatto "azzerano" il bilancio.

Le biomasse possono essere utilizzate attraverso metodi termochimici e biologici. Nonostante i processi biologici siano più ecologici e meno energeticamente intensivi, poiché operano in condizioni miti, essi forniscono velocità di reazione e rese piuttosto basse. D'altra parte, i processi termochimici sono molto più veloci e offrono una resa stechiometrica più elevata ma sono energivori.

Processi termochimici

I processi termochimici costituiscono la tecnica attraverso la quale la biomassa può essere trasformata in miscele gassose ricche di idrogeno. I due processi termochimici principali sono la pirolisi e la gassificazione. Entrambi i processi producono, tra gli altri prodotti gassosi, CH_4 e CO , che possono essere ulteriormente processati con steam reforming. La pirolisi della biomassa è un processo termochimico che forma oli liquidi, carbone solido e composti gassosi riscaldando la biomassa a una temperatura compresa tra i 300 e i 1000 °C. Si svolge in assenza totale di ossigeno, tranne nei casi in cui la combustione parziale è consentita per fornire l'energia termica necessaria al processo. I passaggi del processo di pirolisi della biomassa sono rappresentati in modo sintetico dalla seguente reazione:



La resa di produzione di idrogeno dipende dal tipo di materia prima, dalla temperatura e dal tempo di residenza. Il costo di produzione dalla pirolisi della biomassa varia da 1.25 \$/kg a 2.2 \$/kg.

La gassificazione è un processo in cui la biomassa viene convertita termochimicamente in un combustibile gassoso (syngas) attraverso pirolisi, riduzione e combustione parziale della biomassa. Si svolge a temperature comprese tra 500 e 1400 °C, con pressioni operative da atmosferiche a 33 bar, a seconda della scala dell'impianto. I tipi di reattori sono distinti in base al flusso e alla velocità del gassificante, alcuni esempi sono riportati in figura 5.2 [27]. Il tipo di biomassa, la dimensione delle particelle, la temperatura, il rapporto vapore-biomassa e il tipo di catalizzatore sono i principali parametri che influenzano la resa di produzione di idrogeno. Nella gassificazione a vapore, ad esempio, la resa di idrogeno è molto migliore rispetto alla pirolisi rapida. I costi sono confrontabili con la pirolisi [25].

Processi biologici

I processi biologici per la produzione di idrogeno sono considerati rinnovabili e rispettosi dell'ambiente, in quanto richiedono pochissima energia e comportano emissioni quasi nulle. La produzione biologica di idrogeno comprende: la fermentazione, la biofotolisi, processi enzimatici e l'elettrolisi microbica. In base alla richiesta di luce durante la conversione, la fermentazione può essere suddivisa in due categorie: fermentazione buia e fotofermentazione.

Alcuni microrganismi fotosintetici possono convertire direttamente l'energia solare in idrogeno a partire da substrati organici tramite il processo di fotofermentazione.

Fermentazione

La fermentazione può essere definita come un cambiamento chimico di substrati organici causato dall'attività dei microrganismi. Nella fermentazione buia, i microrganismi

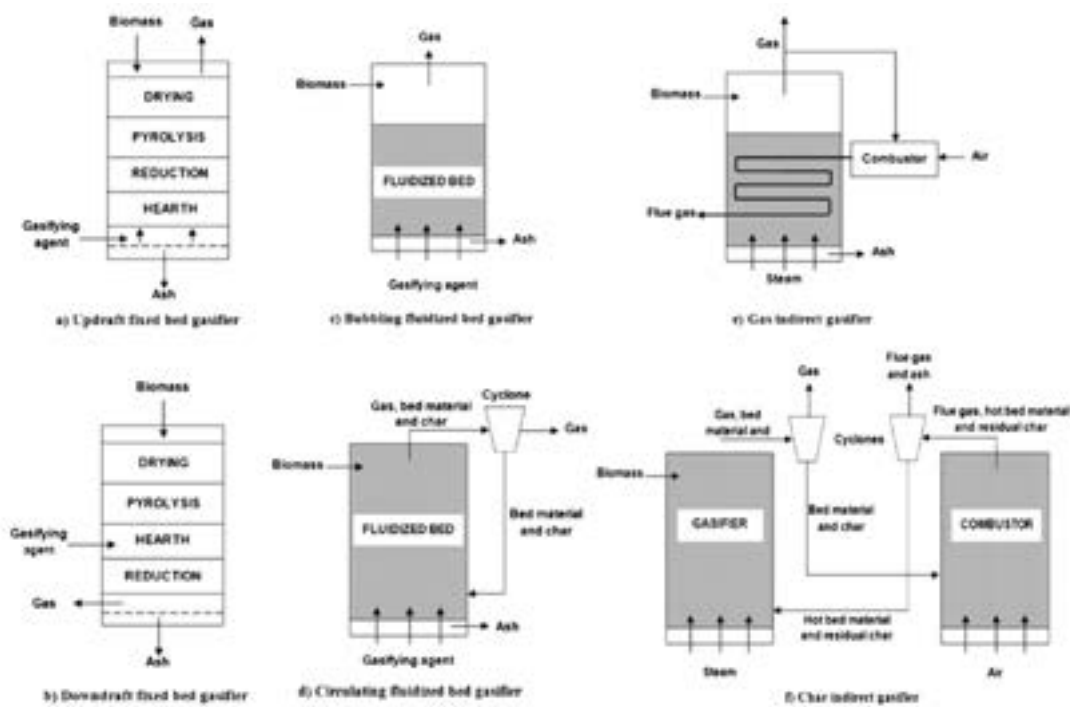


Figura 5.2: Configurazione di alcune tipologie di gassificatori.

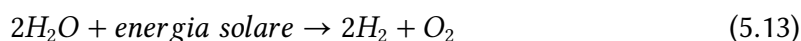
anaerobici convertono la biomassa in idrogeno attraverso una serie di reazioni metaboliche biochimiche. Anche se la fermentazione buia ha rese relativamente basse (massimo di 4 mol- H_2 /mol-glucosio), richiede un sistema di produzione molto semplice ed economico. Per produrre idrogeno in un sistema anaerobico, è necessario inibire i batteri metanogeni (batteri in grado di produrre metano a partire dalla biomassa, sfruttati per la produzione di biogas) in quanto sarebbero in competizione con i batteri che producono H_2 . La fermentazione buia può essere condotta a temperature comprese tra 26 e 40 °C o in condizioni iper-termofile (70 °C). L'uso di fonti di carbonio contenenti monosaccaridi o disaccaridi come glucosio, lattosio o saccarosio, garantisce rese migliori vista la semplicità dei substrati di partenza.

La produzione di idrogeno con questo metodo necessita ancora di molte ricerche prima di un suo uso generalizzato per determinare la migliore configurazione del reattore, migliori ceppi microbici, come mitigare gli effetti degli inibitori. Rimane comunque un metodo molto promettente vista l'economicità e la semplicità [27].

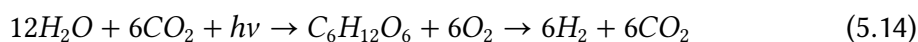
Biofotolisi

Nella biofotolisi, o fotofermentazione, l'energia solare può essere sfruttata per generare idrogeno attraverso la fotosintesi. Questo processo fotobiologico converte substrati organici in idrogeno coinvolgendo vari microorganismi (come i cianobatteri e le microalghe). La luce solare e la CO_2 sono gli input principali per consentire ai microorganismi di convertire la materia organica della biomassa in idrogeno attraverso una serie di processi metabolici che coinvolgono l'enzima idrogenasi. Il processo di biofotolisi per la

produzione di idrogeno può essere classificato in diretto e indiretto. Nella biofotolisi diretta, l'idrogeno può essere prodotto direttamente dall'acqua:



La fotolisi indiretta avviene in due fasi: prima la fotosintesi e l'accumulo di carboidrati, poi la fermentazione degli stessi:



Sebbene i processi di biofotolisi indiretta siano ancora in fase sperimentale, la produzione di H_2 da alghe potrebbe essere considerata come un metodo economico e sostenibile sia in termini di utilizzo dell'acqua sia di emissioni di CO_2 . Tuttavia, visto il basso potenziale di produzione di H_2 , sarebbero necessarie enormi aree per consentire una raccolta migliore della luce. A tal proposito sono già stati sviluppati reattori tubolari che consentono di ottimizzare la raccolta di luce in spazi ristretti. In alternativa possono essere sviluppati sistemi ibridi in cui si sfruttano simultaneamente batteri anaerobici e batteri fotosintetici. Molti carboidrati complessi contenuti nella biomassa possono essere digeriti da batteri anaerobici producendo idrogeno, mentre i prodotti secondari della fermentazione possono essere utilizzati da batteri fotosintetici per produrre ulteriore idrogeno. Il processo risulta così più efficiente. I principali parametri che influenzano il rendimento sono la temperatura, il pH e la concentrazione dei substrati organici. Il costo di produzione di idrogeno mediante processi ibridi si aggira tra 2,57 \$/kg e 2,83 \$/kg [25].

Processi enzimatici

Teoricamente, è possibile ottenere 12 moli di idrogeno per ogni mole di glucosio derivato dagli zuccheri della biomassa. Tuttavia, rese così alte non sono quasi mai raggiunte negli studi sperimentali. Partendo da amido e acqua è possibile rendere il processo molto più efficiente facendo agire direttamente gli enzimi responsabili delle fermentazioni all'interno dei microrganismi ottenendo rese fino al 70%. Gli enzimi vengono prodotti da microrganismi selezionati, vengono estratti e vengono usati per convertire i substrati senza generare metaboliti indesiderati. Poiché il processo enzimatico non coinvolge membrane cellulari che possono limitare il trasferimento di massa, come nel processo microbico, è possibile lavorare più velocemente per migliorare la produzione di idrogeno con un rendimento più elevato rispetto alla fermentazione [28].

Elettrolisi microbica

Sempre tra i metodi di produzione di idrogeno innovativi, l'elettrolisi microbica è relativamente recente e sfrutta l'azione catalitica dei microrganismi. Nel processo, batteri attivi degradano la materia organica a CO_2 , rilasciando elettroni e protoni. Gli elettroni vengono inviati al catodo tramite il circuito esterno esterno. I protoni migrano attraverso la membrana nella soluzione per formare idrogeno in assenza di ossigeno (catodo).

Sebbene questo processo richieda un basso input energetico (0,2-0,8 V) rispetto all'elettrolisi dell'acqua tipica (1,23-1,8 V), ha un rendimento di idrogeno più elevato fino al 80-100% [29].

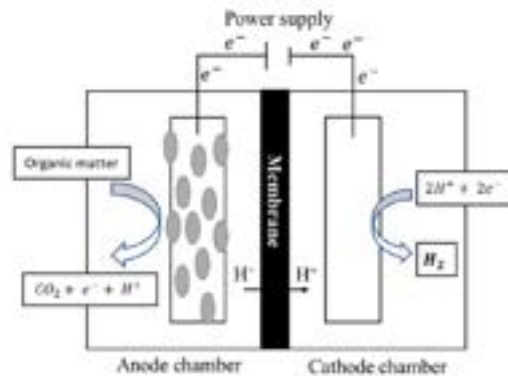


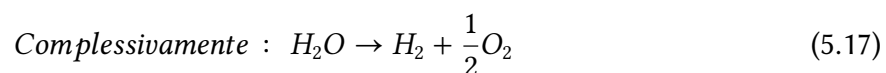
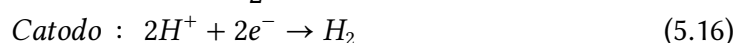
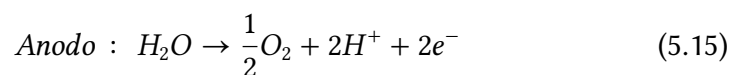
Figura 5.3: Principio di funzionamento dell'elettrolisi microbica.

5.5 Water splitting

L'ultimo metodo di produzione di idrogeno che rimane da presentare è quello dell'elettrolisi. L'ultimo in questa carrellata ma primo per importanza in un ottica di idrogeno proveniente esclusivamente da fonti rinnovabili. L'acqua è presente in grandi quantità sulla Terra e può essere utilizzata per la produzione di H_2 attraverso processi di *water splitting* come l'elettrolisi, la termolisi e la fotoelettrolisi. Se l'energia necessaria viene fornita da fonti rinnovabili, l'idrogeno prodotto sarebbe uno tra i vettori energetici più puliti che possano essere utilizzati.

Elettrolisi

Nel processo di elettrolisi, l'acqua è il reagente che viene dissociato in idrogeno e ossigeno sotto l'influenza di una corrente continua secondo le reazioni:



Sono stati sviluppati diversi sistemi di elettrolisi dell'acqua, tra cui l'elettrolisi alcalina, a membrane polimeriche a scambio protonico (PEM), e l'elettrolisi dell'acqua a tramite elettrolita ad ossido solido. In questi sistemi vengono utilizzati materiali e condizioni operative diverse, tuttavia, i principi operativi sono gli stessi [30].

I processi che avvengono in una cella di elettrolisi possono essere descritti in base ai principi della termodinamica. Quando una cella elettrolitica opera a temperatura e pressione costanti, l'energia richiesta per la reazione di elettrolisi dell'acqua è determinata dalla variazione di entalpia del processo (ΔH). Perché questa reazione abbia luogo, una parte dell'energia deve essere elettrica. Questa parte corrisponde alla variazione di energia libera di Gibbs (ΔG). Il resto è energia termica (Q) ed è uguale al prodotto tra la temperatura del processo e la variazione di entropia (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T\Delta S \quad (5.18)$$

La tensione di cella reversibile V_{rev} è la tensione minima richiesta affinché avvenga l'elettrolisi. Questa tensione può essere espressa come una funzione di G :

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (5.19)$$

dove z rappresenta il numero di moli di elettroni trasferiti per molecola di idrogeno e F è la costante di Faraday. Tuttavia, la tensione necessaria per far avvenire l'elettrolisi è superiore a quella teorica, per via di numerosi effetti parassiti [9].

Elettrolisi alcalina

L'elettrolisi alcalina dell'acqua è riconosciuta come una tecnologia matura, gli elettrolizzatori alcalini sono affidabili e sicuri, con una durata che può raggiungere i 15 anni; di conseguenza, costituiscono la tecnologia più diffusa a livello commerciale in tutto il mondo. Gli elettrolizzatori alcalini consentono di funzionare con un'efficienza tra il 47% e l'82%.

L'elettrolisi alcalina dell'acqua opera a bassa temperatura (60-80 °C), utilizzando una soluzione acquosa di KOH e/o $NaOH$ come elettrolita al 20-30% in massa. Il diaframma è in amianto e gli elettrodi sono di nichel. La purezza dell'idrogeno generato è approssimativamente del 99%; tuttavia, è necessario rimuovere la sospensione alcalina presente nel gas generato. La densità di corrente massima di funzionamento di un elettrolizzatore alcalino è inferiore a 400 mA/cm^2 , e il consumo energetico per la produzione di H_2 è di $4,5-5,5 \text{ kWh/m}^3$, con un'efficienza di produzione del 60%. Per evitare che idrogeno e ossigeno penetrino nel diaframma poroso di amianto, causando un rischio di esplosione, la pressione tra il lato anodico e catodico deve essere bilanciata. Inoltre, gli elettrolizzatori alcalini non possono avviarsi rapidamente avendo una risposta al carico lenta. La lunga preparazione all'avvio rende difficile adattare gli elettrolizzatori alcalini alla natura variabile delle fonti di energia rinnovabile. Pertanto, vengono di solito utilizzati con un ingresso di potenza costante.

Elettrolisi a membrana a scambio protonico

Nella PEM, l'elettrolita è costituito da membrane polimeriche a scambio protonico. La permeabilità del gas in una membrana PEM è molto inferiore a quella dell'amianto. Gli elettrolizzatori PEM contengono meno sostanze pericolose, inoltre, la risposta rapida,

l'alta efficienza, il design compatto e l'alta pressione di uscita rendono questa tipologia di elettrolisi una tecnologia promettente per la produzione di idrogeno. I costi dei metalli preziosi utilizzati come elettrocatalizzatori rendono tuttavia quest'ultima più costosa dell'elettrolisi alcalina. Comunque, si prevede che con lo sviluppo di impianti di maggiori dimensioni il costo possa diventare competitivo. RuO_2 e IrO_2 sono classificati come i migliori catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua nelle PEM, mentre Pt è considerato il catalizzatore di riferimento per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Tuttavia, l'alto costo di questi metalli preziosi impedisce la loro applicazione pratica su larga scala, per questo, la ricerca si sta concentrando sugli elettrocatalizzatori per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Progressi in questo settore potrebbero ridurre i costi della generazione di H_2 e accelerare ulteriormente lo sviluppo commerciale della tecnologia di elettrolisi dell'acqua PEM.

Elettrolisi a ossido solido

Le SOE funzionano a temperature elevate (600 °C-900 °C), risultando molto più efficienti degli altri elettrolizzatori. La ricerca sulle SOE avanza di pari passo con quella delle celle a combustibile a ossido solido (SOFC), operando in modalità inversa. Tra gli elettroliti a ossido solido più comuni, viene impiegata la zirconia che viene stabilizzata con ossido di ittrio. Questo materiale mostra una buona conducibilità ionica (O^{2-}) alle elevate temperature operative grazie a un meccanismo che coinvolge le lacune di ossigeno presenti nel reticolo di ossidi misti. Il catodo è generalmente composto di nichel e zirconia. L'anodo è comunemente un composito di zirconia e perovskiti.

Dal punto di vista termodinamico, le SOE sono convenienti perché, mentre la domanda totale di energia per la reazione di scissione dell'acqua aumenta solo leggermente all'aumentare della temperatura, la domanda di energia elettrica diminuisce significativamente. Ciò significa che la quantità di energia richiesta che può essere fornita sotto forma di calore aumenta con la temperatura dell'elettrolisi. Le caratteristiche del funzionamento delle SOE rendono questa tecnologia molto interessante per la produzione di idrogeno quando è disponibile una fonte di calore ad alta temperatura come in centrali nucleari o nell'energia geotermica.

La stabilità termica dei materiali che lavorano ad alte temperature e i problemi di tenuta rimangono notevoli sfide per quanto riguarda la loro commercializzazione. Si stima che ci vorranno almeno dieci anni prima che le SOE siano completamente fruibili [9].

Nelle figure 5.4, 5.5 e 5.6 sono riportate delle immagini che mostrano schematicamente il funzionamento delle tre tipologie di elettrolizzatori.

Termolisi e fotoelettrolisi

La termolisi può essere definita come la scissione termochimica dell'acqua, mediante la quale, l'acqua viene riscaldata a temperature elevate fino a decomporla in idrogeno e ossigeno. La decomposizione dell'acqua non avviene fino a quando la temperatura non supera, generalmente, i 2500 °C, affinché la funzione di Gibbs (ΔG) diventi zero e la separazione dell'idrogeno dalla miscela in equilibrio diventi realizzabile (per $T > 2500^\circ\text{C}$:

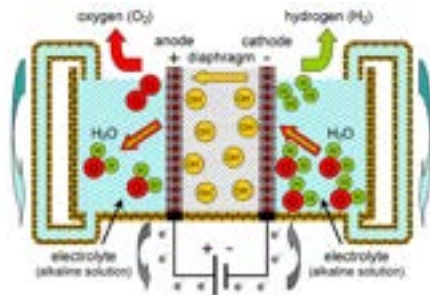


Figura 5.4: Schema di una cella elettrolitica alcalina.

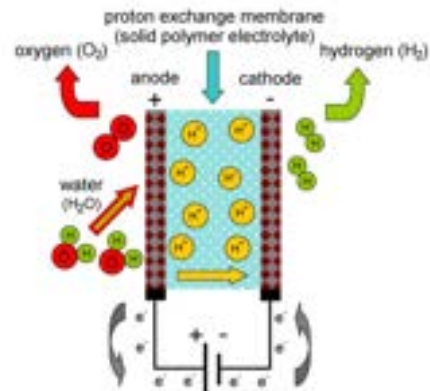


Figura 5.5: Schema di una cella elettrolitica PEM.

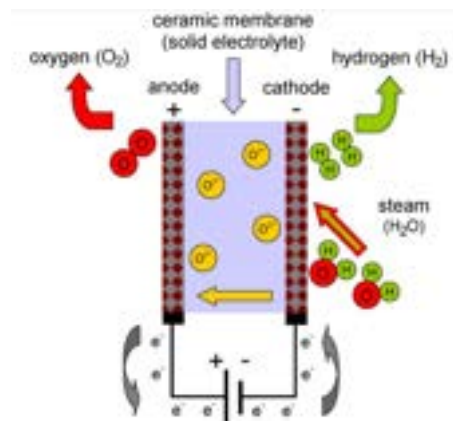
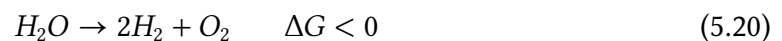


Figura 5.6: Schema di una cella elettrolitica SOE.



Dato che tali consumi energetici non potrebbero essere raggiunti da fonti di calore sostenibili, sono stati proposti diversi cicli di scissione termochimica dell'acqua per abbassare la temperatura e migliorare l'efficienza complessiva. I cicli termochimici consistono in una serie di reazioni chimiche a diverse temperature e costituiscono uno dei processi più promettenti attraverso i quali il calore viene convertito in energia chimica sotto forma di idrogeno [25]. Le temperature elevate possono essere fornite mediante energia solare o nucleare. Attualmente, i cicli termochimici a bassa temperatura più promettenti sembrano essere quelli catalizzati da Cu-Cl e Mg-Cl, con il requisito di almeno 550 °C di calore. Va sottolineato che, l'investimento di capitale per l'attrezzatura necessaria, la tossicità degli elementi coinvolti e l'energia termica richiesta sono aspetti che si riflettono sul costo di produzione dell' H_2 , rendendo la termolisi una tecnologia costosa ed energivora [31].

La fotolisi, in generale, si verifica quando l'energia della luce visibile viene assorbita con

l'aiuto di alcuni fotocatalizzatori e viene quindi utilizzata per decomporre l'acqua in H_2 e O_2 . Vengono sfruttati alcuni materiali semiconduttori e il processo di scissione dell'acqua è simile all'elettrolisi. In particolare, se un fotone con un'energia maggiore o uguale alla lacuna energetica del semiconduttore colpisce la superficie, si genera una coppia elettrone-buca che viene separata dal campo elettrico nel semiconduttore. Le buche migrano all'anodo dove scindono l'acqua sviluppando O_2 mentre gli elettroni fluiscono al catodo dove si forma H_2 [32]. Anche se l'energia libera necessaria per la decomposizione dell'acqua è solo di 1,23 eV, la separazione buca-elettrone, richiede l'applicazione di un potenziale di polarizzazione esterno, che riduce l'efficienza complessiva del processo. Tra i materiali che sono stati studiati come elettrodi nelle celle di fotoelettrolisi: SiC e TiO_2 . Uno studio recente ha ipotizzato un costo di produzione di 10,36 \$ per kg di idrogeno prodotto [33].

5.6 Considerazioni sulla produzione globale di H_2

A seconda del metodo di produzione e delle risorse energetiche impiegate, l'idrogeno può essere prodotto con costi ed emissioni notevolmente differenti. Per questa ragione le tecnologie di generazione di idrogeno sono spesso classificate in base a diversi colori riportati in figura 5.7 [34].

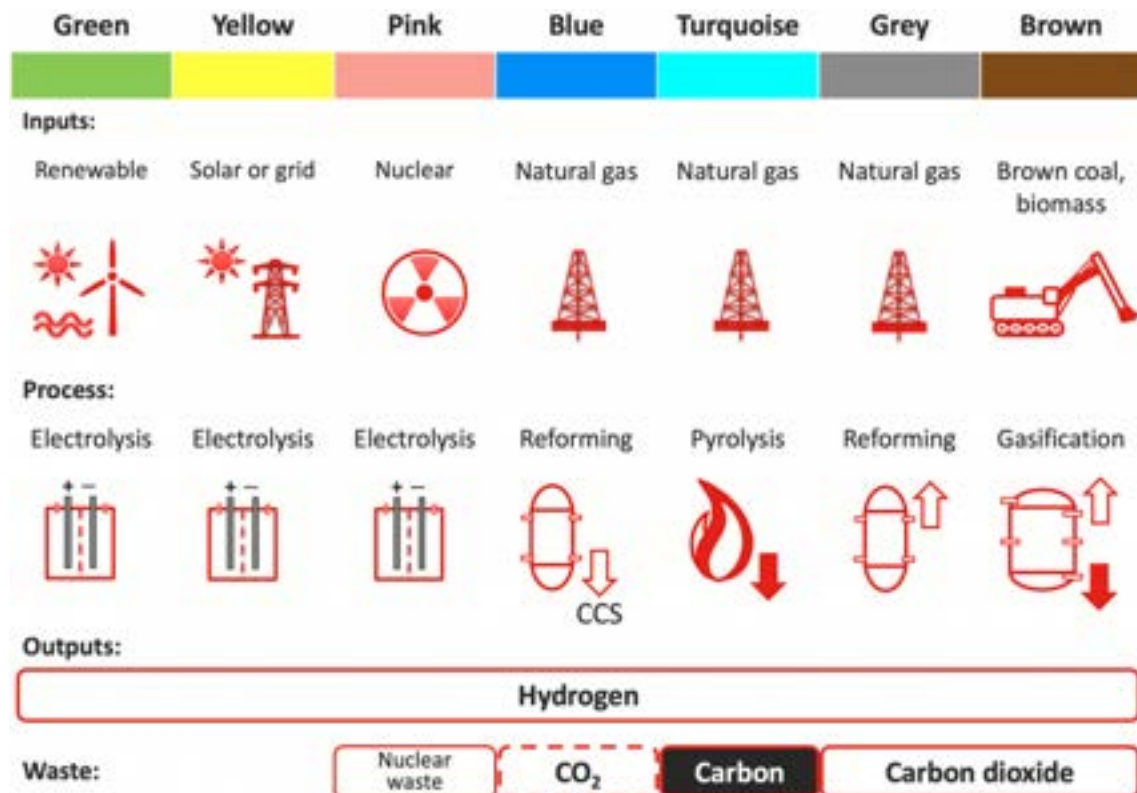


Figura 5.7: Colori dell'idrogeno: energia, processi ed emissioni [35].

La domanda di idrogeno è soddisfatta quasi interamente dalla produzione mediante combustibili fossili. Nel 2021, la produzione globale totale è stata di 94 Mt con emissioni associate di oltre 900 Mt di CO_2 . Il gas naturale è la fonte principale e ha rappresentato il 47% della produzione nel 2021. Nello stesso anno il 22% è stato prodotto dal reforming della nafta mentre il 27% è stato prodotto dal carbone, principalmente in Cina. Solo il 4% dell'idrogeno è stato prodotto con elettrolisi, per applicazioni in cui necessita di purezze elevate. La produzione di idrogeno a basse emissioni è stata meno di 1 Mt (0,7%). L'Europa e l'Australia sono in prima linea nei progetti di produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua. L'Europa potrebbe raggiungere quasi 5 Mt di H_2 prodotto per elettrolisi entro il 2030 [21].

L'attuale sistema produttivo dell'idrogeno non consente di poterlo immaginare come un vettore energetico promettente dato l'utilizzo prevalente di metodi di produzione non rinnovabili e impattanti sul clima. Il costo attuale dell'idrogeno prodotto con i processi non rinnovabili rende quello prodotto con risorse rinnovabili poco appetibile dal mercato, che risparmia economicamente rimettendoci dal punto di vista ambientale. Attualmente, il costo dell'idrogeno grigio si aggira tra 1 e 2 €/kg, quello blu tra 1.5 e 3 €/kg mentre quello verde da 2.5 a oltre 8 €/kg. Sono state descritte le tecniche per la produzione di idrogeno a ridotte emissioni e che necessitano solo di acqua ed energia elettrica, che potrebbero risultare la strategia vincente per la produzione di idrogeno pulito, se associati a impianti di produzione di energia rinnovabili. L'utilizzo di idrogeno come vettore energetico, quindi, è subordinato alla capacità globale di produrre energia pulita con impianti a risorse rinnovabili.

6 Idrogeno come vettore energetico

Un vettore energetico è un composto che è in grado di veicolare energia da una forma all'altra. L'energia elettrica, pur non essendo una "sostanza" nell'accezione più comune del termine, è il vettore energetico per antonomasia. Un vettore energetico ideale dovrebbe avere:

- **Alta densità energetica:** il vettore deve essere in grado di immagazzinare e trasportare una grande quantità di energia per unità di volume o massa. Aspetto cruciale per applicazioni in cui lo spazio o il peso sono limitati, come nei veicoli o nell'immagazzinamento su larga scala.
- **Efficienza energetica:** dovrebbe essere in grado di immagazzinare ed erogare energia con perdite minime.
- **Sicurezza:** dovrebbe essere sicuro da gestire, trasportare e utilizzare. Ciò include la stabilità chimica, la non tossicità e la gestione sicura delle emissioni o dei residui.
- **Produzione sostenibile:** dovrebbe essere prodotto da fonti rinnovabili o processi a basse emissioni di carbonio.
- **Versatilità:** deve poter essere utilizzato in diverse applicazioni e settori dell'energia, fornendo flessibilità al sistema energetico complessivo.
- **Economicità:** il costo di produzione, stoccaggio, trasporto e utilizzo del vettore energetico dovrebbe essere competitivo rispetto ad altre fonti energetiche.
- **Infrastruttura:** idealmente, il vettore energetico dovrebbe poter essere integrato nell'infrastruttura energetica esistente con modifiche minime al fine di minimizzare i costi di transizione.

I combustibili fossili sono stati i vettori energetici ideali negli ultimi due secoli e mezzo per diversi motivi. Non devono essere prodotti ma solo recuperati da giacimenti esistenti; hanno densità energetiche sia in massa, sia in volume, particolarmente alte; il loro trasporto e stoccaggio è relativamente facile, specie per combustibili fossili allo stato liquido e solido; la disponibilità è praticamente globale e il trasporto è molto semplice; sono considerati sicuri e affidabili. Tuttavia, le immense emissioni di gas serra che derivano dal loro utilizzo e che provocano (è un dato di fatto) il riscaldamento globale e i conseguenti cambiamenti climatici e l'inesorabile esaurimento di queste risorse, impongono alla società globale del XXI secolo di fermare l'utilizzo di fonti energetiche fossili favorendo l'uso di vettori energetici innovativi come l' H_2 .

L'idea che sta alla base dell'utilizzo di idrogeno come vettore energetico può essere schematizzata in figura 6.1. In un futuro dominato da risorse rinnovabili si potrà produrre energia elettrica con emissioni quasi nulle con impianti fotovoltaici, eolici, geotermici, solari, nucleari e idroelettrici. Il problema principale di questi sistemi di produzione di energia (nucleare escluso) è che sono discontinui, cioè producono energia elettrica solo quando le condizioni ambientali lo consentono. Ovviamente, la domanda energetica

non è, e non può essere, dipendente dalle condizioni ambientali quindi, siccome le risorse rinnovabili non possono soddisfare in continuo il fabbisogno energetico globale, vi è la necessità di immagazzinare l'energia prodotta in eccesso per poterla utilizzare nel momento del bisogno. Lo svantaggio principale dell'energia elettrica è che non può essere immagazzinata ma deve essere utilizzata istantaneamente. Il surplus energetico prodotto con le rinnovabili potrebbe essere quindi impiegato per produrre idrogeno attraverso elettrolisi dell'acqua in modo poi da stoccarlo opportunamente. Nel momento in cui le risorse rinnovabili non siano in grado di soddisfare la richiesta energetica, l'idrogeno stoccato potrebbe essere convertito in energia elettrica tramite celle a combustibile.

In un sistema come questo è evidente come, al contrario delle strategie adottate fino ad oggi, si dovrà passare ad un sistema di gestione dell'energia formato da piccoli impianti di produzione e stoccaggio, che possano bilanciare in modo sinergico e sostenibile domanda e offerta di energia.

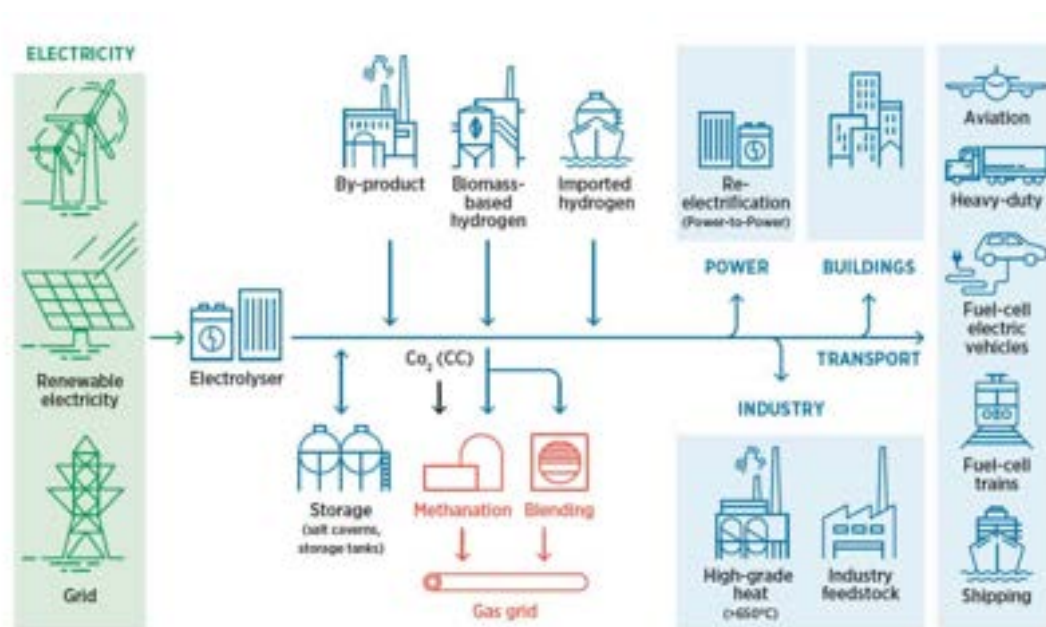


Figura 6.1: Principio di utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico.

L'idrogeno rappresenta il vettore energetico ideale per il futuro. Può essere immagazzinato e trasportato, può essere utilizzato come carburante o convertito in energia elettrica attraverso le celle a combustibile. Se prodotto dall'elettrolisi dell'acqua può essere incluso in un ciclo chiuso in cui l'acqua viene ripetutamente convertita in idrogeno e ossidata producendo energia elettrica [36]. L'idrogeno presenta una serie di vantaggi tra i quali:

- può essere prodotto da fonti energetiche rinnovabili a partire solamente dall'acqua;
- può essere utilizzato come combustibile nei motori a combustione interna o, meglio, nelle celle a combustibile per produrre direttamente energia elettrica;

- a seconda del metodo di stoccaggio, l'idrogeno può essere trasportato dai luoghi di produzione verso quelli di utilizzo proprio come le fonti energetiche tradizionali;
- è riciclabile come vettore energetico, poiché si ossida in acqua, che può essere riconvertita in idrogeno;
- è sicuro, considerando che, essendo un combustibile è intrinsecamente infiammabile ed esplosivo, come i combustibili fossili;
- la sua produzione e gestione può essere inclusa in sistemi industriali sinergici che sfruttano, reciprocamente, alte temperature, fabbisogno energetico, stoccaggio energetico;

Presenta comunque alcuni svantaggi rispetto alle fonti energetiche tradizionali:

- il suo stoccaggio è ancora limitato e le tecniche attuali non sono ancora paragonabili, sia in termini di massa, sia in termini di volume, agli attuali sistemi di accumulo energetico con i combustibili fossili, il che risulta particolarmente problematico soprattutto nelle applicazioni mobili;
- l'idrogeno può facilmente fuoriuscire dai contenitori a causa della sua bassa densità e delle dimensioni molecolari ridotte;
- in presenza di idrogeno, alcune leghe tendono a diventare fragili portando a problemi di stabilità;
- attualmente non è ancora conveniente produrre idrogeno con fonti rinnovabili, il che limita il suo uso come vettore energetico *green*.

L'utilizzo di un vettore energetico stoccabile e trasportabile è fondamentale per soddisfare il fabbisogno energetico mondiale. Lo stoccaggio di energia può avvenire attraverso diversi sistemi come batterie, volani e supercapacitori. L'energia meccanica, ad esempio, è in grado di bilanciare brevi squilibri tra offerta e domanda di elettricità, ma si esaurisce molto rapidamente. Anche lo stoccaggio elettrochimico nelle batterie non riesce a raggiungere il livello necessario di stoccaggio energetico per la creazione di riserve energetiche nazionali o globali. Pertanto, lo stoccaggio sotto forma di composti ad alta energia è l'unica alternativa praticabile [10]. Dalla figura 6.2 è comunque evidente come diversi sistemi di accumulo energetico abbiano caratteristiche applicabili in contesti diversi. Un buon mix sinergico di sistemi di accumulo è l'opzione migliore per soddisfare tutte le esigenze energetiche.

6.0.1 Celle a combustibile

Uno dei vantaggi dell'idrogeno come vettore energetico è che l'energia immagazzinata nel suo legame può essere convertita in energia elettrica in modo efficiente con le celle a combustibile.

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che produce elettricità senza

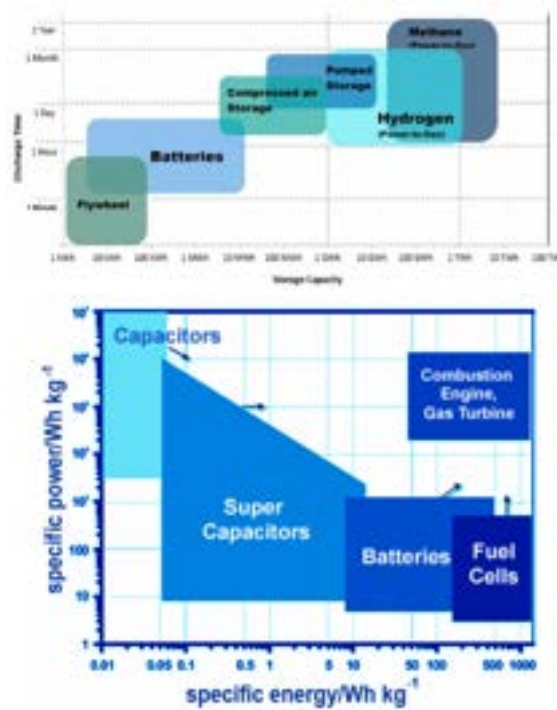


Figura 6.2: Confronto tra vari sistemi di accumulo di energia: sopra confronto tra capacità e tempo di scarica, sotto tra energia e potenza specifica.

combustione, combinando idrogeno e ossigeno. Poiché non c'è un ciclo termico, l'efficienza è maggiore rispetto a un motore a combustione interna, in quanto non è limitata dalla termodinamica del sistema. Una cella a combustibile è costituita da due elettrodi, anodo e catodo, separati da un elettrolita. Gli elettrodi hanno una struttura porosa a base di carbonio su cui è disperso un catalizzatore metallico. L'idrogeno viene alimentato all'anodo (elettrodo negativo) dove avviene la reazione di ossidazione:



I protoni passano attraverso la membrana e gli elettroni migrano verso il catodo, generando corrente elettrica. Al catodo, l'ossigeno si combina con gli elettroni secondo la reazione:



In figura 6.3 è riportato lo schema di funzionamento di una cella a combustibile alimentata a idrogeno.

Una singola cella è in grado di produrre una tensione di circa 0,7 V e un'intensità di corrente compresa tra 300 e 800 mA/cm²; quindi, per realizzare la tensione e la potenza desiderate, le singole celle devono essere disposte in serie, formando così degli "stack", che vengono poi assemblati in moduli per ottenere generatori in grado di ottenere la potenza richiesta. La cella a combustibile è un dispositivo in grado di convertire l'energia

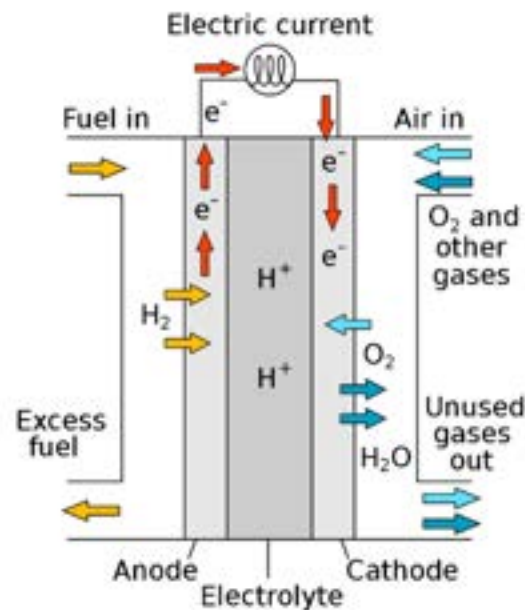


Figura 6.3: Principio di funzionamento di una cella a combustibile.

chimica dell'idrogeno in energia elettrica in modo continuo fino a che vengono forniti in modo costante ossigeno e idrogeno.

La classificazione più comune delle celle a combustibile si basa essenzialmente sul tipo di elettrolita utilizzato; in base a questo criterio possono essere suddivise in:

- Celle a combustibile alcaline (AFC): utilizzano un elettrolita costituito da idrossido di potassio e funzionano a temperature intorno ai 120°C . Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi specifici (applicazioni militari e spaziali); le loro caratteristiche (richiedono gas di alimentazione estremamente puri) ne hanno fortemente limitato la diffusione.
- Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC): operano a temperature prossime ai 200°C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico; rappresentano la tecnologia più matura per usi stazionari, con una commercializzazione già in corso per applicazioni di cogenerazione nel settore residenziale e terziario (100-200 kW).
- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC): utilizzano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini fusi alla temperatura di esercizio della cella (650°C) e contenuti in una matrice ceramica porosa; sono particolarmente promettenti per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da poche centinaia di kW a qualche decina di MW.
- Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC): funzionano ad alte temperature (circa $800-1000^\circ\text{C}$) per garantire una sufficiente conducibilità dell'elettrolita, che è

costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio stabilizzato); come le celle a carbonati fusi, sono promettenti soprattutto per la generazione di elettricità e la cogenerazione da pochi kW a qualche decina di MW.

- Celle a combustibile polimeriche (PEFC): utilizzano come elettrolita una membrana polimerica ad alta conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100 °C; sono sviluppate principalmente per la generazione/cogenerazione su piccola scala (1-250 kW).

L'energia chimica fornita dal combustibile non viene completamente convertita in energia elettrica a causa di diversi fenomeni che si verificano durante il processo elettrochimico; l'energia elettrica prodotta (W_e), infatti, può essere correlata all'energia chimica attraverso la seguente relazione:

$$W_e = \eta_T \cdot W_C$$

dove W_C è l'energia chimica fornita dal combustibile e η_T l'efficienza totale del sistema analizzato. L'efficienza totale è definita come il prodotto tra l'efficienza di utilizzo del combustibile (η_C), l'efficienza di Gibbs (η_G) e l'efficienza elettrica o di tensione (η_V). L'efficienza di utilizzo del combustibile (η_C) rappresenta la quantità di combustibile effettivamente consumato all'interno della cella. Questo parametro è influenzato dalla cinetica di reazione, cioè dalla temperatura, dalla geometria della cella, dall'attività catalitica degli elettrodi. L'efficienza di Gibbs (η_G) è definita come il rapporto tra l'energia libera di Gibbs, che determina la spontaneità di una reazione, e l'entalpia della reazione chimica coinvolta.

$$\eta_G = \frac{\Delta r_G}{\Delta r_H} \quad (6.3)$$

L'efficienza di Gibbs dipende dal tipo di combustibile utilizzato e dalla temperatura di esercizio della cella. L'efficienza elettrica (η_V) è definita come il rapporto tra il valore effettivo di tensione (V) e il suo valore termodinamico teorico (ΔE_{rev}):

$$\eta_V = \frac{V}{\Delta E_{rev}} \quad (6.4)$$

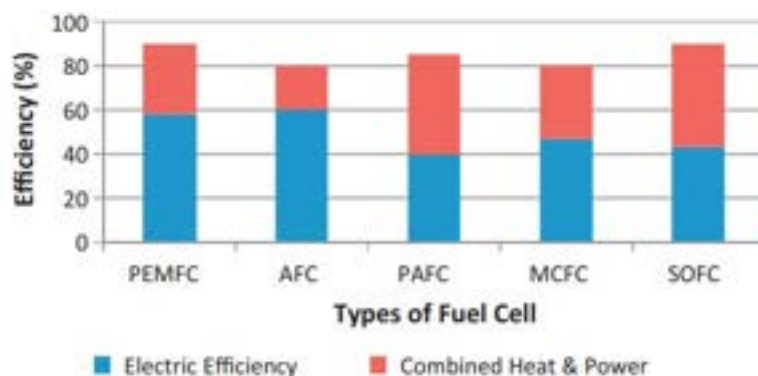


Figura 6.4: Efficienze di conversione di alcune tipologie di celle a combustibile.

Il contributo più significativo della resistenza interna è dovuto alla sovratensione di attivazione, che può essere legata alla lentezza dei processi elettrochimici che avvengono nella cella, influenzati dal materiale dell'elettrodo e del catalizzatore. In figura 6.4 sono riportate le efficienze delle principali tipologie di celle a combustibile [37, 38, 39].

6.0.2 Bilancio energetico dell'idrogeno come vettore

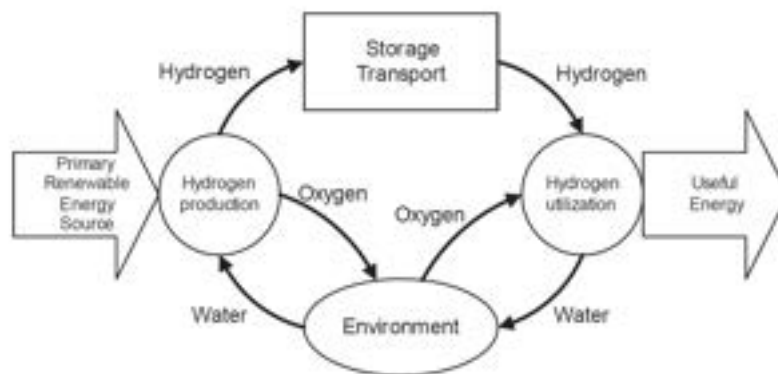


Figura 6.5: Ciclo di vita dell'idrogeno come vettore energetico.

Il ciclo vitale dell'idrogeno in ambito energetico può essere riassunto nello schema in figura 6.5. Ogni passaggio di questo ciclo ha una resa inferiore al 100%, questo significa che l'energia iniziale spesa per produrre l'idrogeno è superiore all'energia ricavabile dalla stessa quantità di idrogeno. Per valutare quantitativamente la perdita energetica del ciclo vitale, bisogna esaminare il tipo di tecnologia utilizzata per produrre idrogeno, le tecnologie di stoccaggio e trasporto e quelle di riconversione ad energia elettrica. Mediamente, considerando processi elettrolitici per la produzione e stoccaggio classico (compressione o liquefazione), l'efficienza del processo può essere stimata dal 18 al 46%. Ovviamente, migliorando le tecnologie e le efficienze di produzione, stoccaggio e conversione dell'idrogeno questo valore è destinato a salire. L'efficienza di questo ciclo è piuttosto limitata se paragonata ad altre tecnologie di accumulo: energia idroelettrica pompata (70-85%), sistemi di accumulo di aria compressa (42-67%), batterie (60-80%). Tuttavia, sistemi di accumulo più efficienti hanno spesso vincoli geografici e ambientali (ad esempio, l'idroelettrico richiede la presenza di grandi bacini) oppure sono limitati per caratteristiche di utilizzo. Quindi, nonostante l'idrogeno non sia il sistema più efficiente, considerando il bilancio energetico, esso rimane un'alternativa importante fondamentale in svariate applicazioni e contesti [40].

7 Metodi di stoccaggio dell'idrogeno

Attualmente, le tecnologie più mature e utilizzate per l'accumulo di idrogeno sono la compressione e la liquefazione in recipienti criogenici. Entrambi i metodi richiedono una grande quantità di energia e presentano problemi di sicurezza, dovuti all'alta pressione nel primo caso e alla elevata volatilità e infiammabilità dell'idrogeno nel secondo. I sistemi a idrogeno compresso e/o liquefatto hanno un'efficienza intrinsecamente limitata e una densità energetica di stoccaggio piuttosto bassa e, per questo motivo, sono necessari metodi alternativi per immagazzinare grandi quantità di idrogeno in contenitori che hanno un volume e una massa ridotti. Negli ultimi anni la ricerca pubblica e privata hanno investito tempo e risorse per sviluppare e migliorare sistemi di accumulo di idrogeno sempre più efficienti, sicuri e capaci [11]. In tabella 7.1 sono riportati alcuni dei target del DOE, il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti d'America, che fissa periodicamente valori di limite per i sistemi di stoccaggio di idrogeno sulla base dei progressi nella ricerca e degli obiettivi futuri [41].

Tabella 7.1: Target DOE per l'accumulo di idrogeno per applicazioni in veicoli leggeri.

Parametro	udm	2020	2025	finale
Capacità gravimetrica	kWh/kg (kgH_2/kg sistema)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.20 (0.065)
Capacità volumetrica	kWh/L (kgH_2/L sistema)	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)
Costo sistema	$\$/kWh$ ($\$/kW H_2$)	10 (333)	9 (300)	8 (266)
Temperature di lavoro	$^{\circ}C$	-40/60	-40/60	-40/60
Temperature limite	$^{\circ}C$	-40/85	-40/85	-40/85
Tempo di vita	cicli	1500	1500	1500
Min pressione di stoccaggio	bar	5	5	5
Max pressione di stoccaggio	bar	12	12	12
Tempo di riempimento	min	3-5	3-5	3-5
Flusso minimo di riempimento	(g/s)/ kW	0.02	0.02	0.02
Tempo di avvio ($20^{\circ}C$)	s	5	5	5
Tempo di avvio ($-20^{\circ}C$)	s	15	15	15
Tempo minimo di inattività	giorni	7	10	14

I valori elencati sono piuttosto stringenti e sono dettati dal fatto che, se i sistemi di stoccaggio sono troppo pesanti, l'autonomia del veicolo, nel caso di applicazioni veicolari, sarà limitata e, se lo stoccaggio è troppo voluminoso, lo spazio per i bagagli sarà anch'esso limitato. In altre parole, è necessario garantire un bilanciamento efficace tra densità volumetrica e gravimetrica di stoccaggio. Altri aspetti importanti sono: la bassa pressione operativa, la bassa temperatura operativa, la rapida cinetica di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno, basse entalpie di rilascio, limitata perdita di gas durante la carica e la scarica dell'idrogeno, reversibilità dei cicli di adsorbimento e desorbimento, alta stabilità dei sistemi, basso costo del riciclo e delle infrastrutture di ricarica e alta

sicurezza.

Va sottolineato che non esiste, e non esisterà probabilmente, un sistema di stoccaggio universale, ma verranno sviluppati sistemi di stoccaggio vari per applicazioni distinte. Per quanto riguarda le applicazioni stazionarie, i parametri potrebbero essere molto meno stringenti rispetto alle applicazioni mobili. Non dovendo essere trasportati, sistemi di accumulo stazionari possono occupare più spazio e operare a temperature e pressioni più elevate [12]. In alcuni casi, le applicazioni stazionarie possono comunque avere requisiti più rigorosi, specialmente per quanto riguarda la stabilità del ciclo e gli effetti di memoria, ma complessivamente, le applicazioni per il trasporto rappresentano la sfida più difficile [10].

I metodi di stoccaggio dell'idrogeno possono essere divisi in metodi fisici (liquefazione e compressione) e metodi basati su materiali adsorbenti altamente porosi, o che contengono idrogeno come gli idruri o l'ammoniaca. Le ricerche si stanno ampliando anche su altri fronti: per l'accumulo su larga scala, ad esempio, sarebbe possibile utilizzare cave di sale, particolarmente adatte, vista la loro impermeabilità, all'accumulo di idrogeno compresso [42]. In questo capitolo verranno discussi i principali sistemi di accumulo attualmente in uso e in fase di ricerca.

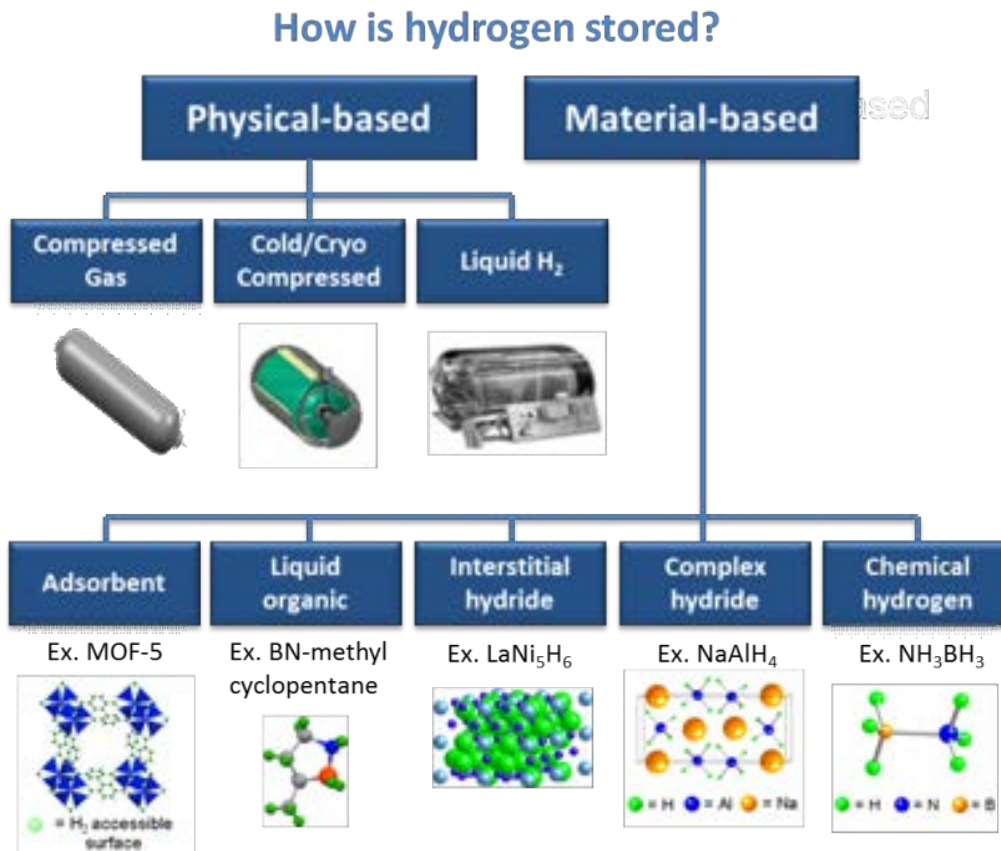


Figura 7.1: Principali metodi di stoccaggio dell'idrogeno.

7.1 Metodi fisici di stoccaggio

Compressione

Il sistema di stoccaggio dell'idrogeno più consolidato è quello della compressione. Vista la sua bassissima densità, $0,089 \text{ kg/m}^3$, l'idrogeno viene attualmente pressurizzato tra 35 MPa e 70 MPa. Indicativamente, tra l'11 e il 13% del contenuto energetico dell'idrogeno viene utilizzato per la pressurizzazione dello stesso. Le bombole possono essere costruite in acciaio o alluminio, tuttavia, tank costruiti con polimeri e materiali compositi come la fibra di carbonio garantiscono elevata resistenza agli urti, garantendo standard di sicurezza elevati. Sono anche materiali più leggeri, ma il loro costo, ne limita la diffusione. A causa della sua estrema leggerezza, l'idrogeno, può sfuggire causando perdite, anche grazie alle pressioni elevate che vengono utilizzate [12].

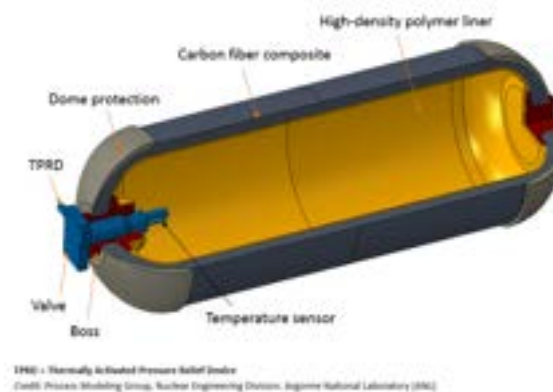


Figura 7.2: Bombola in fibra di carbonio e materiali polimerici per lo stoccaggio sotto pressione.

Essendo una piccola molecola apolare, l'idrogeno mostra forze attrattive molto modeste, e si osserva una deviazione importante rispetto alla legge dei gas ideali per via del contributo del suo covolume (che può essere immaginato come lo spazio occupato dalle molecole): l'idrogeno occupa un volume maggiore rispetto a quanto previsto dalla legge di stato dei gas ideali. Per utilizzarlo come gas compresso, deve essere valutato il bilancio tra energia immagazzinata ed energia spesa per comprimerlo ad elevatissime pressioni. L'energia meccanica ΔW può essere calcolata semplicemente come compressione isoterma di un gas ideale, dove P_i è la pressione iniziale e P_f quella finale.

$$\Delta W = \int p dV = nRT \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (7.1)$$

Da questa equazione deriva una spesa di energia meccanica di circa 8 MJ per kg di H_2 per serbatoi a 70 MPa e di 7 MJ per kg di H_2 per serbatoi a 35 MPa. Ovviamente, in condizioni operative, il processo di compressione non sarà mai isotermico, quindi, una

descrizione realistica può essere stimata con una funzione politropica:

$$\Delta W = \frac{n}{n-1} RT \left[\left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (7.2)$$

dove n , è il coefficiente politropico. Ad esempio, con $n=1,36$, in un sistema a 70 MPa, l'energia necessaria per la compressione è di 10,2 MJ per kg di H_2 . Nella realtà viste le inefficienze del processo di compressione e considerando la legge di stato dei gas reali, per comprimere un kg di H_2 sono necessari circa 18 MJ per sistemi a 70 MPa, e 14,5 MJ per sistemi a 35 MPa. Quindi, se la densità volumetrica può essere aumentata aumentando la pressione, la densità gravimetrica diminuisce all'aumentare della pressione.

Viste le elevate pressioni, la forma ideale del contenitore dovrebbe essere una sfera ma, visto lo spazio a disposizione nei veicoli, vengono utilizzati contenitori cilindrici, che rappresentano la seconda migliore geometria. Si potrebbe pensare di aumentare ulteriormente la pressione, ma, viste le caratteristiche dei serbatoi, questo comporterebbe un maggiore spessore delle pareti aumentandone il peso e il costo secondo la relazione:

$$\frac{d_w}{d_0} = \frac{\Delta P}{2\sigma + \Delta P} \quad (7.3)$$

dove d_w e d_0 sono rispettivamente lo spessore del contenitore e il suo diametro esterno; σ è la resistenza tensile.

Nonostante i problemi di sicurezza, le limitazioni volumetriche e gravimetriche, questa opzione offre le migliori prestazioni tecniche ottenute fino ad oggi e mostra la massima maturità per le applicazioni automobilistiche [10].

Liquefazione

Lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido offre il vantaggio di avere una elevata densità energetica rispetto allo stoccaggio sotto pressione, con lo svantaggio di lavorare a bassissime temperature, 33 K, dove raggiunge una densità di 71 g/L [12]. Nonostante l'isolamento termico, il calore che fluisce dall'ambiente al serbatoio porta all'evaporazione dell'idrogeno e ne aumenta la pressione; i serbatoi devono essere dotati di valvole di sfogo di sicurezza poiché se la temperatura dovesse aumentare fino a quella ambiente, il recipiente non potrebbe sopportare la pressione che si genererebbe, superiore alle 10 000 atm. Questo inconveniente rende questo sistema inapplicabile in situazioni in cui i serbatoi rimangono inattivi per alcuni giorni, poiché l'idrogeno evaporerebbe.

Serbatoi di grandi dimensioni avrebbero un comportamento termico migliore rispetto a quelli più piccoli grazie al più basso rapporto superficie/volume che ne limiterebbe lo scambio di calore con l'esterno. In ogni caso, per questo sistema di accumulo, sono necessarie intercapedini di isolamento sottovuoto di circa 40 strati, che garantiscono alte efficienze di isolamento termico ma rendono il processo di costruzione molto costoso.

Un altro aspetto importante riguarda le perdite energetiche che avvengono durante il processo di raffreddamento. La liquefazione avviene attraverso una compressione, un

raffreddamento e una successiva espansione isoentalpica che viene ripetuta per più volte fino a raggiungere le temperature di liquefazione (ciclo di Linde). Il primo raffreddamento avviene con azoto liquido, in modo da scendere sotto la temperatura di inversione di 202 K . L'energia richiesta per liquefare l'idrogeno è oltre il 30% del suo contenuto energetico [10]. Viste le perdite in tempi ridotti e viste le grandi energie richieste per liquefare l'idrogeno, questo metodo rimane adatto solo in contesti in cui il consumo avviene molto rapidamente e in cui non vi sono particolari limitazioni economiche, come ad esempio le applicazioni spaziali.

L'idrogeno criocompresso è una metodologia di stoccaggio che combina elementi di compressione e criogenia per massimizzare la densità energetica. Si usano pressioni tra i 200 e 350 bar e temperature intorno ai 20 K . Questa combinazione di pressione e temperatura permette di ottenere una densità di stoccaggio superiore rispetto all'idrogeno compresso convenzionale. Tuttavia, va notato che questa tecnologia richiede una gestione attenta del raffreddamento e della pressurizzazione, con un consumo energetico rilevante per il mantenimento delle condizioni criogeniche. L'idrogeno criocompresso è considerato una soluzione promettente per applicazioni che richiedono un'elevata densità energetica, come nel settore dell'aviazione e dell'esplorazione spaziale. Questo approccio offre una via intermedia tra le sfide di stoccaggio dell'idrogeno liquido e compresso, cercando di ottimizzare la praticità e l'efficienza energetica per applicazioni specifiche [43].

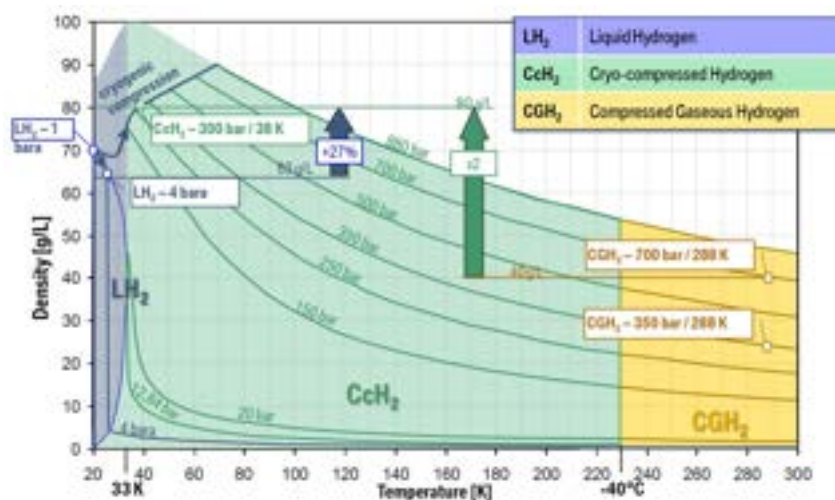


Figura 7.3: Densità di stoccaggio dell'idrogeno in diverse condizioni di pressione e temperatura.

7.2 Stoccaggio solido, chimico e per adsorbimento

Le limitazioni imposte dallo stoccaggio fisico dovute a problemi di ingombro, sicurezza e costi, hanno portato allo sviluppo di nuovi sistemi per immagazzinare l'idrogeno che siano in grado di adsorbirlo e rilasciarlo in modo reversibile, allo stesso tempo essendo sicuri, efficienti, economici, leggeri e compatti.

A questo proposito sono stati sviluppati numerosissimi materiali in grado di immagazzinare idrogeno in diverse forme. Nei sistemi allo stato solido, l'idrogeno viene immagazzinato mediante fisisorbimento o chemisorbimento; nel primo caso l'idrogeno molecolare è adsorbito sulla superficie di solidi tramite interazioni di van der Waals, come avviene ad esempio nei materiali a base di carbonio: nanotubi di carbonio, fibre, fullereni o carboni attivati. L'idrogeno può poi essere liberato, quando necessario, scaldando il materiale. Sebbene la reversibilità e le cinetiche veloci rendano questi materiali opzioni interessanti, hanno capacità di stoccaggio piuttosto basse a temperatura ambiente e ciò pone considerevoli limiti nell'uso pratico di questi materiali (figura 8.1). Il chemisorbimento, invece, avviene attraverso reazioni chimiche con solidi per formare composti più o meno complessi; l'ostacolo principale di questi materiali è la mancanza di reversibilità completa [12].

Di seguito verranno descritti i principali metodi di stoccaggio per fisisorbimento e chemisorbimento, ad esclusione dei materiali a base carbonio che verranno descritti in dettaglio nel prossimo capitolo.

Idruri

Gli atomi di idrogeno possono formare composti più o meno complessi diffondendosi all'interno di un materiale. In base al tipo di legame che si forma con l'idrogeno, il composto viene classificato come idruro ionico, metallico, covalente. Gli idruri metallici sono anche chiamati idruri interstiziali, poiché l'idrogeno occupa siti interstiziali all'interno della struttura cristallina. Per gli idruri metallici, le PCI (curve della composizione e della pressione in isoterma) descrivono il processo di formazione dell'idruro riportato in figura 7.4. Le curve descrivono la formazione di un idruro all'aumentare della pressione

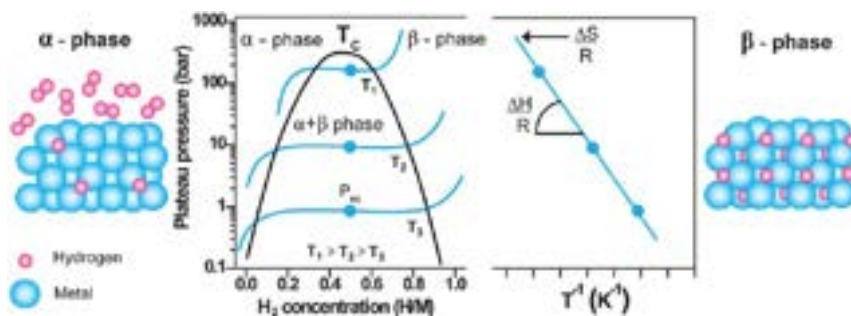


Figura 7.4: Andamento di pressione e composizione durante la formazione di un idruro in isoterma.

a diverse temperature. Partendo dalla fase α , che è una soluzione solida in cui è contenuta una minima quantità di H_2 , all'aumentare della pressione si ottiene un plateau che rimane stabile fino alla scomparsa della fase α che si converte in fase β . Una volta che la fase di idruro è completamente formata, il materiale mostra la sua massima capacità di idrogeno utilizzabile: oltre questo valore, un ulteriore aumento della concentrazione di idrogeno richiede un forte aumento della pressione. La regione del plateau diventa più ristretta all'aumentare della temperatura dell'isoterma, fino a un valore finale T_c , al

di sopra del quale le due fasi non sono più distinguibili.

L'equilibrio tra le due fasi si ottiene quando $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \Delta H^0 + T\Delta S^0 - RT \ln \frac{P_{eq}}{P_{eq}^0} = 0 \quad (7.4)$$

Dall'equazione di Van't Hoff è possibile calcolare l'entalpia e l'entropia standard di formazione dell'idruro:

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_{eq}^0} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7.5)$$

Assumendo che il ΔS^0 di formazione dell'idrogeno gassoso a partire dall'idruro abbia lo stesso valore, di segno opposto rispetto a quello di formazione dell'idruro a partire dall'idrogeno gassoso (ad esempio, -130 J/Kmol), secondo l'equazione di Van't Hoff, per raggiungere una pressione di equilibrio in condizioni standard, l'entalpia di formazione standard dovrebbe essere -39.2 kJ/mol . Dato che lo scambio di calore reversibile durante un processo è dato da $\Delta Q = T\Delta S$, un processo di assorbimento è esotermico, mentre quello di rilascio di idrogeno è endotermico [11].

Gli idruri possono essere divisi in metallici (o interstiziali) e complessi. Negli idruri metallici, in cui gli atomi di idrogeno sono in posizione interstiziale, spesso si hanno ampie deviazioni dalla stechiometria. Hanno formula generale MH_n dove n vale solitamente 1, 2 o 3. Gli idruri complessi si formano tra metalli leggeri dei gruppi I, II o III, come *Li*, *Mg*, *Na*, e un catione trivalente come *B* o *Al*. In questi idruri l'idrogeno è spesso ai vertici di un tetraedro con al centro un atomo di *Al* o *B*; la carica negativa viene compensata da un atomo di sodio o litio.

Una delle caratteristiche principali degli idruri è l'alta capacità volumetrica; ad esempio per Mg_2FeH_6 è di $150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Negli idruri metallici classici la quantità di idrogeno è però limitata a circa il 2-3% in massa, poichè sono soluzioni solide interstiziali tra atomi metallici, spesso di transizione, piuttosto grandi e pesanti. Inoltre, i siti interstiziali non sono mai tutti occupati, ciò limita notevolmente le capacità di questi materiali. Gli idruri si formano, a temperature e pressioni moderate, di solito tra 3 e 30 atm, molto inferiori rispetto ai serbatoi di gas compresso; ciò rende il sistema più sicuro. Tipiche leghe per lo stoccaggio dell'idrogeno sono i composti AB_5 , come $LaNi_5$, con un contenuto di idrogeno dell'1,4% in peso e una pressione di equilibrio attorno a 0,2 MPa a temperatura ambiente. Il costo elevato del lantanio e la bassa capacità di stoccaggio rendono comunque questa lega poco attraente. I composti AB_2 sono generalmente più economici e hanno una capacità di stoccaggio che può raggiungere il 2% in peso, ma le pressioni di lavoro non sono adatte per le celle a combustibile. Questi materiali hanno trovato applicazioni in alcuni sottomarini tedeschi che contengono celle a combustibile, in cui viene utilizzata una lega Fe/Ti/Mn/Zr, dove, viste le zavorre necessarie, la bassa capacità di stoccaggio della lega di circa l'1,5% in peso non è così uno svantaggio. Un altro materiale interessante è MgH_2 che ha una capacità di stoccaggio del 7.7% in

peso, ma richiede temperature di desorbimento troppo elevate per applicazioni pratiche.

Negli idruri complessi, a differenza di quelli classici, l'idrogeno è legato covalentemente a un metallo (o, nel caso del *B*, a un non metallo) per formare un anione complesso. La carica dell'anione è bilanciata da un catione, che di solito è uno ione alcalino o alcalino terroso. La capacità di stoccaggio dipende quindi dal peso dei metalli e dal numero di atomi di idrogeno legati. Idealmente, dovrebbero essere metalli leggeri con alta valenza per una migliore capacità. $LiBH_4$ e $NaBH_4$, sono troppo stabili; inoltre, possono decomporsi a composti volatili tossici e infiammabili. Migliori sono le prestazioni di $NaAlH_4$, che può legare reversibilmente il 5,6% in peso di H_2 . Le prestazioni di questo idruro complesso possono aumentare notevolmente con l'utilizzo di catalizzatori come $TiCl_3$, $CeCl_3$ o $ScCl_3$. Nonostante le buone capacità gravimetriche degli idruri complessi, le cinetiche di desorbimento lente, la scarsa reversibilità e le deidrogenazioni complete solo ad elevate temperature, rendono questi materiali poco applicabili [14, 44].

Metal-Organic framework

I MOFs sono una classe di materiali per l'accumulo di idrogeno che lavora a basse temperature, intorno a 77K. Sono materiali costituiti da ioni metallici coordinati a leganti organici rigidi che formano strutture tridimensionali altamente porose (le cavità possono raggiungere il 90% del volume totale, con aree superficiali anche oltre $6000\text{ m}^2/\text{g}$). Il MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) può adsorbire il 4,5% in peso a 77K e l'1% a temperatura ambiente. La densità energetica gravimetrica a temperatura ambiente è piuttosto modesta, mentre quella volumetrica può raggiungere i 7,2 MJ/L a 100 bar e 77 K. Il processo di carica e scarica risulta molto veloce ma si sono riscontrati problemi di stabilità per cicli ripetuti. L'aggiunta di nanoparticelle metalliche di *Pt* e *Pd* può migliorare la capacità di stoccaggio ma solo per i cicli iniziali. Viste le basse temperature necessarie, i costi e le basse prestazioni per cicli ripetuti, questi materiali necessitano di ulteriori studi prima di una loro possibile applicazione [45].

Liquid Organic Hydrogen Carriers

I LOHCs sono sostanze organiche allo stato liquido che possono essere utilizzate per immagazzinare idrogeno. Queste molecole possono essere idrogenate e deidrogenate al bisogno ed essendo liquide e stabili a temperatura ambiente possono essere trasportate molto più facilmente rispetto ad altre forme di stoccaggio. Il dodecaidro-N-etilcarbazolo, ad esempio, può accumulare fino all'8,5% in peso di idrogeno; la capacità volumetrica è di circa 7 MJ/L, abbastanza comparabile a quella dell'idrogeno liquido. L'idrogenazione e la deidrogenazione dei LOHCs sono rispettivamente esotermiche ed endotermiche e le reazioni richiedono spesso un catalizzatore metallico, come *Pt*. Un altro esempio è il dibenziltoluene che può legare selettivamente idrogeno da miscele gassose che contengono CO_2 e CO usando *Pd* su allumina come catalizzatore (figura 7.6) [46, 45].

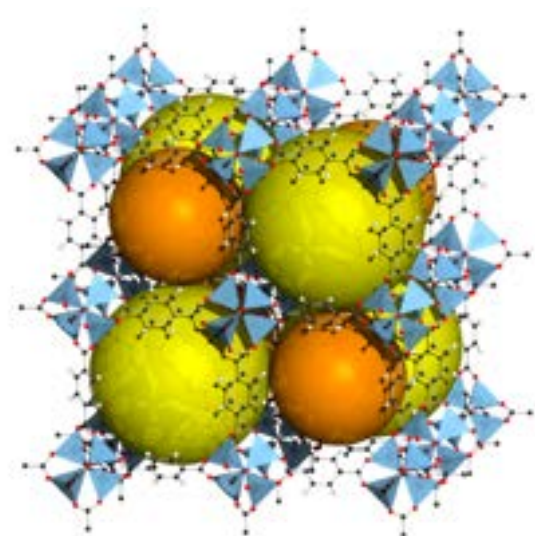


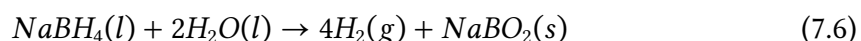
Figura 7.5: Rappresentazione del MOF-5; le sfere sono state aggiunte per evidenziare le cavità della struttura.

Altri sistemi per l'accumulo di idrogeno

Tra i vari sistemi studiati per l'accumulo di idrogeno ci sono i clatrati, composti organici a gabbia in grado di "intrappolare" molecole come CH_4 , CO_2 , N_2 , Ar e H_2 . La loro presenza è nota da tempo nelle profondità oceaniche dove forma grandi accumuli di metano; sono piuttosto instabili e un aumento di temperatura o pressione potrebbe portare a un rilascio di metano dal loro interno. I clatrati idrati di idrogeno puro sono stabili solo a pressioni elevate e basse temperature, ma possono essere stabilizzati a temperatura ambiente con tetraidrofurano (THF). La capacità potenziale di stoccaggio di idrogeno va dall' 1% in peso al 4% in base alla tipologia di clatrato.

I liquidi ionici sono composti ionici formati da cationi e anioni la cui particolarità è la bassa temperatura di fusione (sotto i $100^\circ C$), quindi sono liquidi a temperatura ambiente. Molecole come l'imidazolo potrebbero essere usate per lo stoccaggio dell'idrogeno, con una capacità volumetrica fino a 30 g/L. Tuttavia le cinetiche di idrogenazione sono lente (oltre 100 ore) e devono essere catalizzate con metalli come il Pd a temperature tra i 230 e $300^\circ C$.

Anche soluzioni acquose di $NaBH_4$ possono essere utilizzate come mezzo di stoccaggio liquido dell'idrogeno secondo la reazione:



Questo metodo consentirebbe la generazione di H_2 in modo rapido e controllato ma il $NaBO_2$ prodotto nella reazione deve essere rigenerato in $NaBH_4$ esternamente, processo molto costoso (attualmente 50\$/kg).



Figura 7.6: Idrogenazione e deidrogenazione del LOHC dibenziltoluene.

I metalli alcalini e alcalino terrosi e i loro idruri possono reagire con acqua, producendo idrogeno e idrossidi. Questi composti possono essere gestiti come una sospensione in olio minerale e possono quindi essere trasportati in modo sicuro. La liberazione di H₂ è esotermica. Anche in questo caso, il problema principale risiede nell'irreversibilità del processo. Una volta consumato l'idrogeno, gli idruri devono essere rigenerati attraverso processi costosi ed energivori. Per idruri come LiH, NaH, MgH₂ lo stoccaggio potenziale è tra il 6 e l'8% [11].

8 Materiali al carbonio

Oltre ai metodi fisici e chimici per lo stoccaggio di idrogeno discussi nel precedente capitolo, i materiali adsorbenti sono di rilevante importanza tra le tecnologie più promettenti per l'accumulo di idrogeno allo stato solido. Tra i materiali più investigati ci sono: zeoliti, MOFs e materiali al carbonio come nanotubi, grafene, e carboni attivati. In questa tesi verranno trattati principalmente i carboni attivati come adsorbenti per l'accumulo di idrogeno. In questo capitolo verranno descritte prima le basi teoriche dell'adsorbimento su questo tipo di materiali e successivamente saranno passate in rassegna le principali caratteristiche, proprietà e tecniche di produzione dei carboni attivi, con particolare attenzione alla loro produzione a partire da biomasse derivanti da scarti agroalimentari.

8.1 Adsorbimento fisico su materiali al carbonio

L'adsorbimento è una situazione intermedia tra stoccaggio fisico e chimico. Tuttavia, dato che gli adsorbenti hanno interazioni piuttosto deboli con l'idrogeno, che viene adsorbito a livello molecolare e non dissociato, è per lo più classificato come una tecnologia di stoccaggio fisico.

La differenza tra adsorbimento fisico e stoccaggio chimico può essere facilmente intuibile dalla figura 8.1. Nello stoccaggio chimico, l'idrogeno si lega prima fisicamente, con interazioni di van der Waals alla superficie del materiale per poi dissociarsi e legarsi chimicamente con legami ionici o covalenti, come succede nel caso degli idruri. Gli atomi di idrogeno diffondono nella struttura del materiale fino a farne parte a tutti gli effetti, anche negli strati più profondi del bulk. In uno storage chimico le condizioni di lavoro sono piuttosto estreme in quanto, a seconda della forza del legame instaurato, l'idrogeno necessita di temperature medio-alte per poter essere dissociato e utilizzato. Nell'adsorbimento fisico, invece, l'idrogeno non viene dissociato ma interagisce in forma molecolare con legami deboli sulla superficie del materiale adsorbente. A temperatura ambiente e pressione atmosferica, nessuno degli adsorbenti attualmente conosciuti ha una capacità di stoccaggio che si avvicini anche lontanamente ai valori DOE; pertanto, lo stoccaggio di idrogeno su materiali adsorbenti avviene in sistemi criogenici a bassa temperatura ed eventualmente in pressione. Il vantaggio del cryoadsorbimento è quello di aumentare notevolmente la capacità volumetrica sfruttando le forze attrattive tra l'idrogeno e altri atomi.

L'energia di interazione tra il materiale solido e le molecole di idrogeno data dalle forze di van der Waals può essere stimata mediante l'equazione:

$$E = \frac{\alpha_{H_2} \cdot \alpha_{substrato}}{R^6} \quad (8.1)$$

dove α è la polarizzabilità e R è la distanza di interazione. Visto che la polarizzabilità dell'idrogeno è costante, l'unico modo per aumentare l'energia di interazione è quello di selezionare materiali ad alta polarizzabilità. Supponendo che l'area superficiale minima

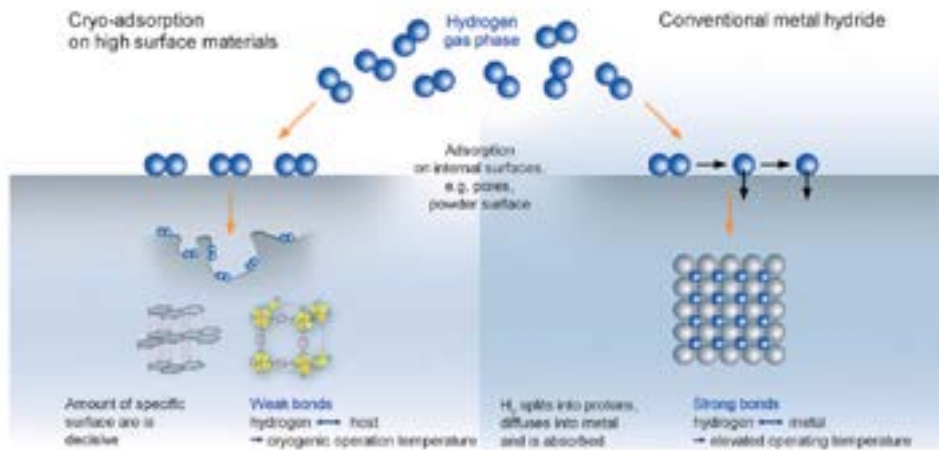


Figura 8.1: Adsorbimento chimico e fisico.

richiesta per l'adsorbimento di 1 mol di idrogeno sia di $85,917 \text{ m}^2/\text{mol}$ (ricavato da studi teorici sull'adsorbimento su grafene), sarà necessaria un'area superficiale specifica di circa $3300 \text{ m}^2/\text{g}$ per raggiungere uno stoccaggio del 7,5% in peso [47].

Le entalpie di adsorbimento tipiche per l'idrogeno su adsorbenti come il carbonio sono molto modeste, nell'ordine di $2\text{-}5 \text{ kJ/mol}$. Capacità di adsorbimento significative possono essere raggiunte alla temperatura dell'azoto liquido e pressioni di qualche MPa e in generale, le capacità di adsorbimento vengono fortemente influenzate dall'area superficiale e dalla presenza e forma di micropori con dimensioni idealmente inferiori a 1-2 nm. Nei materiali microporosi, la superficie specifica che viene misurata con N₂ non è realistica perchè pori con dimensioni ottimali per l'idrogeno, non sono accessibili alle molecole di azoto.

Nonostante le promettenti capacità, bassi costi, rapide cinetiche e ottima reversibilità, i sistemi di accumulo a base di carboni attivi risultano una sfida dal punto di vista ingegneristico per riuscire a mantenere una temperatura di lavoro sufficientemente bassa. In un serbatoio riempito con circa 6 kg di H₂, si produce un calore dell'ordine di 12-30 MJ. Questa enorme quantità di calore potrebbe essere compensata solo dall'evaporazione di azoto liquido, il cui il calore di evaporazione è di $5,6 \text{ kJ/mol}$. Considerando un calore di adsorbimento di 2 MJ per kg di H₂, sarebbero necessari 80 kg di azoto liquido che salirebbero a circa 200 kg se il calore di adsorbimento fosse di 5 MJ per kg di H₂. Quantità così grandi di azoto liquido rendono questo sistema, così com'è, particolarmente costoso ed energivoro: il prezzo dell'azoto è di circa €0.25 al kg e il suo processo di produzione richiede grandi quantità di energia. Pertanto, al fine di rendere questa tecnologia di stoccaggio utilizzabile su larga scala sono necessarie tecniche di gestione del calore innovative e sofisticate rispetto a un Dewar di azoto liquido convenzionale [10].

Quando l'idrogeno molecolare incontra una superficie solida con cui è in grado di interagire, si forma un debole legame attrattivo dovuto alle forze di van der Waals tra la molecola di idrogeno e la superficie. Si può definire l'entalpia di desorbimento ΔH_{des}

come la variazione di entalpia che si verifica passando dallo stato di fisisorbimento allo stato di gas libero, valore tipicamente positivo, ad indicare che lo stato adsorbito ha un'energia inferiore rispetto allo stato non legato. Il valore di ΔH_{des} è un fattore fondamentale nella descrizione termodinamica di questo tipo di interazione poiché stabilisce la quantità di energia richiesta per caricare e scaricare l'idrogeno e, di conseguenza, le temperature di lavoro del materiale. Materiali con valori di ΔH_{des} inferiori a 10 kJ/mol richiedono temperature criogeniche per raggiungere una densità di stoccaggio accettabile e possono desorbire semplicemente con il calore ambientale. Per lo stoccaggio di idrogeno, valori compresi tra 10 e 30 kJ/mol possono essere considerati ottimali, anche se difficilmente ottenibili. Per i carboni attivati discussi in questa tesi, il valore di ΔH_{des} è compreso, ipoteticamente, tra circa 5 e 15 kJ/mol [16].

Un maggiore calore di adsorbimento si traduce in un legame più forte tra idrogeno e superficie e quindi un migliore adsorbimento. Valori tipici di entalpia di adsorbimento vanno da 2 a 9 kJ/mol. Considerando un ciclo di adsorbimento e desorbimento, tra P_1 e P_2 a una data temperatura (T) e una variazione di entropia (ΔS_{opt}), rispetto alla pressione standard P_0 , l'entalpia di adsorbimento ideale ΔH_{opt} può essere calcolata come:

$$\Delta H_{opt} = T\Delta S_{opt} + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P_1 \cdot P_2}{P_0} \right) \quad (8.2)$$

Utilizzando come valori P_1 30 bar e P_2 1.5 bar, $\Delta S_{opt} = -8R$, ΔH_{opt} risulta -15.1 kJ/mol a 298 K e 1 bar [48, 49].

A. Zuttel [50] ha proposto un modello di adsorbimento dell'idrogeno all'interno di nanotubi di carbonio, grafene e in micropori di carboni attivati supponendo che avvenga la condensazione all'interno delle cavità. Nei solidi microporosi con capillari larghi qualche diametro molecolare, i potenziali attrattivi dalle pareti opposte si sovrappongono, aumentando così la forza che agisce sulle molecole adsorbite rispetto a superfici piatte (sistemi non porosi). Infatti, calcoli teorici e prove sperimentali evidenziano come l'adsorbimento in materiali porosi con strette cavità sia superiore rispetto ad aree piatte, a parità di superficie. Attraverso simulazioni Monte Carlo sono state calcolate le quantità di idrogeno adsorbite in un poro a geometria tubolare. E' risultato, come aspettato dai dati sperimentali, che la quantità di idrogeno adsorbito è strettamente influenzata dalla temperatura e dall'area superficiale, nonché dalla dimensione dei pori.

Il concetto di adsorbimento fisico può essere visto come un aumento della densità locale, o della concentrazione dell'adsorbato, ad una certa distanza dalla superficie dell'adsorbente. L'aumento della densità in prossimità dell'adsorbente è causato dalle interazioni attrattive gas-superficie. Il confine gas/interfaccia, in figura 8.2, dipende dalla definizione di un cut-off per il potenziale di interazione. Le molecole all'interno della regione dell'interfaccia sono considerate adsorbite (figura 8.2).

La termodinamica del processo di adsorbimento può essere descritta da un'isoterma di adsorbimento, definita come la differenza tra la massa di idrogeno legata alla struttura

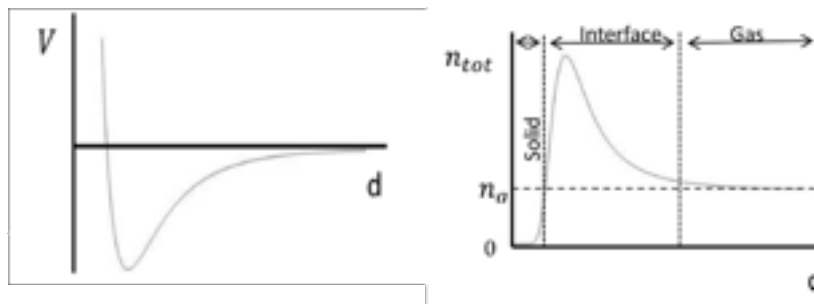


Figura 8.2: A sinistra: dipendenza del potenziale dalla distanza del gas rispetto alla superficie. A destra: variazione della densità di un gas vicino a una superficie adsorbente.

porosa e la massa di idrogeno che sarebbe presente nello stesso volume in assenza di materiale poroso adsorbente. Questo tipo di isoterma si riferisce, quindi, al guadagno di densità dato dal materiale adsorbente rispetto a quella calcolata ad una certa pressione e temperatura. La quantità totale di idrogeno presente all'interno dell'interfaccia solido-gas, cioè nella della regione di interfaccia in figura 8.2, corrisponde al volume del gas adsorbito. Questo valore non è accessibile sperimentalmente e dipende molto dal potenziale di interazione adsorbato/adsorbente. Per adsorbenti microporosi, in cui nella maggior parte del volume dei pori agisce un potenziale di interazione, la quantità di gas adsorbito è praticamente uguale alla quantità totale di gas presente nel sistema. Tuttavia, per adsorbenti mesoporosi e macroporosi, le molecole di adsorbato lontane dalle superfici dell'adsorbente (ma comunque all'interno dei micro e macropori) sono escluse da questo potenziale di interazione. E' quindi sperimentalmente difficile valutare la sola quantità di gas adsorbito in materiali con una distribuzione complessa di pori [15].

Ai fini di una comprensione profonda dei fenomeni che provocano l'adsorbimento che possano aiutare a migliorare le caratteristiche di questi materiali, è necessario valutare in modo quantitativo quanto idrogeno può essere immagazzinato in un dato volume ad una certa temperatura e pressione. La massa totale m_{tot} di H_2 (adsorbito e non adsorbito) che si può immagazzinare in un contenitore è data dalla somma dei due termini:

$$m_{tot} = m_g + m_a \quad (8.3)$$

dove i pedici g e a indicano rispettivamente la massa di idrogeno gassoso e adsorbito dal materiale. Il volume occupato dall'idrogeno può essere calcolato per differenza tra il volume dello scheletro del materiale adsorbente e quello totale del contenitore.

In letteratura sono riportati numerosi modelli per spiegare e studiare il comportamento termodinamico dell'adsorbimento a basse temperature. Tra i più comuni quello di Langmuir, il modello di Freundlich, quello di Toth, il modello di BET, e quello di Dubinin-Radushkevich, partendo dai modelli più semplici, dove si considera uno strato monoatomico di adsorbimento, via via a modelli più complessi che considerano stratificazioni gassose e fenomeni di condensazione capillare che avvengono all'interno di nanopori in condizioni supercritiche. Il modello più avanzato, in questo senso, è quello di Dubinin-Radushkevich [51, 52]. Questo modello è ampiamente impiegato proprio per la descri-

zione dell'adsorbimento nei materiali microporosi, in particolare a base carbonio. L'equazione che ne deriva è di natura semi-empirica e si basa sull'ipotesi di una variazione nell'energia potenziale tra la fase gassosa e quella adsorbita. Il modello D-R fornisce il carico di adsorbimento per una data pressione ed è particolarmente adatto per solidi microporosi. Nella sua forma più semplice può essere scritta come:

$$\frac{W}{W_0} = \exp[-(RT \ln(x)/E)^2] \quad (8.4)$$

dove $x = P/P_0$, E è l'energia caratteristica dell'adsorbato e W/W_0 è il rapporto tra il volume del gas adsorbito e il volume dei pori [53, 54].

Questi modelli forniscono previsioni sulle condizioni operative ottimali (pressione e temperatura) per materiali adsorbenti.

In figura 8.3 è riportata la quantità totale di H_2 in funzione della pressione per tre temperature per diversi materiali adsorbenti. Innanzitutto, si osserva che la quantità di H_2 cresce in funzione della pressione di stoccaggio, effetto che, aumenta con la diminuzione della temperatura. Rispetto ad una criocompressione, la presenza del materiale adsorbente migliora le prestazioni al diminuire della temperatura e della pressione operativa (anche se, nel grafico riportato non ci sono esempi di carboni attivati ma solo di MOFs e nanotubi di carbonio). Questo comportamento è spiegato dal fatto che, se nella criocompressione all'aumentare della pressione operativa il gas si comprime sempre di più, la presenza del materiale adsorbente, occupando un suo volume proprio, non consente di aumentare ulteriormente le prestazioni all'aumentare della pressione. A basse pressioni, questo comportamento si inverte: sotto i 250 bar, la presenza di un materiale adsorbente rende lo stoccaggio più prestante rispetto alla criocompressione. Visto che è auspicabile l'utilizzo di questi materiali a bassa pressione, lo "svantaggio" alle alte pressioni non risulta un problema [15].

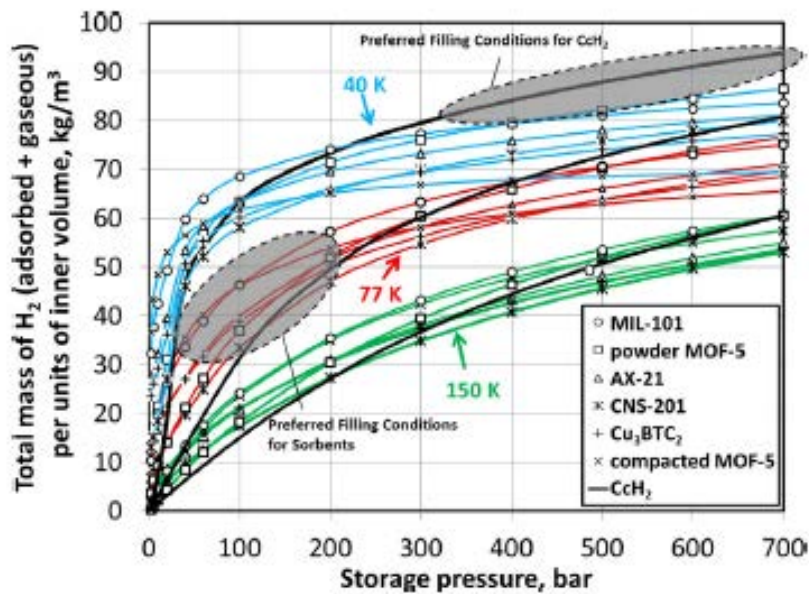


Figura 8.3: Adsorbimento totale di idrogeno di diversi materiali adsorbenti confrontato con lo stoccaggio per criocompressione in funzione della pressione a diverse temperature.

8.2 Biochar per l'adsorbimento di idrogeno

Il biochar può essere definito come un materiale carbonioso ottenuto per degradazione termica della biomassa. Negli ultimi decenni, i biochar hanno attirato l'attenzione globale a causa del loro elevato potenziale di utilizzo in una vasta gamma di settori come il trattamento delle acque reflue, la purificazione dell'acqua, la cattura di CO₂, la generazione di energia, lo stoccaggio dell'energia, catalisi e miglioramento della fertilità del suolo. Tuttavia, le applicazioni di un biochar dipendono fortemente dalle sue proprietà fisico-chimiche come il pH, la capacità di scambio cationico, l'area superficiale, il volume dei pori. I biochar possono essere attivati per migliorarne alcune proprietà come l'area superficiale e le caratteristiche dei pori. La biomassa rappresenta una fonte di energia rinnovabile e sostenibile, disponibile in molte forme, tra cui residui forestali, residui agricoli, rifiuti solidi urbani, rifiuti urbani, coltivazioni energetiche e letame animale. Le biomasse possono essere convertite in energia attraverso processi biochimici e termochimici come pirolisi e gassificazione. Attraverso questi processi possono essere prodotti, oltre al biochar, anche biocombustibili e biogas. [18].

Alcune delle caratteristiche dei biochar derivano dalle materie prime di partenza. A seconda della sua origine, la composizione della biomassa può essere molto varia ed eterogenea. Se si considerano biomasse vegetali, la composizione si limita, principalmente, a tre sostanze: cellulosa, emicellulosa e lignina. Queste componenti della biomassa forniscono una struttura rigida alla pianta perché sono fortemente intrecciate e chimicamente legate tramite legami deboli, figura 8.4 [17].

I biochar hanno in genere ampia area superficiale, elevata porosità e un'elevata affinità

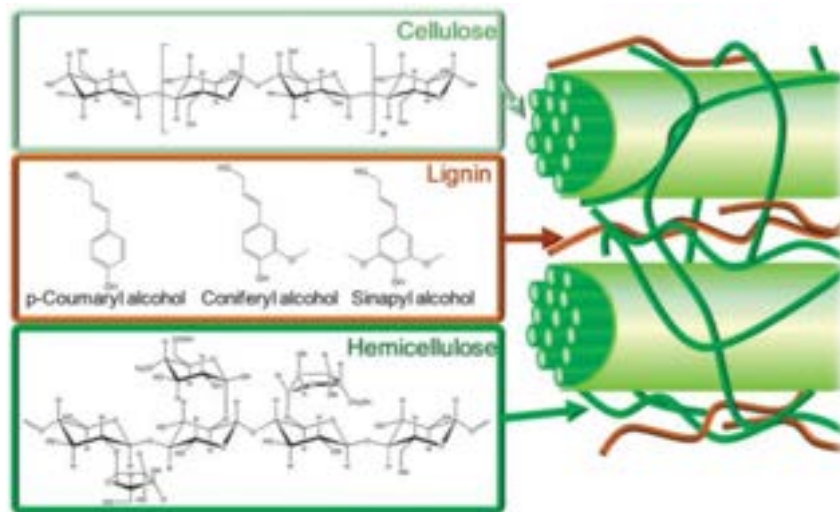


Figura 8.4: Struttura di cellulosa, emicellulosa e lignina.

per gruppi funzionali che sono in grado adsorbire ioni metallici pesanti e composti aromatici sulla loro superficie. Grazie a queste caratteristiche chimico-fisiche e ai suoi relativamente bassi costi di produzione il biochar può trovare applicazioni in svariati ambiti come: adsorbente per la depurazione di metalli pesanti e inquinanti dalle acque, dall'aria, può essere utilizzato come catalizzatore, come fertilizzante, nell'industria edile, e nella costruzione di batterie e supercapacitori [55].

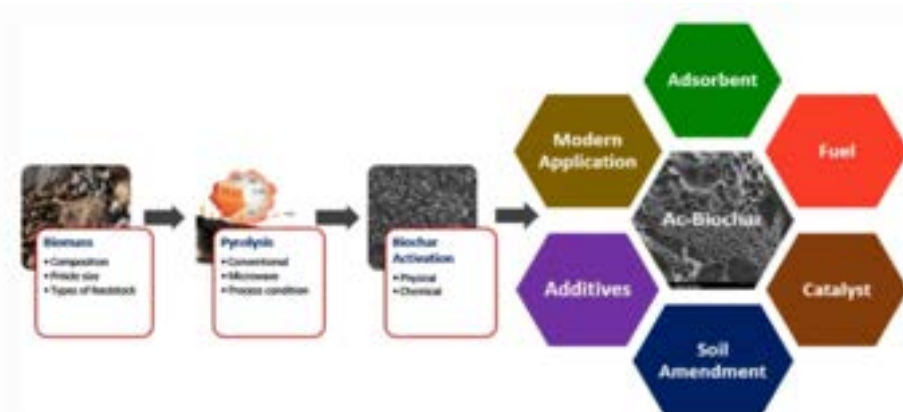


Figura 8.5: Preparazione e applicazioni di biochar.

I biochar attivati sono materiali al carbonio in grado di adsorbire idrogeno grazie alla loro struttura porosa. Una delle caratteristiche principali riguardo la porosità di questi materiali riguarda il fatto che la distribuzione delle dimensioni dei pori è molto eterogenea. In una piccola porzione di biochar, infatti, coesistono micropori (< 2 nm), mesopori (2-50 nm) e macropori (> 50 nm). Con queste caratteristiche, non tutti i pori sono sufficientemente piccoli per poter ospitare l'idrogeno sfruttando il potenziale attrattivo "combinato" dovuto alla distanza ridotta tra le pareti dei pori. In ogni caso, possono

depositare al loro interno circa il 6% in peso di idrogeno a basse temperature e con pressioni di 45-60 bar, anche grazie alla leggerezza intrinseca del materiale. A temperatura ambiente, però, la percentuale adsorbita scende allo 0,5% in peso. Lavorando a pressioni inferiori, si possono comunque ottenere adsorbimenti nell'ordine del 1.2-2.8% in peso a circa 12-15 bar a temperature criogeniche. La forma e la dimensione dei pori influenza notevolmente la capacità di adsorbimento [56].



Figura 8.6: Alcuni esempi di forma e dimensione dei pori all'interno di un biochar attivato.

I fattori più importanti che determinano la capacità di adsorbimento dell'idrogeno sono l'area superficiale, il volume occupato dai micropori e la distribuzione dimensionale dei pori. L'aumento di area superficiale induce un aumento quasi direttamente proporzionale con la capacità di accumulo dell'idrogeno. In figura 8.7 si può osservare come passando da 687 a 3771 m^2/g le prestazioni aumentano dal 2.1 al 8.9% in peso. Oltre l'area superficiale, anche la presenza di un volume sufficientemente grande occupato da micropori ($r < 2\text{ nm}$) migliora le prestazioni; nello specifico, per l'idrogeno sono ideali pori tra 0.7 e 1.5 nm. Anche in questo caso si osserva un andamento lineare all'aumento dell'adsorbimento di H_2 da 2.14 all'8.90% in peso con un aumento del volume di micropori da 0.297 a 1.540 cm^3/g .

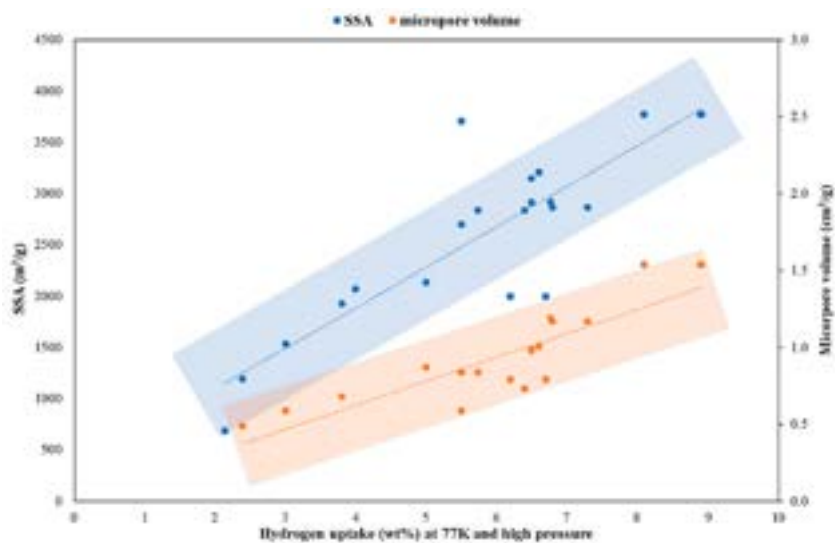


Figura 8.7: Capacità di adsorbimento di H_2 in funzione di area superficiale e volume occupato dai micropori.

La funzionalizzazione della superficie dei carboni attivi è un altro aspetto che influenza l'adsorbimento di H_2 . Alcuni eteroatomi come ossigeno e azoto potrebbero fare in modo di alzare l'energia del legame migliorando le prestazioni del materiale. La presenza di gruppi funzionali può essere indagata con spettroscopia FTIR dove si possono osservare, in alcuni casi, legami C-N, C-NH-C, O-H, C=O carbonilico/carbossilico aromatico, e O-H. In generale, durante la preparazione dei biochar viene persa la maggior parte della sostanza organica che si degrada a CO , CO_2 e H_2O . La presenza dell'ossigeno ha portato gruppi di ricerca differenti a risultati diversi. In alcuni casi si riscontra un miglioramento delle prestazioni, in altri casi non sembrano esserci legami tra la presenza di ossigeno e le prestazioni. Per quanto riguarda l'azoto, invece, si hanno risultati opposti a seconda delle condizioni: a pressioni ridotte e temperature alte sembra esserci un effetto positivo, al contrario, ad alte pressioni e basse temperature si evidenzia l'effetto opposto [49, 57]. La produzione dei biochar attivati avviene attraverso due processi consecutivi: la pirolisi e l'attivazione. Nei prossimi due capitoli verranno presi in considerazione le condizioni operative di questi processi che influenzano le caratteristiche del biochar attivato finale.

8.3 Pirolisi delle biomasse

La pirolisi è la decomposizione termochimica di un combustibile a temperature elevate e senza ossigeno, per evitare processi di combustione. Nella prima fase della pirolisi la biomassa viene essiccata perdendo la maggior parte dell'acqua. All'aumentare della temperatura la biomassa si decompone formando 3 prodotti principali: una miscela gassosa formata prevalentemente da CO , CO_2 , H_2 , un residuo liquido oleoso e un residuo solido, il biochar. Le quantità e le caratteristiche dei prodotti possono essere influenzate dalle condizioni del processo, specialmente dalla temperatura e dal tempo di permanenza ad alte temperature. In generale, pirolisi rapide aumentano le rese di produzione di residui liquidi. La temperatura viene aumentata in pochi secondi ottenendo una resa di residui oleosi fino al 75%. I residui oleosi prodotti possono essere utilizzati, dopo opportune lavorazioni, come combustibili alternativi, conosciuti come biodiesel. Nella produzione di biochar, tuttavia, l'interesse principale è il prodotto solido, la cui formazione viene incentivata con pirolisi lunghe (alcune ore) e con velocità di riscaldamento basse.

Oltre alle condizioni del processo, le caratteristiche della materia prima influenzano il risultato finale poiché cellulosa, emicellulosa e lignina, i principali componenti delle biomasse vegetali, reagiscono in modo diverso durante il trattamento. L'emicellulosa è formata da polisaccaridi con una struttura a catena ramificata. È il componente più reattivo dei tre e si decompone a temperature di circa 220–315 °C. La cellulosa è anch'essa un polisaccaride, ma a differenza dell'emicellulosa, la sua struttura è non ramificata. È termicamente più stabile, si decompone a temperature comprese tra 280 e 400 °C. La lignina è una macromolecola tridimensionale complessa con una varietà di legami chimici diversi. La decomposizione non avviene quindi in un intervallo di temperatura limitato come per l'emicellulosa e la cellulosa, ma si decompone in un'ampia gamma di temperature a causa del grande numero di gruppi funzionali con diverse stabilità ter-

miche. La sua degradazione può iniziare a 200 °C e concludersi a temperature maggiori di 900 °C [58, 59]. Wo-Jun Liu Et al. [2] propongono un meccanismo di degradazione per la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina a produrre il network carbonioso del biochar e molecole più leggere che costituiscono il bio-oil e il syngas. La struttura chimica del biochar risultante è composta da sistemi poliaromatici funzionalizzati con gruppi ossidrilici, aldeidi, eteri, chetoni.

Le biomasse con un contenuto di lignina elevato mostrano una resa di produzione di residuo solido più elevata. Le minori stabilità strutturali dell'emicellulosa e della cellulosa portano a una degradazione termica precoce contribuendo in minor modo alla formazione del solido. La temperatura è il parametro più importante che influisce sulla resa del processo: si osserva una diminuzione della resa all'aumentare della temperatura. La temperatura influisce anche sulla composizione elementare del prodotto finale. Le biomasse possono avere composizioni molto diverse tra loro, in generale gli elementi principali sono C e O insieme ad altri come N, H ed altri eteroatomi. Aumentando le temperature e i tempi di permanenza della pirolisi, la quantità di C aumenta fino a raggiungere quasi il 100% della composizione del biochar [58].

All'aumentare della temperatura di pirolisi si osserva un aumento della porosità, dell'area superficiale e una diminuzione della densità. In figura 8.8 sono riportati gli andamenti generali di alcune proprietà dei biochar in funzione della temperatura di pirolisi.

Oltre ai processi di pirolisi, i biochar possono essere prodotti principalmente attraverso due altri metodi: la gassificazione e carbonizzazione idrotermale.

La gassificazione è un processo di ossidazione parziale termochimico che converte la biomassa quasi completamente in una miscela gassosa fornendo una quantità controllata di agente ossidante a temperature elevate (> 700 °C). Gli agenti ossidanti più utilizzati sono O₂, vapore o aria. Sono prodotte solo piccole quantità di bio-olio liquido e biochar, la cui resa è solo di circa il 5-10% della biomassa grezza.

Nella carbonizzazione idrotermale, la biomassa è posta in un reattore chiuso con acqua e la temperatura viene elevata a 160–800 °C. L'alta pressione mantiene l'acqua liquida sopra i 100 °C. Il biochar prodotto con questa tecnica ha una resa superiore rispetto a quello ottenuto con processi a secco. Temperatura di reazione, pressione, tempo di residenza e rapporto acqua-biomassa sono i principali parametri che determinano le caratteristiche del biochar [60].

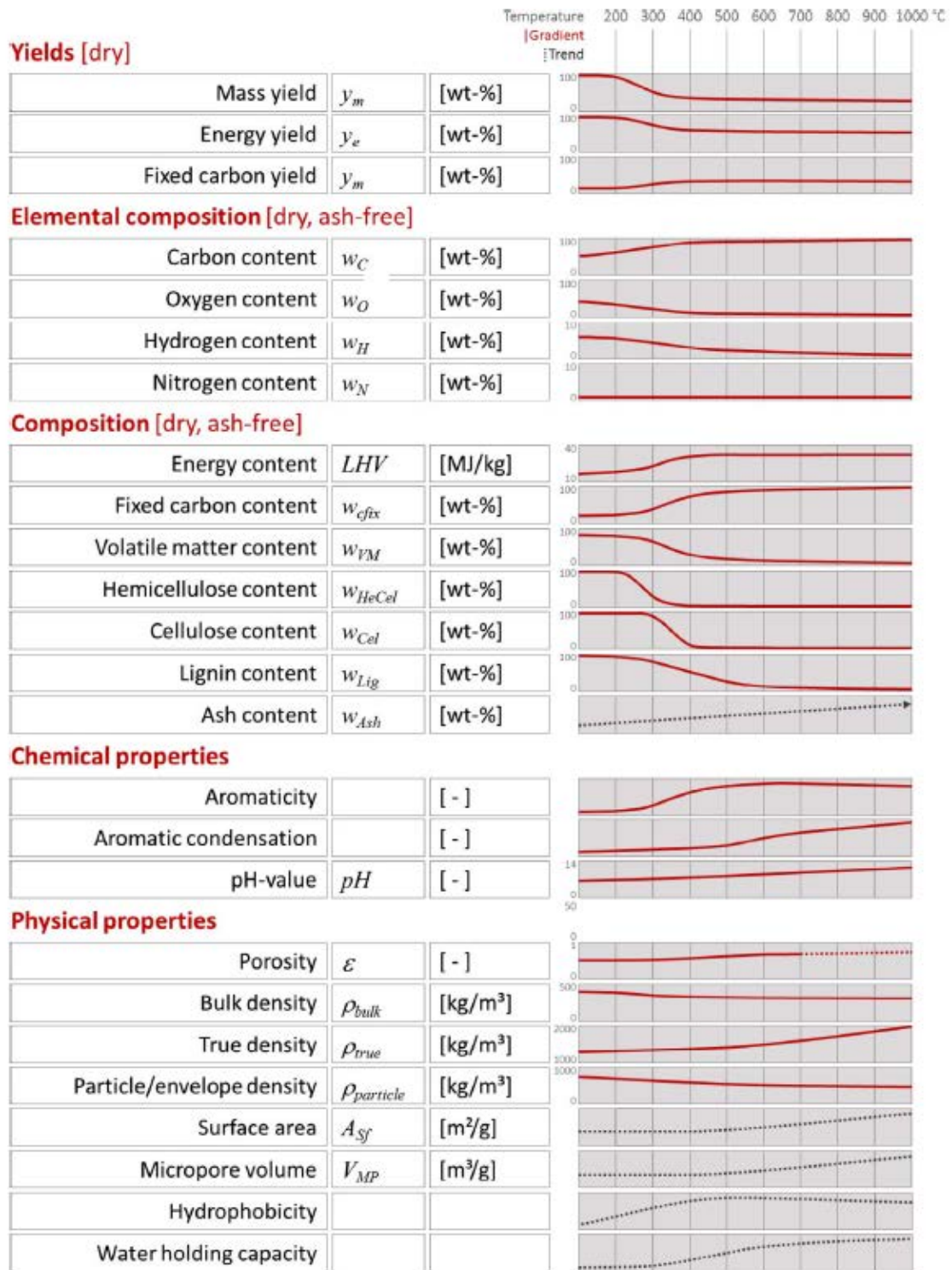


Figura 8.8: Dipendenza dalla temperatura di alcune caratteristiche dei biochar [58].

8.4 Processi di attivazione

Lo scopo principale del processo di attivazione è di aumentare l'area superficiale e il volume dei pori. Esistono diversi processi di attivazione che hanno caratteristiche differenti a seconda del tipo di biochar attivato che si vuole produrre. Questi possono essere divisi in attivazioni fisiche e chimiche. Nel processo di attivazione fisica il biochar viene trattato con vapore o gas, solitamente CO_2 . Al contrario, nell'attivazione chimica il biochar vengono impregnati da agenti chimici attivanti e poi riscaldati in un forno ad alta temperatura in condizioni inerti. Possono essere usati agenti ossidanti, alcalini, sali metallici; solitamente l'attivazione chimica è favorita in quanto richiede processi brevi e a temperature limitate, migliorano maggiormente l'area superficiale, hanno rese più alte e formano strutture microporose meglio sviluppate e distribuite [61].

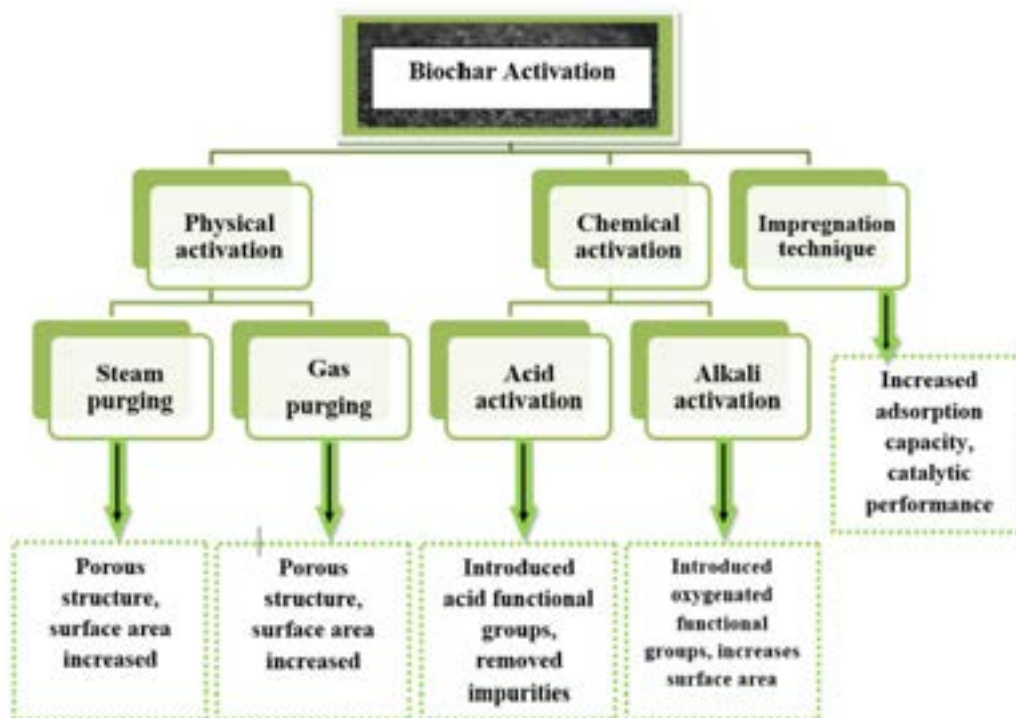


Figura 8.9: Principali metodi di attivazione dei biochar e relative applicazioni.

Attivazione fisica

L'attivazione fisica permette di ottimizzare la struttura superficiale del biochar modificando, oltre alla porosità e all'area superficiale, anche le sue proprietà chimiche come gruppi funzionali, idrofobicità e polarità.

Nell'attivazione con vapore ci sono tre effetti che si osservano per reazione tra H_2O e carbonio: l'eliminazione di materiali volatili, lo sviluppo di nuovi micropori e l'allargamento ulteriore dei pori già esistenti. Il processo avviene, nelle condizioni tipiche, a

pressione atmosferica a 800 °C per 45 minuti. L'aumento della temperatura di attivazione, aumenta in modo proporzionale l'area superficiale e il volume dei pori che le basse temperature potrebbero non essere in grado di modificare.

Analogamente, l'attivazione del biochar con gas può migliorare la sua area superficiale e il volume dei pori mediante la reazione tra la superficie del biochar e il gas, che può creare strutture microporose e mesoporose. Possono essere usati diversi gas come CO_2 , N_2 , NH_3 , aria, O_2 , O_3 o loro miscele. La CO_2 è senza dubbio quello più utilizzato; esso può reagire direttamente con il carbone a formare monossido di carbonio. Le caratteristiche del biochar attivato dipendono, ancora una volta dalla temperatura e dal tempo del processo; nel caso di CO_2 all'aumentare della temperatura e del tempo del processo aumenta l'area superficiale e la porosità del prodotto. Trattamenti ad alte pressioni possono migliorare ulteriormente il processo [1, 55, 61].

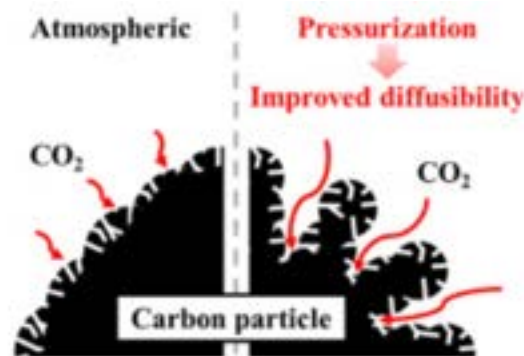


Figura 8.10: Influenza della pressione durante le attivazioni fisiche.

Attivazione chimica

L'attivazione chimica richiede il contatto tra il biochar e l'agente chimico utilizzato durante un trattamento termico ad alte temperature, tra 450 e 900 °C. Generalmente si susseguono due tipi di reazioni: disidratazione e ossidazione, portando alla formazione di nuovi micropori. Rispetto all'attivazione fisica sono richieste temperature più basse, la resa del processo è migliore e si incrementano sia l'area superficiale sia la microporosità. Tuttavia, i reagenti utilizzati corrodono gli strumenti e i sistemi in cui avvengono i processi, soprattutto ad alte temperature. I reagenti possono essere acidi (HCl , $ZnCl_2$, $MgCl_3$, HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4), alcalini (KOH , $NaOH$ e K_2CO_3) oppure ossidanti (H_2O_2 e $KMnO_4$). In ogni caso, è necessario lavare il biochar con acido/base e acqua deionizzata, poiché la presenza di sostanze chimiche può modificare la funzionalità del biochar. In genere, maggiore è il tempo di attivazione, maggiore è la mesoporosità ottenuta. Tuttavia, tempi di reazione troppo lunghi potrebbero compromettere la struttura del biochar.

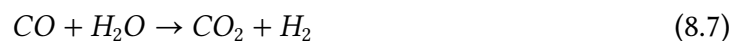
L'attivazione del biochar tramite acido migliora significativamente le caratteristiche superficiali. L'acido agisce come catalizzatore, accelerando le reazioni di decomposizione.

Il trattamento con acido fosforico (H_3PO_4) è piuttosto economico e viene spesso utilizzato per migliorare le proprietà superficiali. La natura altamente dispersiva dell'acido fosforico porta ad una distribuzione eterogenea delle dimensioni dei pori. La formazione di legami fosfato contribuisce alla reticolazione, che viene poi interrotta per idrolisi. Di conseguenza, la struttura diventa instabile e le componenti volatili vengono rimosse, allargando i pori. Il cloruro di zinco ($ZnCl_2$) è un acido di Lewis che può essere utilizzato nell'attivazione del biochar. Le dimensioni e l'area dei pori aumentano a causa della rimozione di catrame, sostanze non volatili e ceneri. L'acido nitrico (HNO_3) è un altro agente attivante comunemente usato che distrugge ed espande i micropori aumentando il contenuto di ossigeno a causa della formazione di nitrati.

Il processo con agenti ossidanti mantiene la struttura originale intatta senza permetterne la degradazione e mantiene la natura idrofila della superficie, utile per l'impregnazione di nanoparticelle magnetiche nel caso dei biochar magnetici. Anche il perossido di idrogeno (H_2O_2) aumenta i gruppi carbossilici in superficie e crea un sito di legame cationico per la complessazione superficiale, contribuendo alla rimozione degli ioni metallici [1, 55, 61].

Il trattamento alcalino sfrutta ossidi e idrossidi per migliorare le caratteristiche del biochar e sarà proprio il trattamento effettuato per l'attivazione nella sezione sperimentale di questa tesi, nello specifico, con idrossido di potassio (KOH).

L'attivazione dei biochar con KOH è un metodo noto ed utilizzato, tuttavia, il meccanismo di reazione non è ben compreso a causa delle complessità dovute al gran numero di variabili sperimentali, e per diverse reattività degli svariati materiali grezzi di partenza. La reazione tra carbonio e KOH inizia con reazioni solido-solido e prosegue poi attraverso reazioni solido-liquido. In questi processi, parte del KOH viene ridotto a potassio metallico. I principali prodotti delle reazioni che si susseguono sono H_2 , H_2O , CO , CO_2 , ossido di potassio (K_2O) e carbonato di potassio (K_2CO_3). Uno dei meccanismi ipotizzati potrebbe coinvolgere le seguenti reazioni:



Alcuni studi svolti sull'antracite [62], mostrano che, combinando i dati sperimentali e i calcoli teorici, la reazione globale predominante dal punto di vista stechiometrico è:



e ha un ΔG positivo a temperatura ambiente ma negativo oltre i 500°C. Durante l'attivazione con KOH , il K_2CO_3 si forma a circa 400 °C, a circa 600 °C, il KOH viene completamente consumato. A 700 °C il K_2CO_3 si decompone in parte in CO_2 e K_2O e scompare completamente a circa 800 °C. KOH e K_2CO_3 possono anche essere ridotti dal carbonio per produrre potassio metallico a temperature superiori a 700 °C.

Durante il processo di attivazione, quindi, la struttura del carbonio viene disgregata dalle reazioni con il potassio che consuma C generando pori e canali nella struttura. L' H_2O e la CO_2 prodotte incentivano la formazione di porosità attraverso il fenomeno della gassificazione, come durante le attivazioni fisiche. Inoltre, il K metallico che si forma si intercala in modo molto efficiente nella matrice carboniosa e una volta rimosso dalla struttura con dei lavaggi, lascia spazio a nuova microporosità e area superficiale.

I miglioramenti indotti dal trattamento con KOH sono quindi il risultato delle azioni sinergiche di azione chimica, fisica e dell'espansione della struttura di carbonio tramite l'intercalazione di K metallico.

Le caratteristiche del biochar e i meccanismi di reazioni sono comunque molto variabili in base ai parametri sperimentali come quantità di KOH , temperatura di attivazione, tempo di permanenza, velocità di riscaldamento, ma anche dalla reattività delle diverse fonti di carbonio. Questi fattori influenzano parecchio la porosità e la chimica di superficie. Sebbene i metodi chimici producano quantità maggiori di micropori rispetto ai metodi fisici, l'effetto delle sostanze chimiche sull'ambiente e i costi più elevati coinvolti rappresentano un lato negativo [63, 1, 55, 61].

Parte II

Sezione sperimentale

9 Metodo sperimentale

Lo scopo principale di questa tesi sperimentale è stato quello di sintetizzare e caratterizzare materiali a base carbonio prodotti da scarti agroalimentari, nell'ottica di un'economia circolare. In figura 9.1 è riportato in modo schematico il lavoro svolto.

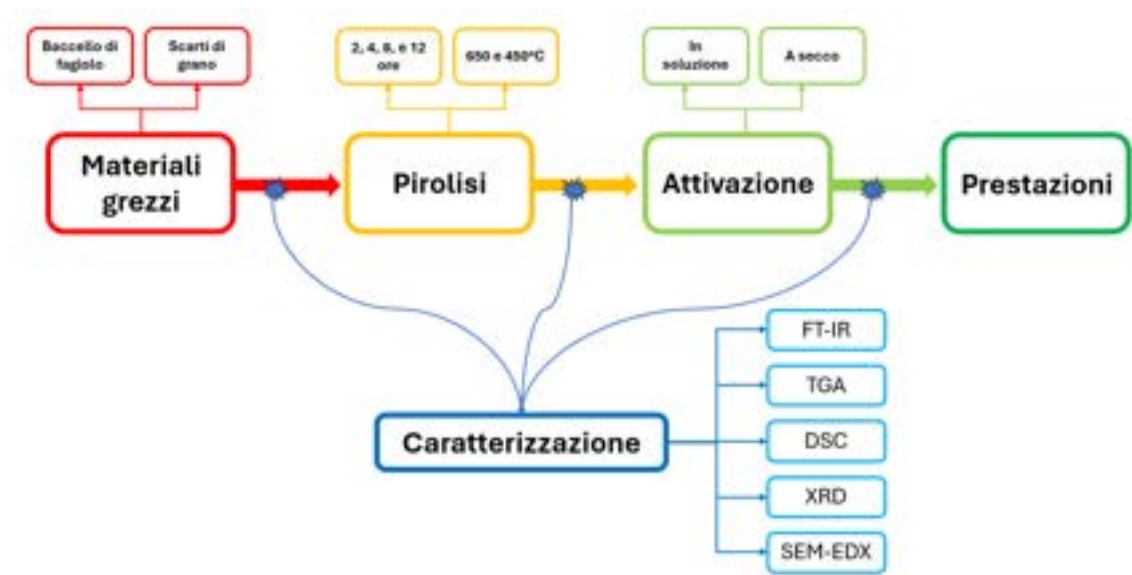


Figura 9.1: Approccio sperimentale utilizzato.

L'idea del progetto sperimentale può essere riassunta nei seguenti punti.

- Scegliere scarti agroalimentari adatti per lo scopo. Idealmente dovrebbero essere facilmente reperibili, poco costosi, già pronti per la pirolisi o comunque necessitare di una preparazione semplice e rapida ed avere caratteristiche chimico-fisiche adatte. Sono da valutare quindi la reperibilità, il costo, le quantità disponibili, le condizioni di conservazione e i costi di gestione per una eventuale applicazione. Cruciale è poi il rapporto tra lignina, cellulosa ed emicellulosa, quantità di acqua e umidità, presenza di sali minerali o composti che possano alterare i processi e le prestazioni del materiale finale.
- Una volta scelti gli scarti agroalimentari di partenza, il primo passaggio è quello della pirolisi: il processo degrada e decompone tutta la materia organica della matrice lasciando la struttura carboniosa porosa che, dopo il processo di attivazione immagazzinerà l'idrogeno. Per verificare la dipendenza delle prestazioni del materiale rispetto alle condizioni di pirolisi, vengono scelti tempi e temperature diverse: in questo modo è possibile individuare il trattamento con il più vantaggioso rapporto costo/prestazioni. Ovviamente trattamenti termici a più basse temperature e per tempi più brevi sono più vantaggiosi dal punto di vista economico ed energetico.

- Una volta ottenuto il biochar si procede con il processo di attivazione. Questo passaggio è cruciale per sintetizzare un materiale prestante per lo stoccaggio di idrogeno. Sono possibili innumerevoli varianti sperimentali per l'attivazione: natura dei reagenti utilizzati, temperatura del trattamento, programma termico del trattamento, atmosfera della reazione ecc... è stata scelta un'attivazione di tipo chimico con KOH trattando in forno ad alte temperature in flusso di azoto. Sono state effettuate due procedure diverse (in soluzione e secca), due programmi termici diversi, diverse temperature di processo al fine di individuare la procedura ed i parametri sperimentali migliori sia dal punto di vista delle prestazioni sia dal punto di vista di complessità, costo economico ed energetico del processo.
- Una volta ottenuto, il biochar attivato viene caratterizzato con diverse tecniche (TGA, DSC, XRD, SEM, EDX, PCT, FTIR) andando ad individuare possibili link tra caratteristiche morfologiche, chimiche, strutturali e prestazioni di accumulo di idrogeno.

10.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA: Thermogravimetric Analysis) fa parte delle tecniche termiche. Il campione viene sottoposto ad una scansione programmata di temperatura mentre si misura la massa, che può aumentare o diminuire a seconda dei processi che avvengono. Si possono misurare perdite di massa se avvengono reazioni di decomposizione, desorbimento, disidratazione, sublimazione oppure evaporazione di solventi; al contrario, la massa può aumentare se si verificano fenomeni di adsorbimento oppure ossidazione.



Figura 10.1: TGA Q5000 usata nel corso della presente tesi.

Le misure riportate in questa tesi sono state effettuate utilizzando il modello *Q5000IR*, prodotto dall'azienda *Thermal Analysis* la cui immagine è riportata in figura 10.1. Lo strumento si compone di due parti principali: un forno ed una bilancia. Il forno ad infrarossi offre una ampia gamma di linearità, da 0,1 a 500°C/min e permette di operare da temperatura ambiente fino a 1200°C. Al suo interno sono collocate quattro lampade IR posizionate simmetricamente in un involucro assorbente IR in carburo di silicio. La fornace è rivestita di quarzo con uno scudo termico superiore e uno inferiore e due gruppi di termocoppie permettono il controllo della temperatura sul campione. La temperatura reale del forno è confrontata con quella di *set point* impostata dall'operatore; dalla differenza tra le due temperature dipende la potenza erogata al forno. Vi è comunque un lasso di tempo, che prende il nome di *thermal lag*, tra quando viene fornita potenza al forno e quando la temperatura reale raggiunge quella di *set point*; tempo che deve essere il più breve possibile. In figura 10.2 è riportata un'immagine dei crogioli, dell'autocampionatore e del fornello.



Figura 10.2: Dettaglio dei crogioli in platino usati in TGA, dell'autocampionatore e del fornello.

La bilancia elettronica è posta all'interno di una cavità avvolta da una bobina attraversata da corrente elettrica che mantiene la temperatura costante a 40°C. Un flusso controllato di gas, solitamente azoto, permette di mantenere un'atmosfera costante all'interno della bilancia e una diffusione uniforme del calore. La bilancia ha una portata massima di 100 mg, un'accuratezza del $\pm 0.1\%$, una precisione del $\pm 0.01\%$ e una sensibilità di 0.1 μg . La bilancia è formata da due bracci: uno di riferimento ed uno al quale viene appeso il campione attraverso un sottile filamento di tungsteno. Il braccio della bilancia è controllato da un motore e la sua posizione è controllata attraverso un sensore ottico che ne rileva i movimenti durante l'acquisto o la perdita di massa sul campione. Una volta mosso il braccio, il motore fornisce una potenza proporzionale alla quantità di massa persa o acquistata durante il processo per ritornare alla posizione iniziale.

I crogioli portacampione possono essere costituiti di platino, alluminio, allumina o ceramica in base al tipo di misura da effettuare. Per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati crogioli di platino da 50 μL . Al fine di effettuare misure ripetibili e affidabili il campione deve essere posto sul crogiolo in modo più omogeneo possibile evitando accumuli o zone che possano avere una conducibilità termica diversa dal resto del campione. La quantità deve essere sempre al di sotto di 5mg, in parte per non sovraccaricare la bilancia, in parte per non danneggiare il forno con i gas che si liberano durante le reazioni di decomposizione.

Prima di iniziare una misura si imposta un programma termico che può prevedere rampe o isoterme, dopodiché si tara il crogiolo che può essere successivamente riempito e caricato con il campione per iniziare la misura. La velocità con la quale avviene il riscaldamento può influenzare il risultato della misura: riscaldamenti o raffreddamenti troppo veloci potrebbero non consentire la separazione di processi che avvengono a temperature simili poiché i picchi apparirebbero sovrapposti, inoltre, i picchi si sposterebbero a temperature più alte.

Durante le misure, il forno viene costantemente percorso da un flusso di gas che consente l'allontanamento controllato dei prodotti gassosi delle eventuali decomposizioni e/o desorbimenti. La natura del gas può variare a seconda del tipo di misura. E' possibile utilizzare atmosfere di N_2 , Ar, O_2 , aria al fine di ottenere maggiori informazioni riguardo la stabilità termica del campione in diverse condizioni. Per le misure effettuate in questa tesi, è stato utilizzato un flusso di N_2 a 25 mL/min.

Lo strumento deve essere periodicamente pulito e calibrato attraverso masse di riferimento certificate, come per tutte le bilance. Anche le termocoppie devono essere cali-

brate con strumenti esterni.

Il risultato della misura è una curva termogravimetrica ovvero un grafico con la temperatura (o il tempo) sull'asse delle ascisse e la % di massa persa sulle ordinate. Spesso, per evidenziare meglio i vari processi, si utilizza la derivata prima della % di massa ($\frac{dm}{dT}$). In figura 10.3 è riportato un esempio di analisi TGA. Sono riportate sia la curva TGA sia la curva DTG di una reazione di decomposizione che avviene in due step tra temperatura ambiente e i 600°C. Dalla curva TGA è possibile estrapolare la temperatura di inizio e di fine del processo e la perdita di massa percentuale. La curva DTG mette in risalto i due step di decomposizione mostrando due picchi ben distinti.

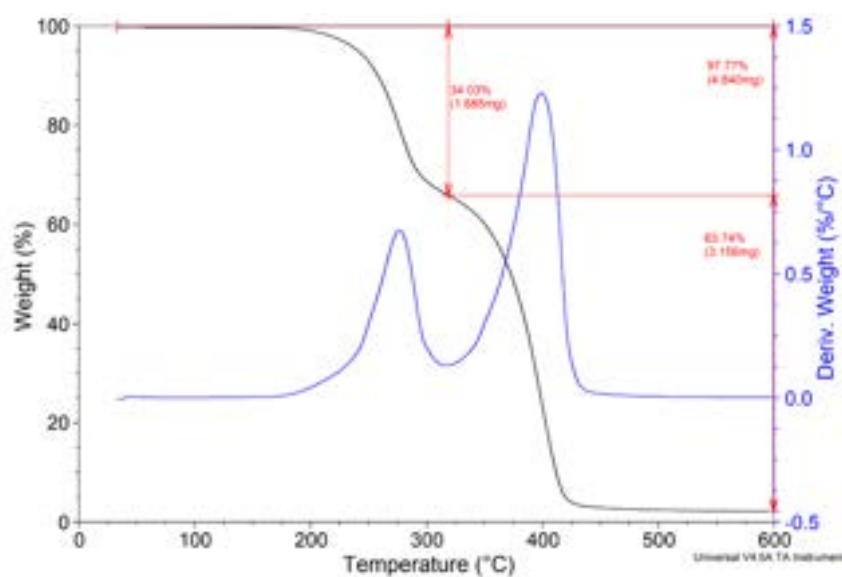


Figura 10.3: Esempio di curve TGA e DTG.

L'analisi termogravimetrica può essere applicata ad un'ampia gamma di campioni da cui è possibile ottenere misure quantitative di processi che coinvolgono variazioni di massa nel range di temperatura di operatività dello strumento. Se sono note sufficienti informazioni sul campione si possono ottenere informazioni qualitative riguardanti la natura dei processi osservati. Per questo, spesso viene utilizzata accoppiata ad altre tecniche come: DSC, FTIR, GC-MS, SEM. Rimane una tecnica distruttiva, ma consente di ottenere moltissime informazioni con una quantità di campione relativamente scarsa.

10.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (Differential Scanning Calorimetry) è una tecnica termica molto versatile che consente di misurare il calore assorbito o rilasciato da un campione durante un processo chimico o fisico a seguito di un riscaldamento o un raffreddamento controllato. Si tratta di una misura calorimetrica (si misura il calore scambiato) condotta confrontando i flussi di calore tra il campione e il riferimento (differenziale) sottoposti ad un programma di temperatura prestabilito (a scansione).

L'analisi DSC può essere effettuata su praticamente qualunque campione che, alle temperature di operatività dello strumento, subisca qualche tipo di processo esotermico oppure endotermico; è infatti utilizzata per ricavare informazioni qualitative e quantitative riguardo molti processi come: fusioni, cristallizzazioni, transizioni vetrose, transizioni solido-solido e decomposizioni.



Figura 10.4: Da sinistra: crogiolo in alluminio per le misure DSC, fornello e autocampionatore, strumento DSC.

Esistono due tipologie di strumenti DSC: a compensazione di potenza e a flusso di calore. Nello strumento a compensazione di potenza campione e riferimento sono messi in due forni identici ai quali è fornita una potenza opportuna per mantenere la temperatura impostata. Se avvengono processi esotermici, la temperatura del forno con il campione sale, quindi viene fornita meno potenza per mantenere la temperatura identica a quella del riferimento. La differenza di potenza fornita è proporzionale alla quantità di calore scambiato durante il processo esotermico. Nelle DSC a flusso di calore, invece, riferimento e campione sono posti su una piastra metallica ad alta conducibilità dove una termocoppia misura la differenza di temperatura che sarà convertita in flusso di calore. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata una DSC che può lavorare da -80 a 350°C ; inoltre supporta un autocampionatore che permette di caricare automaticamente nel forno crogioli preparati in precedenza. In figura 10.4 è riportata un'immagine dello strumento Q2000 della ditta *TA Instruments* utilizzato per questa tesi.

Lo strumento ha due alloggiamenti metallici identici posti in un forno termostato. Il campione viene caricato all'interno di un crogiolo di alluminio; è importante che il campione sia omogeneamente distribuito sul fondo del crogiolo per garantire un trasferimento di calore uniforme. Durante la misura uno dei due alloggiamenti è occupato dal crogiolo che contiene il campione, l'altro da un crogiolo vuoto oppure che contiene un materiale inerte alle temperature della scansione programmata. Al di sotto dei due alloggiamenti sono posizionate due diverse termocoppie che misurano la temperatura dei crogioli.

Quello che si ottiene da una misura DSC è un grafico simile a quello riportato in figura 10.5. Si possono osservare diversi andamenti caratteristici: a bassa temperatura una transizione vetrosa, caratterizzata da una variazione della curva di base dovuta ad una

variazione del C_p del campione, a media temperatura un picco esotermico e ad alta temperatura un picco endotermico.

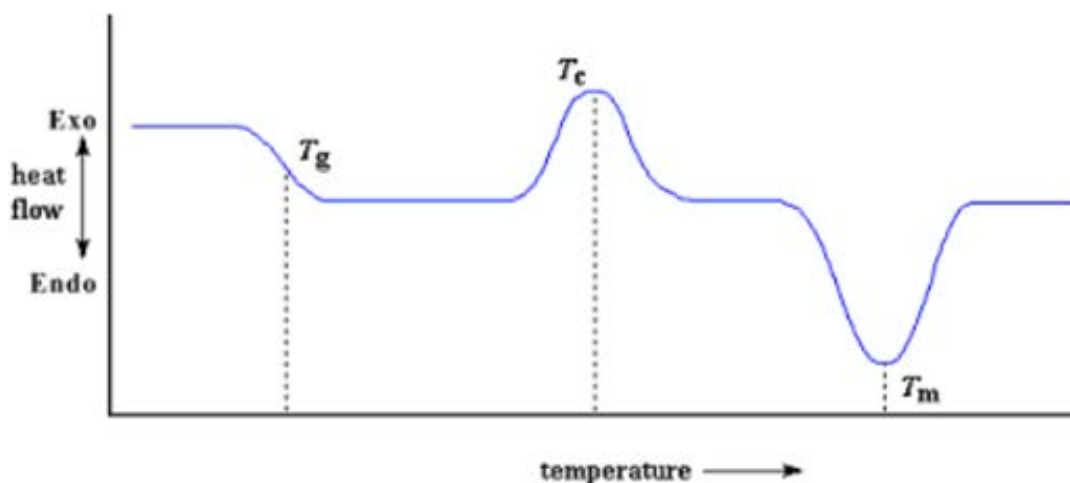


Figura 10.5: Classico profilo DSC contenente una transizione vetrosa, un picco esotermico e un picco endotermico.

Le condizioni sperimentali possono variare l'intensità, la presenza e la e la posizione dei picchi. Grandi quantità di campione aumentano la sensibilità, poiché i picchi sono più ampi e pronunciati, ma allo stesso tempo riducono parecchio la risoluzione in quanto alcuni picchi potrebbero sovrapporsi. Un'alta velocità di riscaldamento, allo stesso modo, migliora la sensibilità ma riduce la risoluzione. Dai profili DSC possono essere estrapolati molti valori come: l'area del picco, la sua altezza, la sua posizione, la temperatura di inizio e di fine del processo. L'unico parametro indipendente rispetto alle condizioni sperimentali è la temperatura di onset, ricavabile dall'intersezione tra la linea di base e la tangente al punto di flesso della curva.

Dall'area del picco può essere calcolata la quantità di calore associata al processo osservato:

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dT = m \cdot K \cdot \Delta H_S \quad (10.1)$$

dove K è la costante di calibrazione della cella, m è la massa del campione e ΔH_S è l'entalpia specifica della reazione. La costante di cella K viene determinata attraverso la calibrazione dello strumento con campioni standard a purezza, entalpia e temperatura di fusione nota. Si utilizza, ad esempio, l'indio che ha un punto di fusione a 156.6°C e un ΔH_S di 28.41 J/g .

10.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica fondamentale nell'ambito dell'analisi strutturale dei materiali cristallini. Essa si basa sulla capacità dei raggi X di interagire con il reticolo cristallino, fornendo informazioni dettagliate sulla disposizione degli atomi all'interno di un cristallo. La diffrazione a raggi X è un complesso fenomeno di diffusione (scattering) e interferenza che si origina dall'interazione dei raggi X con un reticolo cristallino. In figura 10.6 è riportato lo schema di uno strumento con geometria θ/θ , come quello utilizzato sui campioni di questa tesi. I raggi X vengono prodotti da un tubo ad anticatodo metallico che può essere di rame, argento o molibdeno. Esso produce fotoni X eccitando elettroni di core negli atomi; un processo poco efficiente ($\sim 1\%$) che disperde gran parte della potenza come calore. Il fascio di fotoni X passa attraverso una serie di fenditure e slitte che riducono la dimensione del fascio rendendolo coerente, simmetrico e monocromatico. I raggi X incidono quindi sul campione dove vengono riflessi per poi passare attraverso un'altra serie di aperture e slitte fino ad arrivare ad un detector che "conta" i fotoni in arrivo dal campione. L'angolo di incidenza del fascio viene controllato con un goniometro, un dispositivo meccanico che controlla la posizione della sorgente e del rivelatore rispetto al campione.

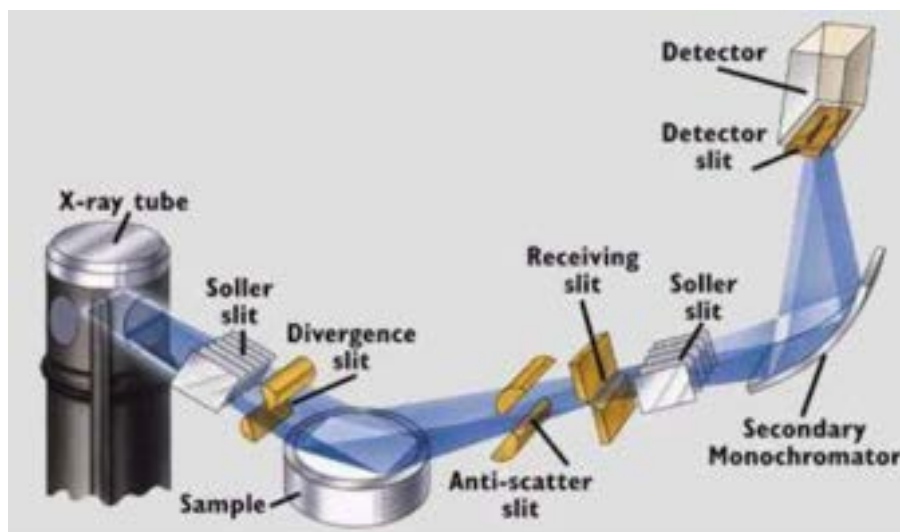


Figura 10.6: Schema di un diffrattometro per polveri con geometria θ/θ .

L'interazione tra campione e fascio incidente genera una serie di fenomeni: parte dell'energia dei fotoni viene persa come calore, parte viene assorbita emettendo fotoelettroni secondari o fluorescenza; il fascio può essere poi trasmesso oppure può diffondere in modo incoerente (diffusione Compton) o in modo coerente, causando proprio diffrazione di raggi X. Questo fenomeno può essere ben compreso con l'approccio di Bragg (figura 10.7: la riflessione avviene ad opera di piani reticolari infinitamente estesi e spazati da una certa distanza interplanare ed ogni piano è semiriflettente (i raggi sono in parte trasmessi ed in parte riflessi). Considerando la natura ondulatoria dei fotoni, la rifles-

sione si verifica solo quando la differenza di cammino tra i raggi X diffusi da due piani atomici del cristallo è un multiplo intero della lunghezza d'onda dei raggi X secondo la nota legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10.2)$$

dove d è la distanza interplanare e θ è l'angolo tra i piani paralleli e il fascio di fotoni. Viste le proporzionalità in gioco, strutture con grandi distanze interplanari avranno pattern di diffrazione compressi e viceversa per strutture con d ridotte.

In modo più rigoroso, il fenomeno della diffrazione può essere meglio compreso in-

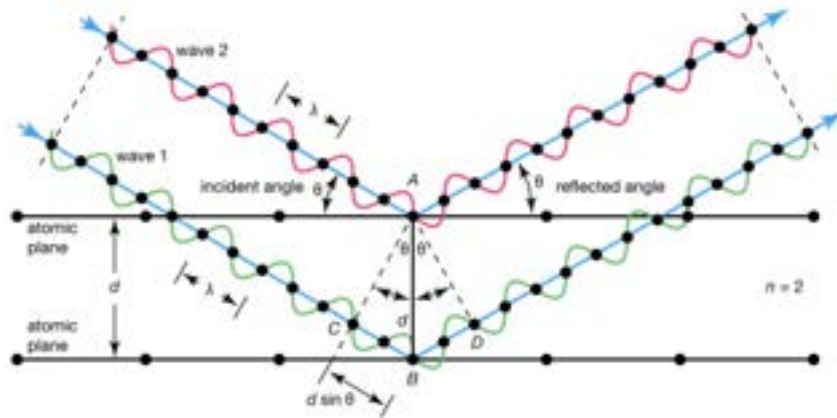


Figura 10.7: Diffrazione di raggi X ad opera di piani semiriflettenti: legge di Bragg

troducendo i concetti di spazio reciproco e sfera di Ewald. Se il reticolo diretto può essere considerato come la struttura reticolare reale, che descrive la struttura ordinata e periodica con cui sono disposti gli atomi nello spazio, il reticolo reciproco può essere costruito a partire dai vettori di base \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} del reticolo diretto o reale e determina come la struttura periodica del reticolo diretto interagisca con i fotoni. Ogni vettore del reticolo reciproco è normale ad un piano del reticolo cristallino. La sfera di Ewald è una costruzione geometrica che permette di legare la lunghezza d'onda della luce incidente, l'angolo di Bragg e il reticolo reciproco di un cristallo. Lo scopo della sfera di Ewald è di determinare quale piano del reticolo cristallino (a cui corrisponde un punto nel reticolo reciproco) è associato ad una diffrazione osservata per una certa lunghezza d'onda incidente. La sfera di Ewald riportata in figura 10.8, ha raggio pari a $1/\lambda$, ed è centrata sul cristallo; la luce incidente attraversa la sfera e colpisce il cristallo al suo centro riflettendo solo e solamente quando un punto corrispondente ad un piano reticolare interseca la superficie della sfera. In altre parole, la condizione di diffrazione è soddisfatta quando la somma vettoriale del vettore d'onda incidente e del vettore d'onda diffuso è coincidente con un vettore reciproco del reticolo cristallino.

I dati ottenuti dalla diffrazione a raggi X vengono rappresentati in un diffrattogramma che mostra l'intensità dei riflessi in funzione dell'angolo di diffrazione. Attraverso l'analisi di questi dati, è possibile determinare parametri cristallografici, come le distanze tra i piani atomici e gli angoli tra di essi (costanti di cella).

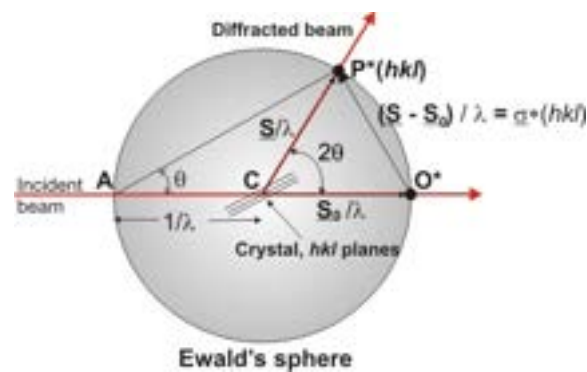


Figura 10.8: Rappresentazione della diffrazione attraverso la sfera di Ewald.

Il diffrattometro utilizzato in questo lavoro di tesi è un *D2 Phaser* della ditta *Bruker*, riportato in figura 10.9



Figura 10.9: Immagine del diffrattometro utilizzato.

10.4 Spettrometria infrarossa (FTIR)

La spettroscopia IR si basa sull'assorbimento molecolare di onde elettromagnetiche che cadono nella frequenza degli IR, tra 0.78 e $100 \mu\text{m}$, che incentivano transizioni vibrazionali all'interno della molecola. Le molecole possono assorbire la radiazione aumentando l'ampiezza delle vibrazioni molecolari se arrivano fotoni sufficientemente energetici da promuovere transizioni vibrazionali. Le vibrazioni possono essere di bending (variazione dell'angolo di legame) oppure di stretching (variazione distanza di legame), ma solo le transizioni vibrazionali che comportano una variazione del momento di dipolo saranno attive e si potranno quindi rilevare. Ad ogni vibrazione molecolare è associata una precisa frequenza correlabile ad un legame chimico. Dalla spettroscopia IR si ottiene uno spettro IR che riporta la trasmittanza percentuale, in funzione del numero d'onda. L'intensità dei picchi dipende in modo direttamente proporzionale dalla costante di forza e

in modo inversamente proporzionale dalla massa ridotta degli atomi.

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10.3)$$

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (10.4)$$

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un *FT-IR Nicolet iS10* della *Thermo Fisher* con l'accessorio ATR. A differenza di uno spettrometro IR classico che impiega 10-20 minuti (schema riportato in figura 10.11), gli strumenti FTIR consentono di ottenere spettri in pochi secondi. Uno strumento classico contiene una sorgente IR (solitamente un ossido scaldato ad alte temperature), la cui luce prodotta viene divisa in due fasci identici; il primo fascio passa attraverso il campione e il secondo attraverso un riferimento. Un disco rotante (chopper) fa passare alternativamente la luce proveniente dal campione e dal riferimento al rivelatore. In questo modo si ottiene un ottimo rapporto segnale rumore. Prima di arrivare al rivelatore, però, la luce policromatica viene scissa in tutte le sue componenti attraverso un monocromatore che, con un prisma o un reticolo di diffrazione, proietta sulla fenditura di uscita una lunghezza d'onda alla volta. Ruotando il monocromatore si può scannerizzare tutto lo spettro emesso dalla sorgente ma questo procedimento richiede tempo.



Figura 10.10: Immagine dell'FTIR con ATR impiegato nella tesi.

Lo strumento FTIR sfrutta un interferometro e la trasformata di Fourier per registrare tutto lo spettro simultaneamente rendendo le misure più semplici e veloci. L'interferometro di Michelson (figura 10.12) è costituito da una sorgente IR, uno specchio semiriflettente e due specchi: uno fisso ed uno mobile. La luce IR viene divisa sui due specchi e ricombinata sullo specchio semiriflettente. A seconda della posizione dello specchio mobile si avrà un'interferenza costruttiva, distruttiva oppure una situazione intermedia. Se i due raggi percorrono la stessa distanza il ritardo ottico (δ) sarà 0, quindi interferenza costruttiva. Se il percorso non è identico si avrà interferenza parzialmente distruttiva.

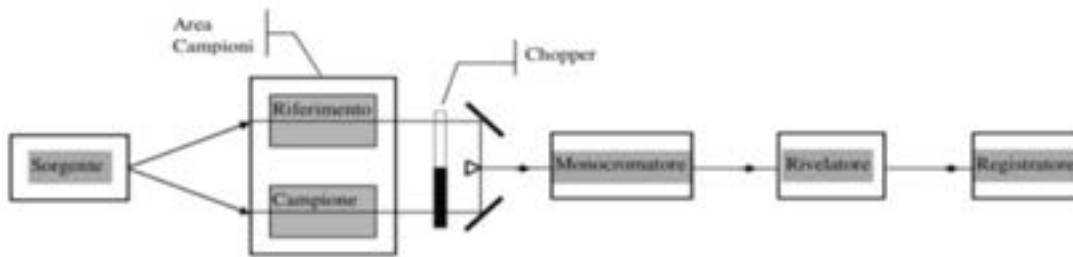


Figura 10.11: Schema di uno spettrofotometro a dispersione.

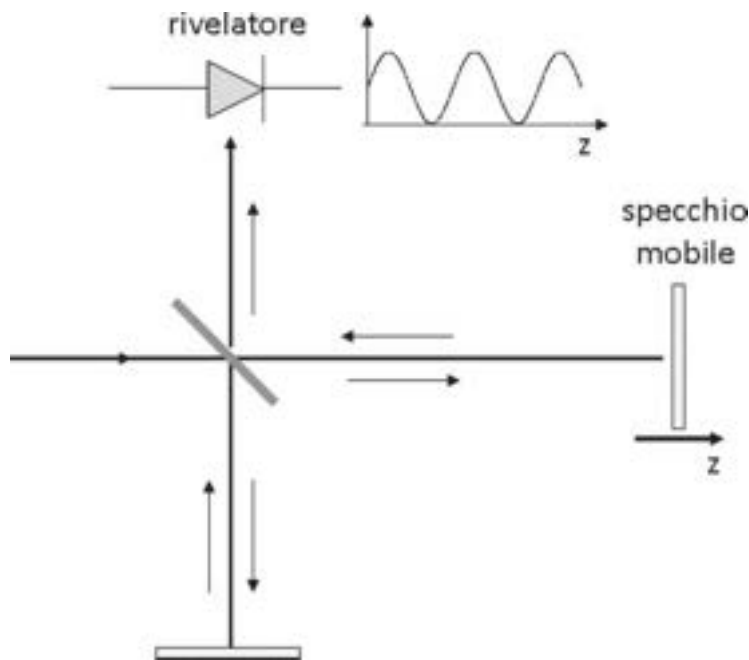


Figura 10.12: Schema di funzionamento di un interferometro di Michelson.

Se la sorgente è monocromatica, l'interferogramma risulta un grafico dell'intensità della radiazione in funzione del ritardo ottico con un andamento cosinusoidale. Se la luce è composta da più di una lunghezza d'onda, o se è una luce policromatica, come in questo caso, l'interferogramma che ne risulta è dato dalla somma delle figure di interferenza di ciascuna frequenza. Il grafico è quindi molto complesso e di difficile interpretazione. Per renderlo leggibile si usa la trasformata di Fourier:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\delta\nu) d\nu \quad (10.5)$$

che è un insieme di passaggi matematici che permette di passare dall'interferogramma (che descrive come varia il segnale in funzione del tempo) allo spettro (che descrive come varia il segnale in funzione della lunghezza d'onda). $B(\nu)$ è l'intensità del segnale in funzione della frequenza (ν) e δ il ritardo ottico. Per registrare uno spettro FTIR, quindi, si misura prima il riferimento e poi il campione. Lo strumento registra entrambi gli interferogrammi, li converte in spettri di assorbimento e ne fa il rapporto. In questo modo

è possibile registrare tutto lo spettro simultaneamente: in pochi secondi lo strumento registra circa 10 spettri e fa la media tra loro. Si ottiene così un risultato rapido e preciso.

Lo strumento utilizzato è dotato anche di un accessorio a riflettanza totale attenuata (ATR). Questo accessorio consente di effettuare la misura in modo molto riproducibile su campioni solidi senza bisogno di alcuna preparazione. Il principio di funzionamento si basa sul fenomeno della riflessione interna totale. Quando un raggio si propaga da un mezzo con un alto indice di rifrazione ad uno con basso indice di rifrazione, se l'angolo di incidenza è superiore ad un certo angolo critico si ha riflettanza totale. L'IR prodotto dalla sorgente riflette internamente ad un cristallo (diamante) posto a contatto con il campione. Nel mezzo con indice di rifrazione minore (il campione) si crea un'onda evanescente che penetra per qualche μm nel campione e decade in modo esponenziale con la distanza. In questo modo la luce non deve attraversare tutto il campione ma viene sondata solo la superficie. Ad ogni riflessione l'onda evanescente viene in parte assorbita dal campione e dopo 10- 15 riflessioni, un rilevatore ne misura l'intensità.



Figura 10.13: Dettaglio dell'accessorio ATR.

La porzione dello spettro IR indagato, tra 4000 e 400 cm^{-1} presenta diverse zone caratteristiche di assorbimento: da 4000 a 2500 cm^{-1} avvengono gli stretching di legami singoli C-H, N-H, O-H; tra 2500 e 2000 cm^{-1} assorbono i tripli legami; tra 2000 e 1500 cm^{-1} bending dei doppi legami C=O, C=C, C=N; tra 1500 e 500 cm^{-1} c'è la zona di assorbimento dei legami C-O, C-N, e C-C.

10.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia a scansione elettronica (SEM) è una tecnica microscopica avanzata che si basa sull'utilizzo di un fascio di elettroni focalizzato. Questa tecnica consente di esplorare con dettaglio submicrometrico la morfologia e la topografia di materiali solidi, trovando applicazioni di rilievo in una vasta gamma di settori scientifici e industriali. Le microscopie elettroniche nascono per superare il limite del potere risolutivo dei microscopi ottici che può essere definito come:

$$R = \frac{0.612\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (10.6)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente, n è l'indice di rifrazione e α è il semian-golo di apertura della lente obiettivo. Per ridurre R si può aumentare il denominatore (usando, ad esempio, oli minerali con alto indice di rifrazione), oppure diminuendo λ . Nei microscopi ottici la lunghezza d'onda è limitata alla luce visibile, quindi intorno ai 400 nm, che permette di ottenere una risoluzione non sotto i 0.2 μm . Utilizzando un fascio elettronico si possono invece ottenere risoluzioni fino a 0.05 nm riducendo λ . La lunghezza d'onda degli elettroni accelerati con campi elettrici di qualche centinaia di kV può scendere fino a 0.004 nm. Nello specifico, il potere risolutivo di un microscopio elettronico vale:

$$R = \frac{0.753}{\alpha \cdot \sqrt{V}} \quad (10.7)$$

Il potere risolutivo aumenta all'aumentare del voltaggio di accelerazione utilizzato. Storicamente, il primo microscopio elettronico utilizzato è quello a trasmissione (TEM), successivamente, lo sviluppo della tecnologia ha permesso di costruire microscopi a scansione, che necessitano di elettronica e software più sofisticati rispetto ai microscopi a trasmissione.

In figura 10.14 sono riportati i componenti principali di un SEM. Il fascio elettronico viene prodotto da un cannone che sfrutta l'effetto termoionico (elettroni emessi per riscaldamento di un solido, filamento di W o cristallo di LaB_6), oppure con un catodo ad emissione di campo (che sfrutta l'effetto tunnel). A seconda del tipo di emettitore è richiesto un vuoto più o meno spinto (da 10^{-4} a 10^{-8} Pa) per evitare collisioni indesiderate tra elettroni ed aria che ne ridurrebbero notevolmente l'energia. Gli elettroni prodotti vengono accelerati da un forte campo elettrico e vengono convogliati attraverso una serie di lenti e fenditure che hanno il compito di focalizzare il fascio in modo coerente su un piccolo spot. A differenza delle lenti dei microscopi ottici, fatte di vetro, quelle di un SEM sono costituite da bobine all'interno delle quali viene fatta passare corrente producendo un campo elettromagnetico che devia il fascio elettronico.

Attraverso apposite bobine di scansione il fascio viene scansionato sul campione con una precisione nanometrica. Maggiore sarà il potenziale di accelerazione del fascio maggiore sarà il volume di interazione nel campione. Allo stesso modo, il volume di interazione aumenta al diminuire del numero atomico degli elementi presenti nel campione. L'interazione genera una serie di segnali emessi dal campione che possono essere misurati con appositi rilevatori.

- Gli elettroni secondari vengono emessi a seguito della collisione tra gli elettroni incidenti e quelli esterni, poco legati, degli atomi del campione. Hanno energie piuttosto basse (tra 10 e 50 eV) e forniscono informazioni topografiche e morfologiche ad alta risoluzione. La loro emissione dipende dalla funzione lavoro della superficie del campione, dal voltaggio di accelerazione del fascio, dal numero atomico (maggiore è, maggiore è il numero di elettroni secondari emessi) e soprattutto dalla curvatura locale della superficie del campione.
- Gli elettroni backscattered sono formati a seguito di urti elastici con il campione;

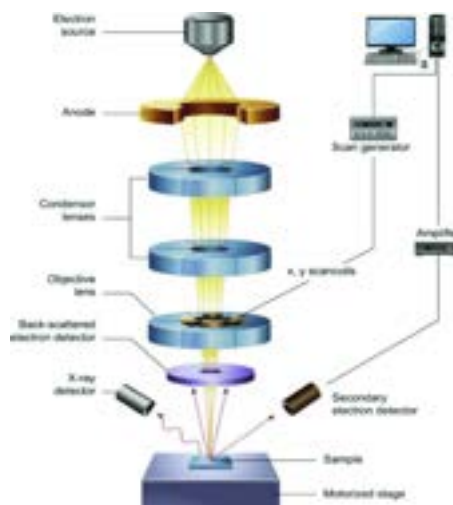


Figura 10.14: Schema dei componenti di un microscopio elettronico a scansione.

essi mantengono quasi tutta la loro energia ma vengono deviati di 180° e riflessi. La probabilità della loro emissione è fortemente legata al numero atomico, ma anche all'orientamento della superficie irraggiata. Vengono utilizzati per ottenere informazioni riguardo la densità atomica del campione.

- Lo scattering anelastico provoca l'emissione di raggi X caratteristici per via di elettroni esterni che ricadono a riempire una vacanza interna il cui surplus di energia viene liberato come fotoni X. Questo segnale permette di ottenere informazioni riguardo la composizione elementare del campione: ogni elemento ha uno spettro di emissione caratteristico.
- L'espulsione di un elettrone interno può provocare anche l'emissione di elettroni Auger. Le vacanze interne sono riempite da elettroni più esterni; affinché l'atomo torni neutro emette un altro elettrone. Gli elettroni Auger sono emessi principalmente da atomi leggeri con $Z > 15$.

A seconda dell'intensità dei segnali rilevati, il software ricostruisce punto per punto l'immagine assegnando una diversa gradazione di grigio per ogni pixel. Variando la distanza di lavoro, il potenziale di accelerazione, la dimensione del fascio e l'intensità di corrente, si ottiene il contrasto giusto per ottenere un'immagine significativa.

Oltre alle immagini, il SEM permette di effettuare analisi elementare in modo semplice e veloce. I raggi X emessi dal campione possono essere rilevati con un apposito rilevatore e dall'intensità dei picchi caratteristici è possibile stimare quantitativamente gli elementi presenti sul campione. Esistono due tipologie di rilevatori per raggi X: EDS e WDS. I primi separano i fotoni X per energia; sono più economici e veloci, sfruttano detector a stato solido ma sono poco sensibili e hanno larghezze di picco piuttosto elevate. I WDS sfruttano cristalli per separare le varie lunghezze d'onda (secondo la legge di Bragg), sono più lenti e costosi ma permettono di raggiungere sensibilità eccezionali.

Il SEM non ha limitazioni riguardo la natura dei campioni che può analizzare a patto che siano conduttivi. Materiali che conducono poco o sono isolanti appaiono senza alcun

contrasto e le immagini sono prive di significato. I campioni vengono quindi ricoperti con un leggero strato conduttivo di oro che viene sputterato sulla superficie rendendola conduttiva. Per questo progetto di tesi sperimentale è stato utilizzato il modello *EVO Ma 10* della ditta *Zeiss*, la cui immagine è riportata in figura 10.15.



Figura 10.15: Fotografia del microscopio a trasmissione elettronica utilizzato.

10.6 Analisi di assorbimento di gas (PCT)

In questo lavoro di tesi le prestazioni del materiale preparato sono state misurate attraverso uno strumento manometrico che misura costantemente la pressione in una camera a volume noto per ricavare la quantità di H_2 che viene adsorbita o desorbita. Lo strumento utilizzato, *PCTPro-2000*, consente di ottenere risultati accurati con procedure relativamente semplici rispetto ad altre tecniche utilizzate per misurare l'adsorbimento di gas (ad esempio le tecniche gravimetriche). Lo strumento sfrutta l'apparato sperimentale di Sievert che consente di connettere il campione, posto in un *sample holder* stagno, ad una camera a volume noto attraverso una serie di linee e valvole ad alta pressione. In figura 10.16 è riportato lo schema delle linee dello strumento. Si possono notare due linee di gas in ingresso, He e H_2 e una di uscita collegata ad una pompa rotativa a palette. All'interno dello strumento sono presenti due camere a volume noto, una piccola ed una grande. Sono inoltre presenti una serie di 11 valvole che controllano i flussi di gas all'interno dello strumento. Infine, appena prima della valvola che collega il campione allo strumento sono montati due rilevatori: uno per l'alta pressione ed uno per la bassa pressione. L'apertura alternata delle valvole permette di misurare la pressione nelle due camere a volume noto (*reservoir*), nelle linee di gas in ingresso e sul campione.

In figura 10.17 è riportata una foto dello strumento utilizzato. Il *sample holder* è connesso allo strumento attraverso una valvola manuale esterna che unisce, tramite un capillare di acciaio, lo strumento PCT alla gas massa. La gas massa oltre a fornire importanti informazioni riguardo i gas sviluppati dal campione, è stata utilizzata sfruttandone la pompa turbomolecolare al suo interno per tirare un vuoto spinto sul campione. Nella figura si osserva anche il vaso di Dewar pieno di azoto liquido nel quale si immerge il

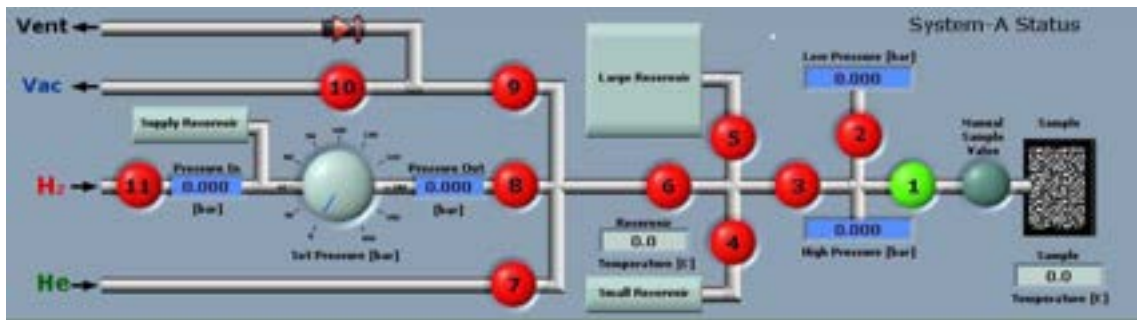


Figura 10.16: Pannello di controllo dello strumento manometrico che mostra le linee dei gas, le valvole e i rilevatori di pressione.

sample holder. Tutte le giunzioni tra i capillari di acciaio e le valvole all'esterno dello strumento sono strette molto bene e la tenuta viene assicurata da diverse guarnizioni di rame o nichel. Tra il campione e la linea si aggiunge uno speciale filtro di nichel che impedisce alla polvere di rientrare nella linea dello strumento durante gli sbalzi di pressione. In figura 10.18 si riporta un dettaglio del sample holder collegato al capillare e alla valvola manuale.



Figura 10.17: Strumento manometrico collegato allo strumento gas massa.

Ad ogni misura il campione deve essere sottoposto ad un trattamento termico in vuoto e deve essere lanciata la procedura di calibrazione del volume. Il trattamento termico viene effettuato con una apposita camicia riscaldante nella quale viene inserito il capillare alla cui estremità è fissato il sample holder. Il riscaldatore è stato impostato a 110°C per 1 ora tirando contemporaneamente il vuoto fino a 10^{-4} bar con la pompa turbomolecolare della gas massa. Questo processo è necessario per assicurarsi di "pulire" il campione da gas o umidità eventualmente adsorbiti sulla superficie; il riscaldamento



Figura 10.18: Dettaglio del sample holder.

unito ad un vuoto spinto assicurano di iniziare la misura con tutti i campioni preparati allo stesso modo.

Il secondo passaggio, quello della calibrazione del volume, è necessario per calibrare tutta la parte esterna allo strumento che comprende la valvola manuale, i capillari di acciaio e il sample holder. La calibrazione avviene con un gas inerte, l'elio, che idealmente non dovrebbe interagire con il campione. La procedura per misurare questo volume è automatizzata e controllata da un software. Si imposta un numero di cicli e il tempo della durata di ogni ciclo; lo strumento fornisce aliquote note di elio alla parte esterna dello strumento e dopo aver raggiunto l'equilibrio misura la pressione e ricava il volume note le moli iniziali di elio. Allo stesso modo si misura la pressione una volta rimosso il gas. Il ciclo di adsorbimento e desorbimento viene ripetuto quattro volte per una durata totale del processo di 20 minuti. Viene fatta la media dei volumi ricavati da ogni ciclo che diventerà il volume di calibrazione di quella misura. Dopo aver ultimato la procedura si tira nuovamente il vuoto fino a 10^{-4} bar sul campione per rimuovere tutte le tracce di elio.

A questo punto si impostano i parametri per la misura in PCT: si fornisce la massa del campione, si imposta il volume della riserva da utilizzare, i trasduttori per la misura della pressione, il ΔP fornito ad ogni step della misura, il tempo di equilibrio, la pressione massima e il tempo massimo di misura. Una volta lanciata la procedura, partendo dal vuoto della pompa turbomolecolare, lo strumento fornisce aliquote di 1,2 bar al volume della riserva impostato e rilascia quella quantità di gas all'interno del sample holder. Si attende per il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio e si misura la pressione all'interno del sample holder. Considerata la rapida cinetica dei processi di adsorbimento, si imposta un tempo di equilibrio di 20 minuti. Lo strumento fornisce una nuova aliquota e ripete il processo fino a quando non viene raggiunta la pressione massima, impostata a 20 bar, o il tempo massimo, impostato a 24 ore.

Ad ogni aggiunta di idrogeno la pressione nel sample holder si alza; nei 20 minuti successivi il campione adsorbe il gas e viene misurata la pressione. Se risulta ancora 0, o

quasi, significa che il campione ha adsorbito tutto l' H_2 fornito dallo strumento. Dopo un certo numero di cicli la pressione comincia ad aumentare ad ogni aggiunta, sintomo di vicinanza alla saturazione del materiale. Una volta saturo, ad ogni aggiunta la pressione sale in modo proporzionale: il grafico risulta a questo punto una curva parallela all'asse delle ordinate. In realtà, i dati grezzi della PCT devono essere elaborati con un apposito software poiché sperimentalmente non si registra quasi mai la curva di saturazione parallela all'asse y ma si osserva un lieve aumento costante della % di H_2 adsorbita. Questo comportamento può essere corretto variando il volume di calibrazione della misura fino a quando la curva di adsorbimento risulta perfettamente verticale, compatibile con il comportamento a saturazione.

La misura in PCT dura circa 20 ore, dopo le quali il sistema raggiunge i 20 bar. A questo punto vengono effettuate le misure cinetiche. Al contrario della PCT, dove la misura avviene in equilibrio termodinamico a temperatura costante, la misura cinetica avviene con un solo step di aggiunta di una quantità considerevole di gas. Per la cinetica di desorbimento si inizia con il campione in pressione (a circa 10 bar) e la riserva grande (circa 1 L di volume) in vuoto. Aprendo le valvole tra il sample holder e il volume di riserva il gas all'interno del campione si espande in tutto il volume a disposizione e la pressione scende quasi fino al vuoto. La misura della pressione consente, ancora una volta di risalire alla quantità di gas adsorbita dal campione. Per la misura cinetica in adsorbimento il procedimento è simile, ma al contrario; si carica la riserva piccola di H_2 fino a 20 bar e si lascia il campione in vuoto. Aprendo le valvole tra la riserva in pressione e il sample holder il gas fluisce verso il campione e lo carica, attraverso la pressione si risale alla massa di idrogeno adsorbita.

Per riassumere, quindi, la misura in PCT fornisce tante piccole aliquote di idrogeno per garantire l'equilibrio termodinamico mentre nelle misure cinetiche viene fornita una grande quantità di gas tutta in un solo step per valutare la velocità di adsorbimento del gas.

Nel dettaglio, il calcolo della quantità di H_2 adsorbito viene effettuato con la legge di stato dei gas reali (legge di van der Waals)

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (10.8)$$

dove P è la pressione, n il numero di moli del gas, R la costante universale dei gas ($0.08206 L \cdot atm \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e T la temperatura. a e b sono i parametri correttivi rispettivamente della pressione e del volume; essi sono specifici per ciascun gas e determinano il ruolo delle interazioni repulsive ed attrattive, non considerate per la legge di stato dei gas ideali. a vale $0.244 L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$ mentre b , definito covolume vale $0.0266 L \cdot mol^{-1}$ e può essere considerata la correzione relativa allo spazio occupato da ciascuna molecola di gas.

Conoscendo il volume delle riserve, del sample holder e delle varie linee e conoscendo la pressione, misurata dallo strumento, è possibile risalire al numero delle moli adsorbite per differenza tra le moli iniziali e le moli finali di gas all'interno del sistema. Usando la

legge dei gas ideali:

$$\Delta n = n_f - n_i = \frac{(P_f - P_i)V}{RT} \quad (10.9)$$

Lo strumento usa in realtà la legge dei gas reali; per essere risolta per il numero di moli si risolve l'equazione di secondo grado associata e si scarta il risultato negativo (in quanto il numero di moli non può essere negativo).

Lo strumento utilizzato per le misure in questa tesi consente di lavorare dal vuoto della pompa turbomolecolare fino a 200 bar di pressione. La pressione viene regolata automaticamente con un sistema PID (proporzionale, integrato, derivato). La pressione viene monitorata costantemente attraverso due trasduttori, uno per la bassa pressione (dal vuoto fino a 5 bar) ed uno per l'alta pressione (da 5 bar fino a 200). Lo strumento riesce a misurare pressioni fino a discriminare adsorbimenti o desorbimenti di 3 μmoli di gas utilizzando il microdoser, un accessorio che consente di rilevare piccolissime variazioni di pressione. Con il setup sperimentale e le quantità di campione che sono state utilizzate si possono discriminare variazioni percentuali di massa dello 0.1-0.2%, che corrispondono a variazioni dell'ordine delle decine di μmoli .

Lo strumento può lavorare da -196°C fino a 600°C con appositi riscaldatori e refrigeranti e gli studi di adsorbimento possono essere effettuati, oltre che con l' H_2 , con CO_2 , CH_4 , Ar , He , NH_3 ed alcani. Sono presenti due riserve a volume noto, una da circa 12 mL ed una da 1,2L. In base al tipo di sample holder e alla densità del campione possono essere analizzate quantità di campione da decine di mg a decine di g.

Viste le caratteristiche dello strumento e le condizioni sperimentali adottate, le misure effettuate hanno alcuni "punti deboli". L'adsorbimento di questo tipo di materiali è rilevante solo a basse temperature, per i motivi discussi nel capitolo 8.2, ciò impone di lavorare in azoto liquido per tutta la misura. L'azoto liquido viene conservato in un vaso Dewar che, per motivi di dimensioni dello strumento, non può essere più grande di una certa dimensione, inoltre, non è possibile ricaricare l'azoto durante la misura perché ciò comporterebbe una fluttuazione della temperatura che la altererebbe. Visto il ridotto volume di azoto liquido che può essere utilizzato per ciascuna misura, si deve ricorrere ad un sample holder di piccole dimensioni che contiene una massa di campione piuttosto piccola (decine di mg). Quantità maggiori di campione consentirebbero sensibilità migliori dello strumento ma sarebbe necessario utilizzare un sample holder di dimensioni maggiori che comporterebbe un consumo maggiore di azoto liquido che quindi evaporerrebbe prima del termine della misura. Si è quindi vincolati ad utilizzare piccole quantità di campione che riducono notevolmente la precisione e l'accuratezza dello strumento che non riesce a discriminare variazioni di ΔP troppo piccole. Per quanto riguarda le misure PCT, esse hanno un errore associato che può essere stimato all'incirca a $\pm 0.2\%$. Nelle misure cinetiche, anche per motivi a breve discussi, l'incertezza è superiore, circa di $\pm 0.4\%$. Le sensibilità sono comunque sufficienti per valutare in modo soddisfacente gli assorbimenti di H_2 dei campioni preparati.

Il sample holder è connesso allo strumento attraverso un capillare di acciaio di circa 40 cm che viene sommerso completamente quando si immerge il campione nell'azoto li-

quido. Durante la misura, con il passare del tempo, l'azoto evapora e parte del capillare rimane fuori dal liquido riscaldandosi e ciò causa deviazioni nella lettura della pressione. Questo fenomeno fa in modo che nella curva PCT, la condizione di saturazione non sia rappresentata da una curva che segue un asintoto verticale, ma una curva che aumenta in modo direttamente proporzionale P e % di H_2 . Questa deviazione può essere facilmente corretta variando il volume di calibrazione e ricalcolando tutti i punti della curva.

Lo strumento è stato pensato per effettuare misure di adsorbimento di idrogeno su campioni che hanno tempi di adsorbimento o di desorbimento nell'ordine dei minuti, se non ore, come ad esempio alcuni idruri metallici. I materiali a base carbonio hanno cinetiche molto veloci, che si concludono in qualche secondo, al massimo minuti. Le misure cinetiche effettuate, perciò, sono da considerarsi piuttosto indicative in quanto lo strumento ha difficoltà a discriminare ΔP piccoli a P basse in tempi ridotti. La difficoltà risiede nell'oscillazione del segnale della pressione una volta aperta la valvola tra riserva e sample holder: è difficile stabilire lo "0" per via delle fluttuazioni del segnale che non sarebbero un problema per cinetiche lunghe, ma lo sono in questo caso viste le velocità dei processi studiati.

11 Sintesi dei materiali

Scelta dei materiali grezzi

Sono stati scelti due scarti agroalimentari come materia prima per la produzione del biochar attivato: scarti della lavorazione del grano e baccelli di fagiolo. Gli scarti del grano derivano dall'industria agricola e sono costituiti da chicchi rotti, paglia, erba e in piccola parte anche sabbia e piccoli sassolini rimasti all'interno del materiale dopo la raccolta del grano. Il materiale è stato seccato al sole per una mattina e macinato con un macinino da caffè per renderlo omogeneo e per ridurre le dimensioni. I baccelli di fagiolo provengono da un orto domestico; sono stati seccati al sole per qualche giorno e macinati fino ad ottenerne una polvere fine. Vista la provenienza "naturale" dei materiali grezzi, per entrambi i campioni il processo di macinazione è importante sia per ottenere un materiale più omogeneo, garantendo riproducibilità delle varie prove effettuate, sia per ridurre il volume e per garantire una granulometria fine e quindi buona conducibilità termica durante i processi in forno.

Pirolisi

Il primo passaggio per la produzione del materiale finale per lo stoccaggio di idrogeno è la pirolisi. Aliquote di entrambi i materiali sono state pesate e poste in una navicella in allumina tarata. La navicella è posta in un tubo di quarzo e inserita in un forno tubolare. Per assicurare l'assenza di ossigeno per fare avvenire la pirolisi la reazione viene svolta in flusso di N_2 lento e costante che entra nel tubo di quarzo e fuoriesce attraverso una trappola contenente acqua. Durante il processo si sviluppano diversi gas ed una fase liquida che fuoriescono insieme al flusso di N_2 e finiscono nell'acqua della beuta di raccolta. La pirolisi è stata effettuata a diverse temperature e per diversi tempi. Una volta terminato il riscaldamento il forno viene raffreddato e la navicella viene pesata per determinare la massa persa durante il processo. In tabella 11.1 sono riportate le masse iniziali e finali e le percentuali di massa perse durante il processo pirolitico per ciascuna temperatura e durata del trattamento

Nel grafico in figura 11.1 vengono evidenziate le tendenze della resa in funzione di tempo e di temperatura del processo: all'aumentare del tempo di permanenza in forno e della temperatura della pirolisi la resa del processo diminuisce lievemente, come indicato dai dati presenti in letteratura.

Attivazione del biochar

La fase di attivazione è cruciale per ottenere un materiale prestante. In questo lavoro di tesi è stata scelta un'attivazione di tipo chimico con KOH che è stata riprodotta in due varianti: una secca ed una in soluzione. Nell'attivazione secca è stata pesata un'aliquota di biochar (circa 1g) che è stata poi pestata in un mortaio insieme a pastiglie di KOH in rapporto KOH:biochar=6:1 fino ad ottenere una polvere omogenea. La miscela è stata trasferita in una navicella di allumina e trattata termicamente in forno (stesso apparato sperimentale utilizzato per la pirolisi) in flusso di N_2 . Il riscaldamento è sta-

Tabella 11.1: Masse iniziali e dopo la pirolisi e relative perdite di massa percentuali durante il processo per i campioni di baccello di fagiolo e grano a diverse temperature e per diversi tempi.

	T (°C)	Tempo (ore)	m iniziale (g)	m finale (g)	Perdita %	Residuo %
Fagiolo	650	2	9.1584	2.4678	73.1	26.9
	650	4	8.8633	2.1180	76.1	23.9
	650	8	8.3698	2.0036	76.1	23.9
	650	12	9.4122	2.2428	76.2	23.8
	450	2	8.277	2.3204	72.0	28.0
	450	4	8.5357	2.2693	73.4	26.6
	450	8	6.9729	1.8591	73.3	26.7
	450	12	9.1308	2.4092	73.6	26.4
Grano	650	2	15.1864	3.7427	75.4	24.6
	650	4	14.4122	3.1179	78.4	21.6
	650	8	16.2213	3.2867	79.7	20.3
	650	12	12.5836	2.5897	79.4	20.6
	450	2	15.3482	3.9956	74.0	26.0
	450	4	16.2153	3.8531	76.2	23.8
	450	8	17.1481	3.5462	79.3	20.7
	450	12	15.4129	2.9897	80.6	19.4

to impostato con una velocità di 10°/minuto fino a 250°C, un isoterma di 60 minuti, un riscaldamento fino a 650°C a 5°C/minuto un isoterma di 120 minuti e raffreddamento a temperatura ambiente ad una velocità di circa 2.5°C/minuto. I campioni sono stati rimossi dalla navicella e pestati fino ad ottenere una polvere fine. Sono stati messi in un beker insieme a circa 30 mL di HCl 0.1M e lasciati sotto agitazione per circa 10 minuti. Dopodichè la sospensione di biochar attivato è stata portata a pH neutro aggiungendo HCl controllando con una cartina indicatrice il pH. La sospensione è stata filtrata sotto vuoto in bukner e lasciata seccare su un filtro in stufa a 110°C per 12 ore. Per l'attivazione in soluzione circa 0.5 grammi di biochar sono stati posto in un beker insieme a 25 mL di acqua distillata e 6 g di KOH (sempre rapporto 6:1); la sospensione è stata lasciata prima in agitazione per 2 ore e poi evaporata in stufa per 12 ore a 110°C. Il residuo è stato recuperato secco dal beker e sistemato in una navetta in allumina che viene trattata in forno, sotto flusso di N₂ da temperatura ambiente fino a 650°C a 10°/minuto e mantenuta in isoterma per 2 ore. Le polveri ottenute sono state pestellate e trattate allo stesso modo della via secca: neutralizzate con HCl fino a neutralità, filtrate e seccate in stufa per 12 ore a 110°C.

In tabella 11.2 sono riportate le informazioni delle masse pesate e delle rese ottenute durante i processi di attivazione sui vari campioni.

Le attivazioni per via secca hanno ottenuto rese mediamente maggiori, tra l'81 e il 94%, mentre quelle in soluzione sono state più basse: tra il 50 e il 66 %. Non sembra ci sia una

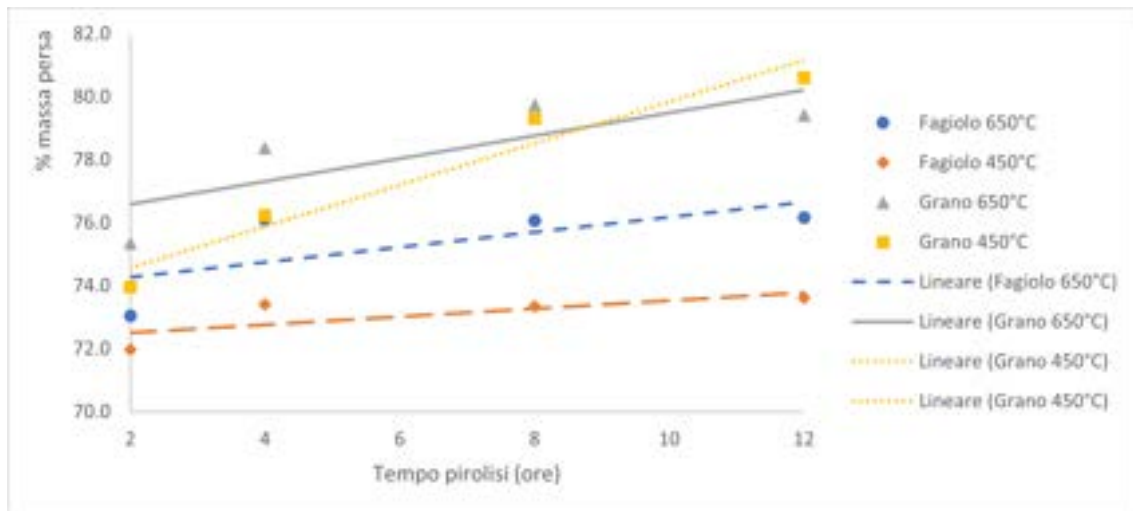


Figura 11.1: Percentuale di massa persa durante il processo pirolitico in funzione di tempo e temperatura del trattamento e materiale utilizzato.

correlazione tra resa del processo e il tipo di materiale pirolizzato di partenza; l'attivazione umida richiede più passaggi e trasferimenti del campione rispetto a quella secca e per questo motivo, parte del materiale potrebbe essere perso durante i vari passaggi.

Tabella 11.2: Masse iniziali, finali e rese dei processi di attivazione a secco e per via umida.

Campione	Attivazione secca			Attivazione umida		
	m_i (g)	m_f (g)	Resa %	m_i (g)	m_f (g)	Resa %
Tipo, T e t di pirolisi						
Grano 650 °C, 12 h	1.0511	0.8930	85.0	0.556	0.302	54.3
Grano 650 °C, 8 h	1.0722	0.8731	81.4	0.574	0.323	56.3
Grano 650 °C, 4 h	1.0879	0.9117	83.8			
Grano 650 °C, 2 h	1.0405	0.8608	82.7	0.553	0.275	49.7
Grano 450 °C, 12 h	1.1005	0.8850	80.4	0.635	0.332	52.3
Grano 450 °C, 8 h				0.519	0.293	56.5
Grano 450 °C, 4 h				0.569	0.299	52.5
Grano 450 °C, 2 h	1.0691	1.0013	93.7	0.533	0.284	53.2
Fagiolo 650 °C, 12 h	1.0306	0.8823	85.6	0.512	0.286	55.9
Fagiolo 650 °C, 8 h				0.598	0.286	47.8
Fagiolo 650 °C, 4 h						
Fagiolo 650 °C, 2 h				0.520	0.284	54.7
Fagiolo 450 °C, 12 h	1.0823	0.9928	91.7	0.537	0.275	51.2
Fagiolo 450 °C, 8 h				0.559	0.298	53.3
Fagiolo 450 °C, 4 h				0.557	0.285	51.2
Fagiolo 450 °C, 2 h				0.515	0.342	66.3

12 Risultati sperimentali

La caratterizzazione dei materiali è stata eseguita attraverso analisi in TGA, DSC, XRD, FTIR e SEM. Le misure sono state effettuate sia sui materiali grezzi, sia dopo il processo di pirolisi e quello di attivazione. Verranno di seguito riportati e commentati i dati ottenuti per ogni temperatura, step e materiale. Per comodità, visto il numero elevato, tutti i grafici TGA, DSC, ATR-FT-IR e XRD sono riportati nella sezione IV.

Parametri sperimentali

Salvo indicato diversamente, le misure in TGA sono state effettuate con una rampa termica da temperatura ambiente fino a 1000°C a 10°C/min in atmosfera di azoto.

In DSC è stato impostato un programma termico che prevede una prima fase di equilibrio termico fino a -20°C, una rampa di riscaldamento fino a 350°C a 10°C/min e infine una di raffreddamento fino a 20°C, sempre alla velocità di 10°C/min.

Le misure XRD sono state effettuate programmando lo strumento ad effettuare una scansione da 5° a 50° (2θ) muovendosi di 0.041° per step, contando per 2 s con il generatore di raggi X a 10 mA e 3kV, utilizzando una fenditura di ingresso di 0.2 mm.

12.1 Caratterizzazione dei materiali grezzi

Grano

La curva TGA in figura 12.1 mostra una perdita di massa complessiva, fino a 1000°C, dell'88%. Dalla DTG è evidente che la maggior parte della massa persa (80%, avviene attorno a 300°C, mentre la restante perdita si concentra nella fase iniziale del riscaldamento, da temperatura ambiente fino a 100°C circa. Il picco a bassa temperatura è probabilmente dovuto alla perdita di acqua presente nel campione: anche se è stato seccato, esso contiene comunque acqua adsorbita dall'ambiente esterno legata chimicamente (composti idrati) e fisicamente (legami di van der Waals). Il picco principale, a circa 300°C corrisponde alla decomposizione del campione; infine, dalla DTG si osserva l'inizio di un nuovo picco, appena prima dei 1000°C, non completamente risolto dallo strumento visto il suo limite superiore di temperatura. Si può presumere che poco oltre i 1000°C avvenga un nuovo step di decomposizione del materiale. Comunque, essendo un processo che si verifica ad alta temperatura, viste le applicazioni del materiale non si è ritenuto necessario indagare ulteriormente sui processi che avvengono oltre quella temperatura. La scelta delle temperature di pirolisi è dovuta in gran parte a questa curva di decomposizione termica. Pirolizzando a 450°C o a 650°C si garantisce che il materiale si degradi completamente, o quasi, alla temperatura del processo, rimuovendo la parte organica e gli elementi volatili.

Nel profilo DSC in figura 12.2 si evidenziano gli stessi processi discussi nella curva TGA fino a 350°C. Nel dettaglio il grafico mostra 3 processi endotermici: il primo, che si conclude entro i 100°C, è imputabile alla disidratazione del campione, dovuto quindi al de-

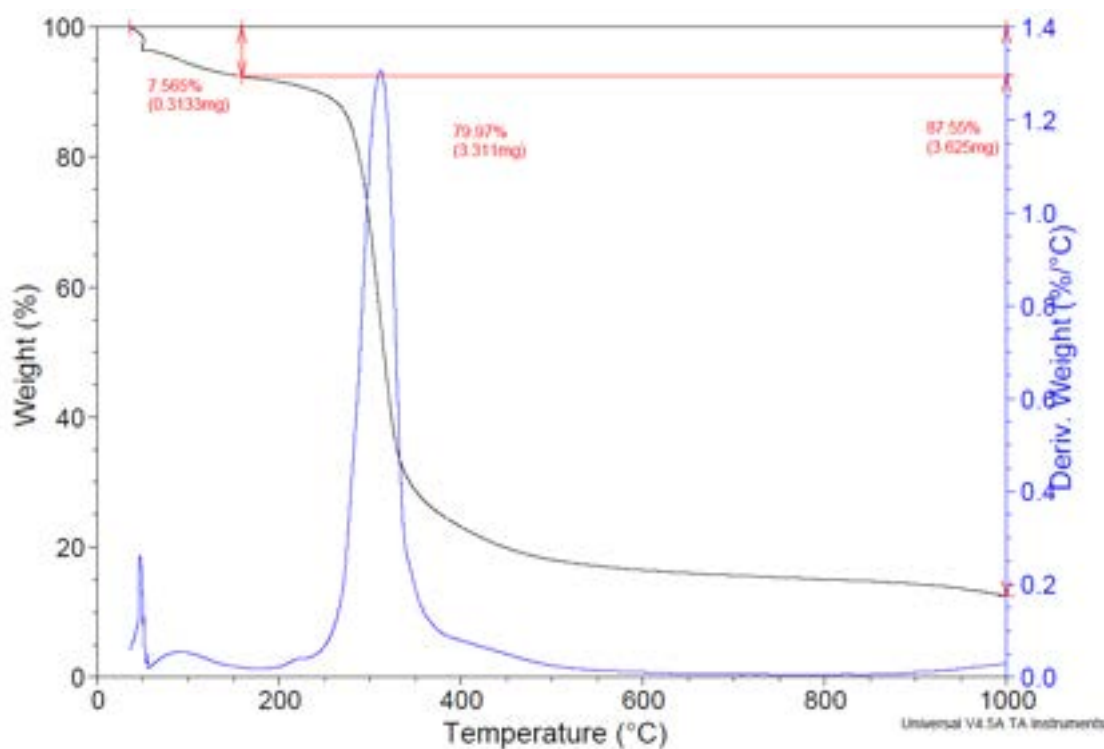


Figura 12.1: Curva TGA del campione di grano macinato.

sorbimento dell'acqua legata fisicamente al grano macinato (il picco è inferiore alla temperatura di ebollizione dell'acqua). Gli altri due picchi rappresentano due diversi stadi di decomposizione che terminano entro i 350°C. Essi sono responsabili della perdita di una buona parte dell'88% di massa riscontrata in TGA. Nel ritorno della curva calorimetrica si nota anche un leggero picco esotermico; esso potrebbe essere dovuto ad un processo reversibile che avviene attorno ai 240°C (transizioni di fase, cristallizzazione), oppure, ad un difetto strumentale.

Nelle figure 14.81 e 14.80 sono riportati gli spettri ATR-FT-IR del grano macinato confrontato con gli spettri del grano pirolizzato; in tabella 12.1 sono riportati i picchi principali.

In tabella 12.2 sono riportati i dati dell'analisi elementare effettuata con EDX sul campione di grano macinato. Le percentuali riportate derivano da una media di quattro misure realizzate su un'area estesa di campione. Si può notare come il materiale grezzo sia composto prevalentemente da C e O, ma sono presenti tracce di altri numerosi elementi.

In figura 12.3 sono riportate alcune immagini scattate al microscopio elettronico a scansione del campione di grano macinato. Il materiale appare come una polvere formata da grani con dimensioni diverse tra loro: alcuni grani sono grandi un centinaio di μm , altri poche decine; la forma appare irregolare e rugosa. Ad alti ingrandimenti il materiale appare come formato da piccole particelle lisce e compatte inferiori ai 10 μm adese alla superficie dei grani, non sembra essere particolarmente poroso.

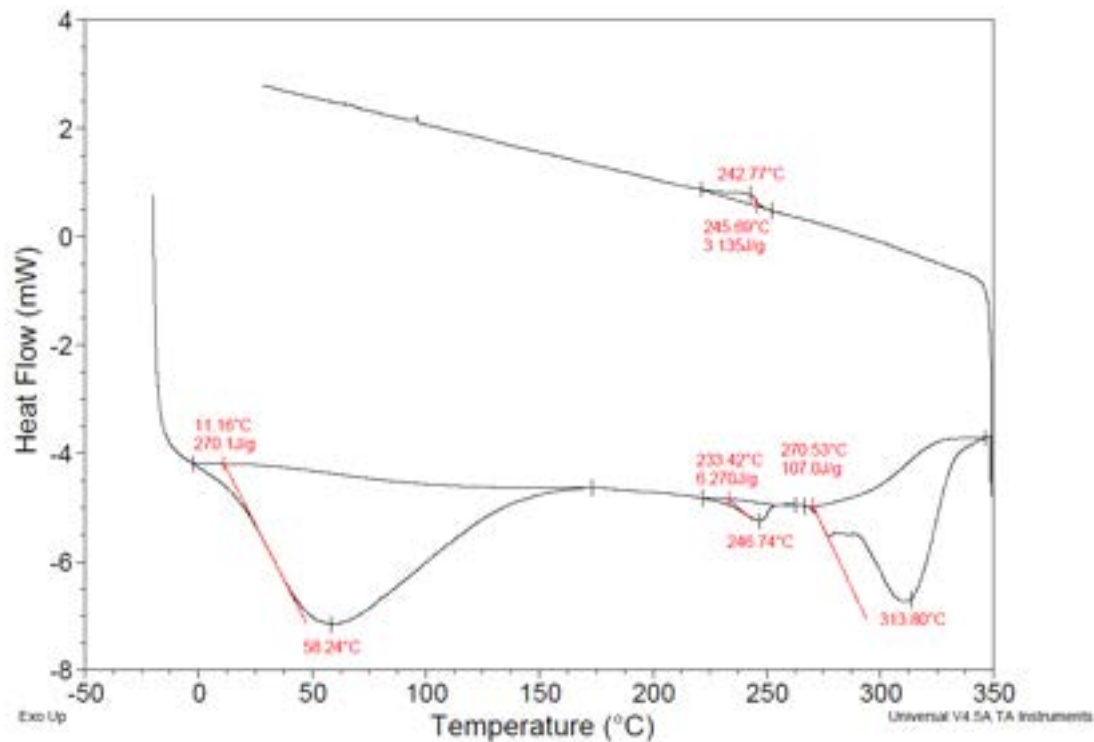


Figura 12.2: Profilo DSC del campione di grano macinato.

Nelle figure 14.91 e 14.92 è riportato il diffrattogramma del grano grezzo confrontato con i vari campioni pirolizzati. Il materiale grezzo risulta completamente amorfo.

Baccello di fagiolo

In figura 12.4 e 12.5 sono riportate le curve TGA e il profilo DSC ottenute dalle analisi sul baccello di fagiolo macinato. La curva TGA ha un andamento leggermente più complesso rispetto al campione di grano, con una perdita complessiva dell'80% fino a 1000°C. Il primo picco entro i 100°C dell'11% potrebbe essere imputabile, ancora una volta, alla perdita di umidità del campione (il grano risulta leggermente più ricco di acqua rispetto al campione di grano ma questa differenza potrebbe essere dovuta solamente alle modalità di conservazione del campione). Si susseguono poi due grandi picchi: il primo, con una perdita del 50% è composto da almeno tre processi di decomposizione che si susseguono rapidamente e un secondo picco con una perdita del 10% intorno ai 500°C. Si nota poi un ulteriore picco (ben visibile dalla DTG) appena prima dei 1000°C la cui interpretazione è uguale a quanto detto per il campione di grano grezzo. E' quindi evidente come la decomposizione del baccello di fagiolo coinvolga, almeno apparentemente un maggior numero di stadi di decomposizione che avvengono a temperature molto vicine tra loro. Inoltre, la decomposizione finisce a temperature superiori rispetto al grano, intorno ai 600°C: la temperatura di pirolisi inferiore a 450°C, quindi, presumibilmente

Tabella 12.1: Picchi ATR-FT-IR del grano macinato.

Picco	Segnale
3284.7 cm^{-1}	O-H stretch (3640-3250 cm^{-1})
2917.5 cm^{-1}	C-H stretch (2980-2850 cm^{-1})
2895.6 cm^{-1}	C-H stretch (2980-2850 cm^{-1})
1652.3 cm^{-1}	C=C stretch (1670 -1600 cm^{-1})
1424.9 cm^{-1}	C-OH bend nel piano (1440-1260 cm^{-1})
990.0 cm^{-1}	C=C bend (995-985 cm^{-1})
1023.4 cm^{-1}	CO-O-CO stretch (1050-1040 cm^{-1})
845.2 cm^{-1}	C-H bend (900-700 cm^{-1})

Tabella 12.2: Analisi elementare in EDX del grano macinato.

	% massa	± %
C	40.4	1.3
O	56.2	1.2
Mg	0.2	0.1
Al	0.2	0.1
Si	1.0	0.1
P	0.4	0.1
S	0.2	0.1
Cl	0.1	0.0
K	0.9	0.1
Ca	0.2	0.1
Fe	0.3	0.1

non garantirà una completa degradazione del materiale che sarà invece assicurata per il processo a 650°C.

Il profilo DSC mostra un picco tra 50 e 100°C dovuto all'evaporazione dell'acqua e un picco a 250°C imputabile ad un primo step di decomposizione. Nella curva di ritorno è presente un altro picco esotermico (come nel caso del campione di grano) imputabile ad un processo reversibile oppure ad un errore strumentale.

Nelle figure 14.83 e 14.82 sono riportati gli spettri ATR-FT-IR del baccello di fagiolo macinato confrontato con gli spettri del grano pirolizzato; in tabella 12.3 sono riportati i picchi principali.

In tabella 12.4 è riportata l'analisi elementare effettuata con EDX sul campione di bac-

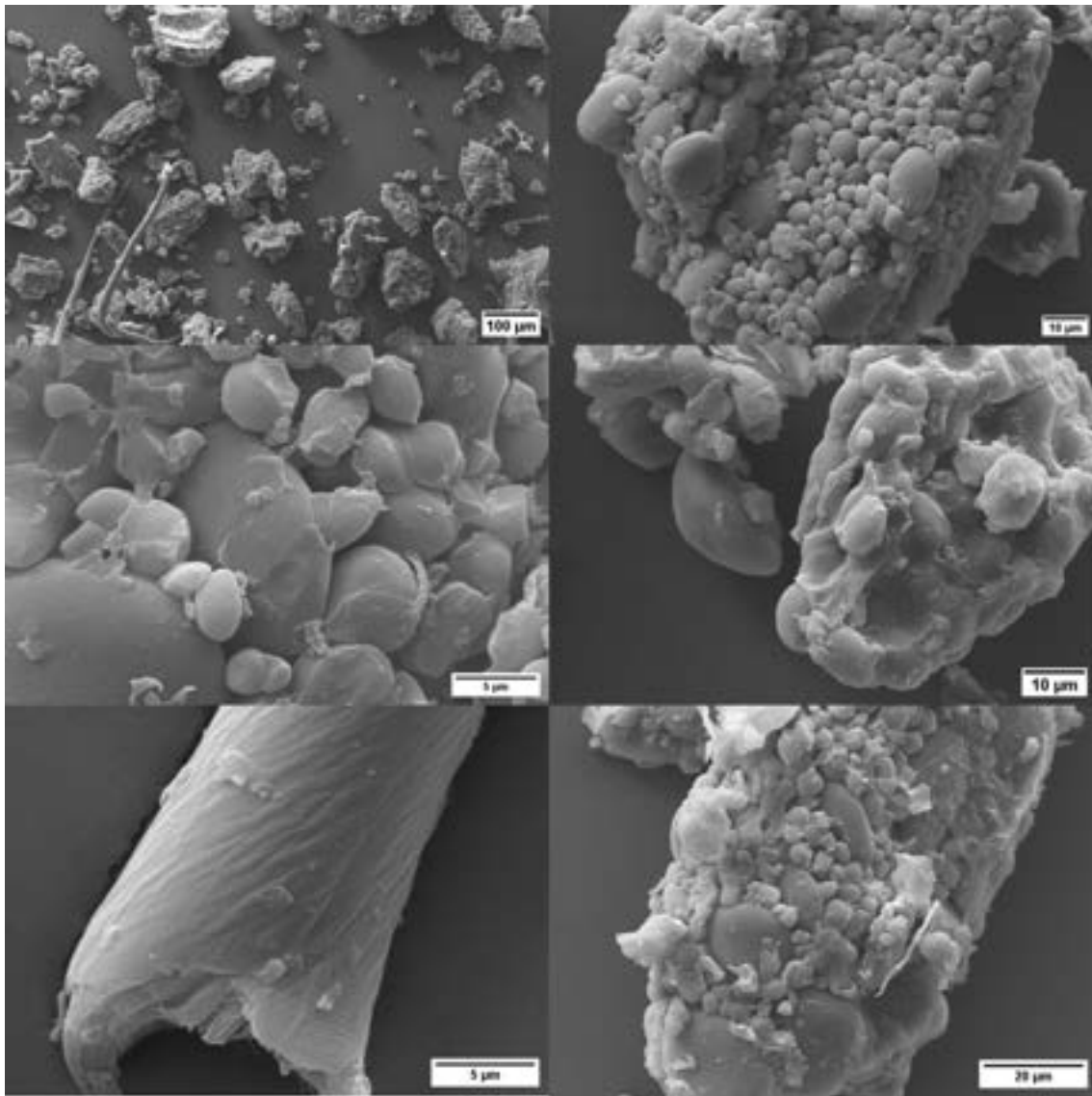


Figura 12.3: Immagini SEM del campione di grano macinato.

cello di fagiolo macinato. Le percentuali riportate derivano da una media di quattro misure realizzate su un'area estesa di campione. Si può notare come il materiale grezzo sia composto prevalentemente da C e O, ma sono presenti tracce di altri numerosi elementi.

In figura 12.6 sono riportate alcune immagini scattate al microscopio elettronico a scansione del campione di baccello di fagiolo macinato. A differenza del grano, il fagiolo sembra formato da scaglie di materiale di dimensioni piuttosto grandi, fino a 500 µm. La distribuzione delle dimensioni è comunque piuttosto eterogenea, infatti sono presenti anche particelle di piccole dimensioni, inferiori ai 10 µm. Viste da vicino, le scaglie di materiale appaiono in alcuni punti lisce e uniformi, in altri piuttosto rugose e come avvolte su se stesse. Si possono intravedere canali cilindrici compatibili con l'origine vegetale del campione.

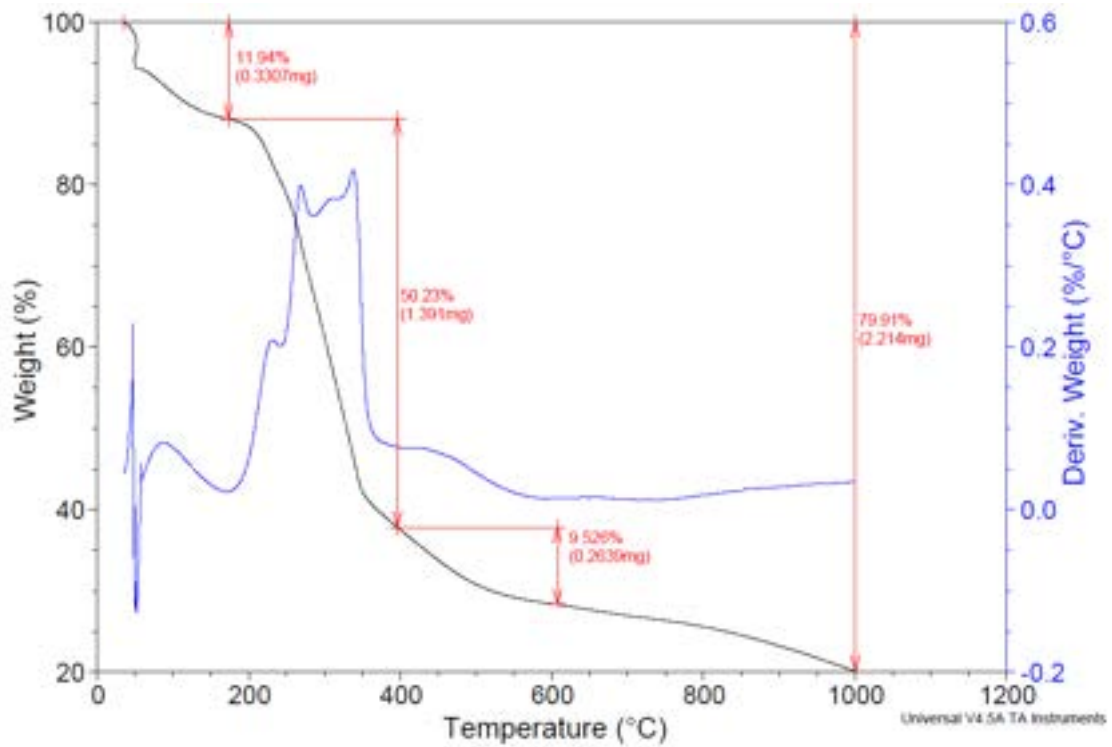


Figura 12.4: Curva TGA del campione di baccello di fagiolo macinato.

Nelle figure 14.94 e 14.93 sono riportati i diffrattogrammi effettuati sul fagiolo tal quale confrontato con i campioni pirolizzati. Il pattern evidenzia l'aspetto prevalentemente amorfo del materiale anche se sono presenti due picchi allargati a 2θ a circa 15° e 20° che sono compatibili con la struttura della cellulosa.

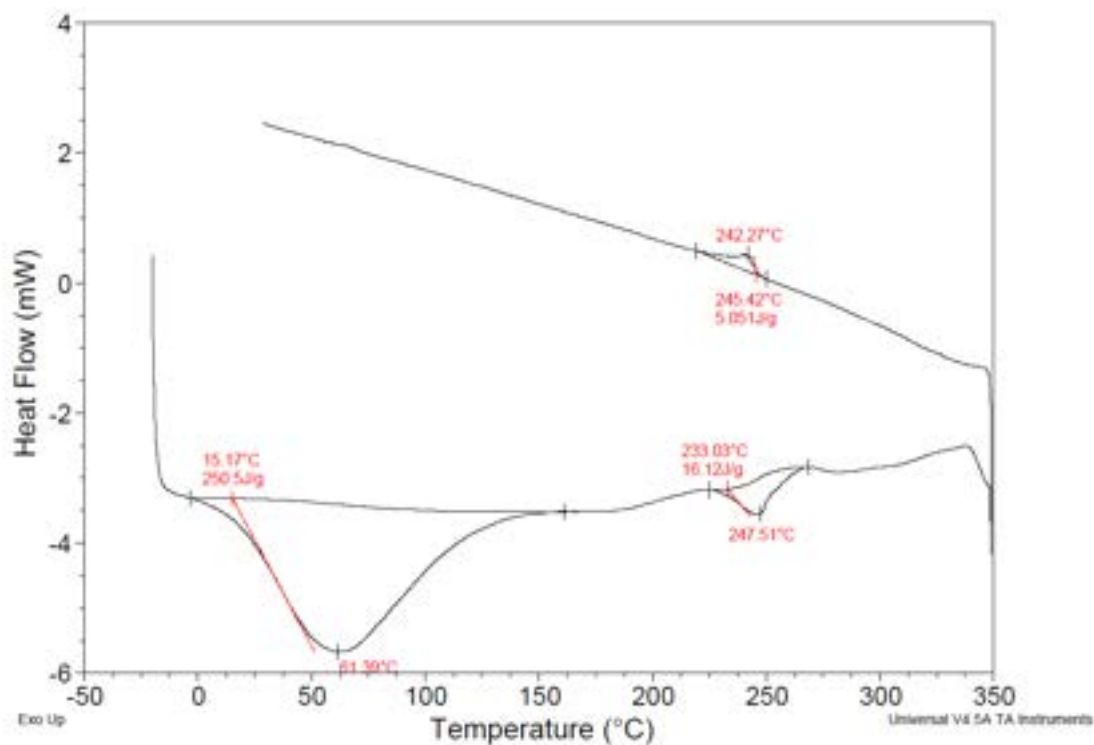


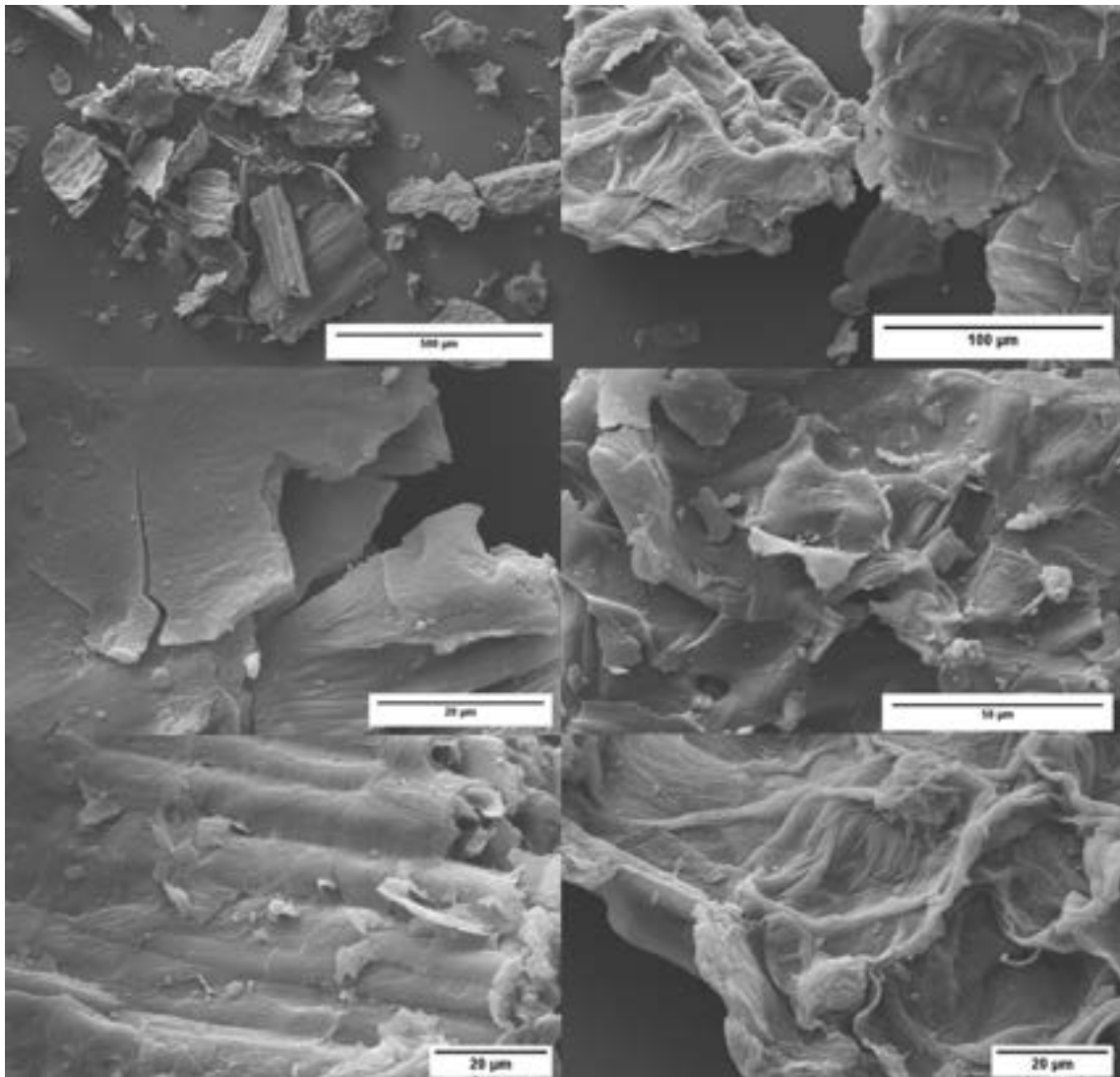
Figura 12.5: Profilo DSC del campione di baccello di fagiolo macinato.

Tabella 12.3: Picchi ATR-FT-IR del baccello di fagiolo macinato.

Picco	Segnale
3288.7 cm^{-1}	O-H stretch (3640-3250 cm^{-1})
2916.4 cm^{-1}	C-H stretch (2980-2850 cm^{-1})
2848.9 cm^{-1}	C-H stretch (2980-2850 cm^{-1})
1734.4 cm^{-1}	C=O stretch (1735 - 1750 cm^{-1})
1598.9 cm^{-1}	C=C stretch (1670 - 1600 cm^{-1})
1417.8 cm^{-1}	C-OH bend nel piano (1440-1260 cm^{-1})
1370.5 cm^{-1}	C-H bend (1350-1450 cm^{-1})
1239.9 cm^{-1}	C-O stretch (1000-1300 cm^{-1})
1009.6 cm^{-1}	C-Ostretch (1000-1300 cm^{-1})
832.2 cm^{-1}	C-H bend (900-700 cm^{-1})

Tabella 12.4: Analisi elementare in EDX del baccello di fagiolo macinato.

	% massa	± %
C	38.1	1.1
O	57.3	1.0
Mg	0.5	0.1
Si	0.1	0.0
P	0.2	0.0
S	0.1	0.0
Cl	0.2	0.0
K	2.9	0.1
Ca	0.7	0.1

**Figura 12.6:** Immagini SEM del campione di baccello di fagiolo macinato.

12.2 Caratterizzazione del materiale pirolizzato

Grano

Le immagini SEM in figura 12.7 mostrano il campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore. La polvere è formata da scaglie con dimensioni che vanno da circa 200 μm a circa 10 μm . La superficie dei grani appare liscia e presenta diverse concavità sferiche. Si possono osservare macropori e micropori. Ad alti ingrandimenti, la superficie liscia appare in realtà ricoperta da un sottile strato di materiale dall'aspetto rugoso.

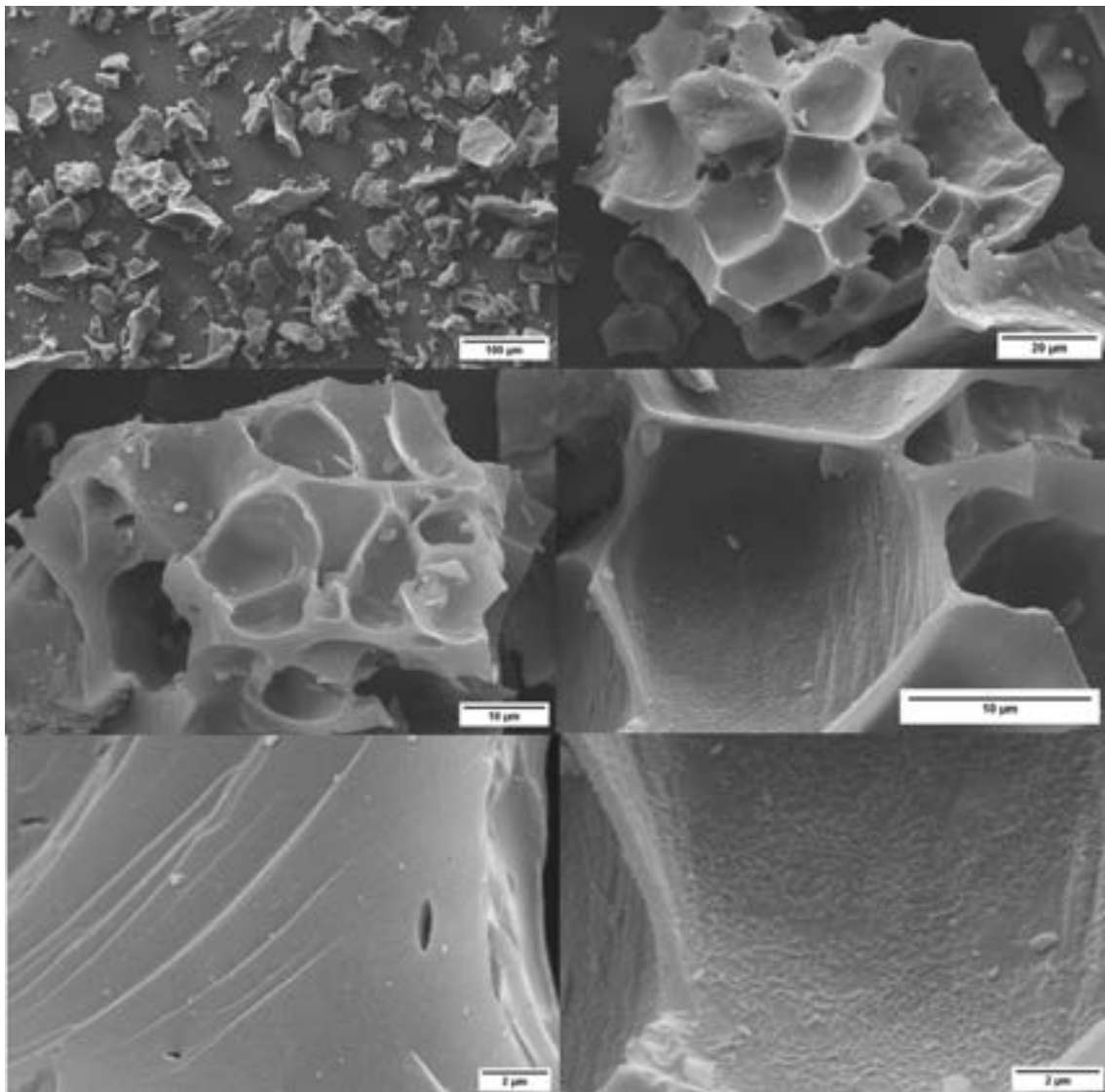


Figura 12.7: Immagini SEM del campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore.

Dalla figura 14.1 alla 14.8 sono riportate le curve TGA effettuate sul grano pirolizzato in varie condizioni. Le curve mostrano tutte due o tre stadi; le perdite percentuali di

ciascuno stadio sono riportate in tabella 12.5.

Tabella 12.5: Perdite percentuali registrate nei vari stadi delle curve TGA sui campioni di grano pirolizzato.

Campione	1° stadio (~ 300°C)	2° stadio (~ 600°C)	3° stadio (~900°C)	Tot
Grano 650 °C, 12h	3.0	/	10.0	14.6
Grano 650 °C, 8h	3.2	/	10.7	15.3
Grano 650 °C, 4h	2.5	/	11.6	16.9
Grano 650 °C, 2h	1.8	9.1	8.9	21.7
Grano 450 °C, 12h	2.2	9.9	7.6	20.7
Grano 450 °C, 8h	1.4	9.3	7.3	19.3
Grano 450 °C, 4h	2.9	12.1	5.6	20.7
Grano 450 °C, 2h	4.2	10.9	5.8	20.8

Tutti i campioni presentano un gradino intorno a 100°C imputabile alla perdita di umidità del campione: il biochar ottenuto dalla pirolisi è macinato a polvere fine e questo incentiva l'adsorbimento di acqua dall'atmosfera che viene rilasciata appena il campione viene scaldato. La perdita di massa dovuta all'acqua è piuttosto modesta: tra il 2 e il 4%. A seconda della temperatura e del tempo di pirolisi è presente un picco intermedio intorno a 600°C la cui intensità aumenta al diminuire del tempo o della temperatura del processo. I campioni trattati ad alta temperatura per almeno 4 ore ne sono infatti sprovvisti. Tutti i campioni hanno un picco a circa 1000°C; i campioni trattati ad alta temperatura perdono tra l'8.9 e l'11.6 %, mentre quelli trattati a 450°C vanno dal 5.6 al 7.6 %. Si può notare come maggiore sia la perdita di massa del secondo picco, minore sia quella del terzo. La massa persa totale non corrisponde sempre alla somma dei tre picchi in quanto in alcuni campioni, tra 200 e 600°C vi è una perdita costante ma molto modesta di massa che non viene conteggiata nei picchi riportati in tabella. La presenza del secondo picco solo nei campioni pirolizzati a più basse temperature suggerisce che trattamenti troppo freddi o brevi non sono in grado di degradare tutta la sostanza organica del campione lasciandola all'interno e che viene degradata solo a temperature superiori di 450°C durante il riscaldamento nello strumento TGA. Pirolisi a 650°C per almeno 4 ore sono sufficienti per ottenere un materiale stabile termicamente fino a poco meno di 1000°C, mentre per temperature e tempi inferiori il materiale si degrada in parte in composti gassosi o volatili se riscaldato oltre i 500°C.

Nelle figure dalla 14.39 alla 14.46 sono riportati i profili DSC effettuati sui campioni di grano pirolizzato. I grafici evidenziano la stessa situazione che è stata riscontrata nelle curve TGA tra temperatura ambiente e i 350°C: le curve mostrano un picco endotermico tra 0 e 100°C compatibile con la perdita di acqua adsorbita dal campione. In quasi tutte le curve DSC (tranne quelle pirolizzate a 650°C 8 ore, 450°C 12 ore e 450°C 8 ore) è presente anche un picco intorno a 250°C sia in andata (endotermico) sia in ritorno (esotermico). Esso è di difficile interpretazione: per quanto riguarda il picco endotermico durante il

riscaldamento, potrebbe essere dovuto ad uno step della decomposizione che avviene a più bassa temperatura anche se questo processo non è riscontrabile chiaramente anche nelle curve TGA alla stessa temperatura. Il picco esotermico durante il raffreddamento indica che il processo rilevato che avviene intorno a 250°C è reversibile quindi potrebbe essere una solidificazione, una transizione di fase o una cristallizzazione (o un errore strumentale). Senza ulteriori analisi è difficile stabilirne la natura.

Nelle figure 14.81 e 14.80 sono riportati gli spettri ATR-FT-IR del grano pirolizzato nelle varie condizioni. Nelle pirolisi a 650°C per 12, 8 e 4 ore gli spettri non mostrano praticamente nessun picco, ad indicare una completa scomparsa della sostanza organica. Il campione pirolizzato a 650°C per 2 ore, comunque, mostra la comparsa di un picco a 2359 cm^{-1} che potrebbe essere dovuto allo stretching O=C=O; visto che questo picco non è presente nel materiale grezzo e compare solo nello spettro del tempo di pirolisi minore, potrebbe essere dovuto a CO_2 rimasta intrappolata nel campione sviluppatasi durante la decomposizione. I campioni trattati per tempi maggiori potrebbero aver allontanato tutta la CO_2 durante il processo.

Gli spettri IR dei campioni di grano pirolizzato a 450°C mostrano un, seppur parziale, mantenimento di alcuni picchi riscontrati nel materiale grezzo, specialmente tra 1000 e 1500 cm^{-1} . Inoltre la zona di assorbimento tra 1700 e 2400 cm^{-1} , caratteristica dei doppi legami C=O, C=N, C=C risulta molto frastagliata in tutti i campioni. In generale, gli spettri IR mostrano che all'aumentare della temperatura e della durata del processo di pirolisi il materiale perde la maggior parte dei picchi rispetto al campione iniziale, ad indicare la scomparsa della materia organica e la formazione della struttura carboniosa.

In tabella 12.6 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore. La tabella (a) rappresenta la composizione media ricavata da quattro scansioni effettuate su un'ampia superficie. La tabella (b) riguarda una zona di piccole dimensioni scansionata nel dettaglio in quanto apparentemente diversa dalle altre zone.

Nelle figure 14.91 e 14.92 è riportato il diffrattogramma effettuato sui campioni di grano pirolizzati. In tutti i campioni è presente ben evidente un picco a $2\theta=26.6^\circ$ riconducibile alla struttura grafite del carbonio non presente nel materiale grezzo. Questo picco è comunque più evidente e netto nelle pirolisi a 650°C piuttosto che quelle a più bassa temperatura.

Baccello di fagiolo

Le immagini SEM in figura 12.8 mostrano il campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore. Il materiale è composto da grani grossolani, piuttosto grandi rispetto al grano pirolizzato, con dimensioni anche di $500\text{ }\mu\text{m}$. La superficie delle particelle appare rugosa e frastagliata. Ingrandendo, si possono riconoscere alcune strutture tipiche dei vegetali, che appaiono lisce e non porose. In alcuni punti sono presenti sulla superficie oggetti

Tabella 12.6: EDX del campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore.

(a) Media			(b) Particolare		
	% massa	Err %		% massa	Err %
C	80.3	0.6	C	52.1	1.0
O	13.7	0.6	O	17.7	0.6
Mg	0.3	0.0	Mg	2.9	0.1
Al	0.2	0.0	Al	7.1	0.2
Si	1.1	0.1	Si	11.6	0.2
P	1.1	0.1	P	4.7	0.1
K	2.4	0.1	Cl	0.2	0.0
Ca	0.5	0.1	S	0.3	0.1
Fe	0.7	0.1	K	7.7	0.2
			Ti	0.6	0.1
			Ca	1.1	0.1
			Fe	4.6	0.1

che appaiono più compatti rispetto al resto del campione, e possono ricordare vagamente la forma di un cristallo.

Le misure TGA effettuate sul fagiolo pirolizzato (tra figura 14.9 e 14.16) mostrano un comportamento simile al grano: due o tre picchi DTG tra temperatura ambiente e 1000°C. Il baccello di fagiolo però, mostra un comportamento meno chiaro e "riproducibile". Le curve DTG sono piuttosto nervose e spigolose e i tre picchi piuttosto chiari evidenziati nel grano, nel baccello di fagiolo assumono forme complesse, formate da più picchi sovrapposti ad indicare diversi step di decomposizione che si susseguono velocemente uno dopo l'altro. In tabella 12.7 sono riportate le perdite percentuali nei tre picchi. In questo caso, non essendo netti come per il campione di grano, alcuni picchi sovrapposti sono stati accorpati alla temperatura più vicina. Tutti i campioni di fagiolo perdono, fino a 1000°C tra il 29 e il 34% in massa. Il primo picco è sempre dovuto alla perdita di umidità del campione (tra il 4 e l'8%). Il secondo picco, intorno ai 600°C è limitato al 5-6% per i campioni trattati a 650°C mentre sale al 10-17% per i campioni cotti a 450°C. La pirolisi a più alte temperature degrada gran parte del materiale entro i 650°C, quindi durante il riscaldamento nello strumento TGA la perdita fino a quella temperatura è piuttosto limitata.

Al contrario, la pirolisi a più bassa temperatura non è sufficiente per degradare la maggior parte del materiale, infatti, nella curva TGA si riscontra una perdita maggiore (ad eccezione per la pirolisi a 450°C per 12, in questo caso il lungo periodo di permanenza in forno deve comunque aver permesso al materiale di degradarsi quanto quello cotto a temperature maggiori).

Il terzo picco, a circa 900°C oscilla tra il 7 e il 25% di perdita di massa tra tutti i campioni;

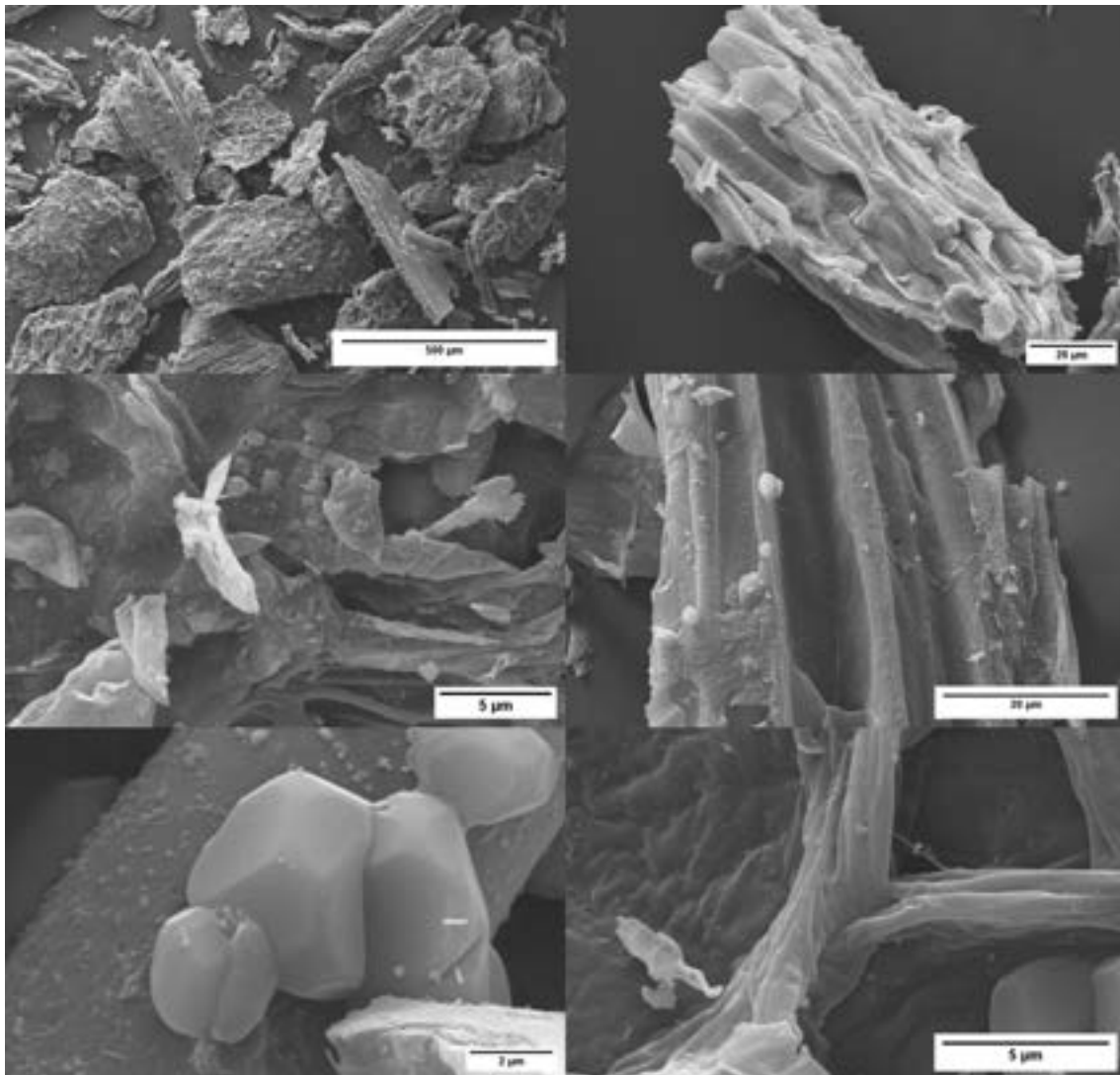


Figura 12.8: Immagini SEM del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore.

per quelli pirolizzati ad alte temperature si può notare una tendenza ad una maggiore perdita per tempi ridotti. Per la pirolisi a 450°C l'andamento è piuttosto altalenante.

I profili DSC del fagiolo pirolizzato riportati da figura 14.71 a 14.77 mostrano tutte due picchi più o meno sovrapposti tra 0 e 100°C. Per i campioni pirolizzati a 650°C i due picchi sono risolti quasi completamente: il primo intorno a 0°C e l'altro intorno a 50°C. Viste le temperature si tratta probabilmente ancora una volta di perdita di umidità; la presenza di due picchi però lascia supporre che siano due i processi in gioco. Probabilmente, si tratta di un primo processo di decomposizione. Per quanto riguarda i materiali pirolizzati a 450°C, invece, si ha la presenza di un solo picco, piuttosto allargato, tra 0 e 150°C con temperatura di onset tra 0 e 5°C.

Nelle figure 14.82 e 14.83 sono mostrati gli spettri IR dei campioni pirolizzati confrontati

Tabella 12.7: Perdite percentuali registrate nei vari stadi nelle curve TGA sui campioni di baccello di fagiolo pirolizzato.

Campione	1° stadio (~ 100°C)	2° stadio (~ 600°C)	3° stadio (~900°C)	Tot
Fagiolo 650 °C, 12 h	6.9	5.7	21.0	33.7
Fagiolo 650 °C, 8 h	7.9	6.1	15.8	29.8
Fagiolo 650 °C, 4 h	6.2	5.3	22.0	33.5
Fagiolo 650 °C, 2 h	4.2	5.6	25.2	35.0
Fagiolo 450 °C, 12 h	5.6	6.6	12.4	32.3
Fagiolo 450 °C, 8 h	5.2	12.7	9.8	27.7
Fagiolo 450 °C, 4 h	5.8	17.1	7.0	32.0
Fagiolo 450 °C, 2 h	5.9	11.6	15.3	35.2

con il baccello di fagiolo grezzo. Anche in questo caso, ad alta temperatura notiamo la scomparsa di tutti i picchi presenti nel campione tal quale, ad indicare una degradazione apparentemente completa della sostanza organica. Per i pirolizzati a 450°C, invece, rimangono alcuni picchi, soprattutto tra 1250 e 1750 cm^{-1} . A 1372 cm^{-1} compare un picco non presente nel materiale grezzo che potrebbe essere imputabile allo stretching N-O. In tutti i pirolizzati a bassa temperatura rimane un picco intorno a 1370 cm^{-1} attribuibile al bending C-H. Anche in questo caso la zona di assorbimento tra 1700 e 2400 cm^{-1} , caratteristica dei doppi legami C=O, C=N, C=C risulta molto frastagliata in tutti i campioni.

In tabella 12.8 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore.

Tabella 12.8: EDX del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore.

	(a) Media			(b) Particolare	
	% massa	Err %		% massa	Err %
C	55.4	1.3	C	14.7	0.9
O	26.5	1.0	O	56.2	0.6
Mg	1.8	0.1	Mg	0.4	0.1
Si	0.6	0.1	Si	0.2	0.0
P	0.5	0.1	P	0.5	0.0
S	0.4	0.1	Cl	0.2	0.0
Cl	0.8	0.1	K	27.3	0.3
K	11.4	0.4	Ca	0.7	0.1
Ca	2.9	0.1			

In figura 14.94 e 14.93 sono riportati i pattern di diffrazione dei campioni di fagiolo pi-

rolizzati. Nelle pirolisi effettuate a 450°C si osserva la scomparsa di tutti i picchi, ad indicare una completa amorfizzazione del materiale. Nelle pirolisi effettuate a 650°C si osserva la presenza di due picchi a $2\theta = 30^\circ$ e 32° che si ripetono per tutti i campioni, anche se ad intensità differenti, che possono indicare la presenza di ossidi di Mg o di Ca che potrebbero essersi formati durante il processo di pirolisi o di altri contaminanti presenti. I picchi a $2\theta = 13^\circ$ e 26° sono invece attribuibili alla struttura della grafite.

12.3 Caratterizzazione del materiale attivato

Grano attivato in soluzione

Le immagini SEM in figura 12.9 mostrano il campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato in soluzione. Si notano grani di diverse dimensioni, tra 100 μm e qualche decina. L'aspetto dei grani ad alti ingrandimenti è piuttosto compatto anche se si possono notare spaccature del materiale e pori di grandi dimensioni. Alcuni grani appaiono vistosamente più porosi di altri.

Nelle figure dalla 14.17 alla 14.23 si riportano le curve TGA effettuate sui campioni di grano attivati in soluzione e in tabella 12.9 si riportano le masse perse nei vari step. In tutte le curve termogravimetriche i campioni non subiscono alcun cambiamento almeno tra i 400 e i 600°C; per poterle confrontare tra loro, le misure TGA sono state interpretate dividendo il grafico in più regioni: perdite fino a 100°C, fino a 400°C, fino a 800°C e fino a 1000°C. Le perdite a bassa temperatura, entro i 100°C sono imputabili al rilascio di acqua adsorbita dal campione. La polvere è molto fine e porosa, caratteristica che incentiva l'adsorbimento di acqua atmosferica. Si nota come la percentuale oscilli molto, da pochi punti percentuali fino a quasi il 30%. Si possono considerare adsorbimenti fino al 5-8% come standard; adsorbimenti maggiori potrebbero essere spiegabili attraverso una conservazione non corretta del campione (rimasto aperto o troppo tempo all'aria) oppure ad una non completa filtrazione ed essiccazione dopo il passaggio in HCl. Si evidenzia anche un'altra perdita considerevole, in quasi tutti i campioni, intorno a 200°C, tra il 5 e il 13%. Questo picco non era presente nei materiali pirolizzati ad indicare che si tratta di un processo che deriva all'attivazione. E' poi presente un picco DTG intorno a 800°C compatibile con la decomposizione del materiale, già evidenziata per il materiale pirolizzato. E infine un ulteriore processo di decomposizione, di cui si osserva solo l'inizio, che si conclude dopo i 1000°C. Le perdite complessive di massa sono intorno al 35-45%, ad eccezione dell'attivato 450°C 4 ore che perde, in modo anomalo rispetto gli altri campioni, oltre il 70°C.

Tutti i DSC (riportate dalla figura 14.55 alla 14.62) mostrano il picco dovuto all'evaporazione dell'acqua tra 0 e 100°C. I grafici relativi al grano attivato in soluzione 450°C 2 ore, 650°C 2 ore e 650°C 4 ore mostrano un ulteriore picco, tra 100 e 200°C, meno intenso del primo, che potrebbe essere compatibile con la perdita di massa evidenziata nella curva TGA proprio alla stessa temperatura. Esso può indicare, presumibilmente, una decom-

Tabella 12.9: Perdite percentuali registrate nei diversi gradini delle curve TGA sui campioni di grano attivato in soluzione.

Campione	~ 100°C	~ 200°C	~ 800°C	~ 1000°C	Tot
Grano 650 °C, 12 h	2.9	12.6	~0	10.9	34.44
Grano 650 °C, 8 h	7.8	11.4	20.7	7.2	47.21
Grano 650 °C, 2 h	12.7	9.72	10.78	7.6	40.8
Grano 450 °C, 12 h	10.6	4.6	12.9	6.2	42.9
Grano 450 °C, 8 h	11.5	11.1	15.3	9.6	47.55
Grano 450 °C, 4 h	27.4	~0	42.5	~0	72.5
Grano 450 °C, 2 h	2.1	12.7	16	4.1	35.1

posizione o una evaporazione.

Gli spettri IR riportati nelle figure 14.85 e 14.84 mostrano l'assenza quasi totale di picchi se non nei campioni pirolizzati sia a 650 sia a 450°C per 2 e 8 ore un lieve picco intorno a 1000 cm^{-1} attribuibile ai legami della CO_2 .

In tabella 12.10 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 e attivato in soluzione.

Tabella 12.10: EDX del campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco.

	(a) Media		(b) Particolare		
	% massa	Err %	% massa	Err %	
C	54.2	0.7	C	49.2	1.6
O	33.8	0.6	O	32.6	1.2
Al	4.9	0.1	Al	10.3	0.3
Si	3.5	0.1	Si	4.6	0.2
P	0.8	0.0	K	2.6	0.1
K	2.6	0.1	P	1.4	0.1
Fe	0.2	0.1			

Nelle figure 14.96 e 14.95 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni di grano attivati in soluzione. In questo caso i pattern sono diversi e presentano picchi differenti. Nel campione 650°C 12 ore sono presenti picchi a $2\theta = 25^\circ, 35^\circ, 37^\circ$ e 43° riconducibili alla struttura di Al_2O_3 , probabilmente dovuta ad una contaminazione della navetta utilizzata durante il processo. Il picco a 32° presente in quasi tutti i campioni attivati in soluzione potrebbe essere dovuto alla AlKO_2 , formato per reazione tra K_2O e Al_2O_3 durante il processo ad alta temperatura. (Picco a $2\theta = 20^\circ$?)

Grano attivato a secco

Le immagini SEM in figura 12.10 mostrano il campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco. La polvere che compone il materiale appare più fine rispetto al materiale pirolizzato e le dimensioni sono quasi sempre inferiori ai 50 μm . All'apparenza l'aspetto dei grani non è diverso rispetto al campione pirolizzato ma ad alti ingrandimenti è evidente come le superfici che prima erano lisce e compatte, sono diventate altamente porose. Sulla superficie sono evidenti segni di decomposizione visibili come crepe e "scavi" cilindrici con diametri di qualche μm che lasciano intravedere una serie di canali e pori all'interno dei grani. Il materiale è caratterizzato inoltre da mesoporosità.

Per quanto riguarda le analisi termiche, la situazione che si osserva è molto simile a quella già osservata nel grano attivato in soluzione. Le curve TGA sono riportate nelle figure dalla 14.24 e 14.29, i profili DSC da 14.63 a 14.70. In tabella 12.11 sono riportati i picchi principali in DTG come fatto per l'attivazione in soluzione. Si può notare una perdita di acqua iniziale intorno al 10% (tranne il 650°C 12 ore che risulta particolarmente secco rispetto agli altri campioni). Intorno ai 200°C i campioni perdono tra il 9 e 15%, a circa 800°C tra il 7 e il 20% e attorno ai 1000°C tra il 4 e il 10%. Complessivamente i campioni di grano attivati a secco perdono tra il 34 e il 47%.

Tabella 12.11: Perdite percentuali registrate negli stati della curva TGA sui campioni di grano attivato a secco.

Campione	~ 100°C	~ 200°C	~ 800°C	~ 1000°C	Tot
Grano 650 °C, 12 h	2.9	12.6	7.9	10.9	34.4
Grano 650 °C, 8 h	7.8	11.3	20.2	7.2	47.2
Grano 650 °C, 4 h	10.1	15.9	14.1	6.1	41.8
Grano 650 °C, 2 h	12.7	9.7	6.7	7.6	40.8
Grano 450 °C, 12 h	10.6	4.5	12.9	6.1	43.0
Grano 450 °C, 2 h	8.7	12.2	15.3	4.1	35.0

I profili DSC mostrano tutte il picco endotermico di evaporazione dell'acqua e i campioni a 650°C 2 ore, 650°C 4 ore e 450°C 2 ore mostrano anche un secondo picco endotermico tra i 100 e i 200 °C attribuibile ad uno step di decomposizione.

Nelle figure 14.87 e 14.86 sono riportati gli spettri IR dei campioni di grano attivati a secco che mostrano l'assenza di picchi se non per il campione a 450°C 2 ore che presenta un picco a 1000 cm^{-1} .

In tabella 12.12 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 e attivato a secco.

Tabella 12.12: EDX del campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco.

(a) Media			(b) Particolare		
	% massa	Err %		% massa	Err %
C	73.2	0.6	C	32.1	1.0
O	18.3	0.5	O	36.7	0.6
Al	1.2	0.1	Na	0.5	0.0
Si	0.3	0.0	Mg	0.1	0.0
S	1.2	0.1	Al	14.1	0.2
Cl	3.5	0.1	Si	3.0	0.1
K	3.4	0.1	Cl	3.1	0.1
			K	10.7	0.2

Nelle figure 14.98 e 14.97 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni di grano attivati a secco. Tutti i pattern presentano due picchi, uno a $2\theta = 28^\circ$ ed uno a 40° riconducibili alla presenza di *KCl*, non sono invece presenti picchi riconducibili alla struttura grafittica del carbonio.

Fagiolo attivato in soluzione

Le immagini SEM in figura 12.11 mostrano il campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato in soluzione. Il materiale ha un aspetto completamente diverso dal materiale pirolizzato. E' composto da piccole particelle di qualche decina di μm o meno, anche se sono ancora presenti poche particelle di grandi dimensioni. Ad alti ingrandimenti le particelle risultano porose e scavate; si possono ancora notare strutture vegetali ma degradate. In alcuni punti, la superficie delle particelle sembra coperta con una sostanza flocculenta apparentemente "leggera".

Si riportano nelle figure dalla 14.30 alla 14.36 le curve TGA effettuate sui campioni di fagiolo attivato in soluzione. Come fatto per il grano, si riportano in tabella 12.13 le percentuali di massa persa nei vari campioni a diverse temperature. Si osserva la perdita relativa all'umidità entro i 100°C che oscilla tra il 12 e il 35% e altri due picchi principali intorno ai 200 e agli 800°C le cui perdite in massa si aggirano rispettivamente tra il 7 e il 12% e tra il 6 e il 32%. A differenza del grano, per il fagiolo non è praticamente presente il picco intorno ai 1000°C. Le perdite totali fino a 1000°C vanno dal 40 al 55%.

Nei profili DSC (da figura 14.71 a 14.77) si può notare il picco endotermico di evaporazione dell'acqua in tutti i campioni. Inoltre, nel 650°C 8 ore e nel 650°C 12 ore è presente

Tabella 12.13: Perdite percentuali registrate nei vari stadi delle curve TGA sui campioni di baccello di fagiolo attivato in soluzione.

Campione	~ 100°C	~ 200°C	~ 800°C	~ 1000°C	Tot
Fagiolo 650 °C, 12 h	14.6	12.2	6.6	8.8	43.3
Fagiolo 650 °C, 8 h	12.1	11.1	19	~ 0	42.3
Fagiolo 650 °C, 2 h	16.3	7.2	32.9	~ 0	56
Fagiolo 450 °C, 12 h	24.8	9.6	18.5	~ 0	53
Fagiolo 450 °C, 8 h	19.2	10.3	15.7	~ 0	45.6
Fagiolo 450 °C, 4 h	35.6	9.8	~ 0	~ 0	56.7
Fagiolo 450 °C, 2 h	12.2	10.3	19.3	~ 0	41.9

anche un secondo picco endotermico (comparabile con quello già descritto per il campione di grano) tra 100 e 200°C. I campioni pirolizzati a 450°C mostrano un picco molto largo rispetto agli altri campioni, che inizia a circa 0°C ma si estende fino a 250°C. Esso potrebbe essere dovuto alla sovrapposizione di più picchi: quello di evaporazione di acqua a bassa temperatura e reazioni di decomposizione a temperature più elevate. Per gli stessi campioni le curve TGA mostrano la maggior parte di perdita di massa proprio entro i 250°C.

Gli spettri FTIR riportati in figura 14.88 e 14.89 mostrano in tutti i casi la completa scomparsa dei picchi: il materiale attivato è privo di sostanza organica presente nel materiale grezzo e in parte nel materiale pirolizzato.

In tabella 12.14 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 e attivato in soluzione.

Tabella 12.14: EDX del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato in soluzione.

(a) Media			(b) Particolare		
	% massa	Err %		% massa	Err %
C	47.6	1.1	C	55.6	1.4
O	37.6	0.9	O	29.2	1.1
Al	10.1	0.2	Al	9.0	0.3
Si	0.2	0.0	P	3.6	0.2
P	0.2	0.0	Cl	2.6	0.1
Cl	2.1	0.1	K	2.7	0.1
K	2.4	0.1			

Nelle figure 14.100 e 14.99 Sono mostrati i pattern di diffrazione dei biochar di fagiolo

attivati in soluzione; non sono presenti picchi se non nel campione 450°C 2 ore, dove in corrispondenza di $2\theta = 20^\circ$ e 32° sono presenti segnali riconducibili a Al_2O_3 e $AlKO_2$ dovuti a contaminazioni della navetta in allumina.

Fagiolo attivato a secco

Le immagini SEM in figura 12.12 mostrano il campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco. La distribuzione delle dimensioni dei grani del materiale è molto più eterogenea rispetto al campione di grano: si osservano pezzi di grandi dimensioni (200-300 μm) e polvere molto più fine (qualche decina di μm). Già a bassi ingrandimenti si notano strutture composte da canali paralleli (già osservati nel campione tal quale e pirolizzato), che non sembrano essere stati particolarmente intaccati dal trattamento di attivazione. Ad alti ingrandimenti si possono osservare alcuni grani con mesopori ed altri che sembrano ricoperti di una sostanza dall'aspetto flocculante.

Nelle figure 14.38 e 14.37 sono riportate le curve TGA effettuate sui campioni di fagiolo attivato a secco. Nella breve tabella 12.15 le percentuali di massa perse nei due campioni nello strumento termogravimetrico. Le perdite percentuali sono confrontabili a quelle discusse nell'attivazione in soluzione.

Tabella 12.15: Perdite percentuali registrate negli stadi della curva TGA sui campioni di baccello di fagiolo attivato a secco.

Campione	~ 100°C	~ 200°C	~ 800°C	~ 1000°C	Tot
Fagiolo 650 °C, 12 h	14.7	11.9	5.9	9.6	42.4
Fagiolo 450 °C, 8 h	24.9	9.6	15.5	~ 0	53.1

Nei profili DSC in figura 14.78 e 14.79 si può notare, ancora una volta, il picco endotermico di evaporazione dell'acqua e un secondo picco endotermico tra 100 e 200°C.

Gli spettri ATR-FT-IR riportati in figura 14.90 mostrano la completa scomparsa dei picchi: il materiale attivato è privo di sostanza organica presente nel materiale grezzo e in parte nel materiale pirolizzato.

In tabella 12.16 si riportano i risultati dell'analisi elementare eseguita con EDX sul campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 e attivato a secco.

Nelle figure 14.101 sono mostrati i pattern di diffrazione dei biochar di fagiolo attivati a secco nei quali non si registra alcun picco.

Tabella 12.16: EDX del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco.

	(a) Media			(b) Particolare	
	% massa	Err %		% massa	Err %
C	28.4	1.5	C	67.0	0.8
O	47.4	1.0	O	20.1	0.6
Mg	0.6	0.1	Al	1.2	0.1
Al	13.3	0.3	Cl	3.6	0.1
Si	0.2	0.0	K	8.2	0.2
P	0.3	0.1			
Cl	3.4	0.1			
K	6.1	0.2			
Ca	0.4	0.1			

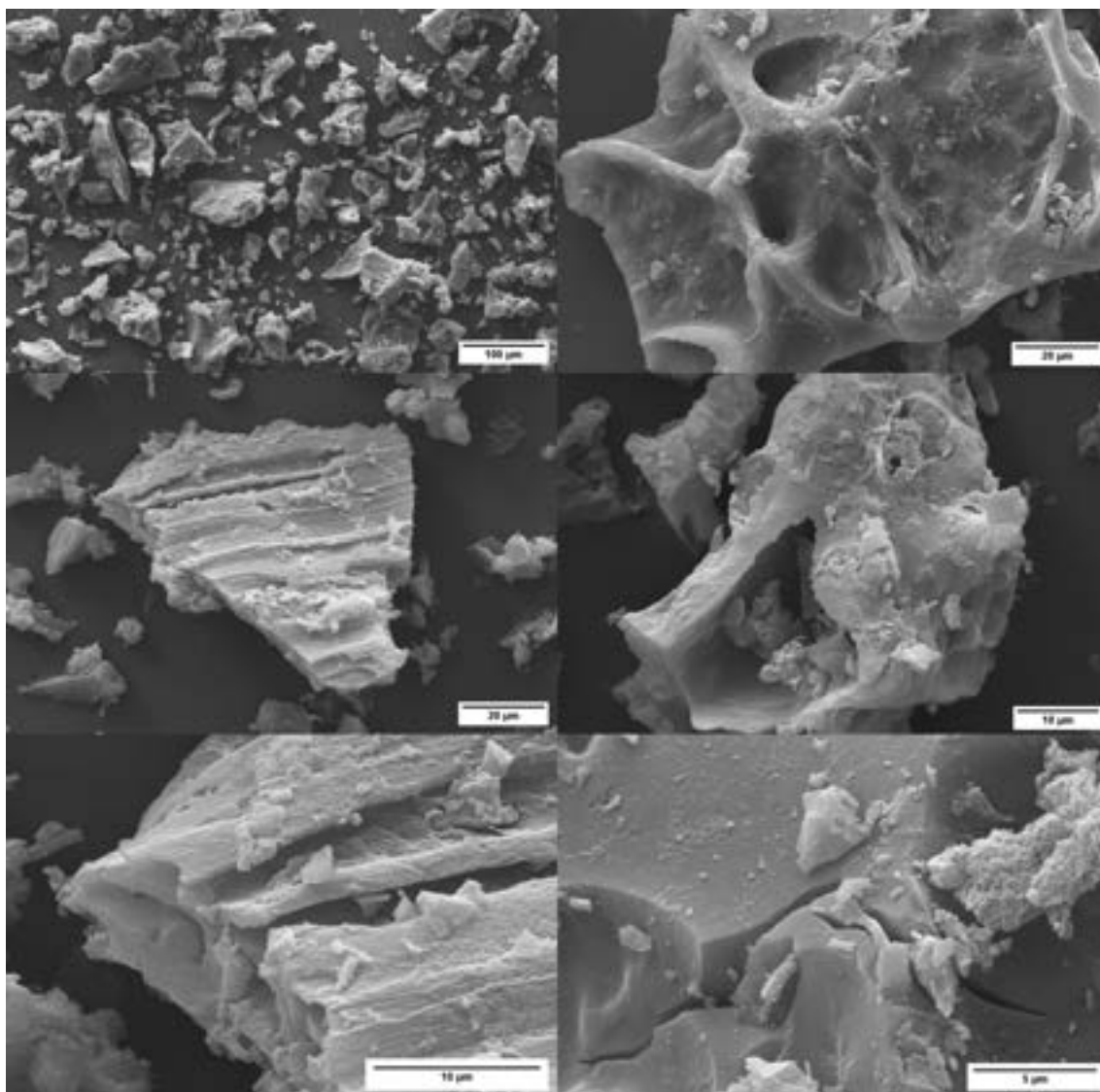


Figura 12.9: Immagini SEM del campione di grano piralizzato a 650°C per 12 ore e attivato in soluzione.

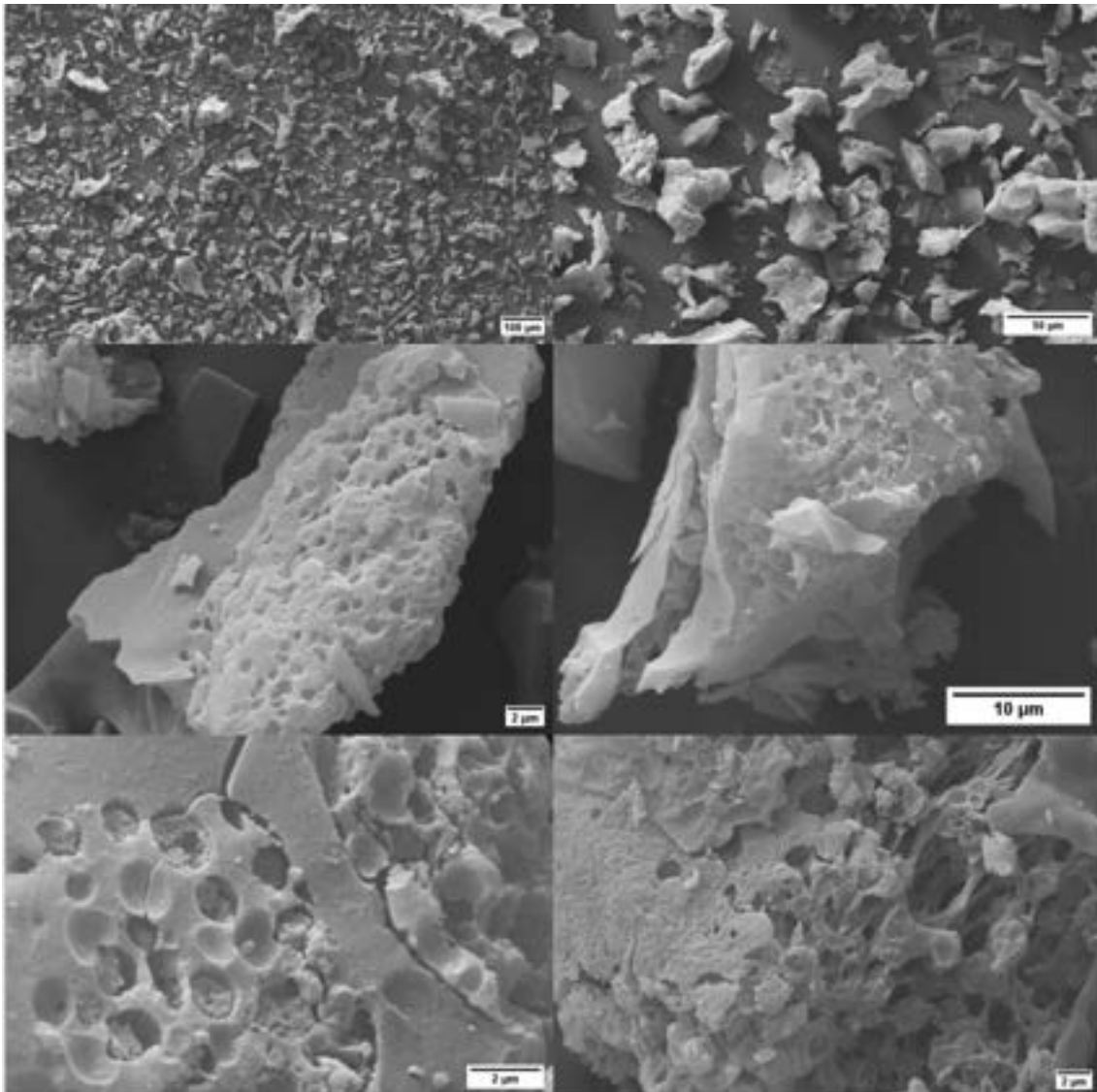


Figura 12.10: Immagini SEM del campione di grano pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco.

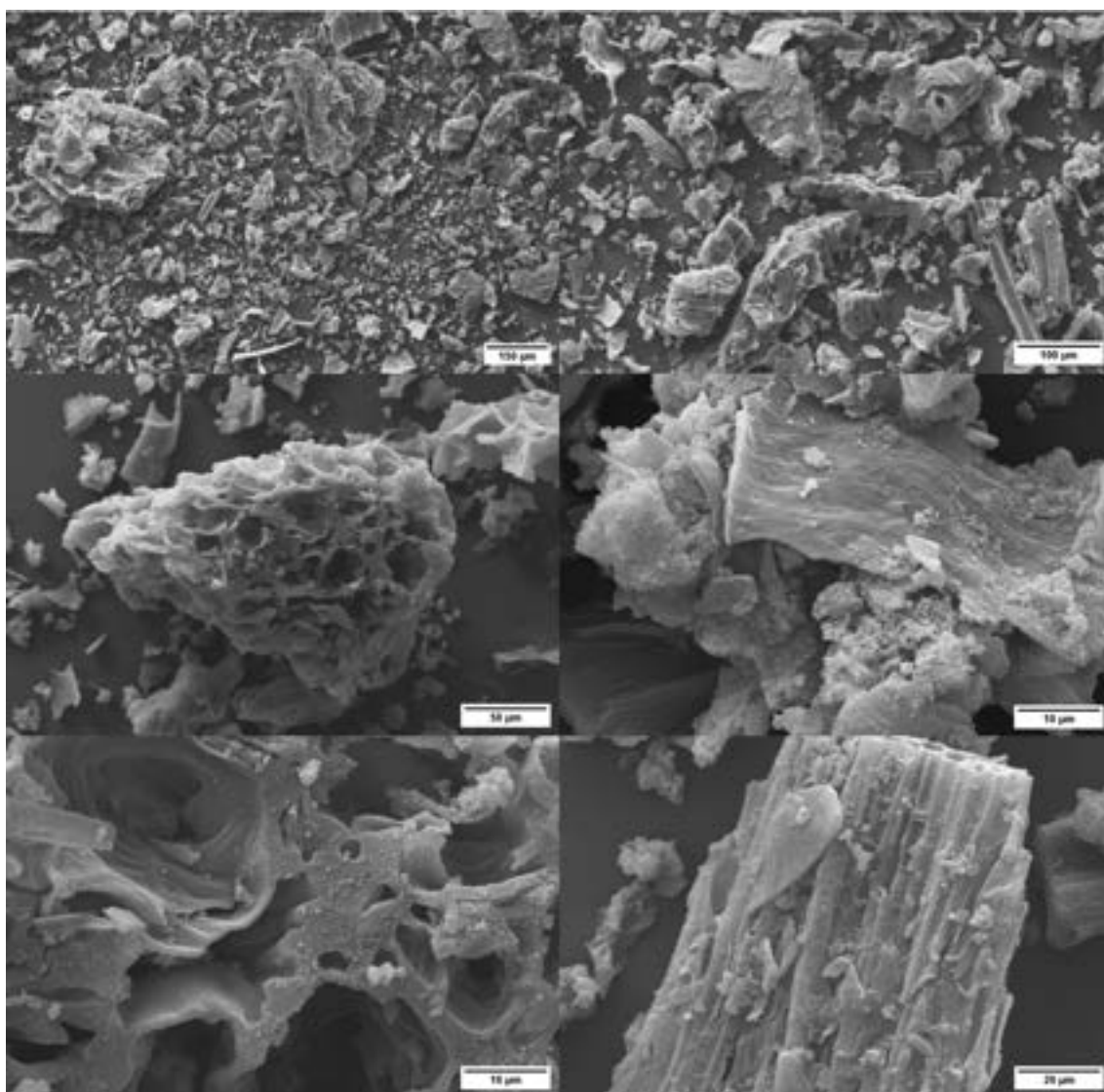


Figura 12.11: Immagini SEM del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato in soluzione.

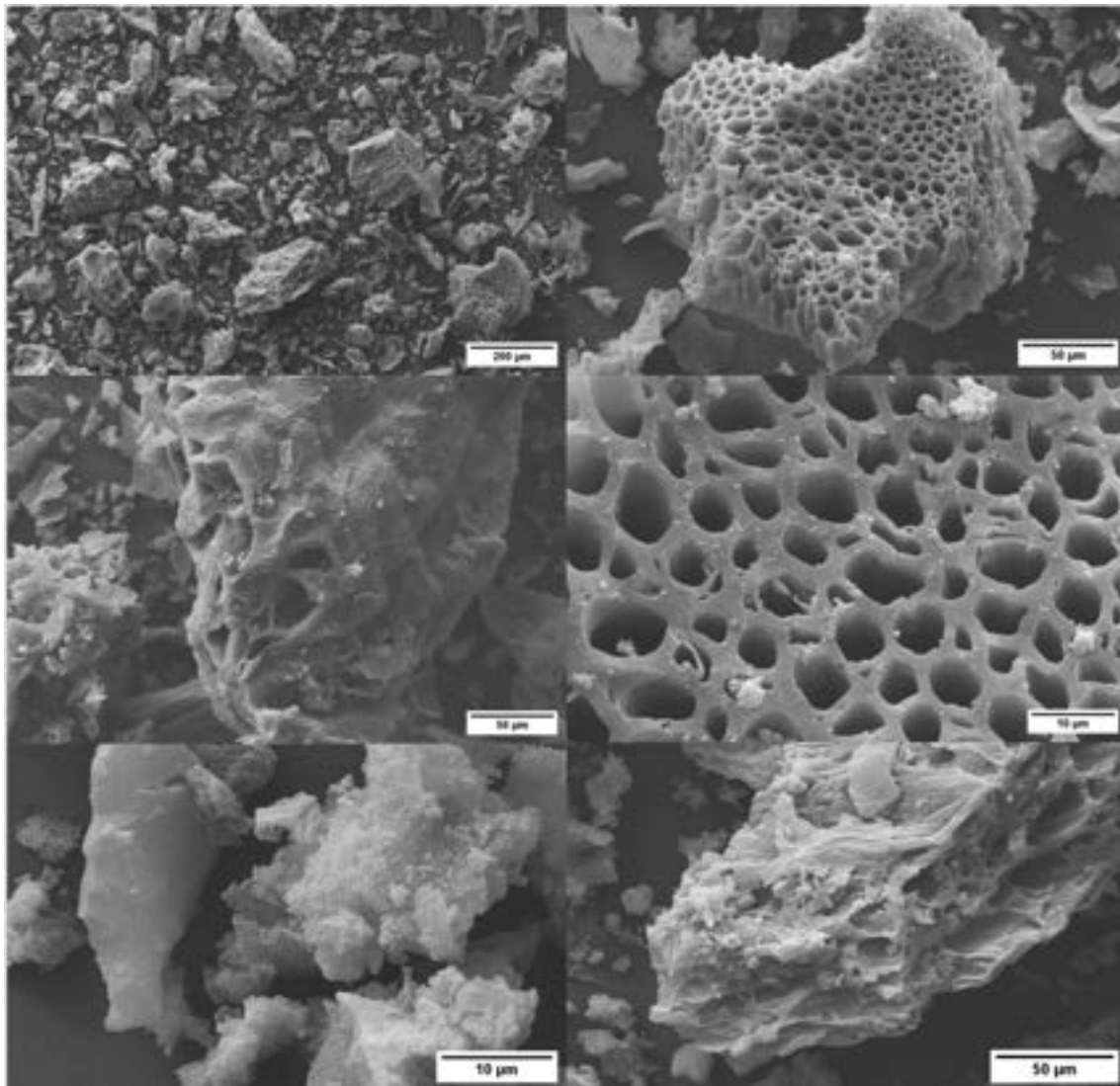


Figura 12.12: Immagini SEM del campione di fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore e attivato a secco.

12.4 Prestazioni di adsorbimento del materiale attivato

Le prestazioni del materiale vengono indagate attraverso misure in PCT, lo strumento manometrico che consente di effettuare studi di adsorbimento di diversi gas come spiegato nel dettaglio nel capitolo 10.6. Prima di effettuare le misure il campione deve essere preparato nell'apposito portacampione (autoclave), deve subire un trattamento termico in vuoto e deve essere eseguita la calibrazione del volume dell'autoclave. I passaggi eseguiti e le condizioni sperimentali impostate sono riportate di seguito.

1. Il campione di biochar attivato viene pesato all'interno del portacampione. Esso ha un volume piuttosto limitato e può essere riempito al massimo della capienza con una massa tra i 50 e i 120 mg. La polvere viene leggermente compattata, e dopo aver aggiunto il filtro di Ni, l'autoclave è montata sullo strumento.
2. Viene utilizzata una camicia metallica collegata ad un riscaldatore che viene acceso e impostato seguendo una rampa di temperatura in tre step, 50, 90 e 110°C mantenuta poi in isoterma per un'ora.
3. Durante il riscaldamento, attraverso una pompa turbomolecolare viene fatto il vuoto sul campione fino a circa 10^{-4} bar che viene mantenuto per tutto il ciclo di riscaldamento. Questo passaggio è necessario per desorbire tutto il gas adsorbito dal materiale garantendo che tutta l'area superficiale del campione sia libera e in grado di adsorbire H_2 . Il processo termico non dovrebbe alterare, o peggio degradare, il materiale in quanto si lavora a temperature al di sotto di quelle di degradazione, come evidenziato nelle misure TGA.
4. Una volta raffreddato il sistema, lasciando il vuoto sul campione, si rimuove la camicia riscaldante e si immerge l'autoclave che contiene il campione in un vaso di Dewar pieno di azoto liquido, portando la temperatura a -196°C.
5. A questo punto viene dato il via alla procedura di calibrazione del volume con He.
6. Viene eseguita la misura in PCT.
7. Viene eseguita una misura cinetica in adsorbimento ed una in desorbimento.
8. Il campione viene rimosso dallo strumento e viene pesato per determinarne la massa finale.

Maggiori dettagli che riguardano le procedure delle misure PCT e cinetiche sono presenti nel capitolo 10.6.

Le masse di ciascun campione pesate all'inizio e alla fine della misura e la rispettiva perdita percentuale sono riportate in tabella 12.17.

Dalla figura 12.15 alla figura 12.36 sono riportate le misure in PCT, mentre le misure cinetiche sono dalla figura 12.37 alla 12.57.

Viene riportata una tabella riassuntiva (12.18) dei valori ottenuti per le PCT e per le cinetiche effettuate. In figura 12.13 è riportato un grafico riassuntivo dei dati ottenuti nelle

Tabella 12.17: Perdite percentuali delle masse perse dai campioni prima e dopo il riscaldamento in vuoto effettuato in PCT.

Campione	Attivazione secca			Attivazione in soluzione		
	m_i (mg)	m_f (mg)	Perdita %	m_i (mg)	m_f (mg)	Perdita %
Grano 650 °C, 12 h	74.9	71	5.2	95.5	91.9	3.8
Grano 650 °C, 8 h	114.6	87.3	23.8	76.7	74.8	2.5
Grano 650 °C, 4 h	111.8	91.5	18.2			
Grano 650 °C, 2 h	90.7	85.9	5.3	103.4	85.1	17.7
Grano 450 °C, 12 h	73.4	69.6	5.2	96.5	85.2	11.7
Grano 450 °C, 8 h				78	72.7	6.8
Grano 450 °C, 4 h				71.9	60.7	15.6
Grano 450 °C, 2 h	81.2	68.4	15.8	70.3	69.9	0.6
Fagiolo 650 °C, 12 h	96.8	85.7	11.5	63.7	60.3	5.3
Fagiolo 650 °C, 8 h				77.9	72.2	7.3
Fagiolo 650 °C, 2 h				82.3	75.9	7.8
Fagiolo 450 °C, 12 h	90.9	68.9	24.2	77.3	73.2	5.3
Fagiolo 450 °C, 8 h				56.2	50.6	10.0
Fagiolo 450 °C, 4 h				112.4	94.9	15.6
Fagiolo 450 °C, 2 h				91.9	88.2	4.0

misure in PCT.

Le percentuali delle masse perse durante il riscaldamento in vuoto possono dipendere da diversi fattori quali: condizioni di umidità, temperatura e tempo di conservazione del campione, tipo di attivazione effettuata, tempo e temperatura di essiccamento del prodotto. Nelle misure effettuate i campioni perdono dallo 0.6 al 23.8% (media 10%) senza seguire uno schema apparente. Ciò indica che la quantità di massa persa durante il processo di riscaldamento in vuoto dipende prevalentemente dalle condizioni di conservazione del campione, salvo contaminazioni del campione ed errori svolti durante la procedura.

Per indagare la natura dei gas sviluppati è stata effettuata una spettrometria di massa durante il riscaldamento in vuoto. I risultati ottenuti sono da ritenersi qualitativi ed indicativi in quanto le concentrazioni dei vari composti variano durante il riscaldamento e non c'è modo, con gli strumenti utilizzati, di determinare quantitativamente i gas desorbiti durante il processo. La misura indica comunque la natura delle molecole adsorbite sul campione: prevalentemente CO_2 , aria e H_2O . La misura è stata effettuata facendo uno scan delle masse ogni 30 secondi circa dal momento di apertura della valvola e i dati sono stati registrati per circa 20 minuti; il grafico risultante è riportato in figura 12.14. Tra tutte le caratterizzazioni effettuate sui biochar preparati, le misure in PCT sono senza

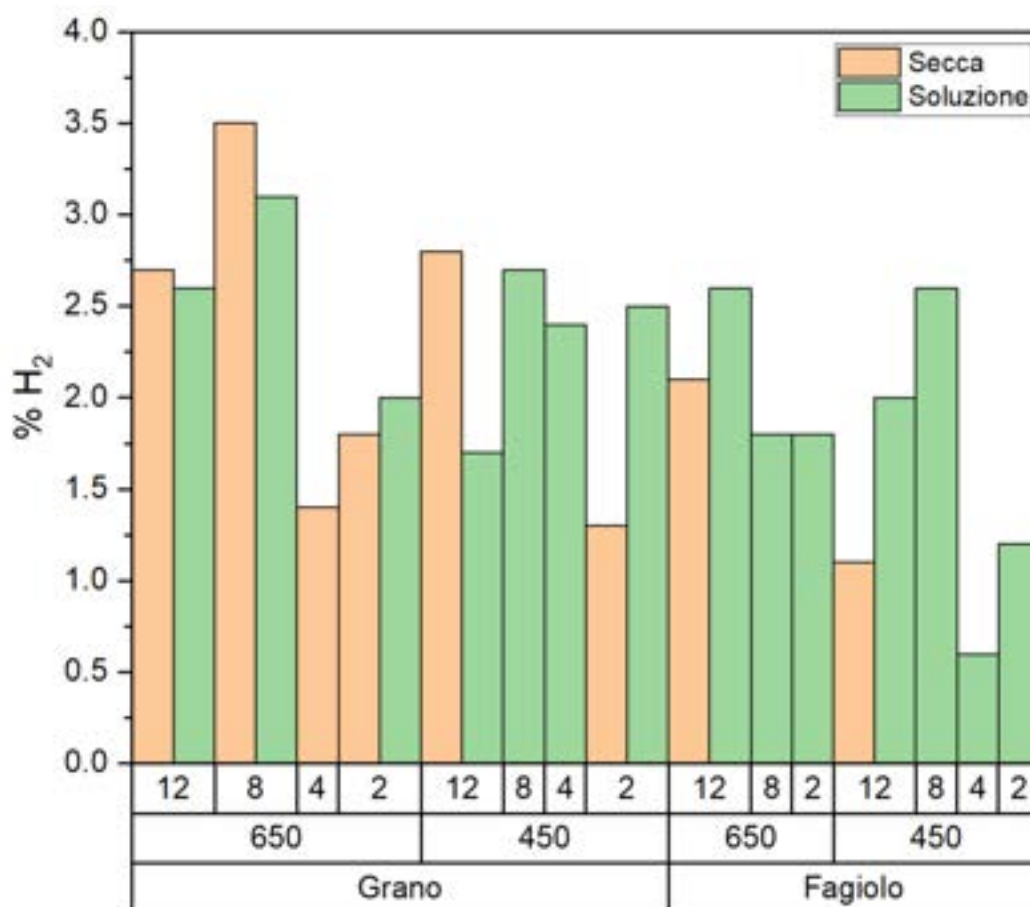


Figura 12.13: Risultati PCT schematizzati: i dati sono stati accorpati per materiale, temperatura di pirolisi, tempo di pirolisi e tipo di attivazione effettuata.

dubbio quelle più importanti perchè consentono di valutare quantitativamente la capacità del materiale di adsorbire H_2 . Il campione più prestante è risultato essere quello di grano pirolizzato a 650°C per 8 ore e attivato a secco che ha adsorbito il 3.5%; il peggiore è risultato essere il campione di fagiolo pirolizzato a 450°C per 4 ore e attivato in soluzione con solo lo 0.6% di H_2 adsorbito.

Tra tutti i campioni l'adsorbimento medio è stato del 2.1%; 2.3% se si considera solo il grano e 1.7% solo il fagiolo. Le attivazioni in soluzione hanno dato risultati leggermente migliori rispetto a quelle a secco: 2.4% contro il 2.3% per il grano e 1.8% contro 1.6% per il fagiolo.

Il grano pirolizzato a 650°C ed attivato a secco adsorbe in media il 2.4%; il 2.1% se pirolizzato a 450°C. Per l'attivazione in soluzione i campioni di grano adsorbono in media il 2.6% se pirolizzati a 650°C ed il 2.3% a 450°C. La stessa tendenza si evidenzia anche per il fagiolo: nell'attivazione in soluzione l'adsorbimento medio è del 2.1% per i pirolizzati a 650°C e del 1.6% per i pirolizzati a 450°C.

Per quanto riguarda i tempi di pirolisi i risultati migliori sono stati ottenuti per trattamenti di 12 e 8 ore, mentre trattamenti più brevi (4 e 2 ore) hanno generalmente portato

Tabella 12.18: Dati riassuntivi delle prove in PCT effettuate per ciascun campione attivato. Si riportano i risultati delle prove in PCT e quelli delle misure cinetiche in assorbimento (Abs) e desorbimento (Des) e la differenza tra i due processi. Unità di misura % H_2 in massa.

Campione	Attivazione secca				Attivazione umida			
	PCT	Abs_{kin}	Des_{kin}	Δ_{kin}	PCT	Abs_{kin}	Des_{kin}	Δ_{kin}
Tipo, T e t di pirolisi								
Grano 650 °C, 12 h	2.7	2.8	2.9	0.1	2.6	1.9	2.3	0.4
Grano 650 °C, 8 h	3.5	1.5	1.5	0	3.1	2.9	2.6	-0.3
Grano 650 °C, 4 h	1.4	1.8	1.9	0.1				
Grano 650 °C, 2 h	1.8	2.1	2	-0.1	2	1.4	1.6	0.2
Grano 450 °C, 12 h	2.8	3.1	2.9	-0.2	1.7	2.9	2.6	-0.3
Grano 450 °C, 8 h					2.7	2.2	2.7	0.5
Grano 450 °C, 4 h					2.4	1.9	2.3	0.4
Grano 450 °C, 2 h	1.3	1.3	1.7	0.4	2.5	2.2	2.5	0.3
Fagiolo 650 °C, 12 h	2.1	2	2	0	2.6	2	2	0
Fagiolo 650 °C, 8 h					1.8	1.7	1.9	0.2
Fagiolo 650 °C, 4 h								
Fagiolo 650 °C, 2 h					1.8	1.9	2	0.1
Fagiolo 450 °C, 12 h	1.1	1.3	1.3	0	2	1.8	2.3	0.5
Fagiolo 450 °C, 8 h					2.6	2.2	2.7	0.5
Fagiolo 450 °C, 4 h					0.6	0.8	1.1	0.3
Fagiolo 450 °C, 2 h					1.2	1.3	1.3	0

risultati meno performanti.

Sebbene le percentuali medie riportate sopra siano molto indicative e da prendere con cautela (non sono state effettuate prove in PCT per tutte le combinazioni di tempo e temperatura di pirolisi, numero di prove limitate) forniscono comunque indizi importanti riguardo l'influenza delle variabili sperimentali rispetto alla prestazione finale del materiale.

E' possibile affermare che, nelle condizioni sperimentali utilizzate e per il numero limitato di prove effettuate, i campioni pirolizzati a temperature più alte (650°C) mostrano prestazioni superiori rispetto a quelli pirolizzati a 450°C. I tempi di pirolisi ottimali sono tra 8 e 12 ore, per entrambe le temperature, anche se questa tendenza è più marcata per i campioni pirolizzati a 650°C. Generalmente i campioni di grano hanno ottenuto prestazioni superiori rispetto a quelli di fagiolo. Per quanto riguarda il tipo di attivazione quella in soluzione risulta leggermente migliore rispetto a quella a secco.

Osservando le curve si può notare come la saturazione del materiale si ottiene a pressioni relativamente basse: la misura si estende fino a 20 bar, ma già tra i 5 e i 7 bar tutti i campioni hanno già adsorbito il 100% della loro capacità.

Le prove cinetiche riportate mostrano le curve di adsorbimento e di desorbimento dei campioni. Come già spiegato nel capitolo 10.6, misure cinetiche effettuate su campioni

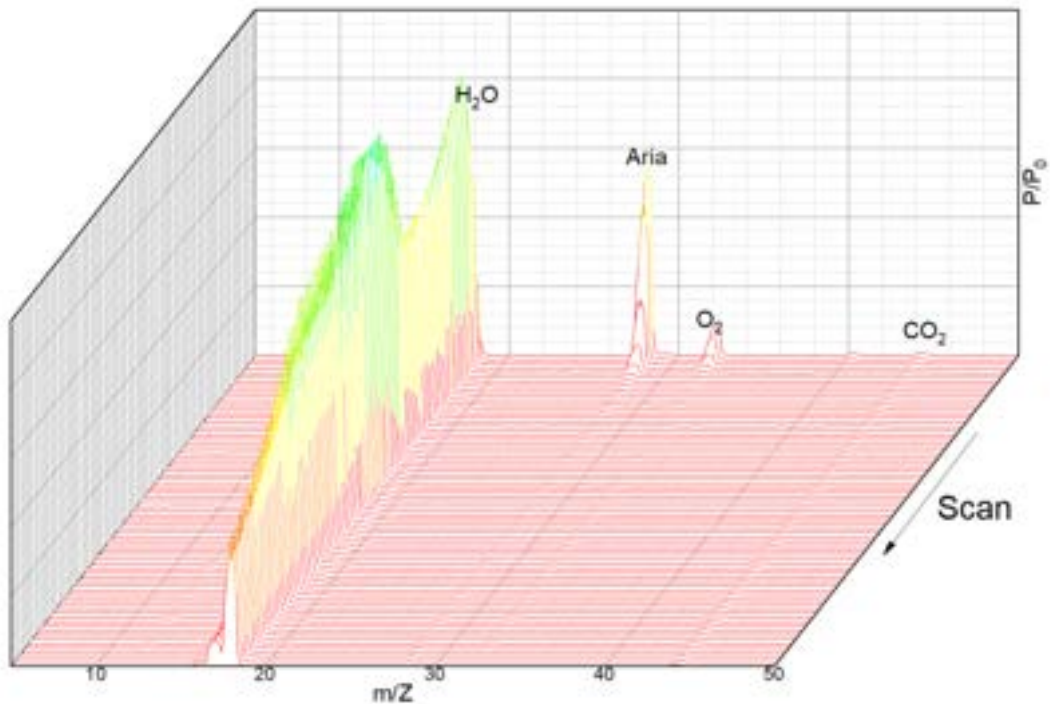


Figura 12.14: Spettro di massa dei gas desorbiti dal campione durante il processo di riscaldamento in vuoto.

di biochar con velocità di adsorbimento e desorbimento molto veloci sono solo indicative, viste le caratteristiche dello strumento utilizzato. E' comunque possibile fare alcune osservazioni riguardo i risultati ottenuti.

Innanzitutto, si osserva isteresi tra il ciclo di adsorbimento e quello di desorbimento, in quasi tutti i campioni, di qualche decimo percentuale. Nella maggior parte dei casi il materiale desorbe più di quanto adsorbe, apparentemente. Un altro aspetto interessante riguarda proprio il tempo impiegato dal materiale per adsorbire e desorbire H_2 . Le curve di adsorbimento arrivano tutte a saturazione entro 30 secondi dall'inizio della misura; quelle di desorbimento sono più lente e impiegano, a seconda del campione, da uno a due minuti.

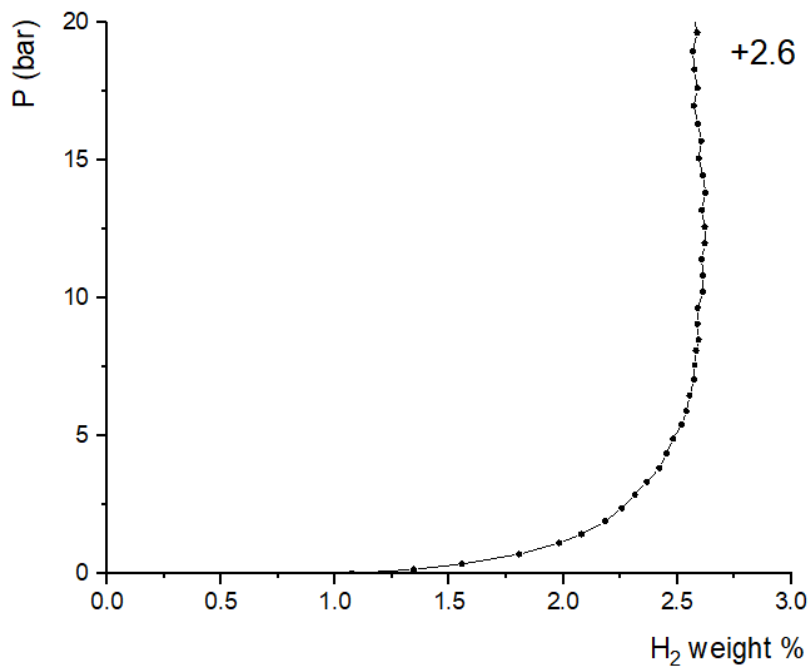


Figura 12.15: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

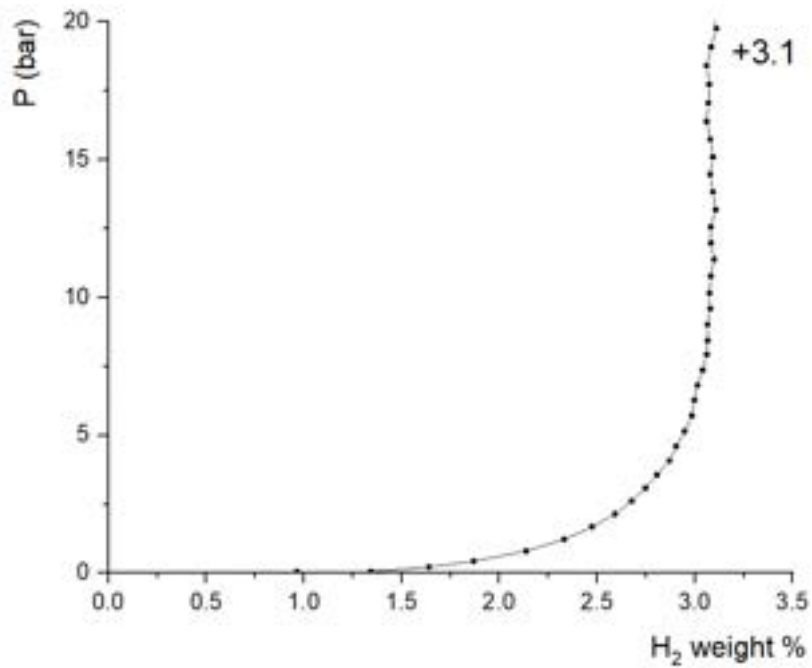


Figura 12.16: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

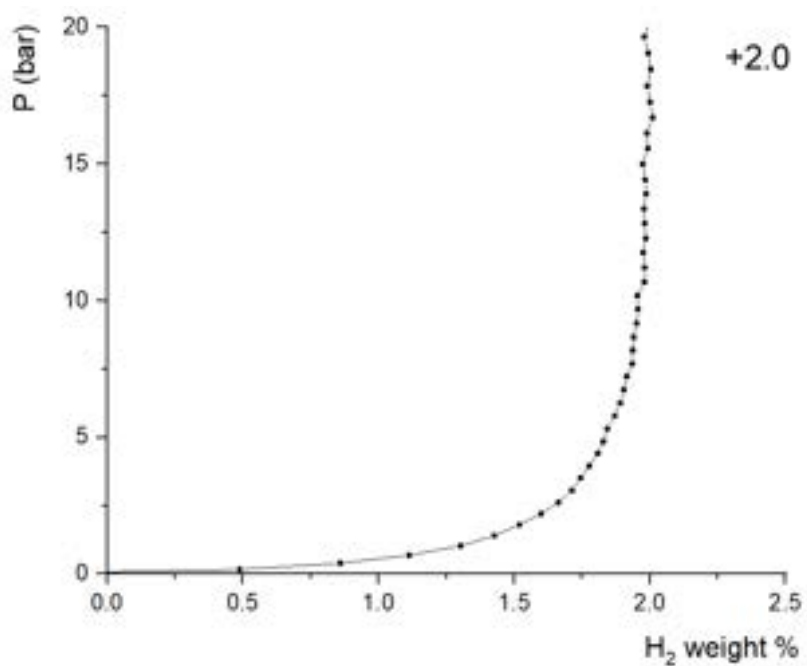


Figura 12.17: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

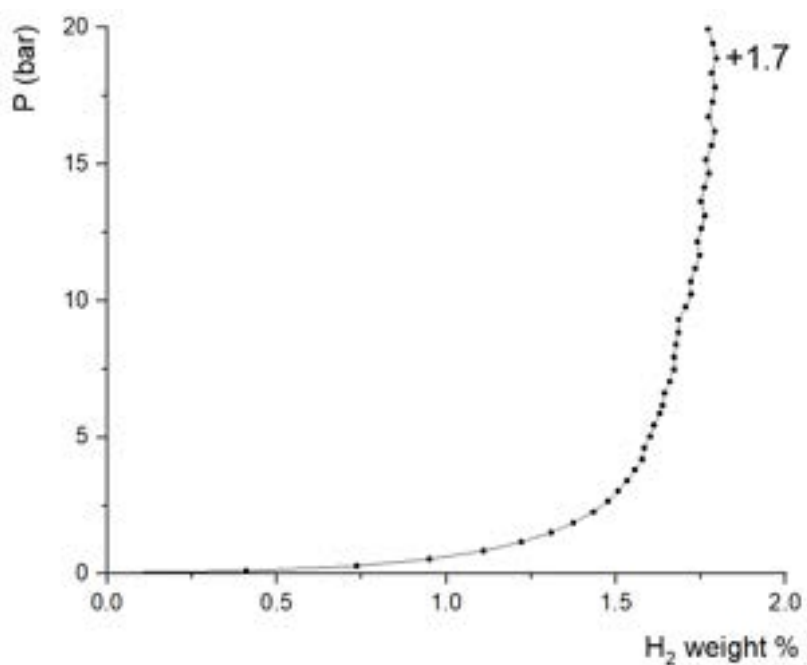


Figura 12.18: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

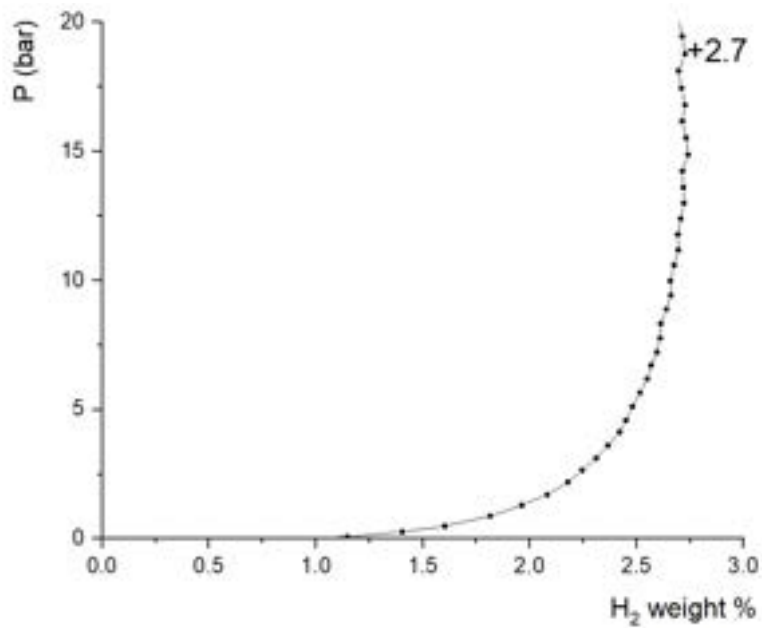


Figura 12.19: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

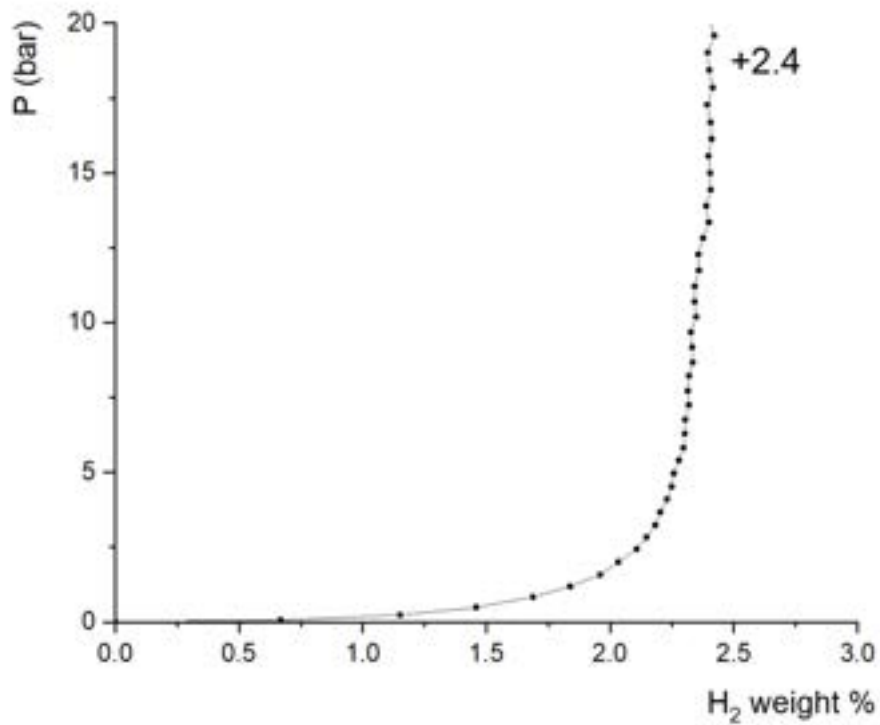


Figura 12.20: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

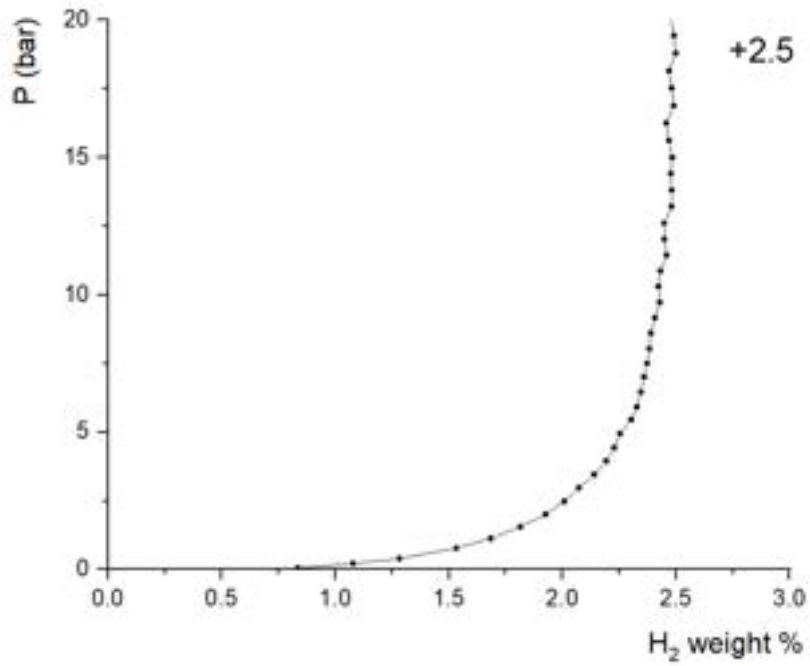


Figura 12.21: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

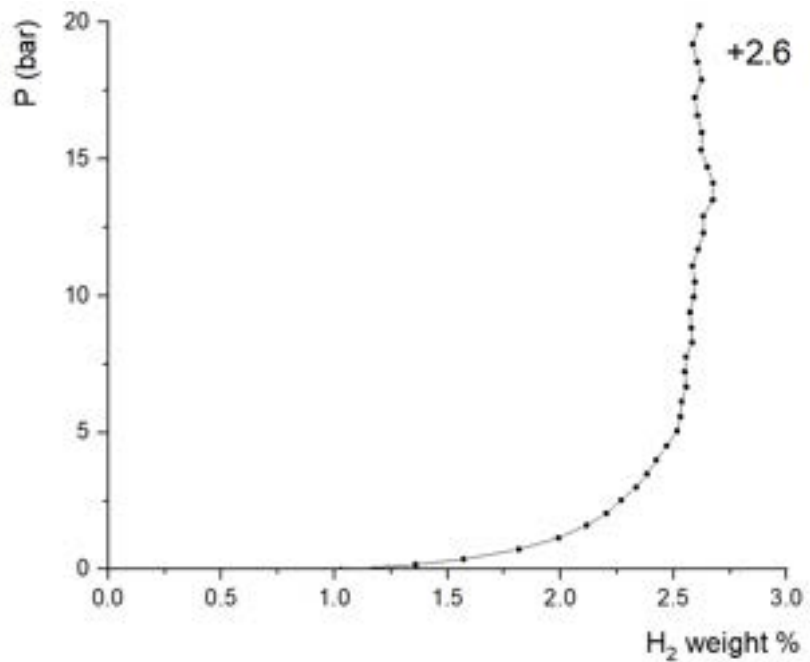


Figura 12.22: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

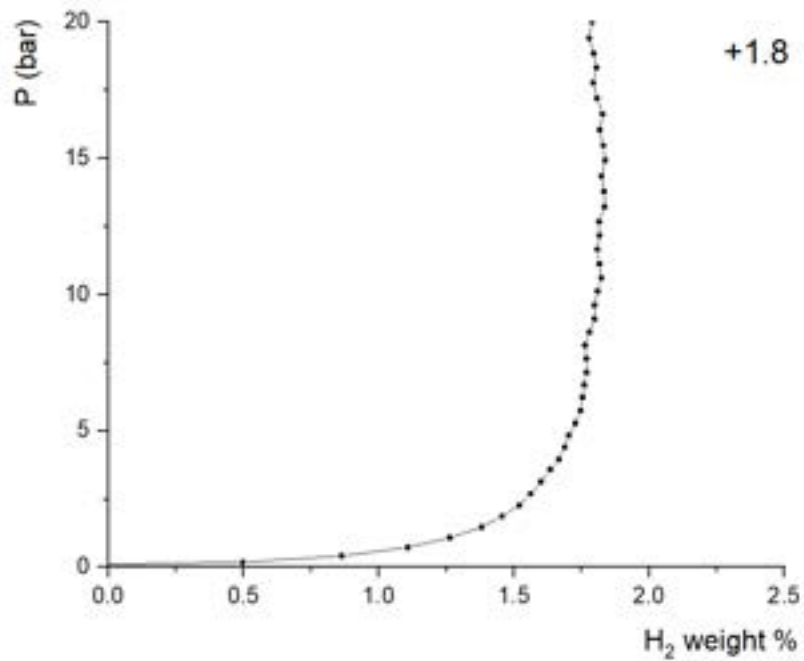


Figura 12.23: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

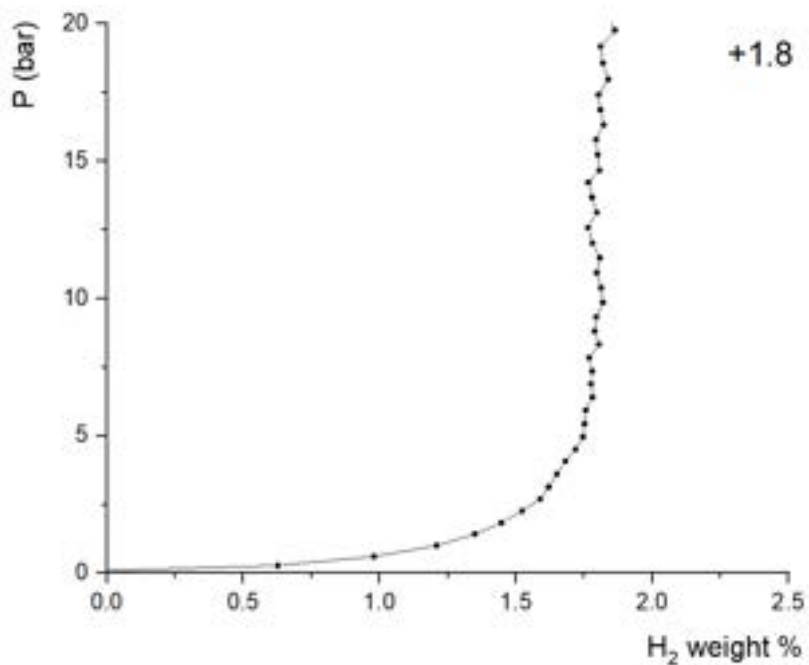


Figura 12.24: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

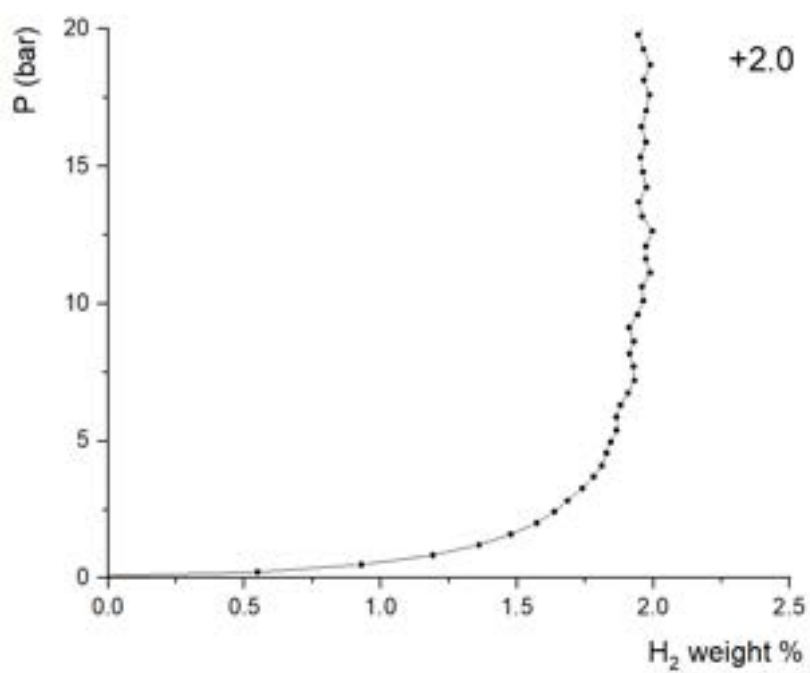


Figura 12.25: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

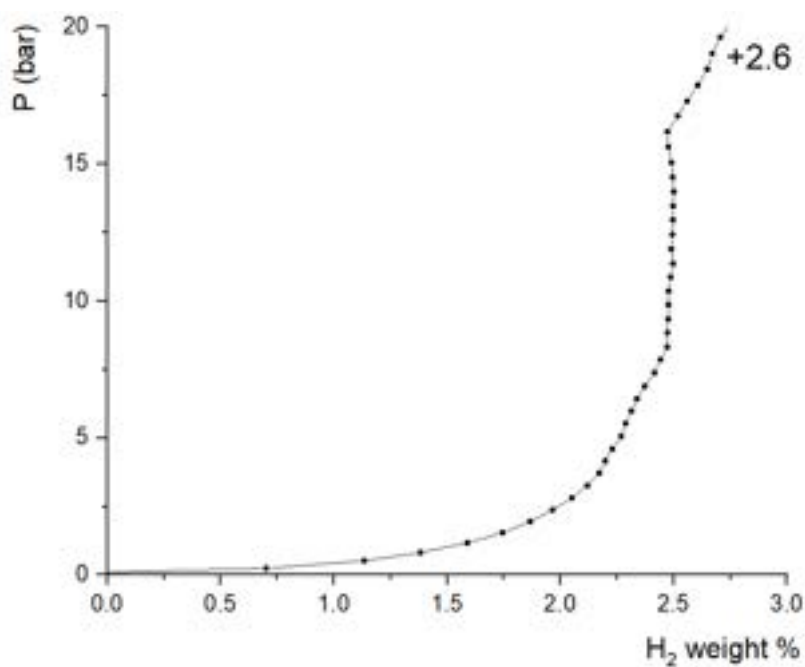


Figura 12.26: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

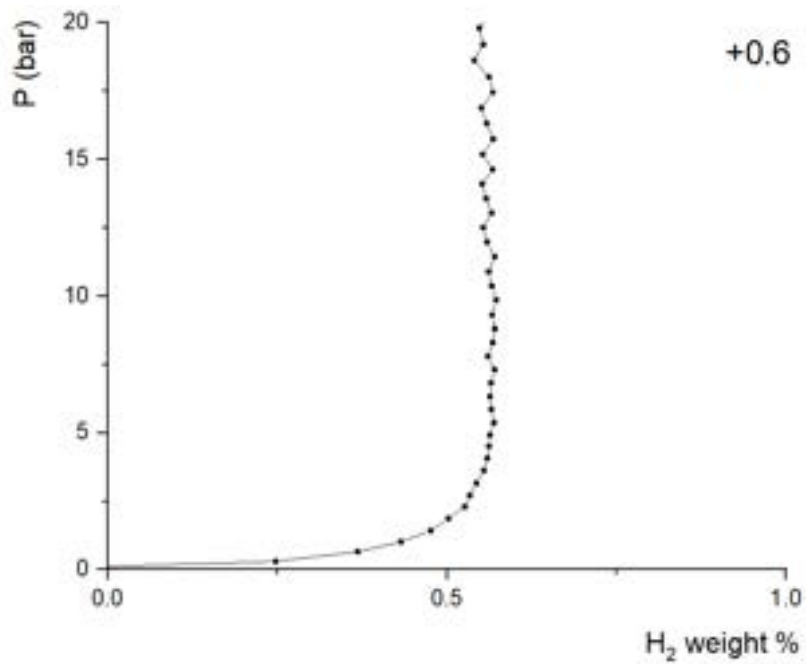


Figura 12.27: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

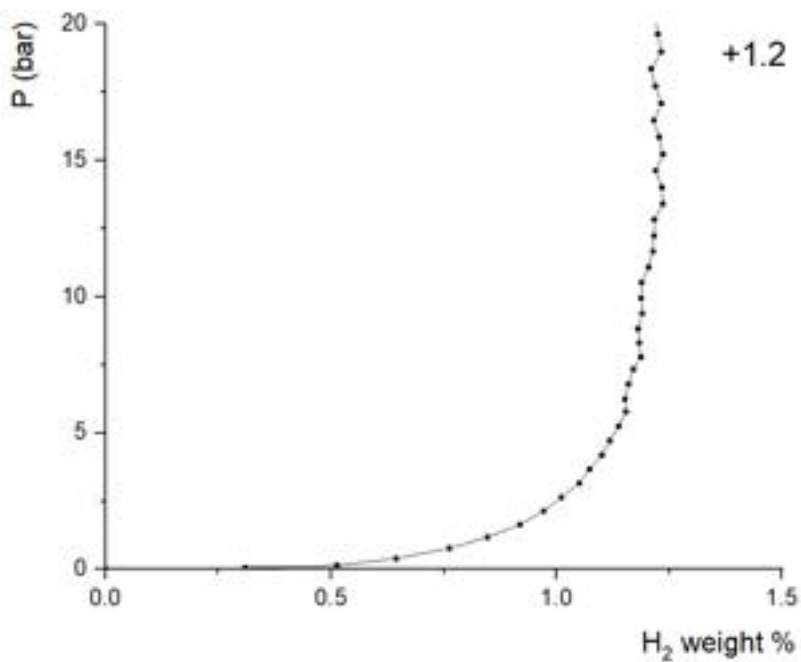


Figura 12.28: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

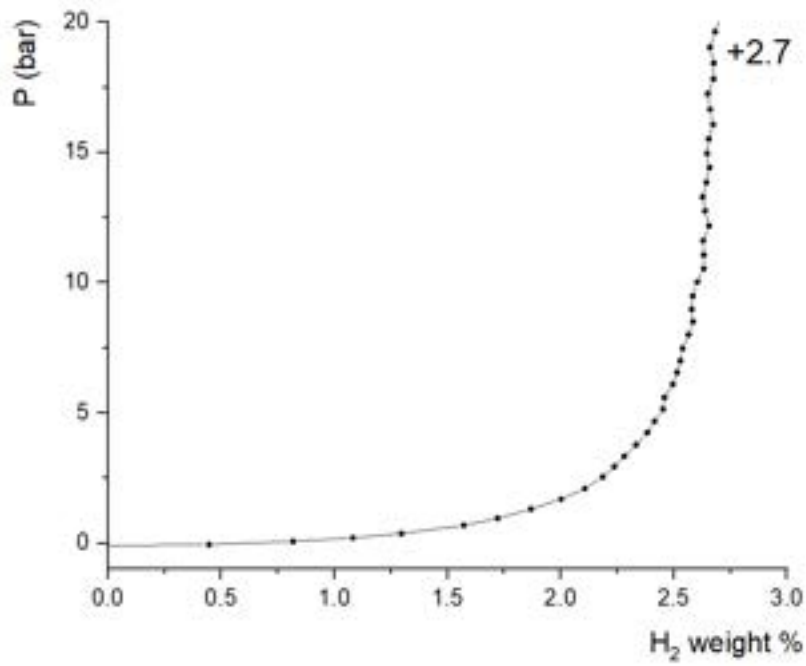


Figura 12.29: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 12 ore.

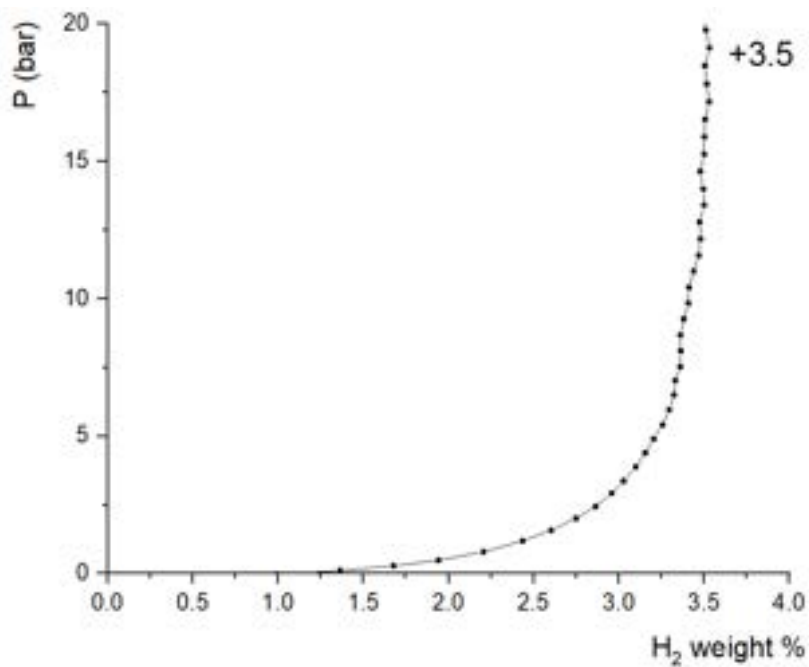


Figura 12.30: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 8 ore.

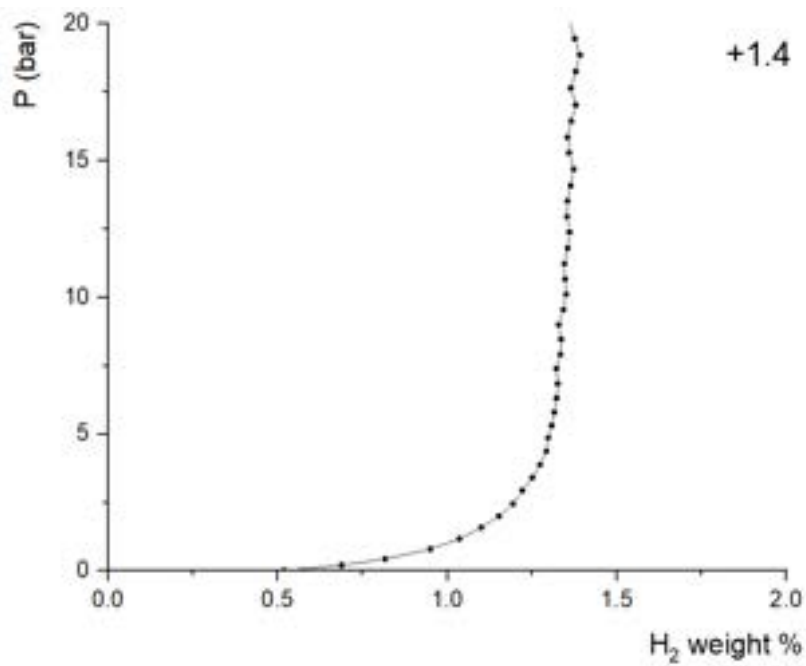


Figura 12.31: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 4 ore.

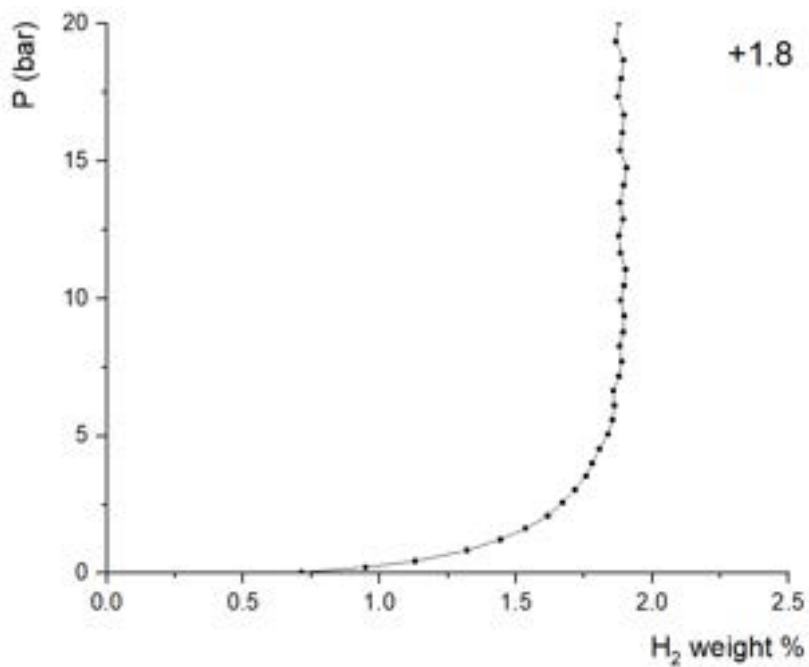


Figura 12.32: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 2 ore.

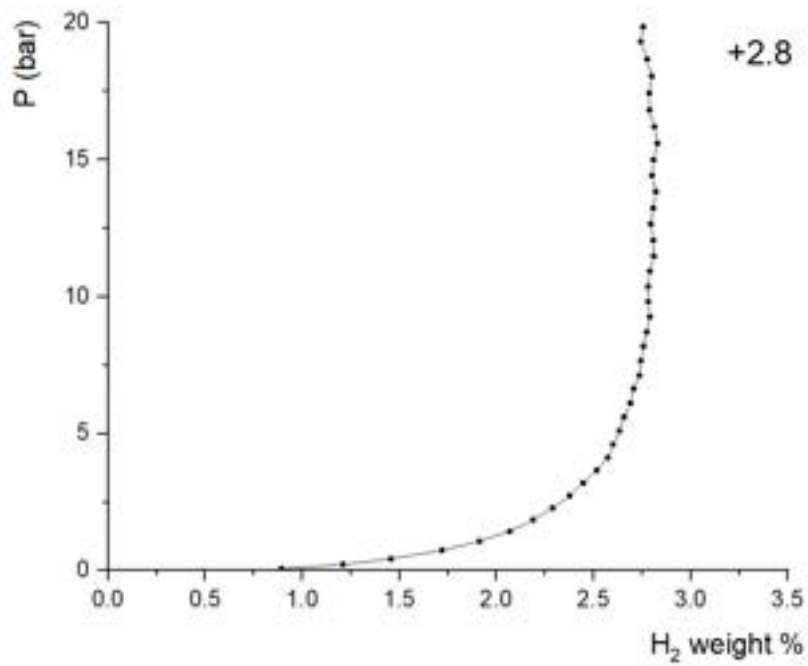


Figura 12.33: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato a secco a 450°C per 12 ore.

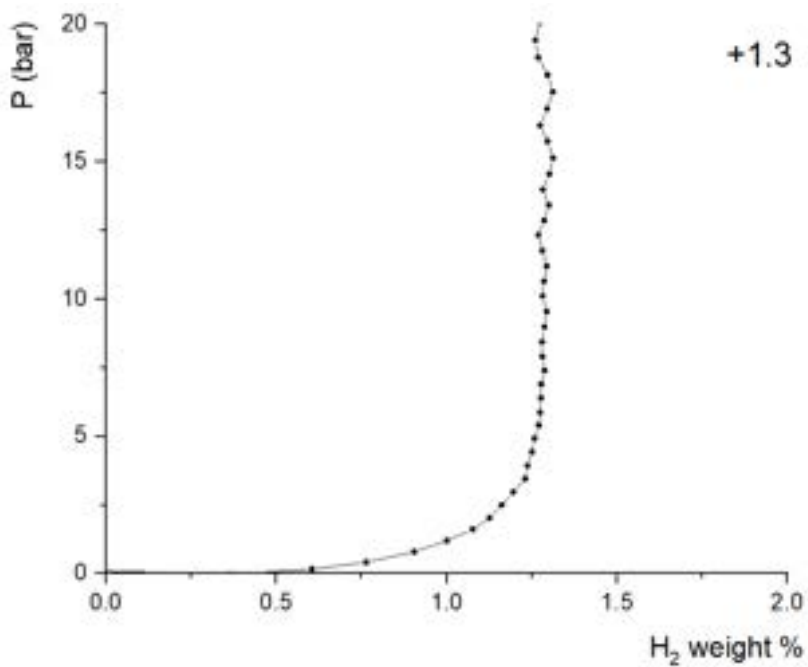


Figura 12.34: Prova di adsorbimento di H_2 in PCT del biochar di grano attivato a secco a 450°C per 2 ore.

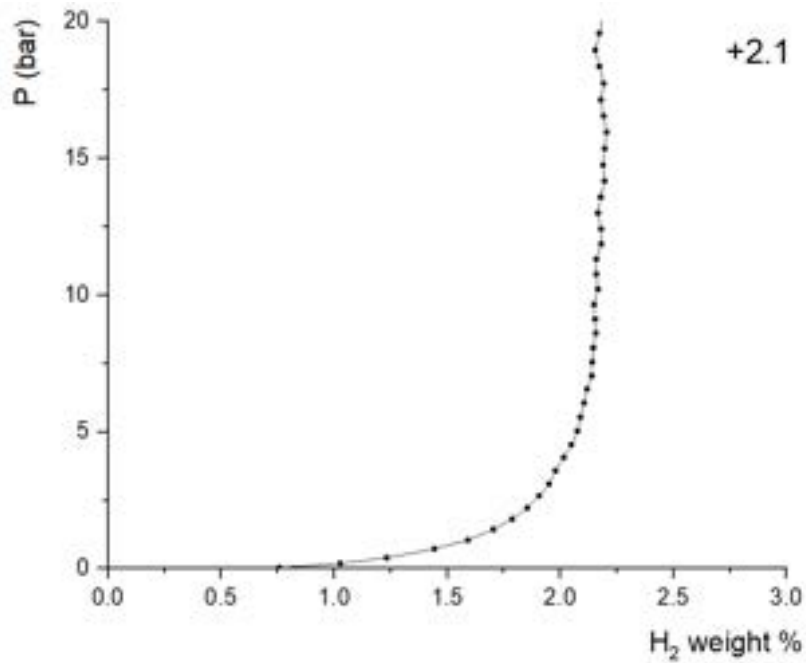


Figura 12.35: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato a secco a 650°C per 12 ore.

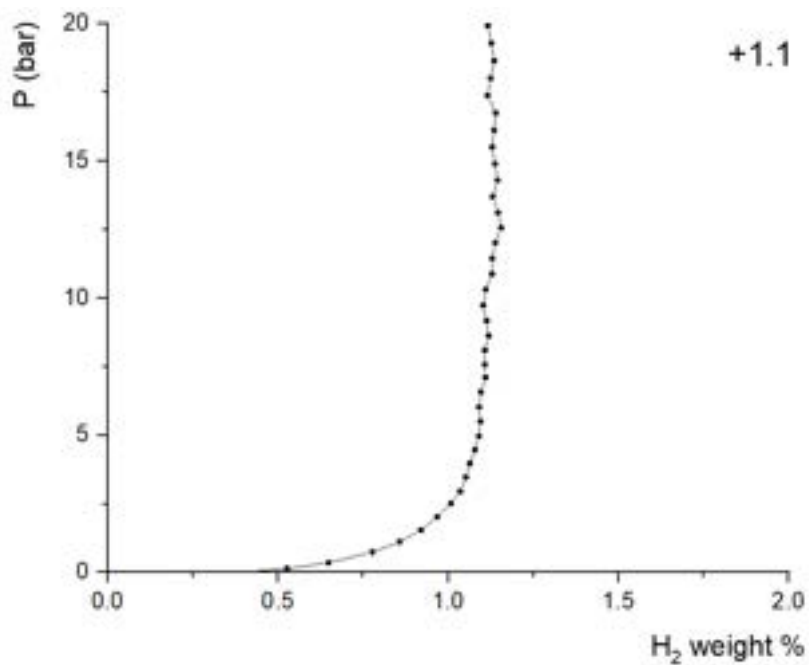


Figura 12.36: Prova di adsorbimento di H₂ in PCT del biochar di fagiolo attivato a secco a 450°C per 12 ore.

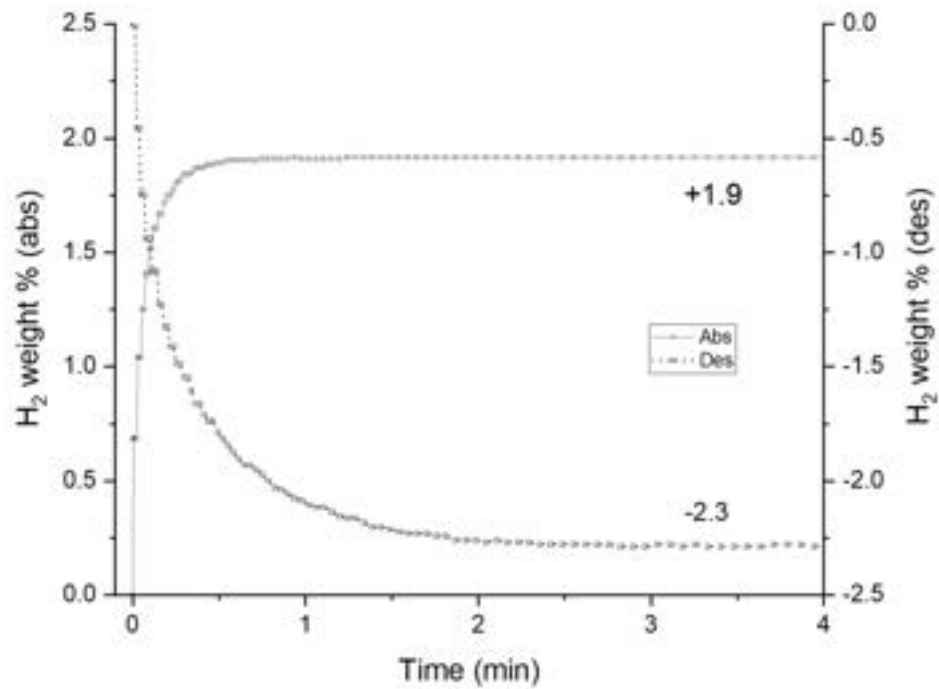


Figura 12.37: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

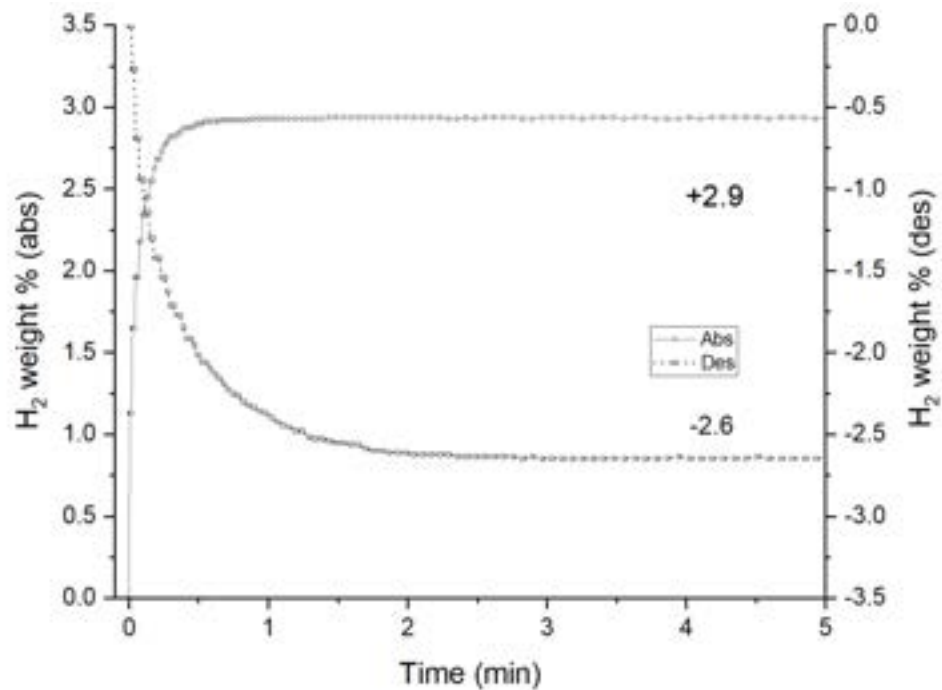


Figura 12.38: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

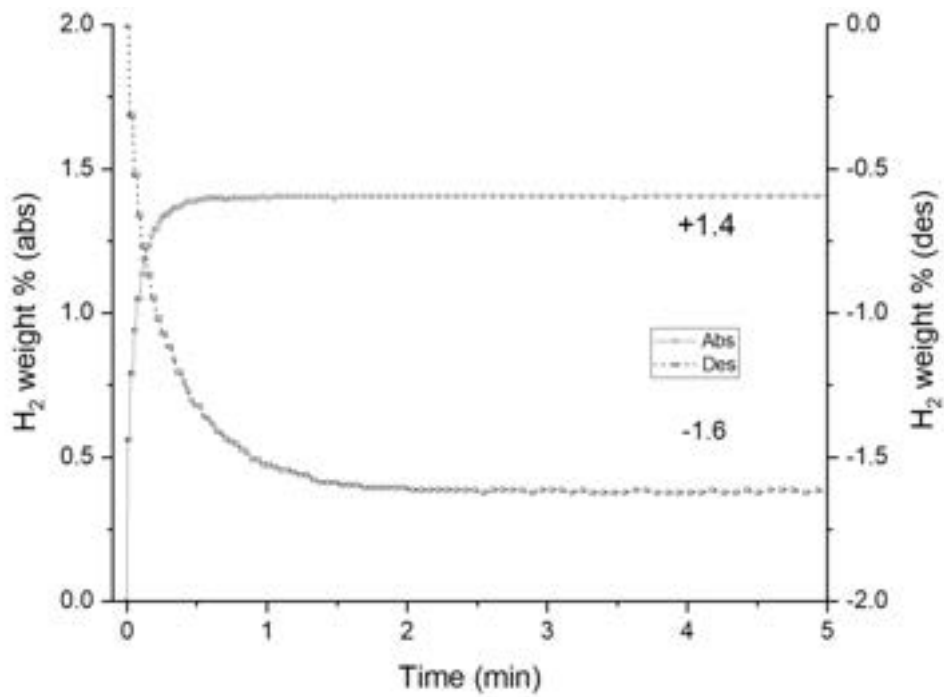


Figura 12.39: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

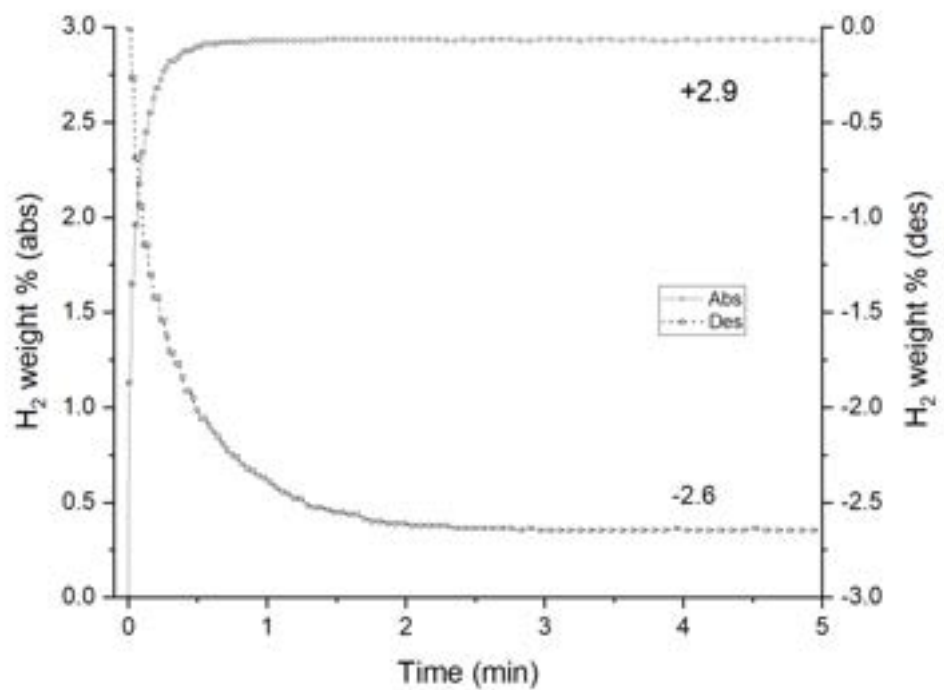


Figura 12.40: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

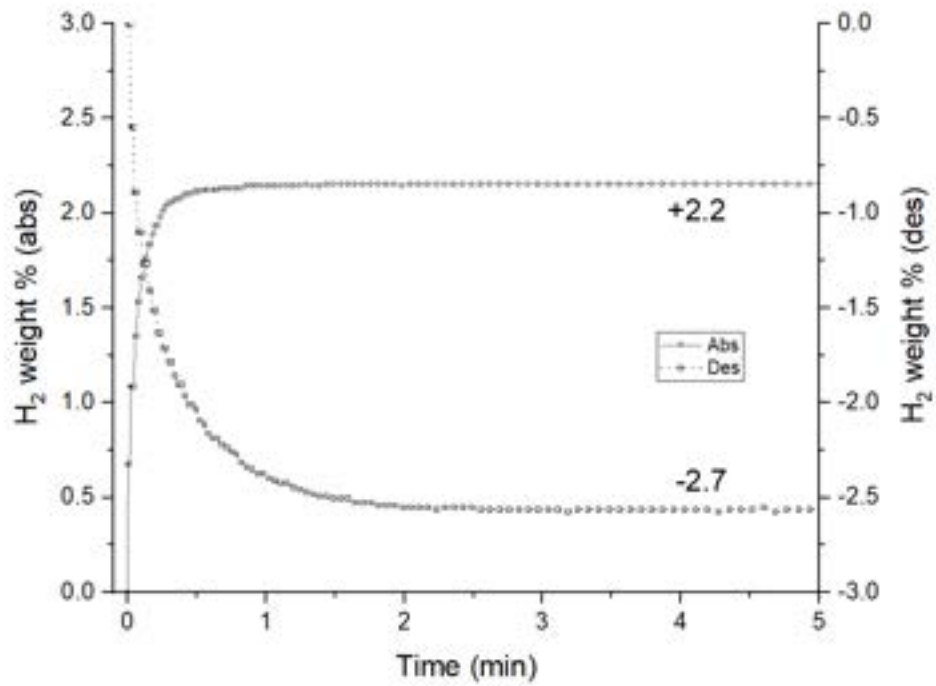


Figura 12.41: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

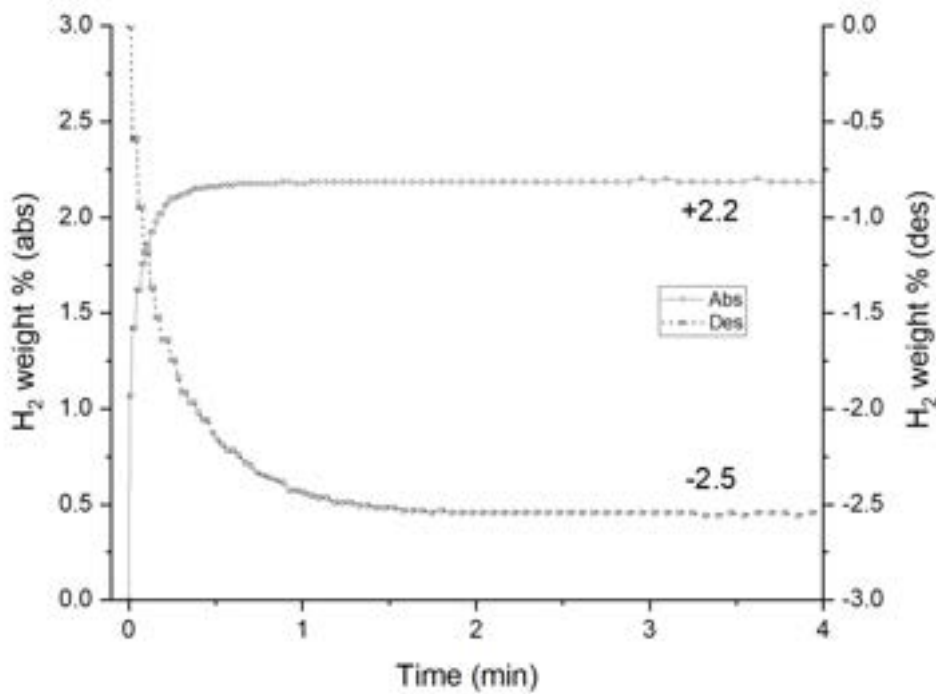


Figura 12.42: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

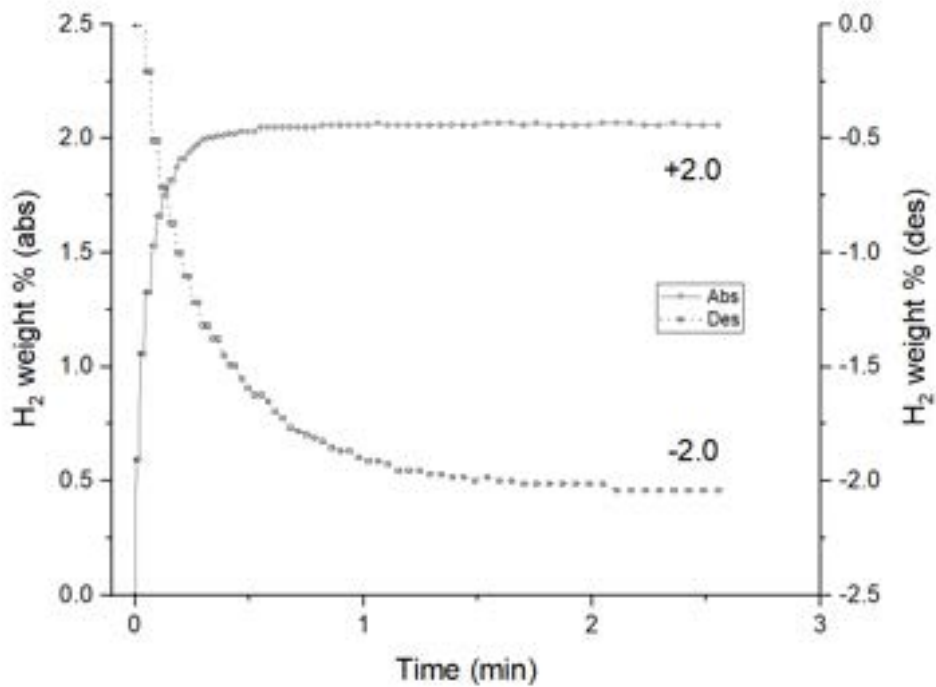


Figura 12.43: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

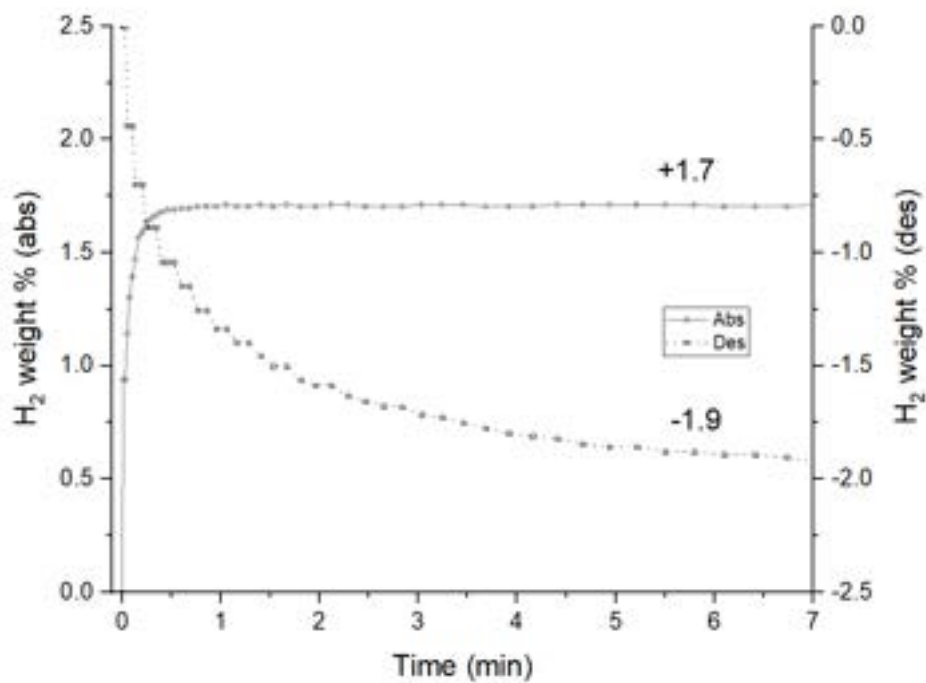


Figura 12.44: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

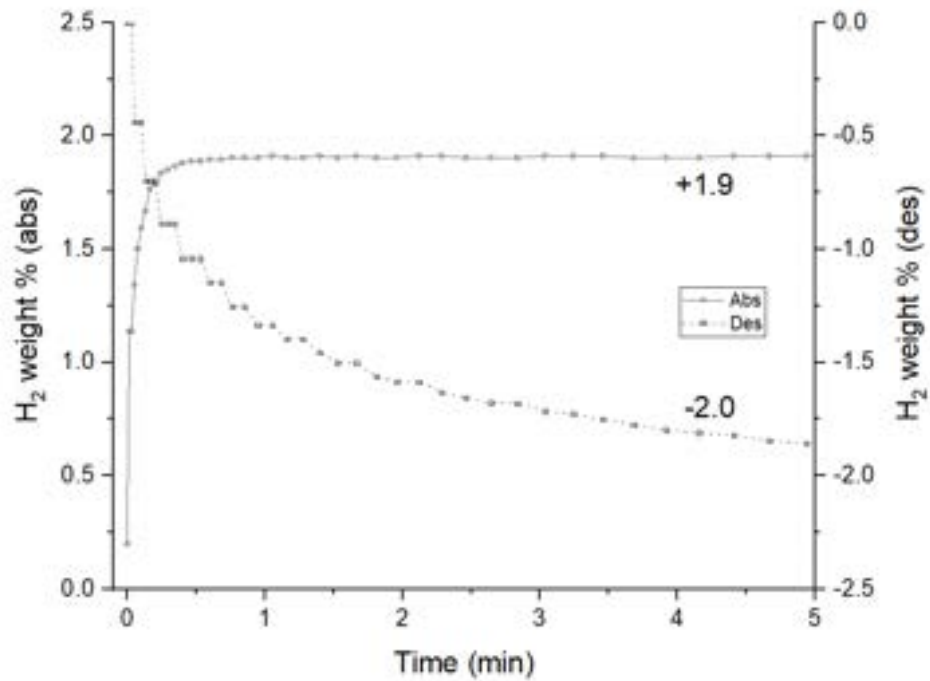


Figura 12.45: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

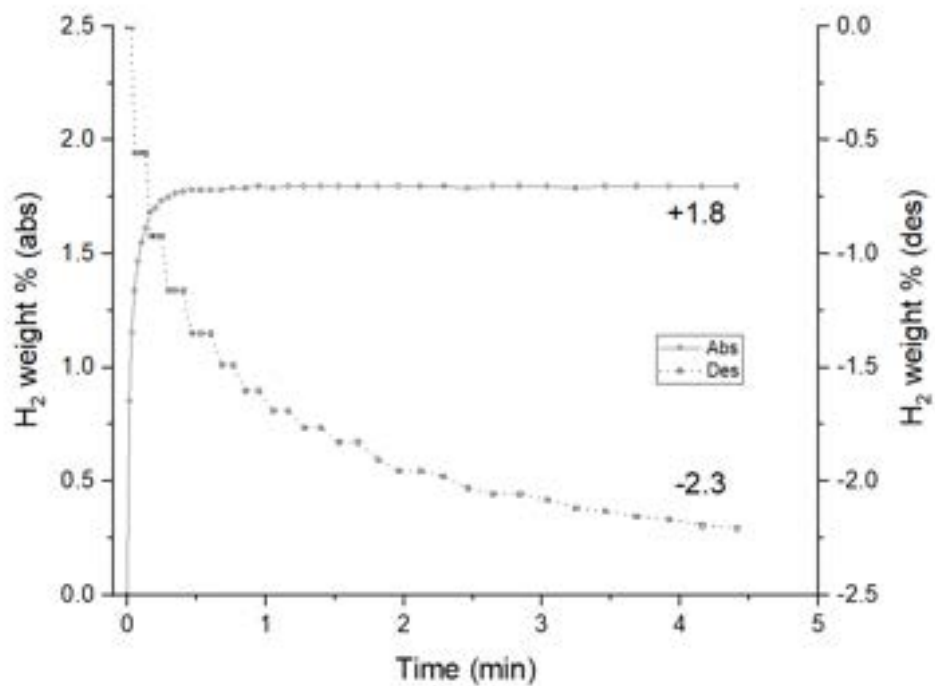


Figura 12.46: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

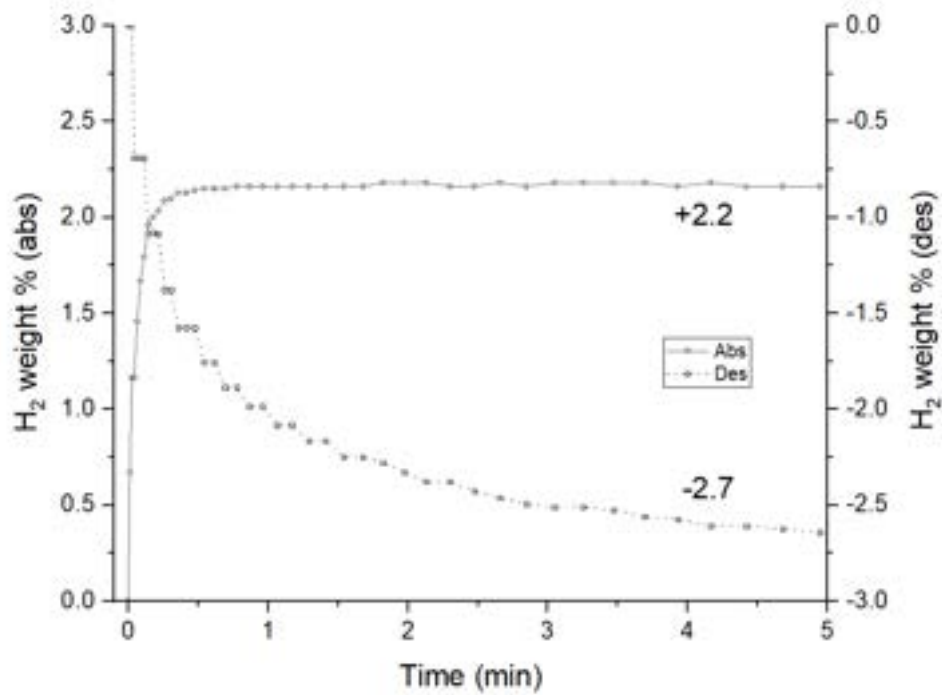


Figura 12.47: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

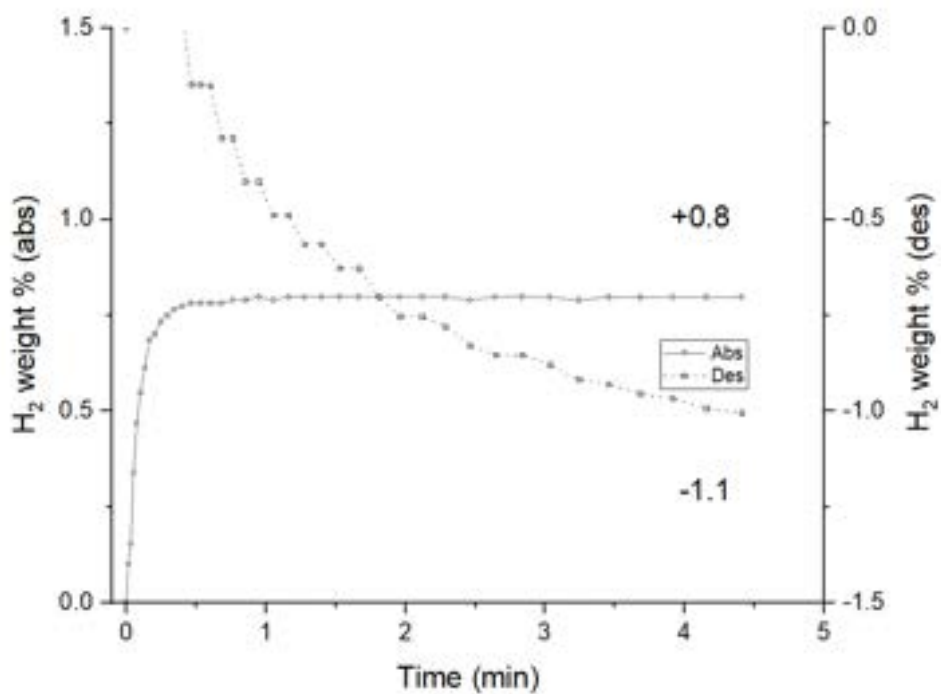


Figura 12.48: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

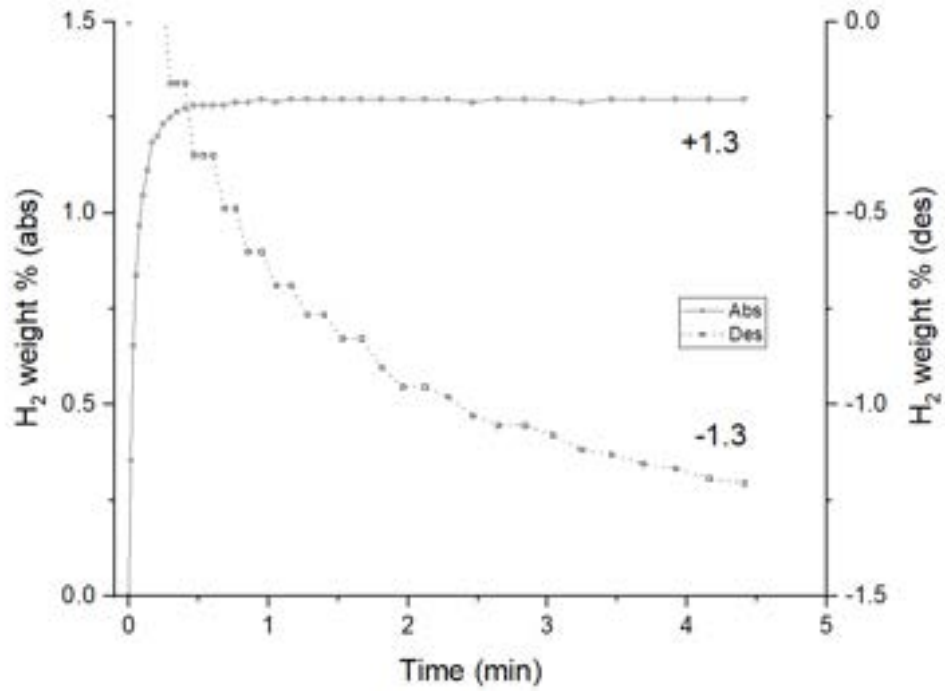


Figura 12.49: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

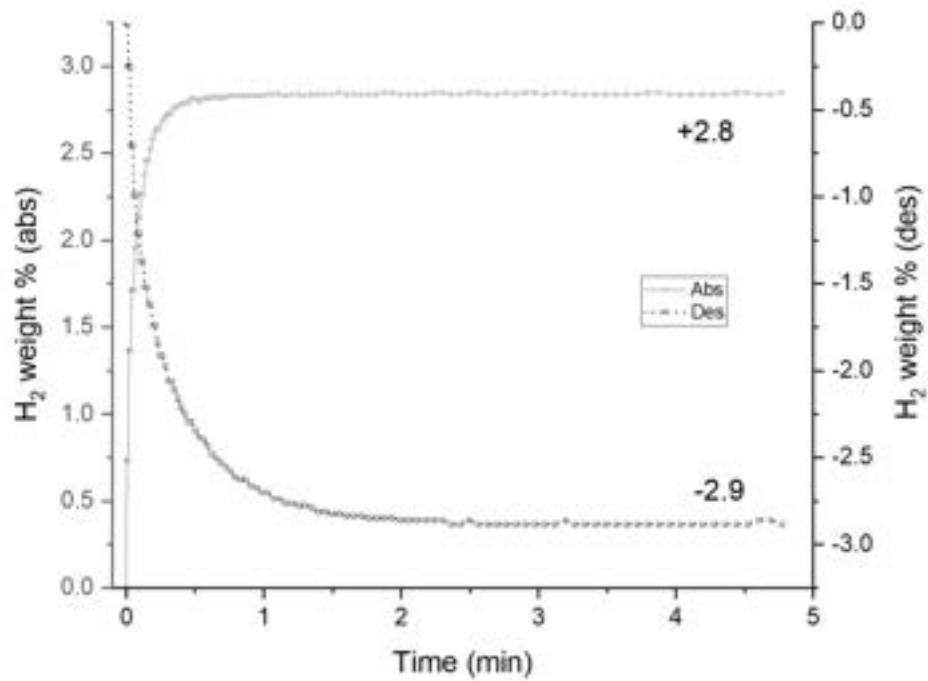


Figura 12.50: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 12 ore.

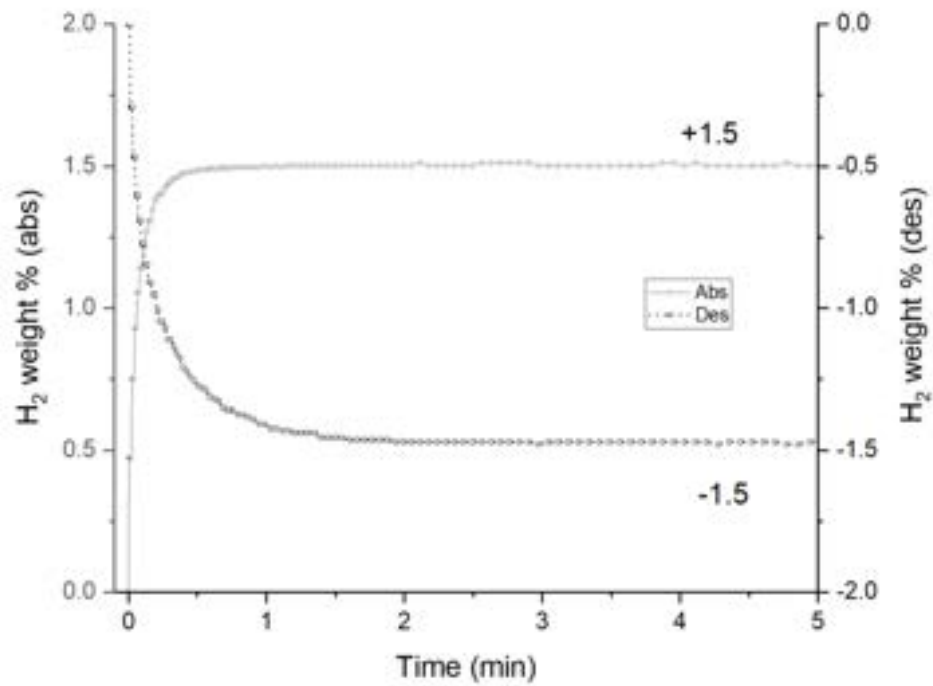


Figura 12.51: Prova di adsorbimento di H₂ cinetica del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 8 ore.

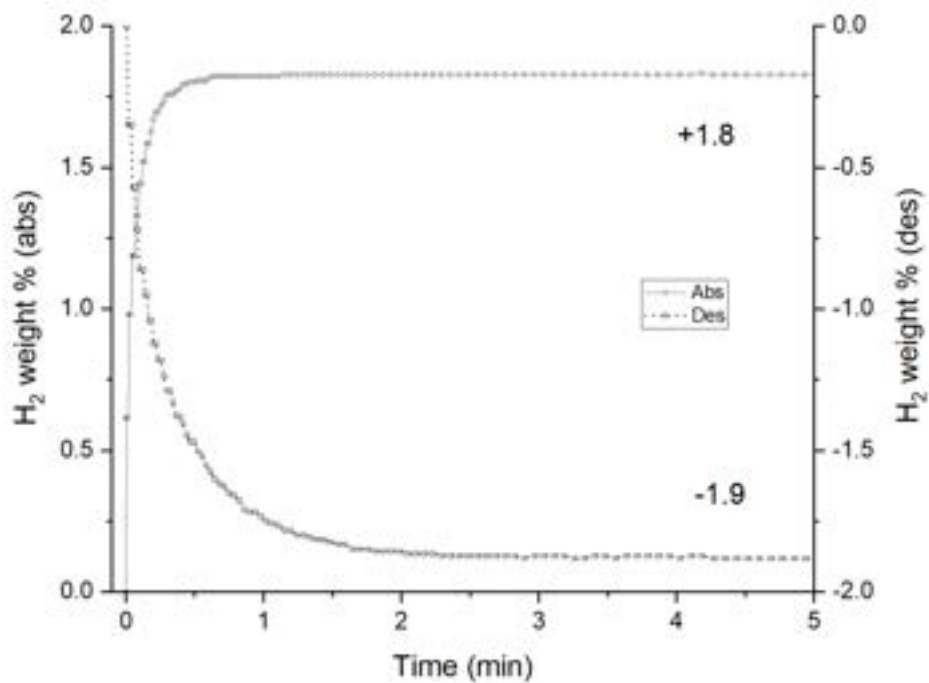


Figura 12.52: Prova di adsorbimento di H₂ cinetica del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 4 ore.

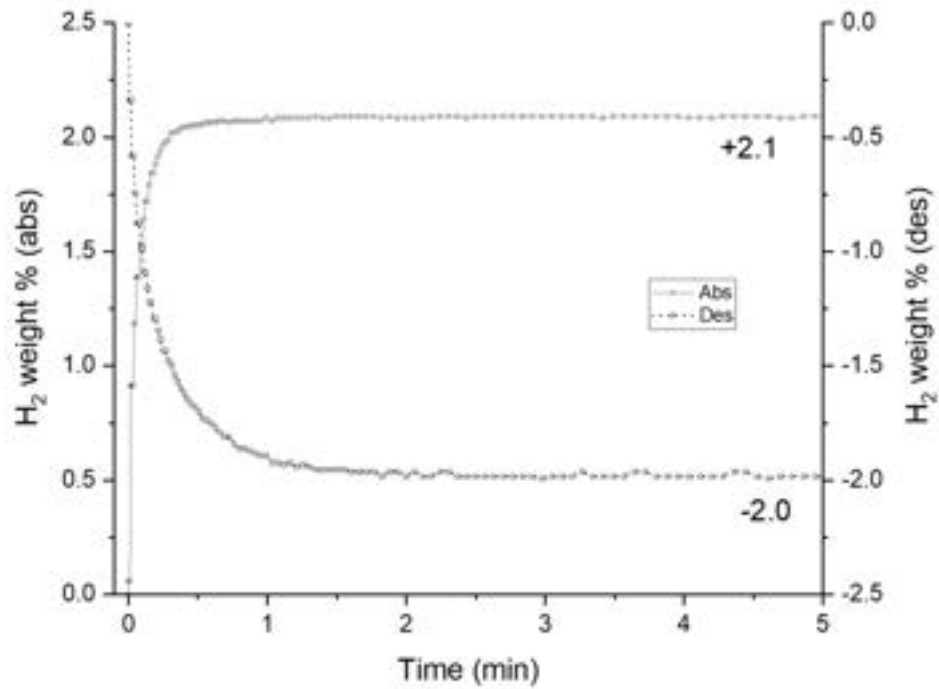


Figura 12.53: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato a secco a 650°C per 2 ore.

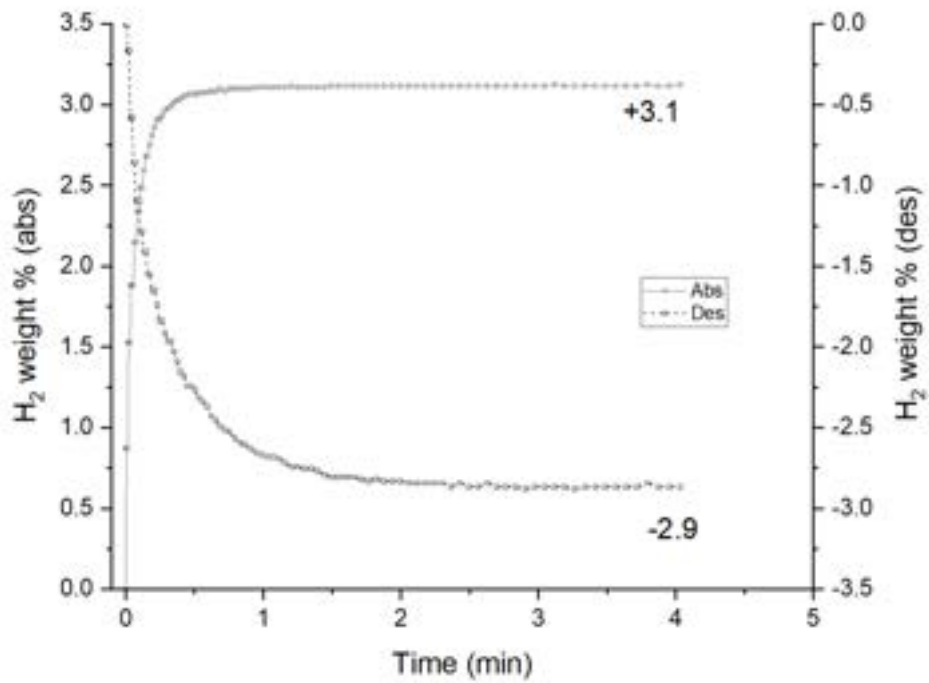


Figura 12.54: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato a secco a 450°C per 12 ore.

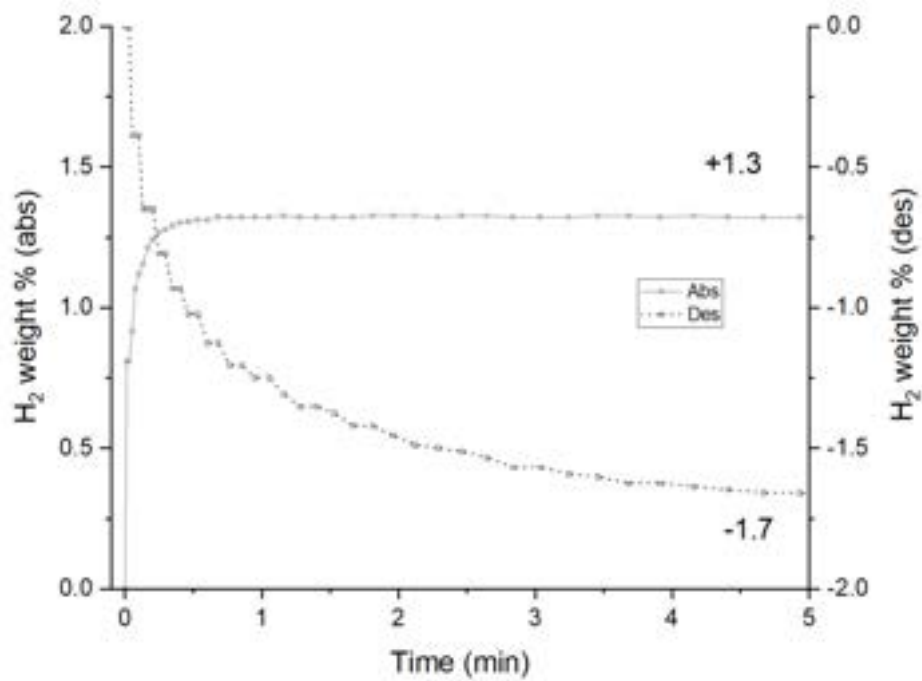


Figura 12.55: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di grano attivato a secco a 450°C per 2 ore.

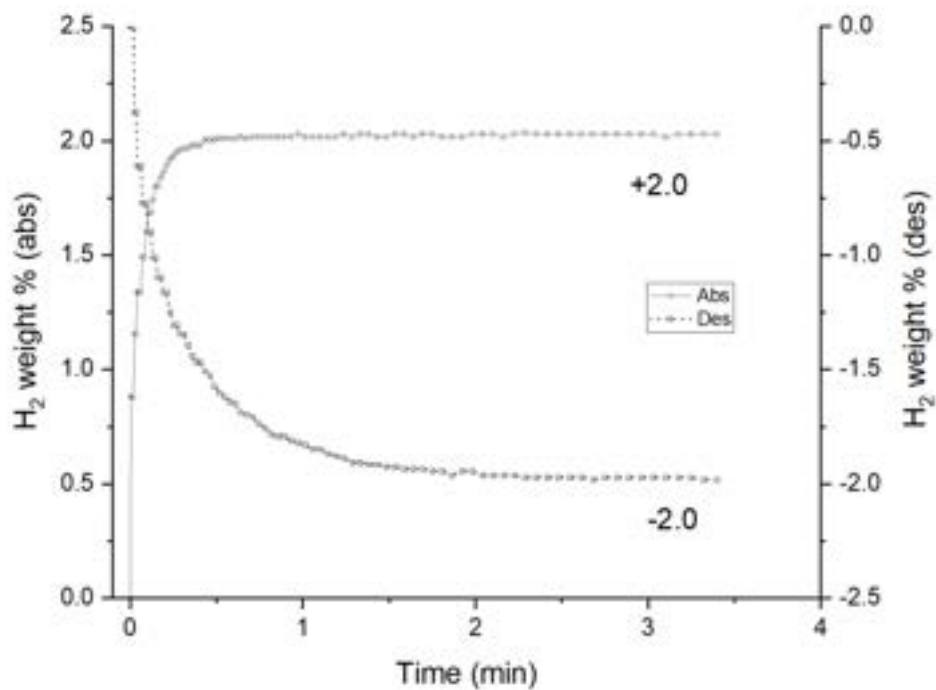


Figura 12.56: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato a secco a 650°C per 12 ore.

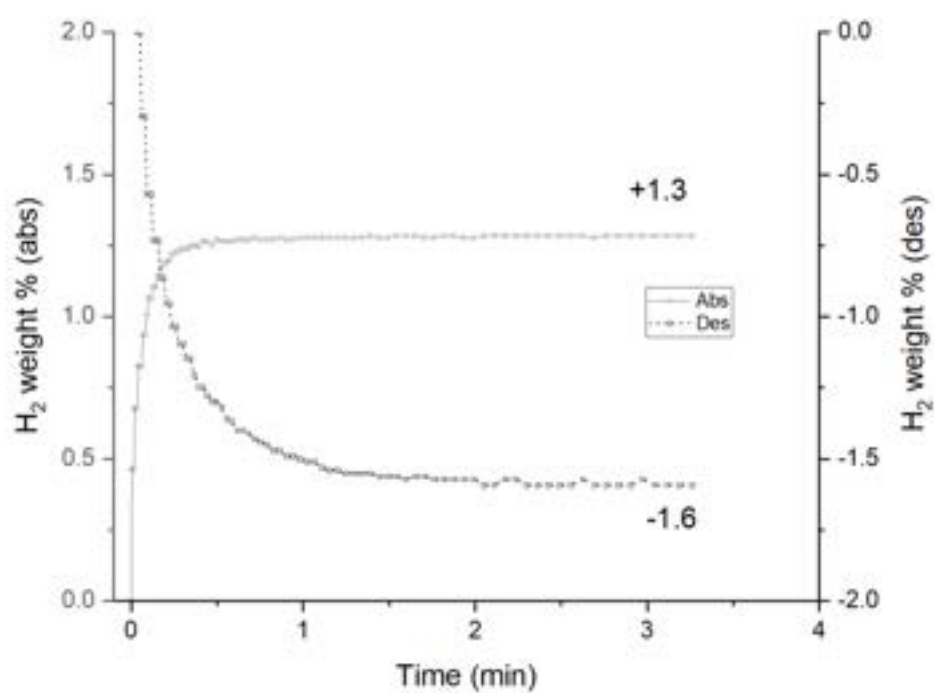


Figura 12.57: Prova di adsorbimento di H_2 cinetica del biochar di fagiolo attivato a secco a 450°C per 12 ore.

13 Considerazioni sui risultati ottenuti

Sono state indagate le prestazioni di adsorbimento di idrogeno ottenute su 22 campioni di biochar preparati utilizzando due diverse biomasse di partenza a differenti condizioni di pirolisi e di attivazione. Le variabili sperimentali utilizzate sono numerose, perciò, in questo capitolo saranno riassunte le principali differenze e similitudini tra i campioni preparati, confrontando queste caratteristiche con le prestazioni ottenute.

Aspetto dei materiali

L'aspetto macroscopico dei biochar (sia attivati, sia pirolizzati) si presenta alla vista come polvere nera. L'unica differenza visiva tra i campioni attivati e quelli pirolizzati è la dimensione delle particelle: il materiale attivato appare molto più fine e polveroso rispetto a quello pirolizzato. Inoltre, alcuni campioni attivati presentano alcune piccole particelle biancastre visibili ad occhio nudo. La provenienza di queste particelle potrebbe essere legata a contaminazioni dalla navetta in allumina, come mostrato dai pattern XRD, oppure potrebbe essere dovuto alla formazione di cenere che potrebbe essersi formata a causa della presenza di ossigeno. L'apparato sperimentale utilizzato avrebbe dovuto garantire l'assenza di ossigeno mediante il flusso di azoto, ma non sono da escludere possibili ingressi di aria dovuti a una variazione anomala del flusso del gas inerte o alla parziale sigillatura del tubo in quarzo.

L'aspetto al SEM dei materiali preparati fornisce una visione accurata dell'aspetto microscopico delle particelle che compongono il biochar. Innanzitutto i due materiali appaiono molto diversi: in generale il grano è più omogeneo e formato da particelle piuttosto compatte, mentre nel fagiolo si possono osservare diverse strutture riconducibili alla natura vegetale del campione, (probabilmente canali linfatici) e si osservano porzioni di materiale molto diverse tra loro, ad indicare una composizione eterogenea. Le differenze principali tra i materiali pirolizzati e quelli attivati a bassi ingrandimenti sono la dimensione e la distribuzione delle particelle: mediamente, i materiali attivati risultano composti da particelle più fini e omogenee tra loro. Ad alti ingrandimenti, invece, si osserva una differenza notevole della macro e mesoporosità tra i campioni pirolizzati e quelli attivati, riscontrando una porosità maggiore in questi ultimi.

Confrontando l'aspetto dei materiali attivati rispetto alle due procedure utilizzate, si osserva che i campioni attivati a secco mostrano una modificazione strutturale maggiore: almeno qualitativamente, il materiale appare molto più poroso e "scavato", soprattutto il grano pirolizzato a 650°C a secco mostra mesoporosità diffusa. Nonostante la dimensione dei pori ottimali per l'adsorbimento dell'idrogeno non sia osservabile al SEM (sarebbe necessario un potere risolutivo inferiore a 1 nm), la presenza di tanti pori di piccole dimensioni potrebbe spiegare, almeno in parte, le prestazioni del materiale. Infatti, il campione di grano attivato a secco ha ottenuto il miglior risultato di adsorbimento raggiungendo il 3.5% in massa di H_2 .

Un'altra differenza tra il grano e il fagiolo riguarda l'aspetto della superficie delle particelle dei biochar attivati. Se da vicino la superficie del grano appare generalmente liscia e compatta, il fagiolo mostra buona parte delle superfici ricoperte da una sostanza che

appare inconsistente, come se le particelle si fossero degradate durante il processo senza formare la porosità desiderata.

Rese dei processi

Le pirolisi effettuate mostrano rese comparabili con quanto riportato in letteratura nel capitolo 8.3. Le pirolisi mostrano rese comprese tra il 19% e il 28% che diminuiscono all'aumentare della temperatura o della durata del processo. Diverso è il discorso per le rese delle attivazioni nelle quali non ci sono correlazioni evidenti: i valori sono mediamente più alti per le attivazioni a secco (81-94%) rispetto a quelle in soluzione (50-66%). Le spiegazioni potrebbero essere due: o durante l'attivazione in soluzione viene degradato più materiale carbonioso che passa allo stato gassoso come CO_2 e H_2O e viene quindi perso, oppure, le rese sono inferiori perché viene perso del materiale nei vari passaggi, più numerosi rispetto all'attivazione secca. In ogni caso, non sembrano esserci evidenti correlazioni tra la resa del processo di attivazione e i parametri di processo (temperatura e durata) delle pirolisi.

Analisi termiche

Le curve TGA e i profili DSC effettuati sul grano e sul fagiolo grezzi mostrano che essi si decompongono a temperature comprese tra i 200 e i 600°C. Se per il grano questo step è netto, centrato a 300°C, per il fagiolo risulta composto da vari stadi di decomposizione, indice di un materiale eterogeneo. Inoltre, il fagiolo si decompone completamente solo a 600°C, mentre il grano termina la sua decomposizione a 450°C. I profili DSC rispecchiano quanto riscontrato nelle curve TGA. In entrambi i materiali è presente un segnale intorno ai 100°C che indica l'evaporazione dell'acqua presente nel campione. L'evaporazione dell'acqua è un segnale caratteristico di tutte le curve TGA e i profili DSC dei campioni pirolizzati e attivati.

Nei campioni pirolizzati si osservano generalmente 2 gradini nelle curve TGA, oltre a quello dell'acqua: uno intorno ai 600°C, di maggiore entità, e uno che inizia verso i 1000°C. Il primo stadio riguarda i processi di decomposizione, si sono riscontrati perdite percentuali più intense nei materiali in cui la pirolisi è stata effettuata a basse temperature e con un tempo di residenza minore: maggiore è la massa decomposta durante la pirolisi, minore sarà la massa persa durante il riscaldamento nello strumento TGA. Il secondo riguarda un ulteriore step di decomposizione che porta il materiale ad incenerirsi. Nei profili DSC si riscontra solo un picco endotermico di evaporazione dell'acqua, poichè i processi di decomposizione si osservano tutti oltre i 350°C, che è il limite di temperatura dello strumento.

Nei campioni attivati si osserva un gradino nella curva TGA intorno ai 200°C, piuttosto limitato, imputabile a uno o più composti residui dal processo di attivazione poichè nel materiale pirolizzato non ci sono decomposizioni a quella temperatura. A circa 800°C si osserva il gradino che indica il processo di decomposizione iniziato durante la pirolisi in

forno. Infine, nel campione di grano si osserva un ulteriore gradino intorno a 1000°C.

Si può concludere che il grano ha una decomposizione mediamente più regolare rispetto al fagiolo: ne consegue che il fagiolo pirolizzato o attivato abbia una composizione differente in base alle temperature di pirolisi. Il grano, decomponendosi in modo netto a 300°C risulta piuttosto stabile e "inerte" se sottoposto a successivi trattamenti. Il fagiolo, al contrario, si continua a decomporre in un range di temperature ampio, questo implica che il materiale finale risulti influenzato dai precedenti trattamenti termici. Inoltre, come dimostrano le curve TGA dei campioni attivati, il grano incenerisce oltre i 1000°C, mentre il fagiolo, probabilmente, incenerisce già prima, degradando la sua struttura porosa.

Gruppi funzionali superficiali

Lo spettro FTIR dei materiali grezzi ha mostrato la presenza di gruppi funzionali compatibili con la loro composizione: legami O-H, C-H, C=C, C=O contenuti nella lignina, nella cellulosa e nell'emicellulosa. La maggior parte dei picchi riscontrati nei materiali pirolizzati non è più osservabile negli spettri dei rispettivi materiali attivati, ad indicare la scomparsa della maggior parte dei gruppi funzionali a favore della formazione di una matrice carboniosa grafitica, come dimostrato anche dai pattern XRD. In alcuni casi sono ancora presenti picchi a circa 1000 cm^{-1} dovuti probabilmente a cellulosa non completamente degradata.

Diverso il discorso per quanto riguarda i campioni pirolizzati: soprattutto nei trattamenti a basse temperature e con brevi tempi di residenza. Rimangono molti dei picchi presenti nel materiale grezzo ad indicare una degradazione non completa della sostanza organica.

Struttura cristallina

Attraverso l'analisi XRD sono state valutate le eventuali strutture cristalline presenti all'interno dei campioni. I materiali grezzi sono risultati prevalentemente amorfi ad eccezione di due picchi molto allargati centrati a $2\theta = 15^\circ$ e 20° che sarebbero compatibili con la struttura della cellulosa.

Per quanto riguarda i materiali pirolizzati e attivati, nella maggior parte dei casi si osserva un pattern amorfo. In alcuni campioni pirolizzati e attivati sono presenti due picchi a circa 12° e 26° che confermano la presenza di carbonio grafitico. Gli altri picchi che si osservano nei vari pattern sono dovuti alla presenza di contaminanti come Al_2O_3 e KCl che provengono rispettivamente dalla navetta utilizzata per i trattamenti in forno e dai lavaggi con HCl .

Composizione elementare

Le analisi elementari effettuate con EDX mostrano un aumento della quantità di carbonio tra il materiale grezzo e quello pirolizzato, come riscontrato nei dati in letteratura discussi nel capitolo 8.3. La percentuale in massa di carbonio passa dal 40.4% all'80.3% nel campione di grano e dal 38.1% al 55.4% nel fagiolo, rispettivamente nel campione grezzo e in quello pirolizzato a 650°C per 12 ore. L'ossigeno, al contrario, cala bruscamente passando da 56.2% al 13.7% nel grano e dal 57.3% al 26.5% nel fagiolo. Nei materiali grezzi sono poi presenti altri elementi in quantità inferiori, nel grano 1 % di *Si* e *Mg*, *Al*, *P*, *S*, *Cl*, *K* e *Ca* inferiori all'1%. Nel fagiolo grezzo il *K* è presente in concentrazione del 2.9%, mentre *Mg*, *Si*, *P* e *K* sono inferiori all'1%. Nel materiale pirolizzato si mantengono gli elementi minoritari oltre al *C* e all'*O*; nel fagiolo va evidenziata la presenza dell'11% di *K* e del 2.9% di *Ca*; in alcuni punti specifici del campione si riscontrano concentrazioni di *K* che arrivano fino al 27.3%. Nel grano pirolizzato rimangono gli stessi elementi presenti in tracce nel campione tal quale, ma, in alcuni punti si riscontrano concentrazioni di *Si* e *Fe* che raggiungono, rispettivamente, l'11% e il 4%. Nelle stesse zone risultano alte concentrazioni anche di *Al* (7.1%), *P* (4.7%) e *K* (7.7%).

Nei campioni attivati si osserva generalmente un aumento della concentrazione di *O* a discapito del *C*. Inoltre si osservano concentrazioni rilevanti di *Al* e *K*, soprattutto in zone specifiche del campione.

Dalle analisi EDX si può concludere che le quantità di *C* aumentino nel materiale pirolizzato e diminuiscano in quello attivato; la concentrazione di *O* segue l'andamento opposto. Sono presenti anche altri elementi in piccole quantità, riscontrabili sia nel materiale grezzo che nei rispettivi pirolizzati e attivati. Sono però anomale le concentrazioni di *K* e *Al* in alcuni campioni attivati. In accordo con i pattern XRD questi elementi potrebbero essere riconducibili alla presenza di *KCl* e *Al₂O₃*.

Prestazioni

I 22 campioni di biochar preparati hanno ottenuto prestazioni di adsorbimento dell'idrogeno che vanno dallo 0.6 al 3.5 %. È stato osservato che, mediamente, i campioni di grano sono più prestanti rispetto al fagiolo. L'attivazione in soluzione sembra portare a risultati migliori, soprattutto nel fagiolo. È stato riscontrato che le condizioni di pirolisi influenzano notevolmente le prestazioni del materiale. A prescindere dal tipo di attivazione effettuata, la pirolisi deve consentire la degradazione di tutto il materiale, ma senza incenerirlo, poiché la formazione di cenere distruggerebbe la microporosità, fondamentale per l'adsorbimento dell'idrogeno. Per i due materiali indagati nel presente lavoro di tesi, fagiolo e grano, sono state riscontrate delle temperature di pirolisi ottimali differenti. L'analisi TGA sui materiali grezzi è un ottimo indicatore per valutare le temperature di pirolisi ottimali che potrebbero portare a buone prestazioni di adsorbimento. Nello specifico, per il grano la curva TGA mostra una degradazione netta e completa a 350 °C, quindi le pirolisi condotte a 450 °C e 650 °C hanno portato entrambe a ottimi

risultati. Mentre nel fagiolo la TGA mostra una degradazione continua con l'aumentare della temperatura, infatti solo i materiali ottenuti da una pirolisi a 650 °C hanno mostrato un effettivo potenziale nell'adsorbimento dell'idrogeno.

Per quanto riguarda il tempo di permanenza in forno è emerso che la durata del processo migliore sia tra le 8 e le 12 ore. Tempi di permanenza troppo brevi non consentono la carbonizzazione del campione, al contrario, tempi troppo lunghi potrebbero degradare troppo o addirittura incenerire il materiale.

Le due tipologie di attivazione hanno portato a risultati molto paragonabili tra loro: nell'attivazione in soluzione il contatto tra il reagente e il biochar avviene per un tempo più prolungato (oltre 24 ore), ma il trattamento termico è più rapido. Nell'attivazione a secco il tempo di contatto è nettamente inferiore ma il trattamento termico è più lungo, nonostante le temperature di lavoro siano le medesime. L'attivazione in soluzione richiede più passaggi, ma ha il vantaggio di corrodere meno la navetta di allumina, riducendo le contaminazioni. Inoltre, il processo complessivo è meno energivoro.

Le curve PCT mostrano come i materiali preparati possano lavorare a pressioni basse rispetto ad altri sistemi di accumulo rendendoli più economici e più sicuri. È stato osservato che a 5 bar i biochar indagati hanno adsorbito idrogeno fino al 90% della loro capacità.

Un altro aspetto interessante riguarda la rapidità delle cinetiche di adsorbimento e desorbimento. Essendo molto veloci, questi materiali potrebbero prestarsi bene in quelle applicazioni che necessitano di scariche molto rapide che altri sistemi di accumulo non possono fornire.

Parte III

Considerazioni finali

14 Conclusioni e prospettive

In questo lavoro di tesi è stato discusso l'utilizzo di biochar prodotti da scarti agroalimentari utilizzabili per l'accumulo dell'idrogeno. Sono stati illustrati i principali utilizzi attuali di H_2 : produzione di ammoniaca, reforming di idrocarburi e produzione di metanolo. Sono stati descritti i metodi di produzione classici (che sfruttano idrocarburi) e più innovativi e sostenibili per la produzione di H_2 come i processi biologici e l'elettrolisi, che si prospetta essere il sistema di produzione per il futuro. È stato discusso l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico, mettendo in luce i suoi vantaggi e svantaggi. Infine sono stati esposti i principali metodi di stoccaggio attuali e quelli più innovativi, con particolare attenzione per quanto riguarda lo stoccaggio per cryoadsorbimento in materiali a base carbonio.

Nella sezione sperimentale è stata illustrata la preparazione e la caratterizzazione di biochar attivati a partire da scarti agricoli della lavorazione del grano e del fagiolo. I principali risultati ottenuti possono essere riassunti nei seguenti punti.

- I biochar attivati prodotti a partire dal grano e dal fagiolo hanno ottenuto prestazioni di adsorbimento di idrogeno rilevanti, ad indicare un loro possibile utilizzo nel campo dell'accumulo energetico.
- Dalle curve termogravimetriche è stato possibile valutare le temperature di pirolisi ottimali per entrambi i materiali; la temperatura della pirolisi deve essere sufficientemente alta da garantire la degradazione termica del materiale ma non tanto da degradare la microstruttura. Allo stesso modo, la durata della pirolisi dovrebbe essere sufficientemente lunga da degradare la sostanza organica ma non troppo da distruggere la struttura porosa o incenerire il campione. Nel caso dei campioni esaminati, i risultati migliori si sono ottenuti per pirolisi a 650°C per 8-12 ore. Il risultato migliore per il grano è di 3.5% in massa di H_2 per il campione pirolizzato a 650°C per 8 ore e attivato a secco, mentre per il fagiolo hanno mostrato adsorbimento del 2.6% in massa i campioni attivati in soluzione e pirolizzati a 650°C per 12 ore e a 450°C per 8 ore.
- I biochar ottenuti dal grano hanno ottenuto prestazioni migliori rispetto a quelli provenienti dal fagiolo. Le curve di decomposizione termica hanno mostrato che il fagiolo si decompone attraverso tanti stadi che si susseguono l'un l'altro, portando a un materiale piuttosto eterogeneo dal punto di vista della porosità. Questo aspetto è ben visibile dalle immagini SEM. Al contrario, i migliori campioni di grano mostrano una porosità diffusa ed evidente e si decompongono in modo più netto. I campioni di grano hanno mostrato maggiormente la comparsa della fase grafite, come mostrato dai pattern XRD e dagli spettri FT-IR.
- Le due tipologie di attivazione sono risultate comparabili per quanto riguarda le prestazioni. L'attivazione a secco risulta più rapida, ma richiede trattamenti termici più lunghi e porta ad una corrosione maggiore degli strumenti utilizzati. L'attivazione in soluzione richiede una tempistica maggiore poiché necessita

di più passaggi ma il trattamento in forno è meno energivoro e la corrosione dei materiali è più contenuta.

- I materiali lavorano bene in condizioni criogeniche, in azoto liquido, il che potrebbe limitarne l'utilizzo e la diffusione. D'altra parte mostrano cinetiche rapidissime e consentono di lavorare a pressioni molto ridotte, tra 5 e 10 *bar*, per raggiungere la saturazione del materiale.

Per quanto riguarda i risvolti futuri di questa ricerca, il primo passo potrebbe essere quello di effettuare prove di adsorbimento di H_2 partendo da diverse tipologie di biomassa. Attraverso misure in TGA sarebbe possibile selezionare in partenza quei materiali che decompongono a temperature elevate preferendo materiali che mostrano un solo step di decomposizione a temperature più basse possibili. Questo consentirebbe di selezionare materiali che necessitano di pirolisi poco energivora e che si decompongono in un materiale omogeneo, come il grano.

I processi di attivazione potrebbero essere riproposti con alcune varianti: rapporto biochar/reagente, tipo di reagente, rampa di riscaldamento, temperatura finale e tempo di permanenza in forno. Tutte queste variabili sperimentali dovrebbero essere indagate per consentire di trovare una procedura di attivazione che consenta di ottenere le massime prestazioni di adsorbimento attraverso processi che richiedano meno energia e tempo possibili. Sempre per quanto riguarda l'attivazione, sarebbe interessante indagare altre tipologie che non prevedano l'uso di reagenti costosi e inquinanti. Le attivazioni chimiche sono spesso favorite rispetto a quelle fisiche poiché più rapide ed efficaci. Potrebbero essere indagate procedure di attivazione chimico-fisiche che consentano di ridurre le quantità di reagenti utilizzati.

Guardando al medio-lungo termine la sfida più grande sarà sicuramente quella di rendere i biochar attivi prestanti anche a temperature superiori, vicino a quelle ambientali. La limitazione attuale per l'utilizzo di questi materiali risiede nelle basse temperature di utilizzo, a -196°C . Per bypassare questo limite si può agire contemporaneamente su due diversi fronti: da una parte la sfida ingegneristica volta alla costruzione di contenitori con isolamenti termici efficientissimi che consentano di preservare le basse temperature per tempi prolungati. Dall'altra la sfida che riguarda il miglioramento delle prestazioni a temperatura ambiente o poco meno. Questo obiettivo potrebbe essere raggiunto attraverso la funzionalizzazione della superficie dei biochar. Rendendo le superfici più affini all'idrogeno si potrebbero ottenere energie di legame maggiori che consentirebbero adsorbimenti massicci anche a temperature più elevate. Idealmente, il materiale dovrebbe essere in grado di adsorbire a temperatura ambiente o poco meno e desorbire con blandi riscaldamenti.

A questo proposito l'utilizzo di nanoparticelle metalliche all'interno dei biochar potrebbe essere molto innovativo. Nanoparticelle metalliche come *Pt*, *Pd*, *Ni*, *Li*, *Na* potrebbero incentivare l'effetto *spillover* che consente alla molecola di idrogeno di essere adsorbita sulla superficie della nanoparticella, dove viene dissociata per poi diffondersi, come idrogeno atomico, all'interno della struttura carboniosa.

Nonostante i limiti legati alle basse temperature di utilizzo dei biochar attivati siano notevoli, questi materiali offrono diversi vantaggi rispetto ad altri sistemi di accumulo di H_2 . Sono economici e sostenibili poiché vengono prodotti da sostanze di scarto; hanno prestazioni non ottimali, ma migliorabili, e presentano delle cinetiche molto rapide, anche lavorando a pressioni ridotte. Per questi motivi potrebbero risultare, nei prossimi anni, una valida alternativa per lo stoccaggio dell'idrogeno.

Parte IV

Appendice: Misura TGA, DSC, XRD, FTIR

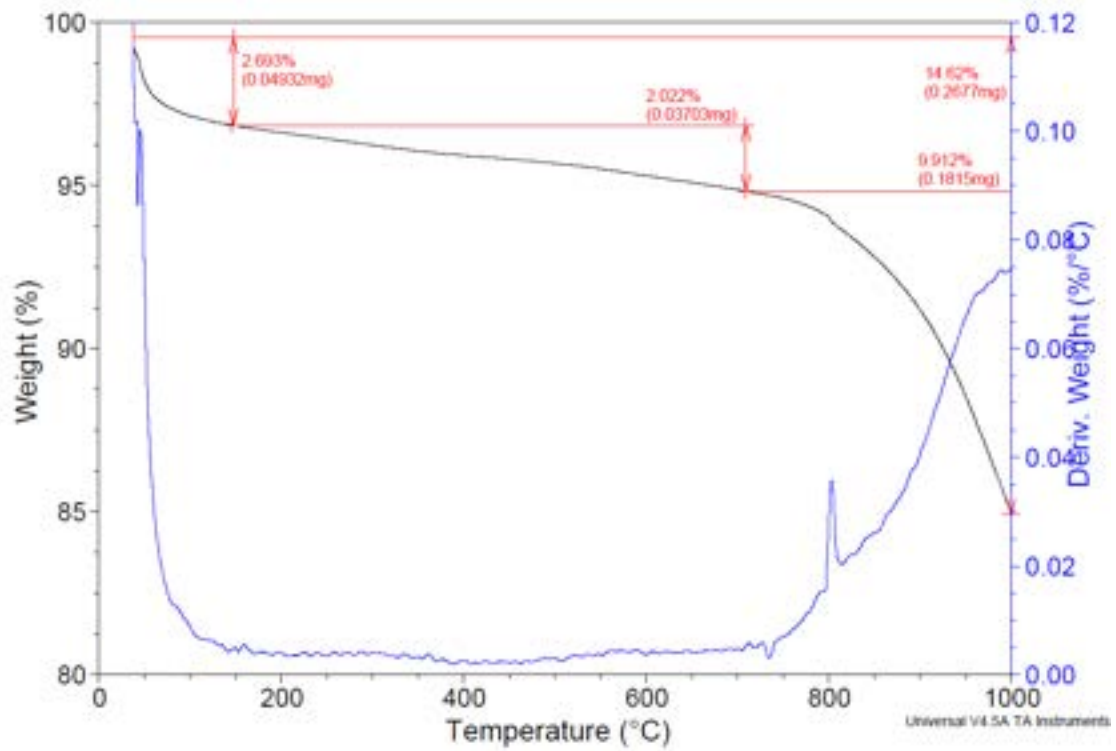


Figura 14.1: Curva TGA del grano pirolizzato a 650°C per 12 ore.

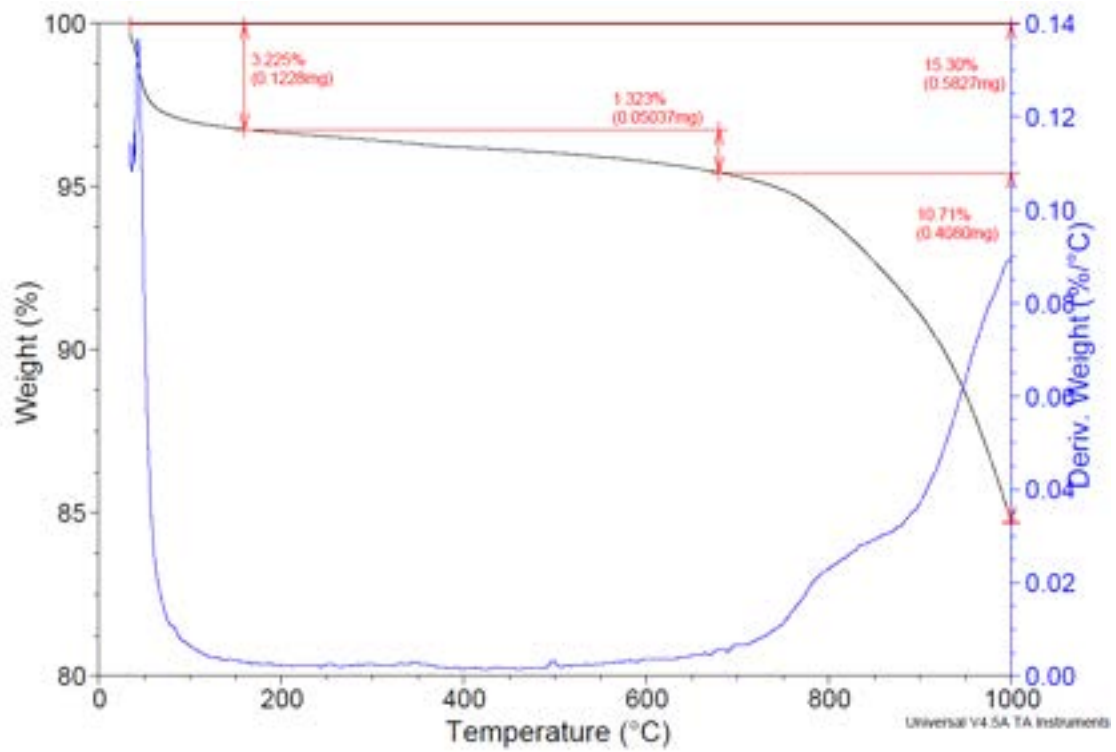


Figura 14.2: Curva TGA del grano pirolizzato a 650°C per 8 ore.

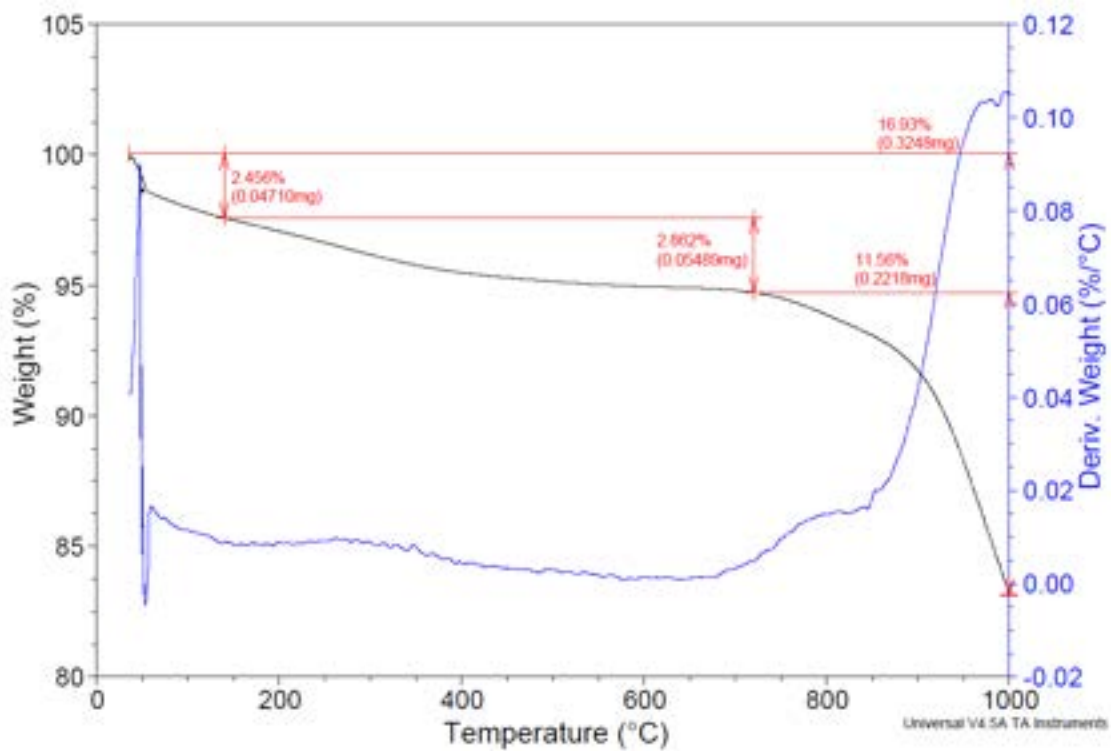


Figura 14.3: Curva TGA del grano pirolizzato a 650°C per 4 ore.

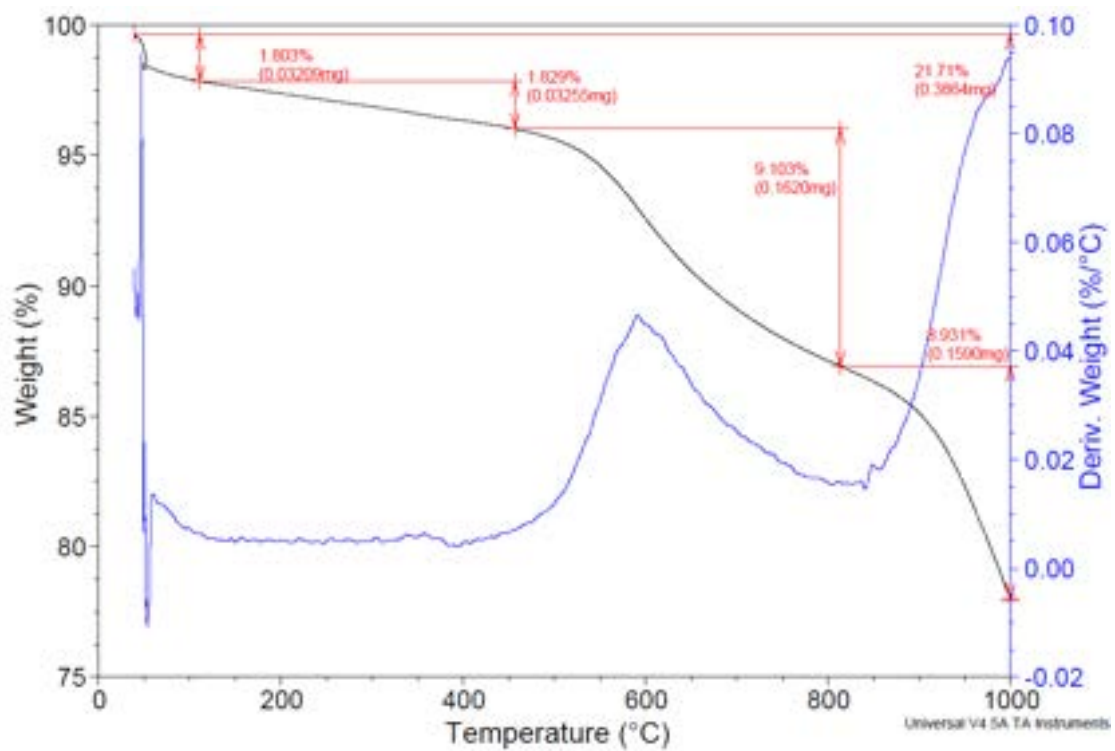


Figura 14.4: Curva TGA del grano pirolizzato a 650°C per 2 ore.

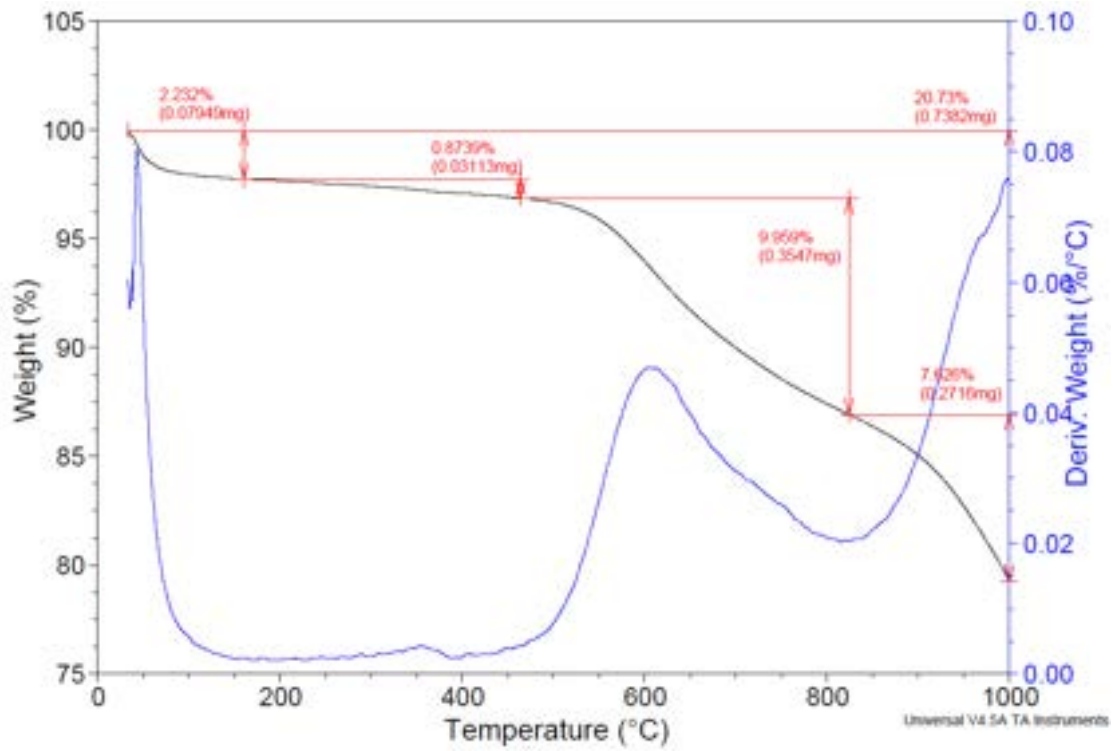


Figura 14.5: Curva TGA del grano pirolizzato a 450°C per 12 ore.

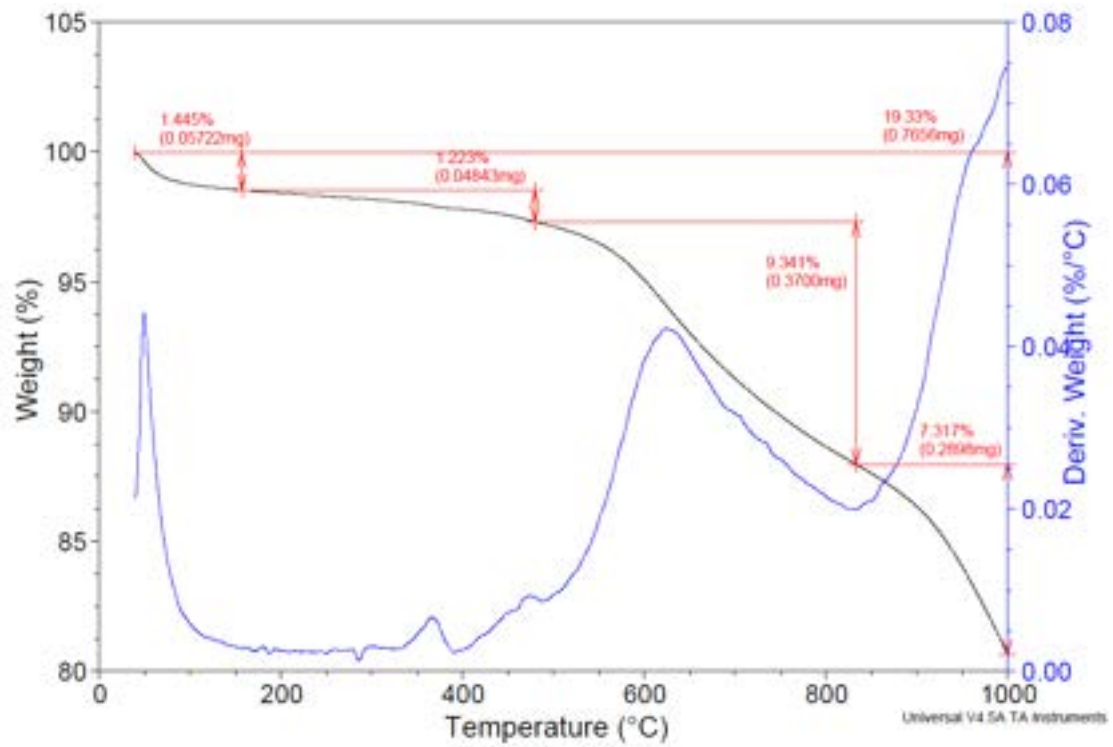


Figura 14.6: Curva TGA del grano pirolizzato a 450°C per 8 ore.

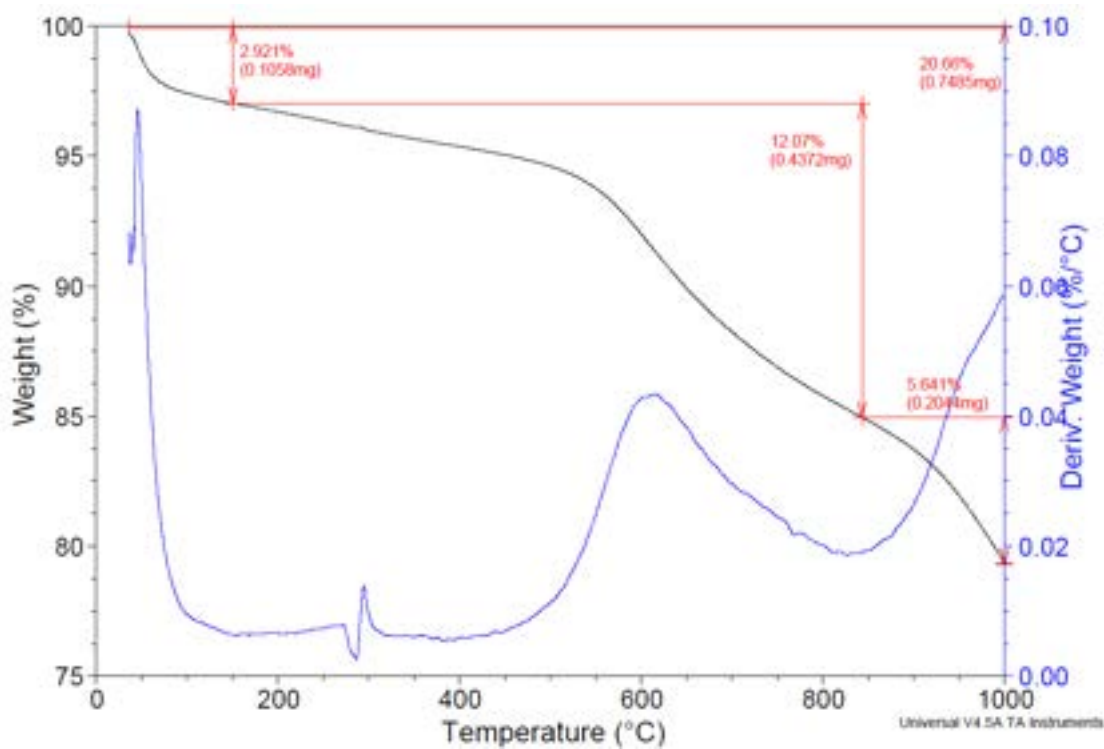


Figura 14.7: Curva TGA del grano pirolizzato a 450°C per 4 ore.

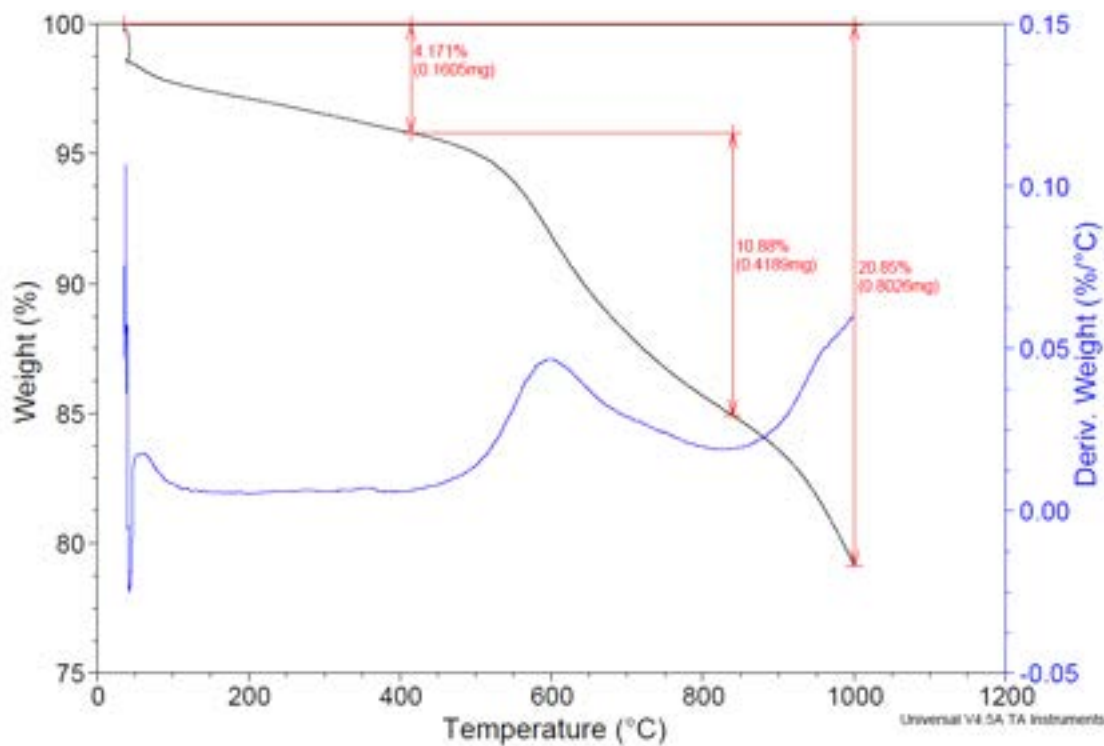


Figura 14.8: Curva TGA del grano pirolizzato a 450°C per 2 ore.

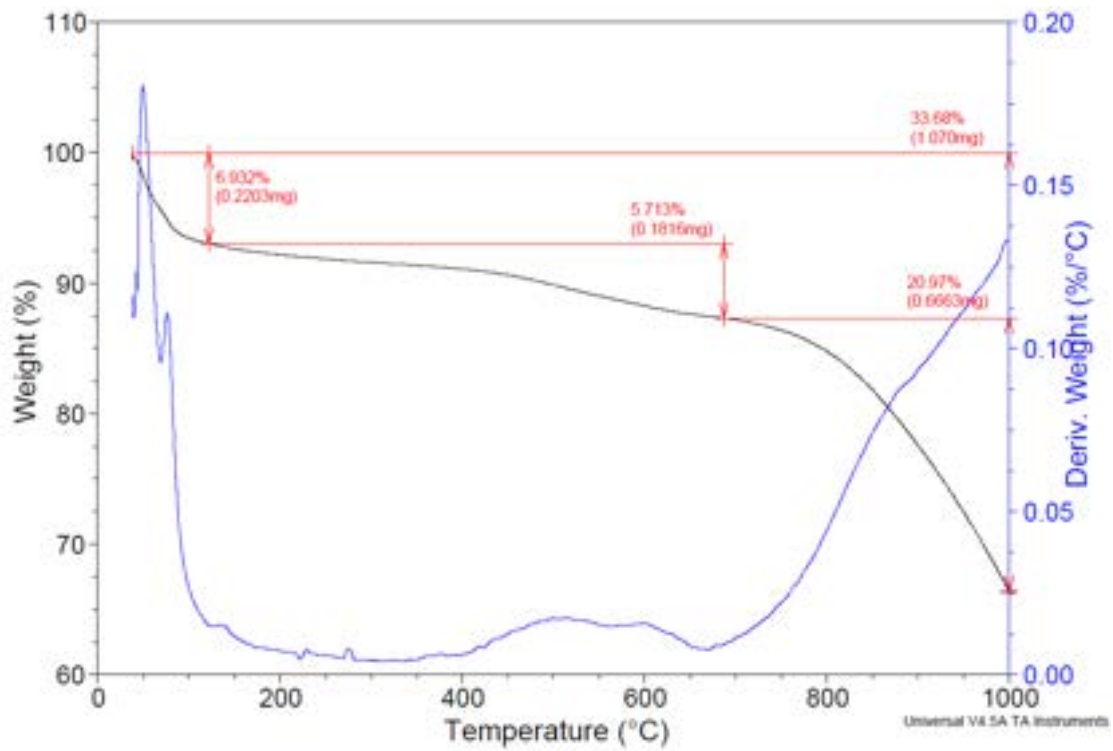


Figura 14.9: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore.

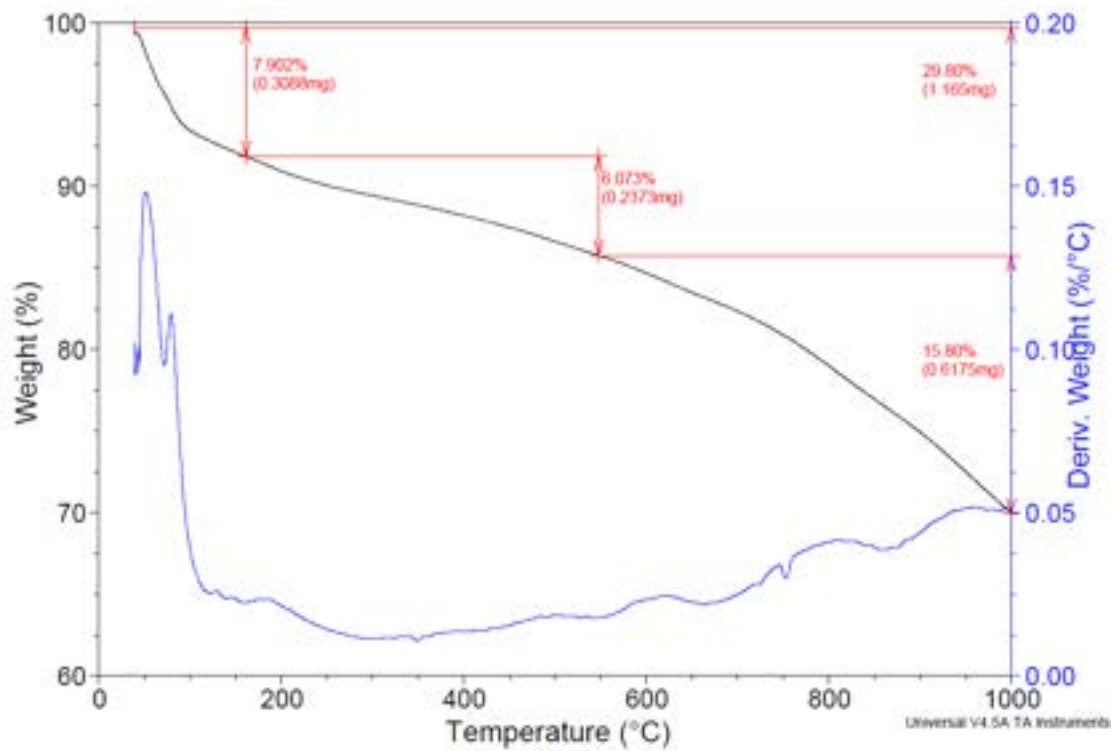


Figura 14.10: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 650°C per 8 ore.

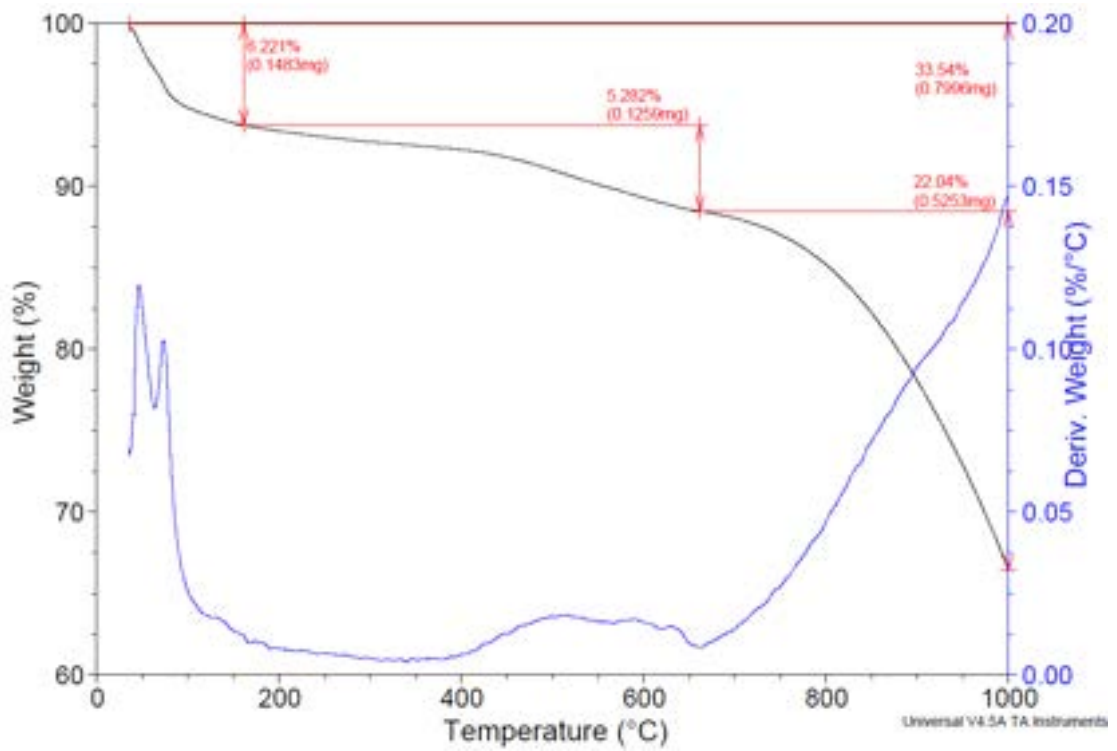


Figura 14.11: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 650°C per 4 ore.

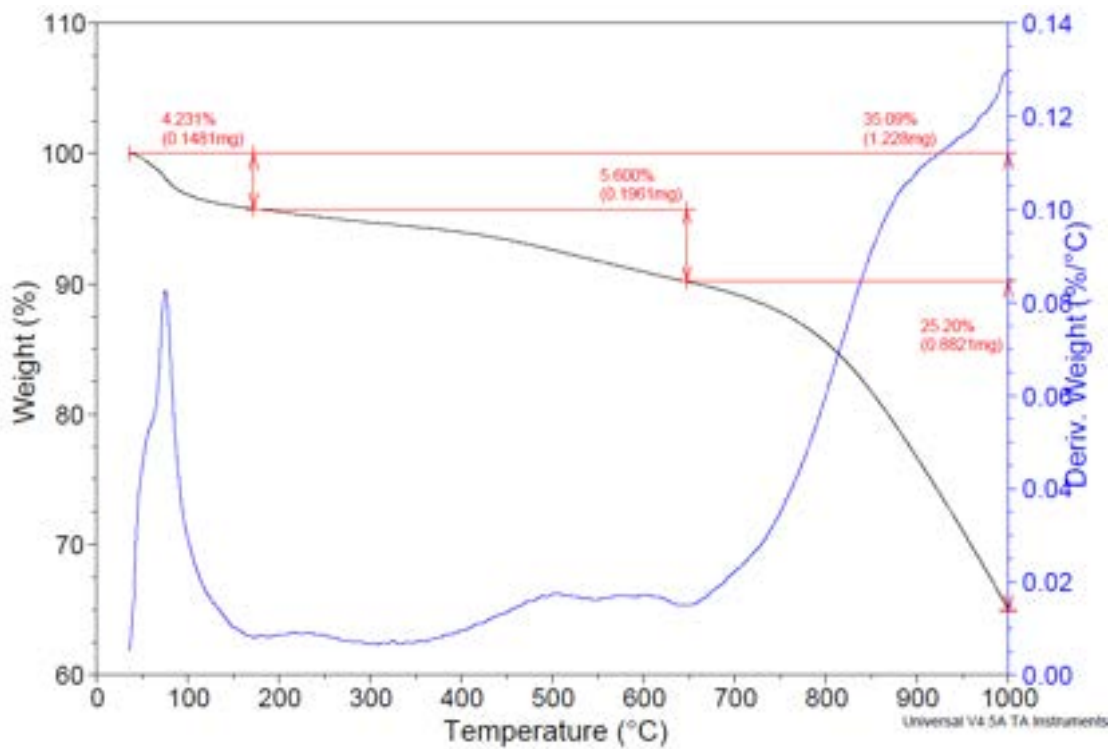


Figura 14.12: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 650°C per 2 ore.

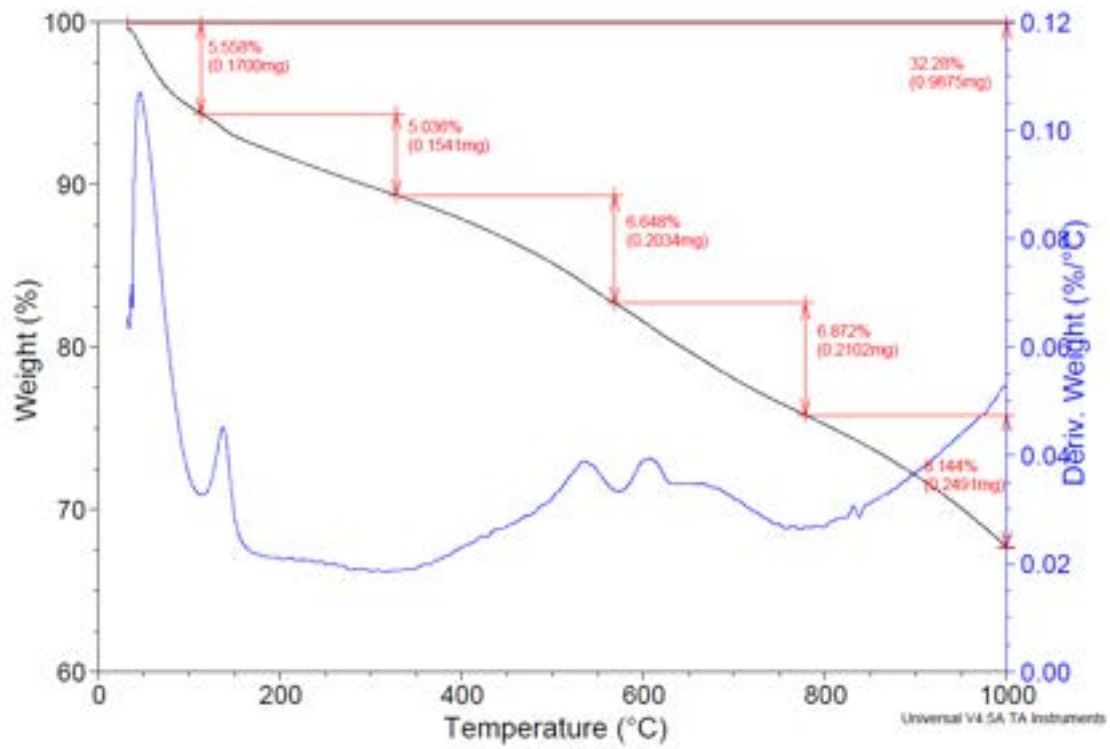


Figura 14.13: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 450°C per 12 ore.

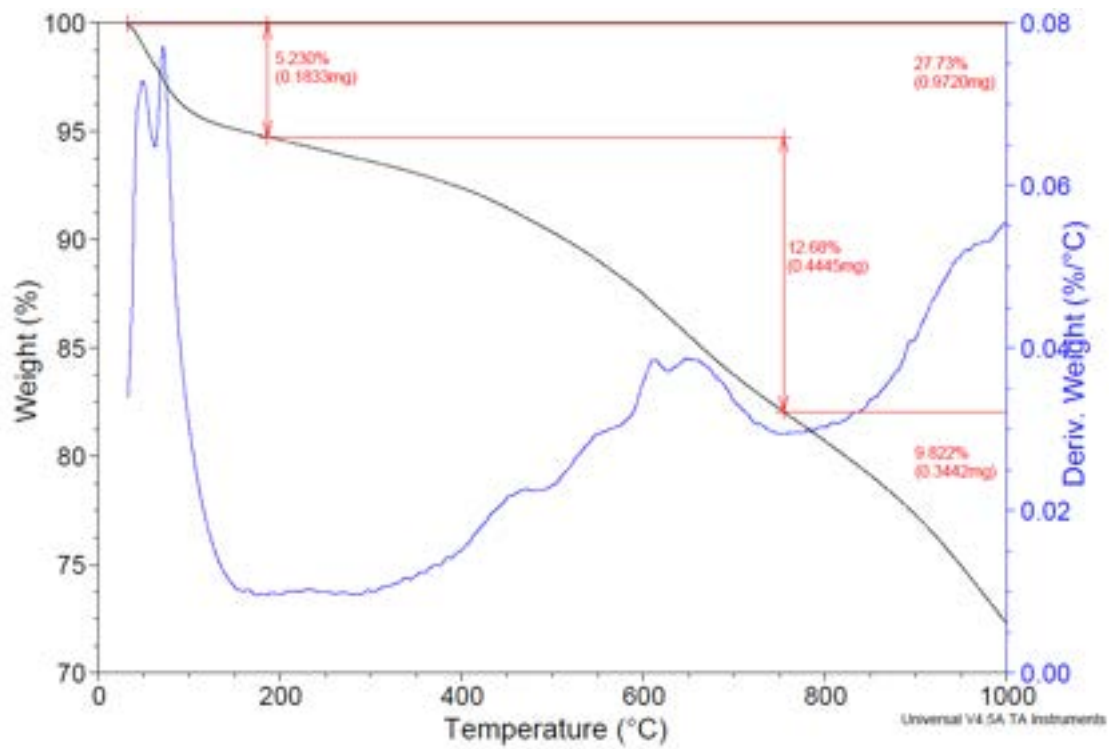


Figura 14.14: Curva TGA del fagiolo pirolizzato a 450°C per 8 ore.

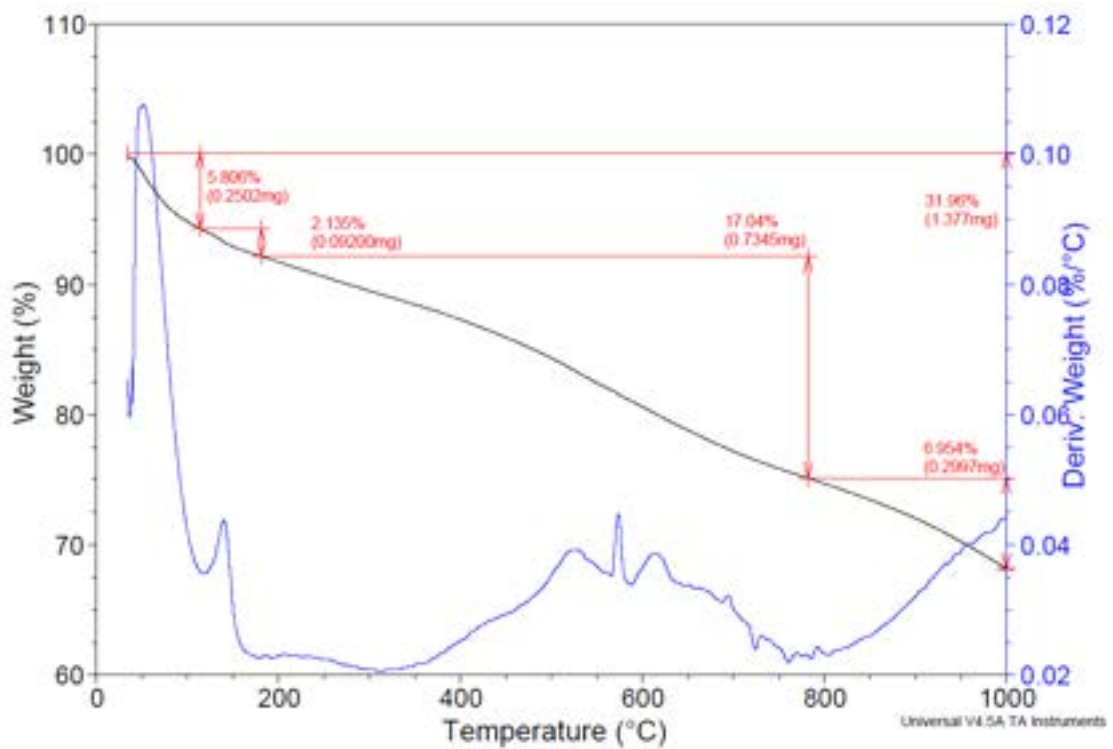


Figura 14.15: Curva TGA del fagiolo piralizzato a 450°C per 4 ore.

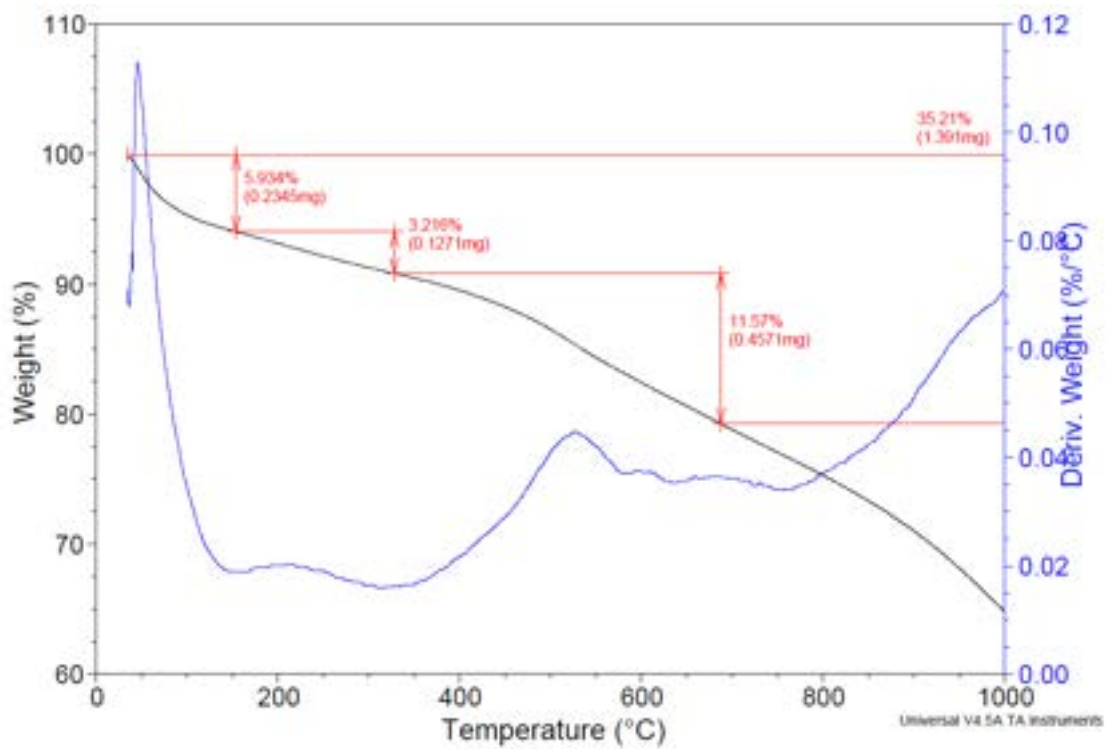


Figura 14.16: Curva TGA del fagiolo piralizzato a 450°C per 2 ore.

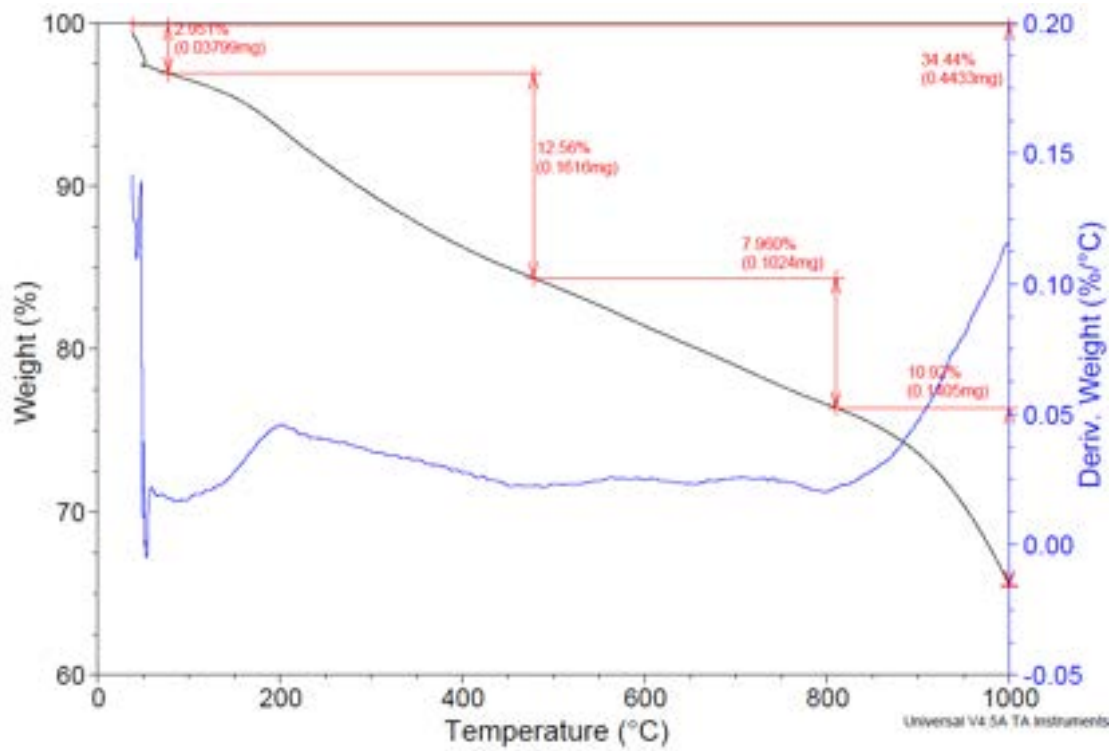


Figura 14.17: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

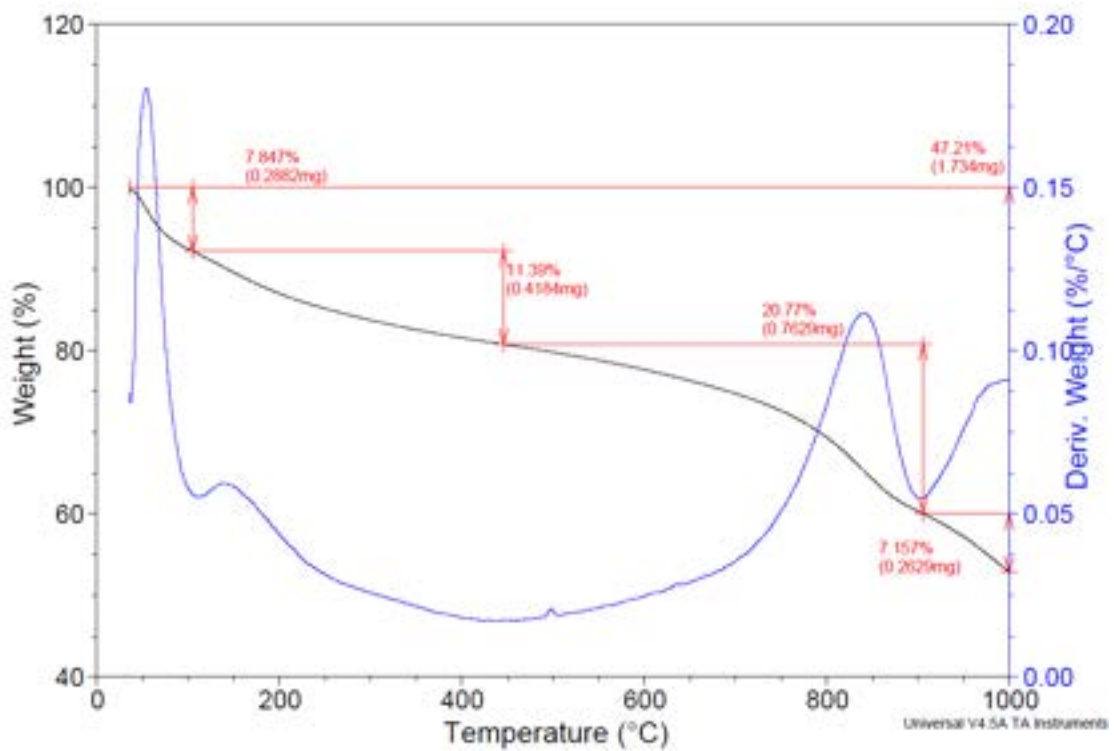


Figura 14.18: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

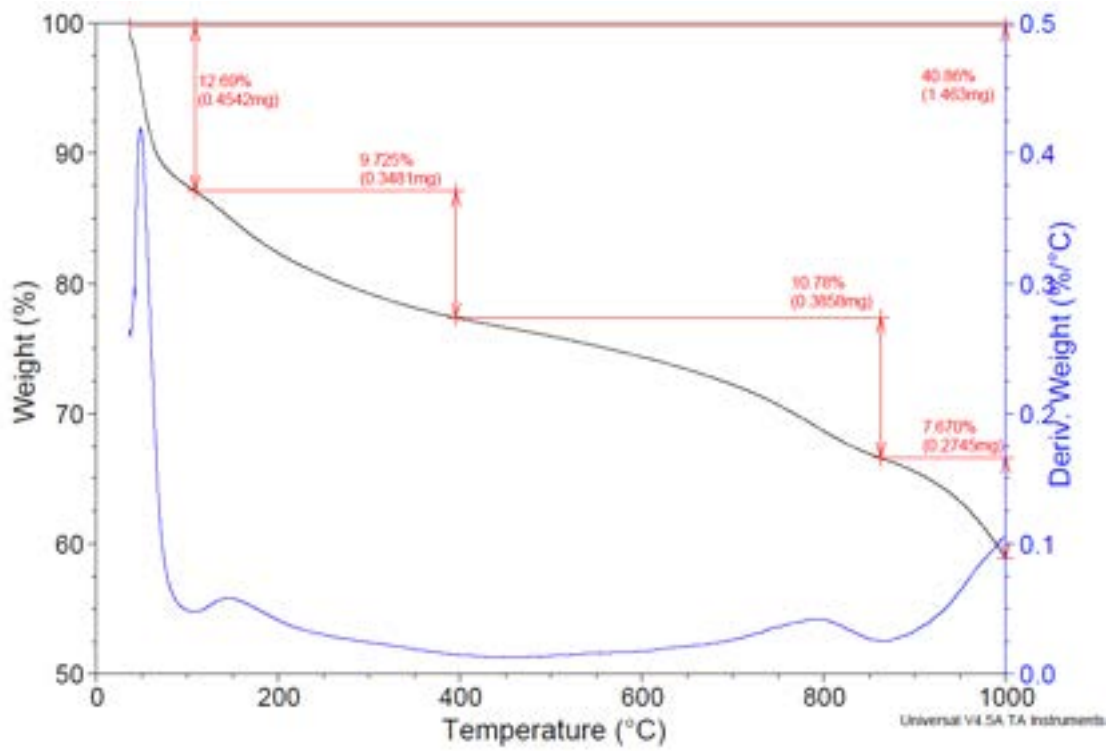


Figura 14.19: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

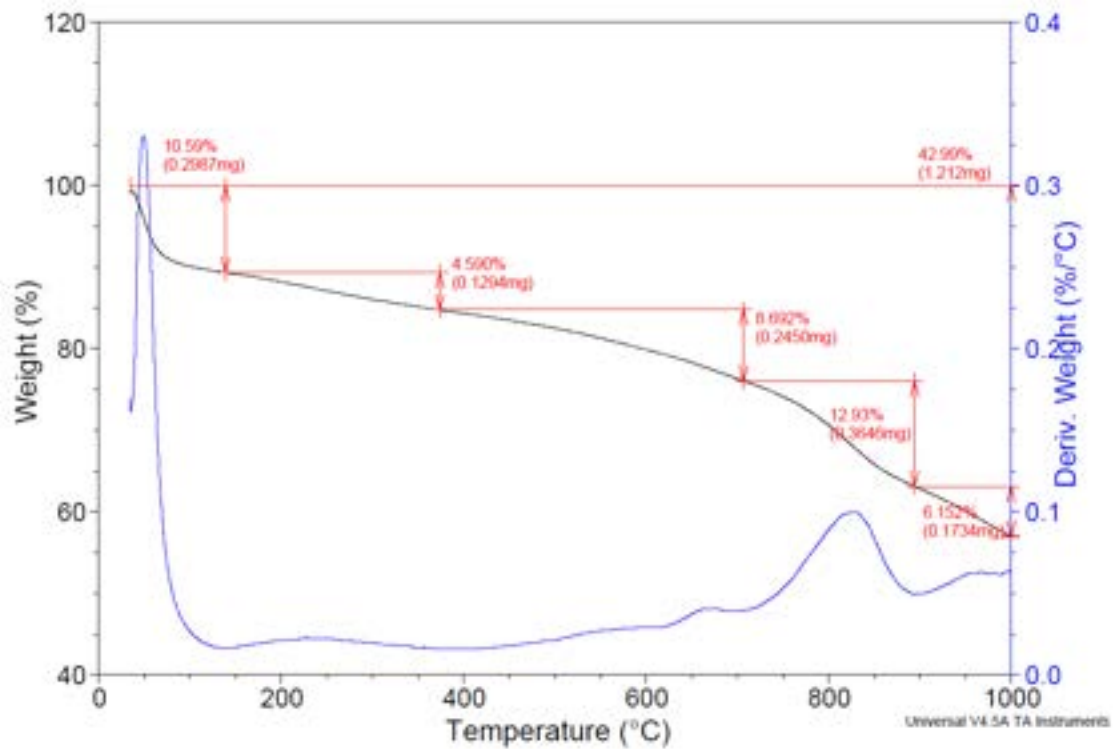


Figura 14.20: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

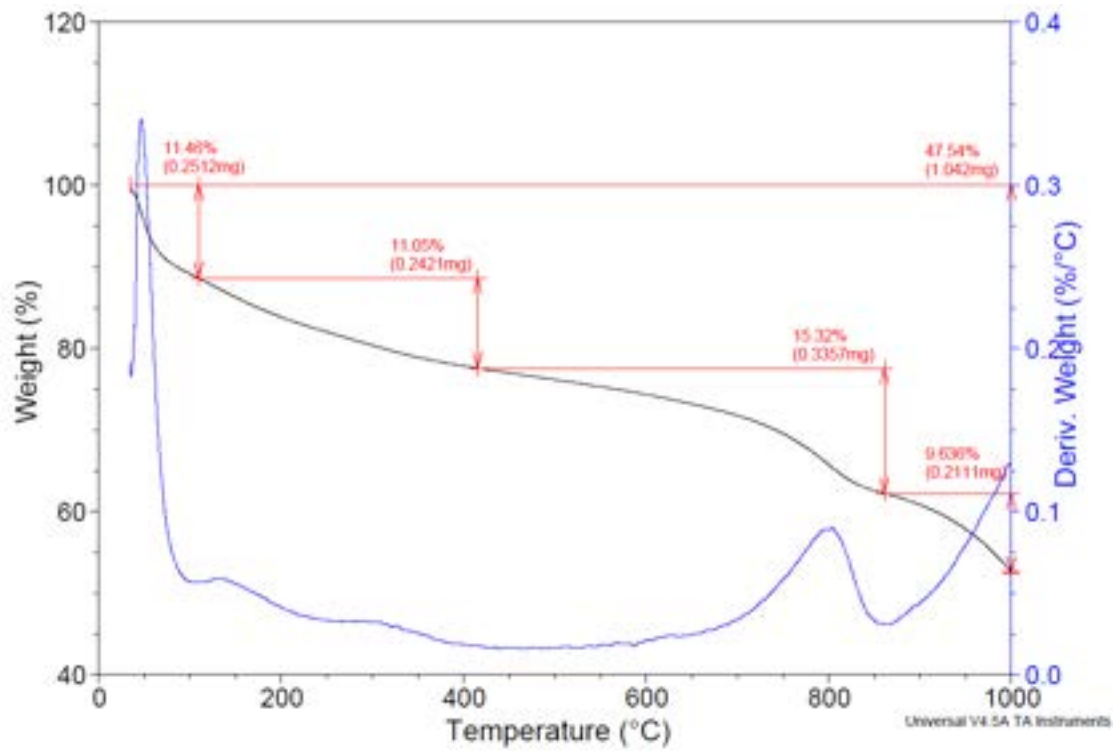


Figura 14.21: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

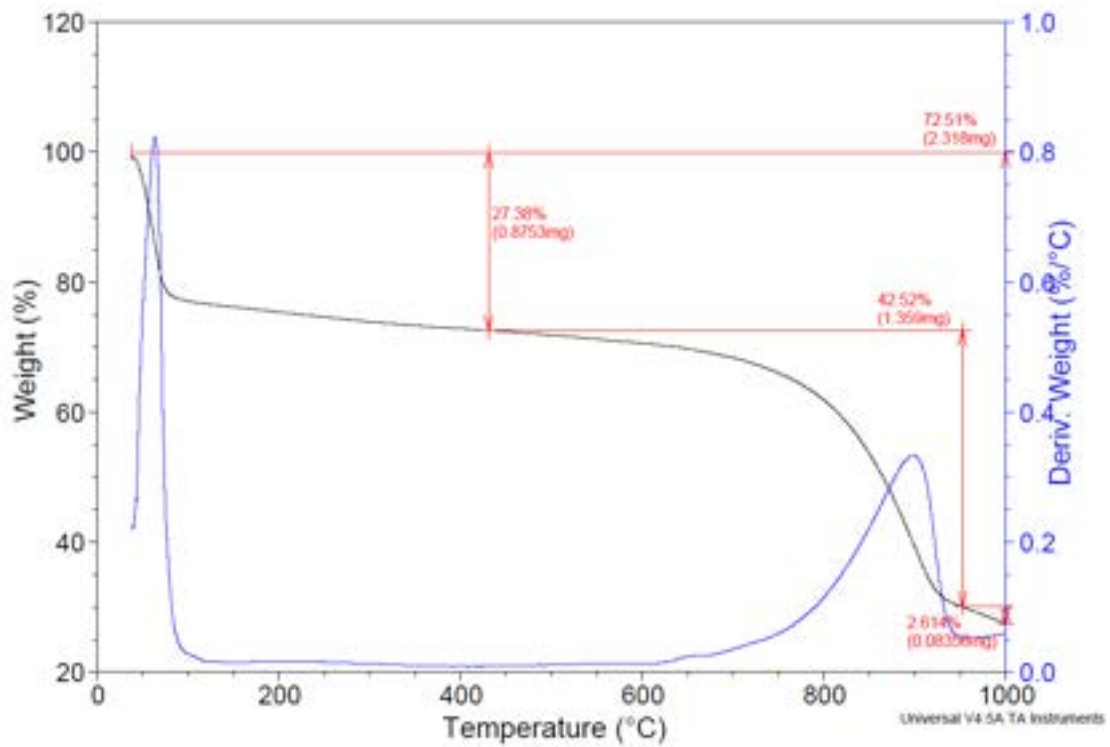


Figura 14.22: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

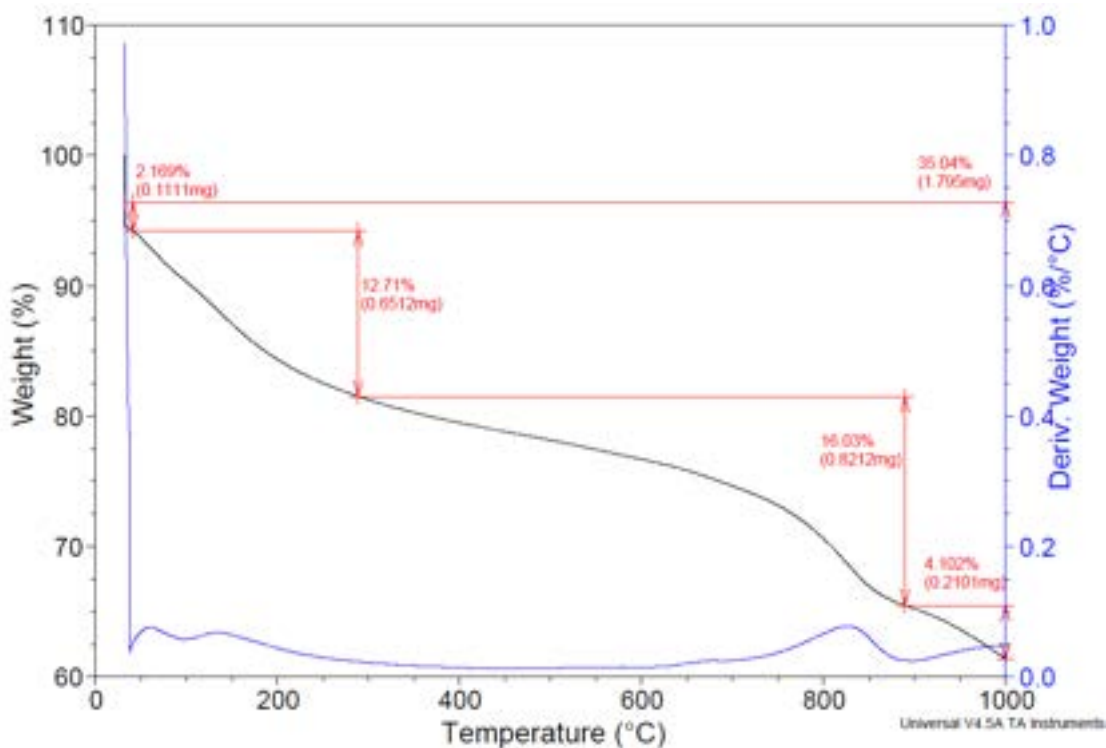


Figura 14.23: Curva TGA del grano attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

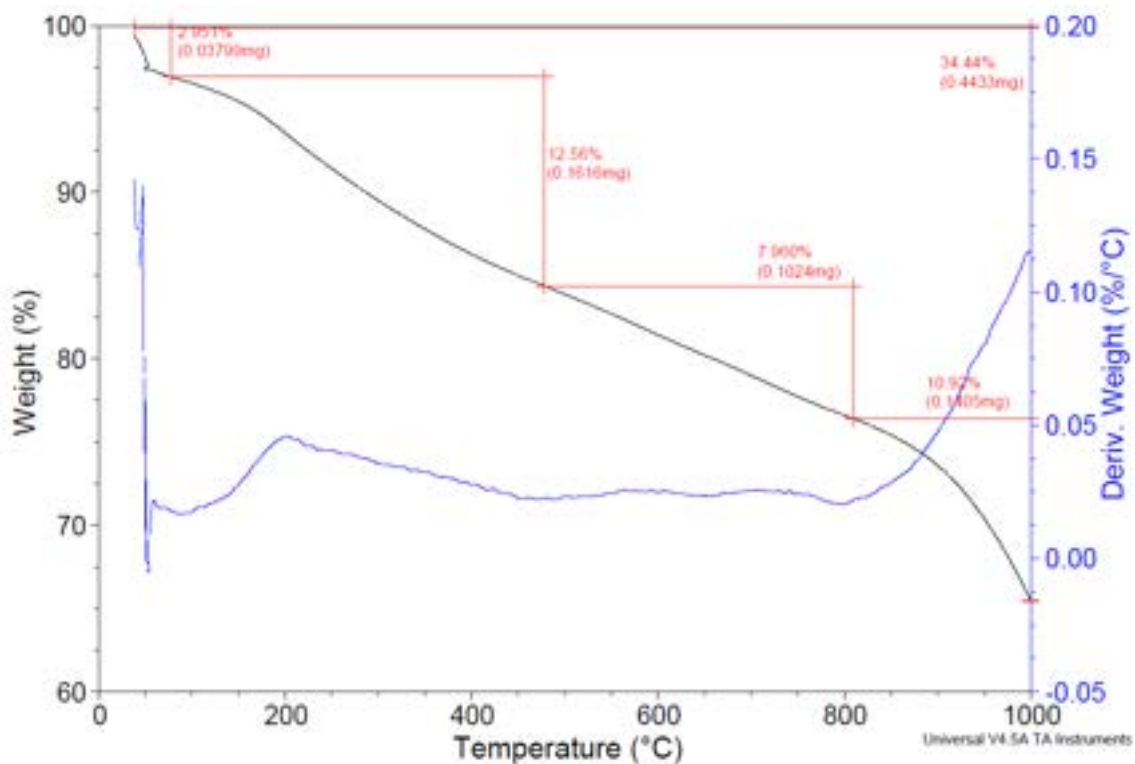


Figura 14.24: Curva TGA del grano attivato a secco a 650°C per 12 ore.

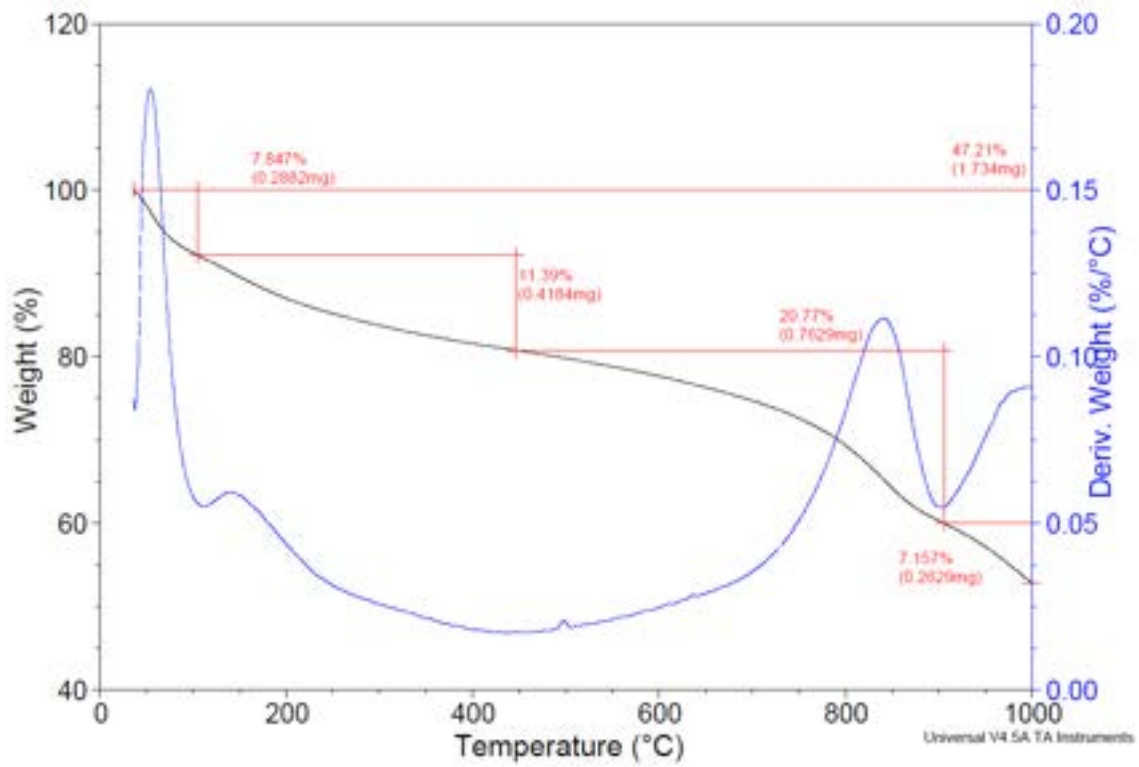


Figura 14.25: Curva TGA del grano attivato a secco a 650°C per 8 ore.

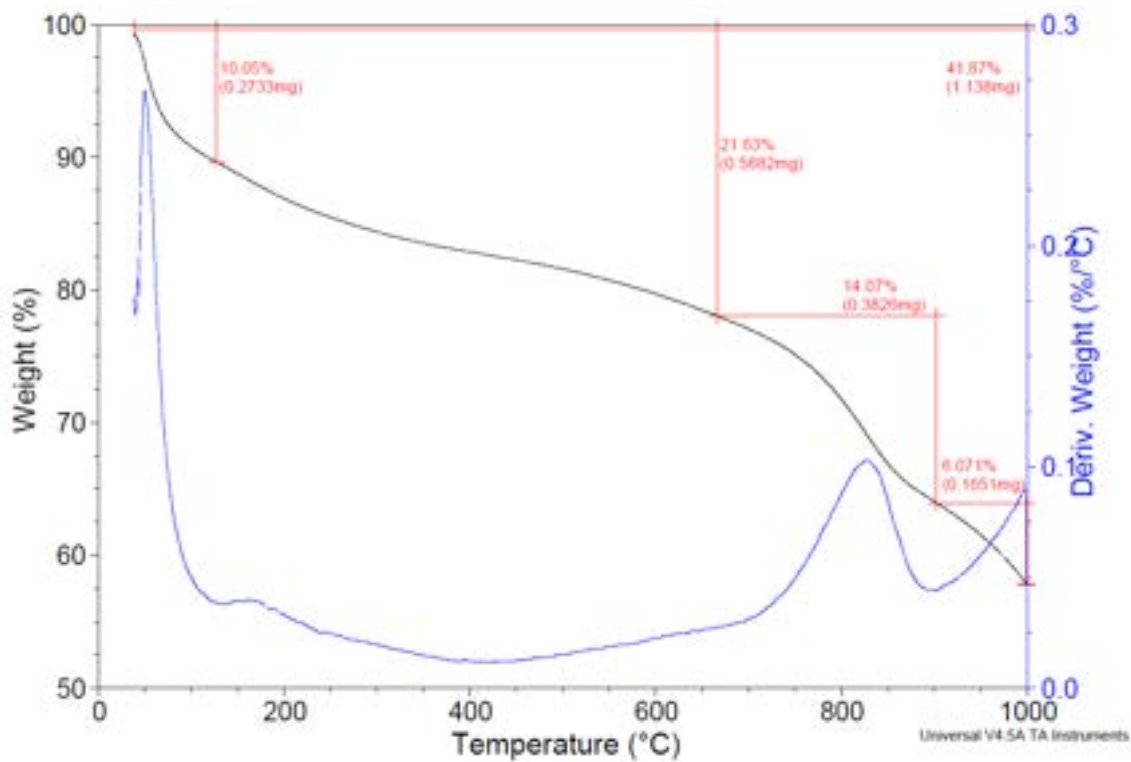


Figura 14.26: Curva TGA del grano attivato a secco a 650°C per 4 ore.

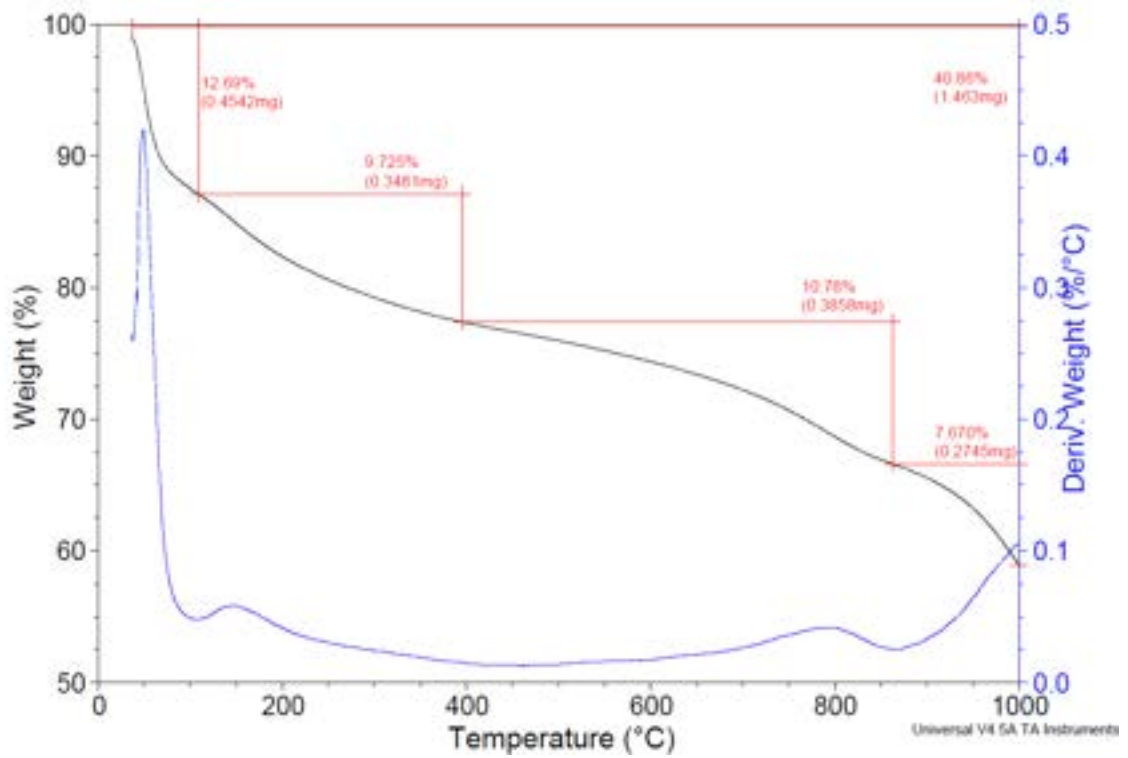


Figura 14.27: Curva TGA del grano attivato a secco a 650°C per 2 ore.

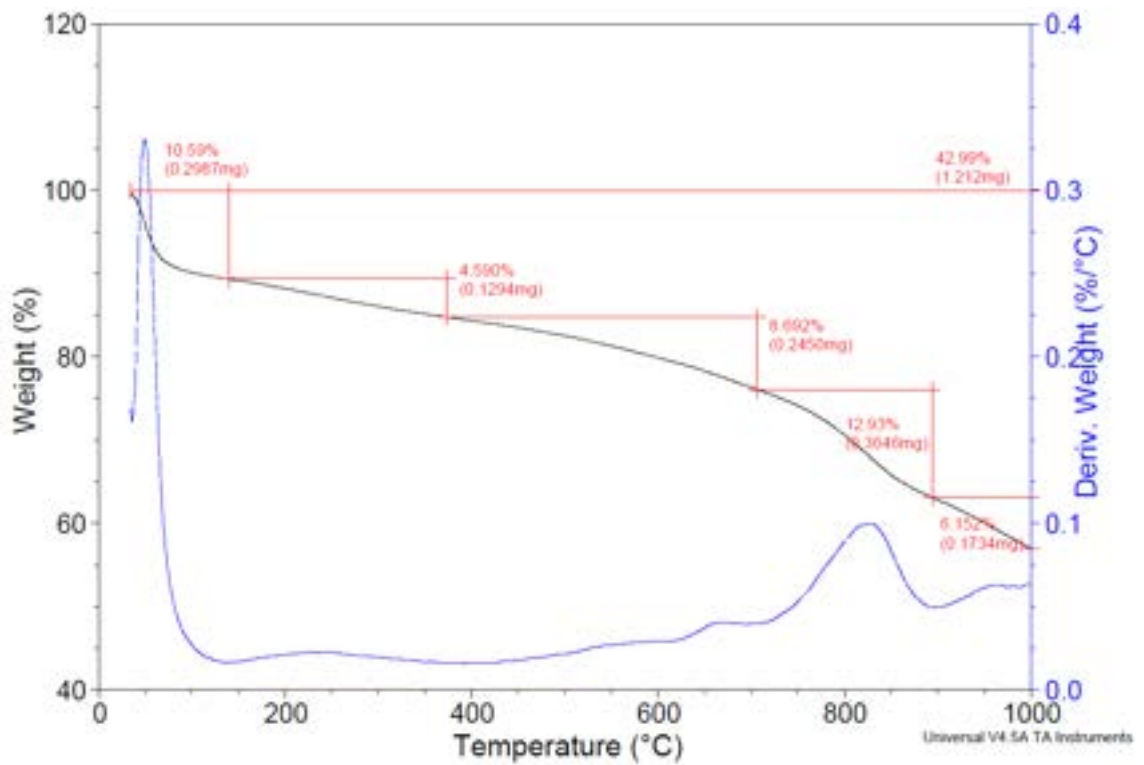


Figura 14.28: Curva TGA del grano attivato a secco a 450°C per 12 ore.

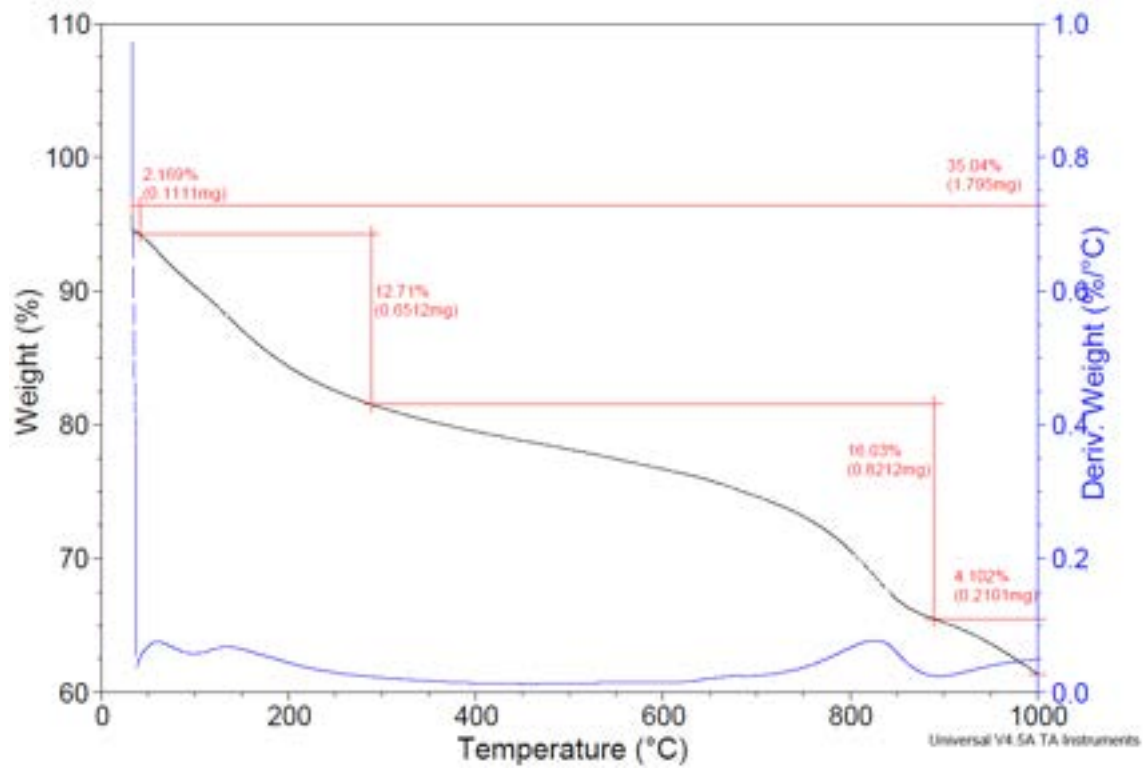


Figura 14.29: Curva TGA del grano attivato a secco a 450°C per 2 ore.

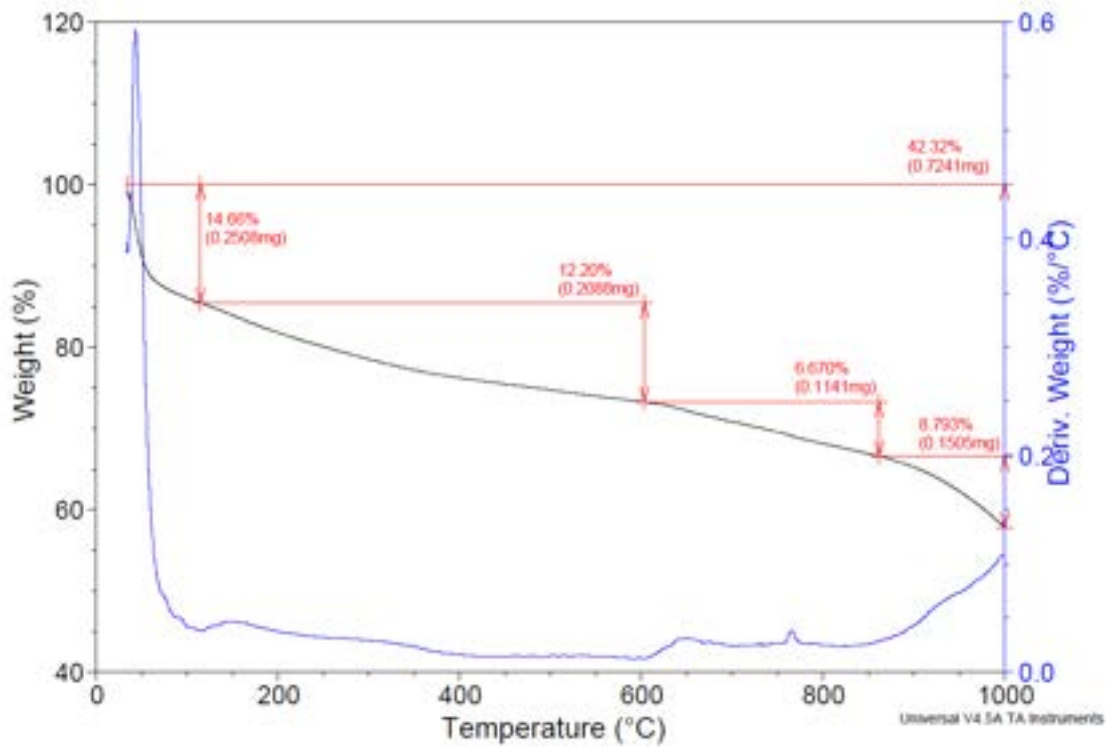


Figura 14.30: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

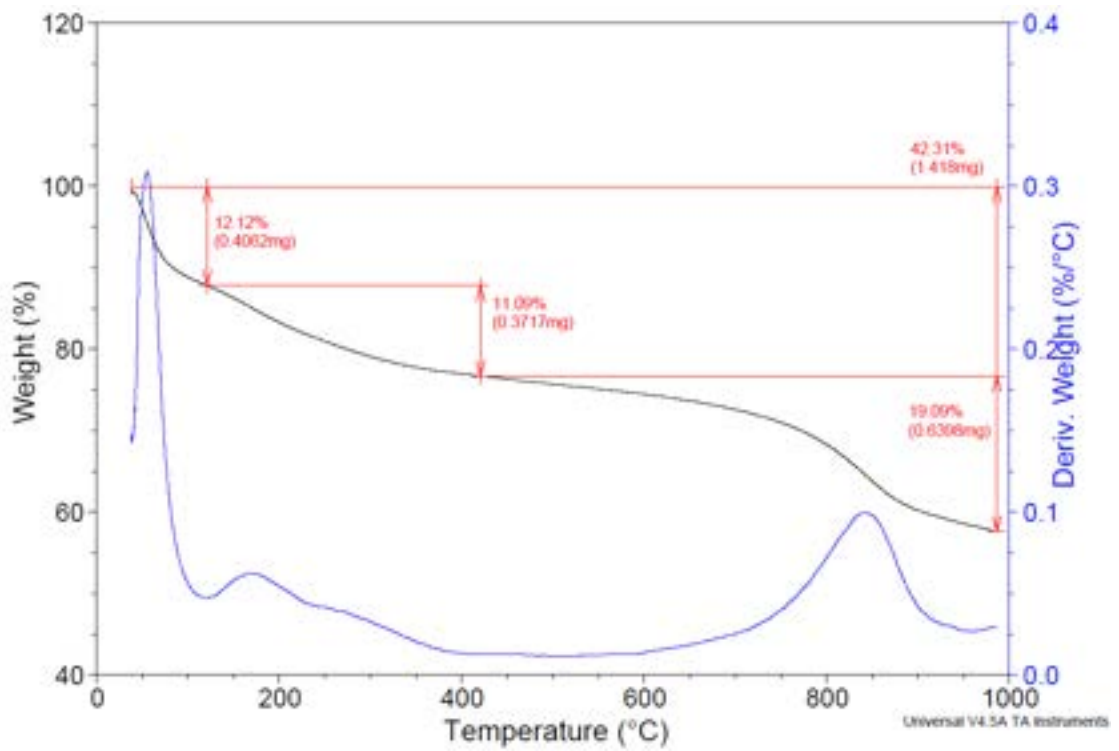


Figura 14.31: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

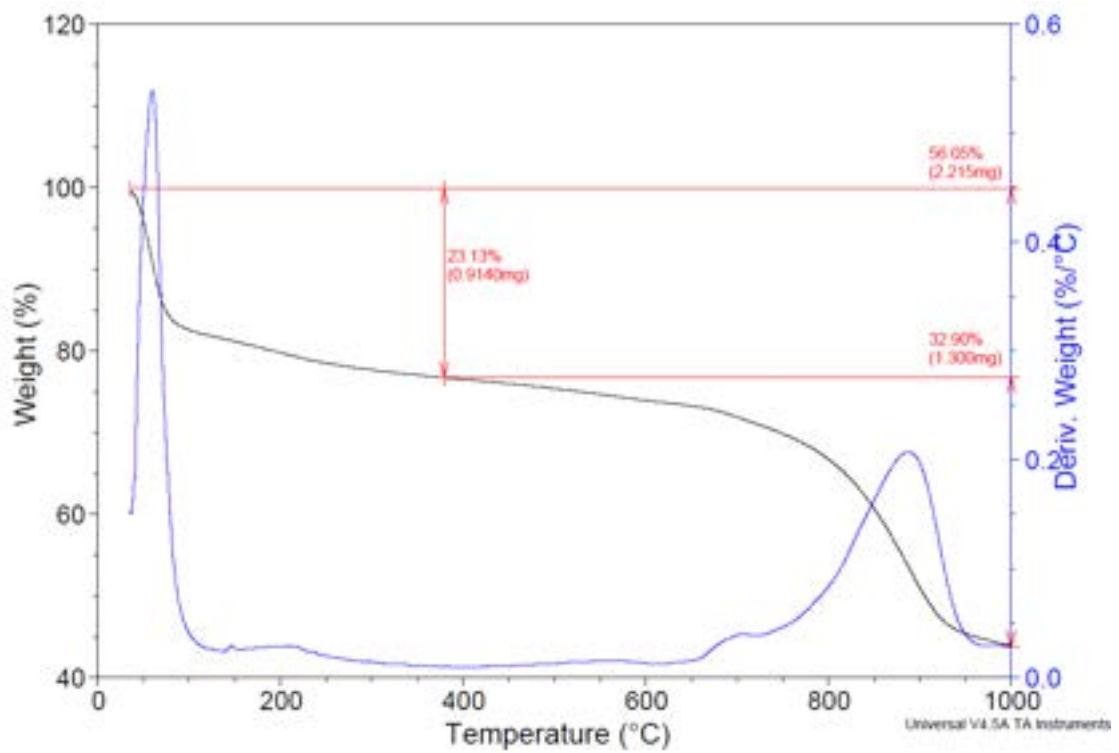


Figura 14.32: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

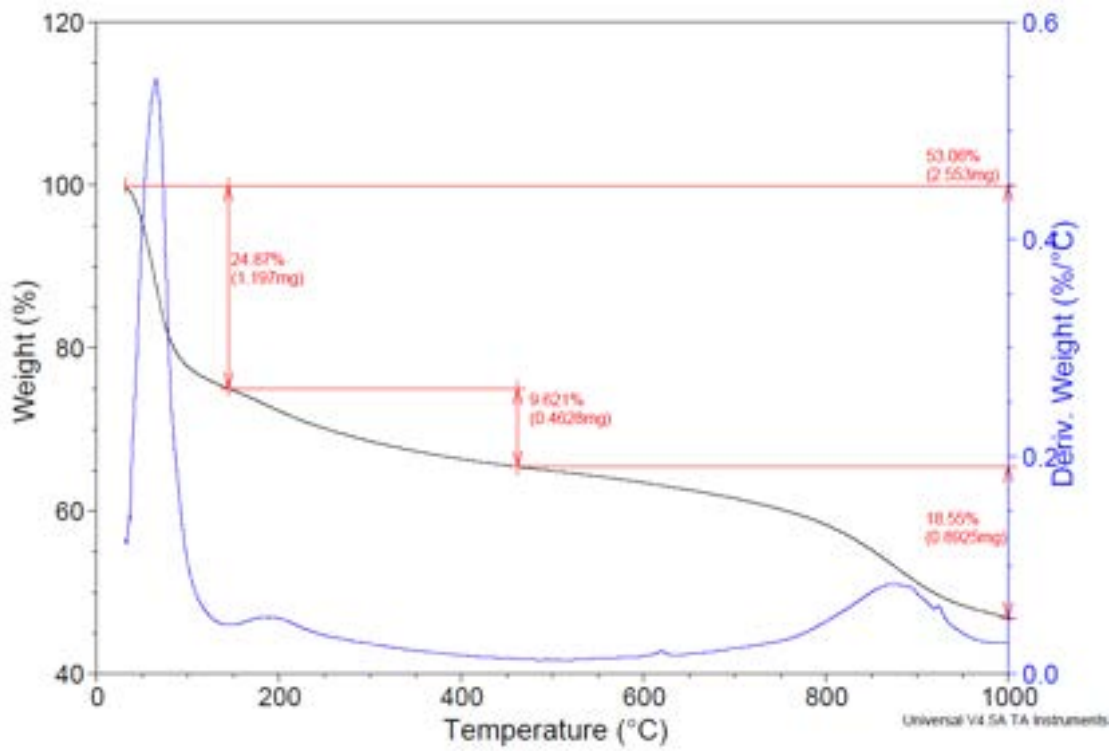


Figura 14.33: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

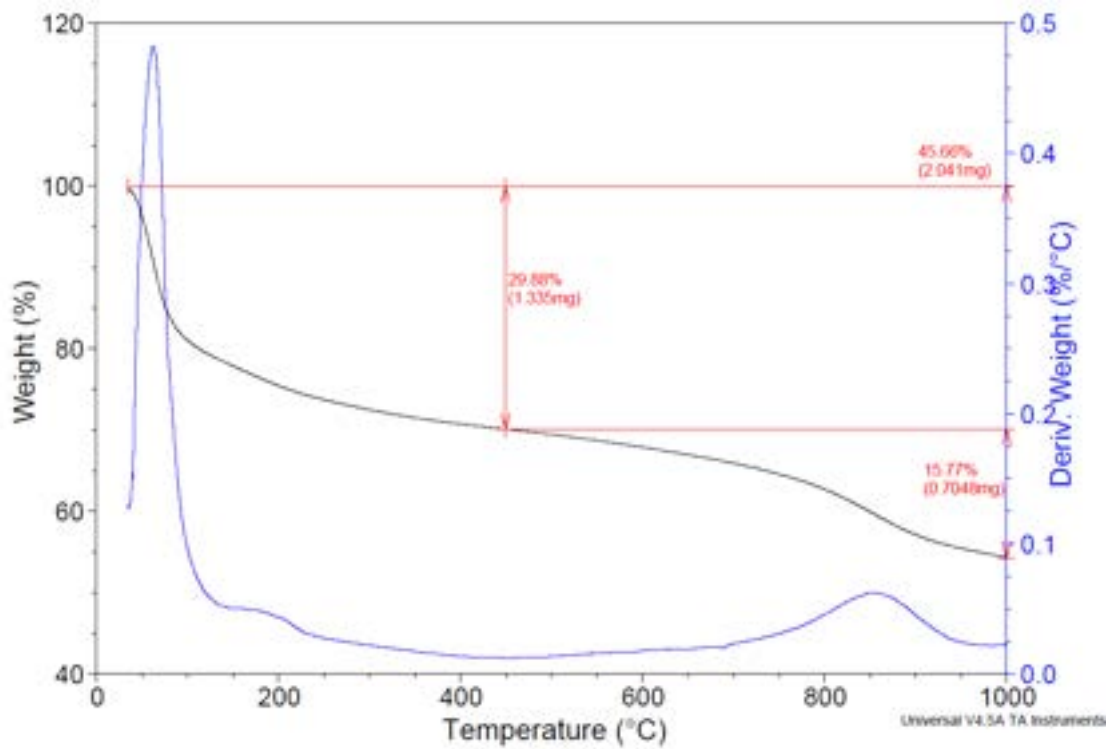


Figura 14.34: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

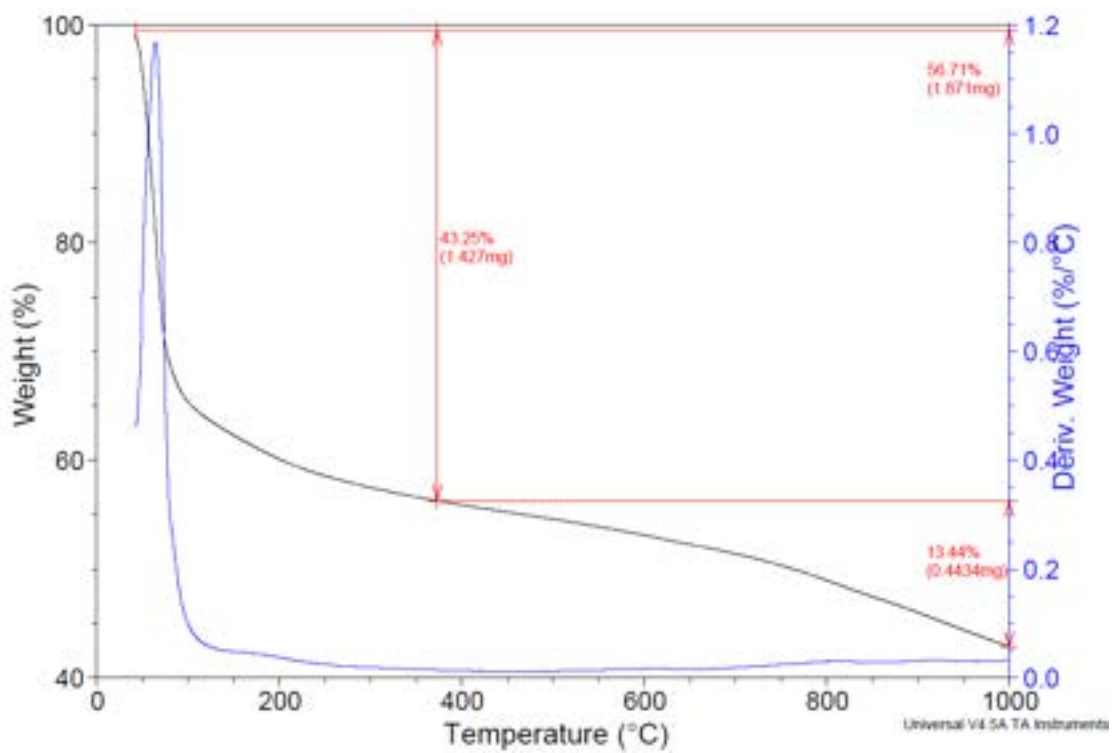


Figura 14.35: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

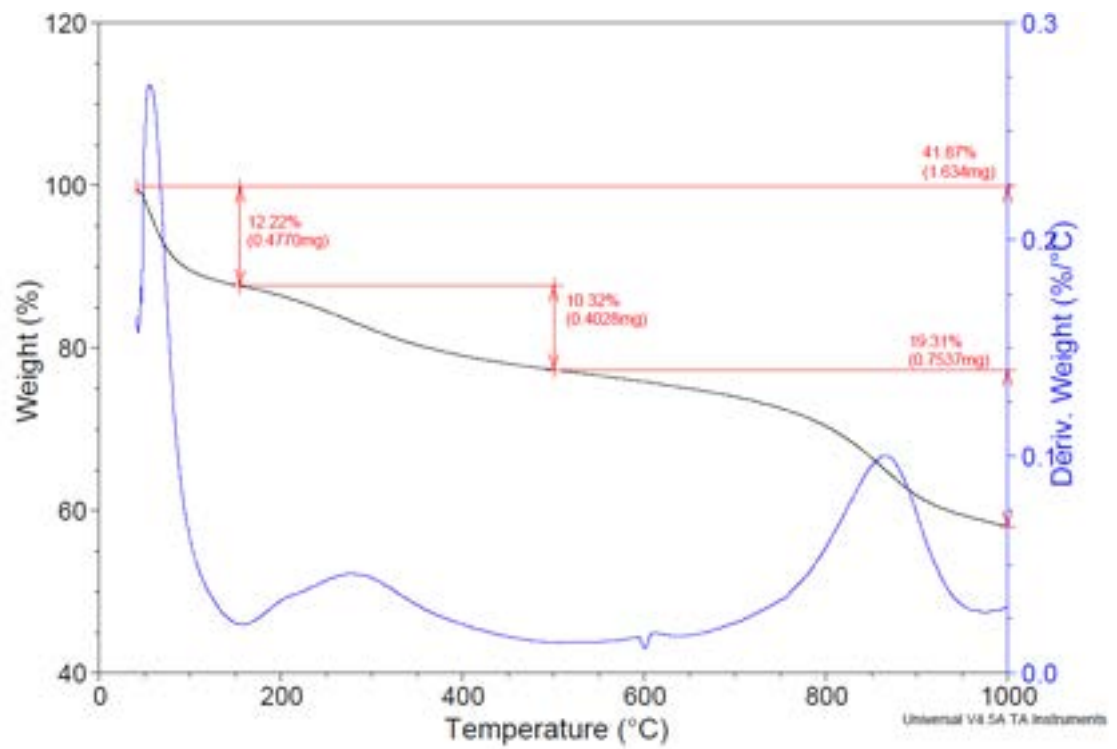


Figura 14.36: Curva TGA del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

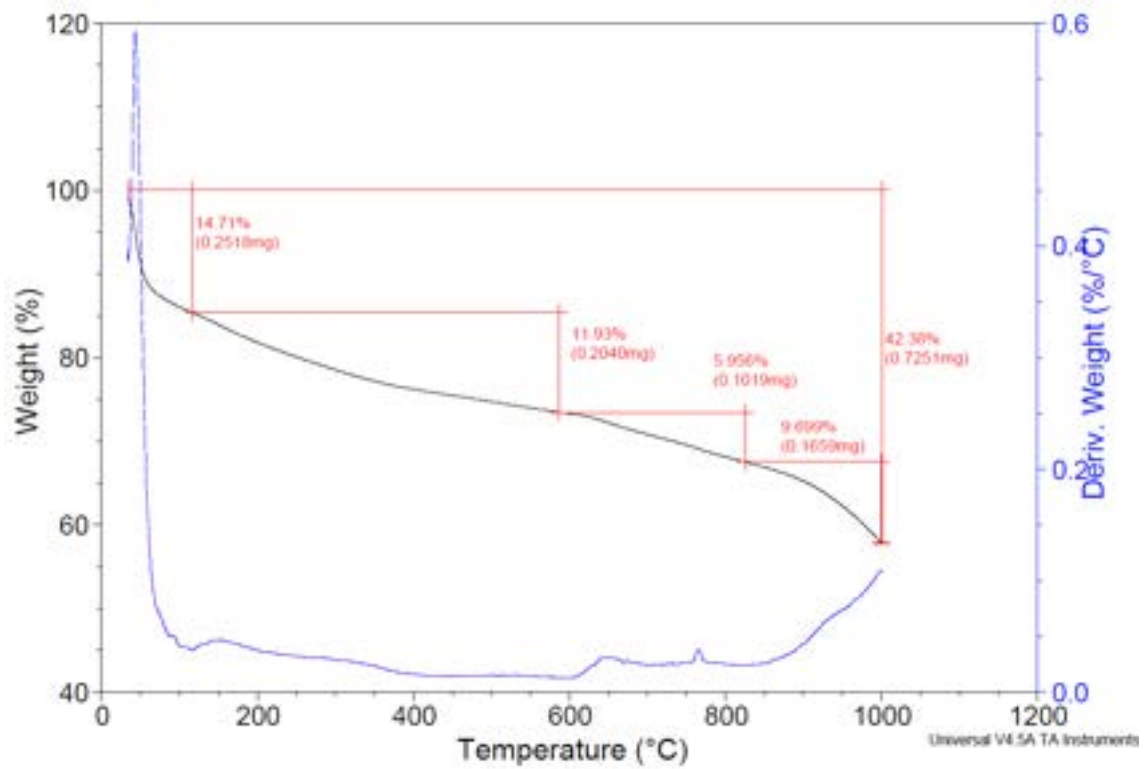


Figura 14.37: Curva TGA del fagiolo attivato a secco a 650°C per 12 ore.

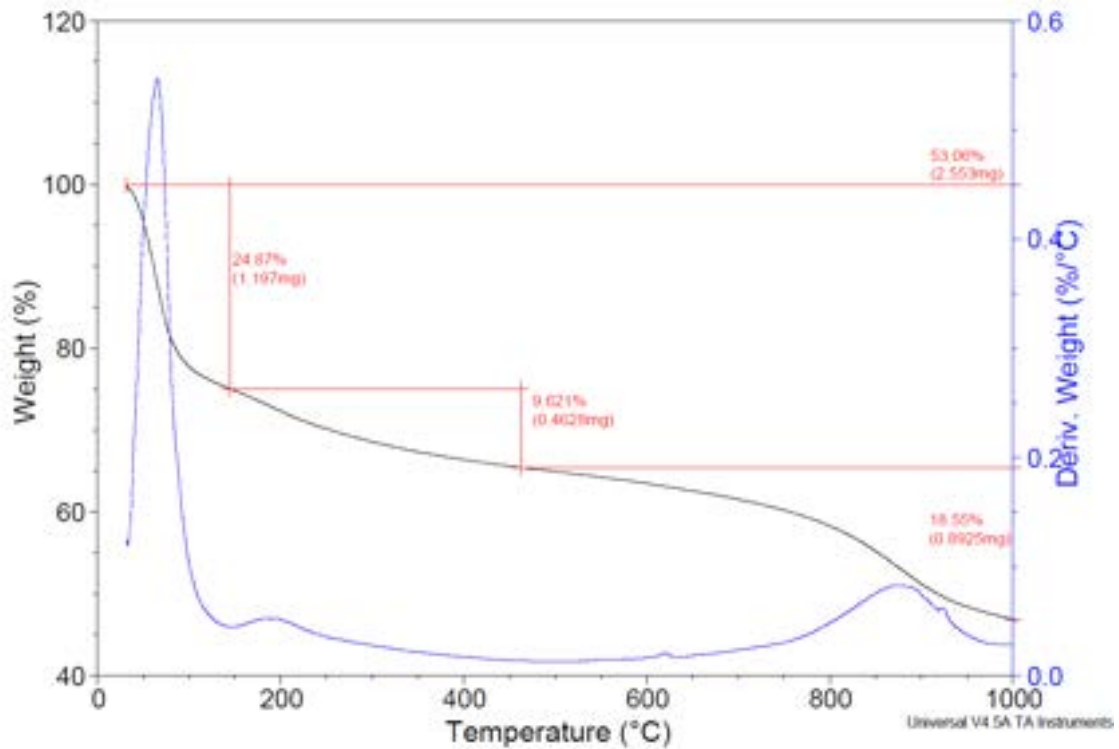


Figura 14.38: Curva TGA del fagiolo attivato a secco a 450°C per 12 ore.

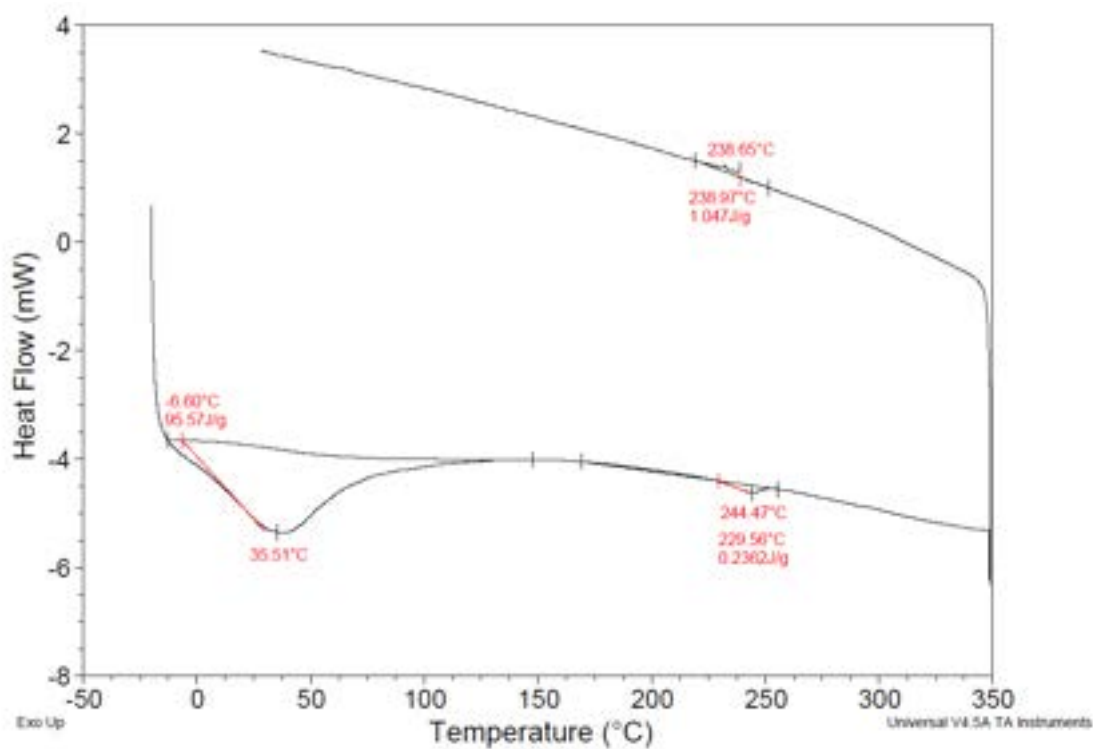


Figura 14.39: Profilo DSC del grano pirolizzato a 650°C per 12 ore.

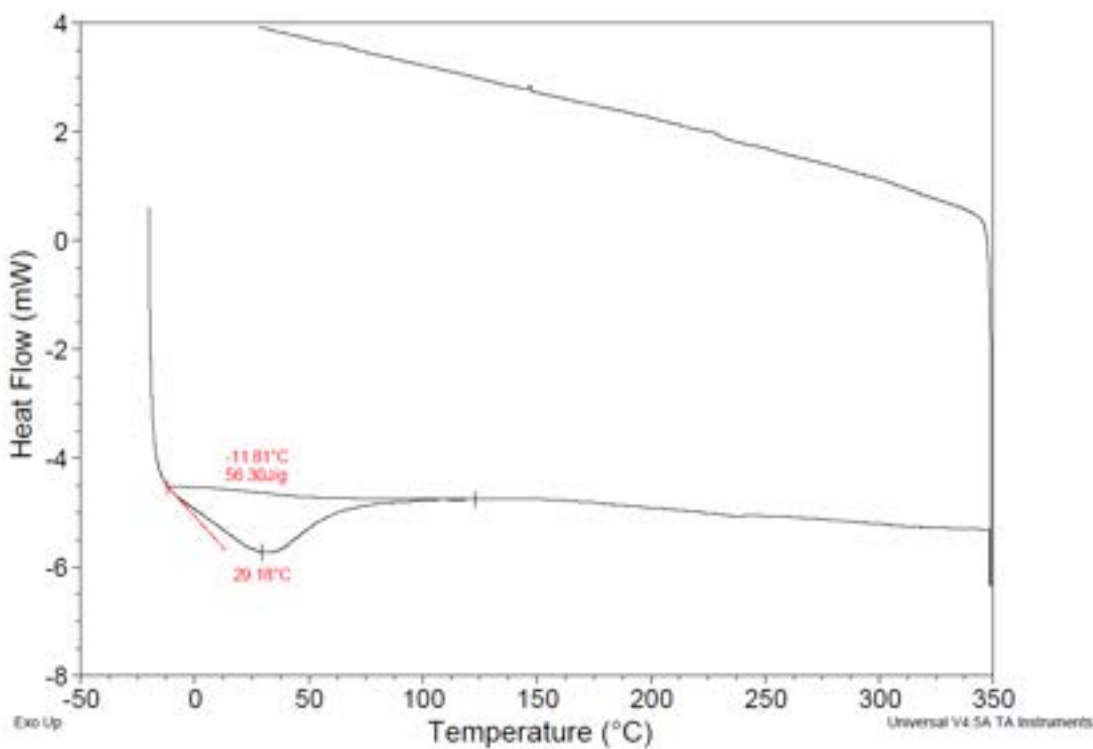


Figura 14.40: Profilo DSC del grano pirolizzato a 650°C per 8 ore.

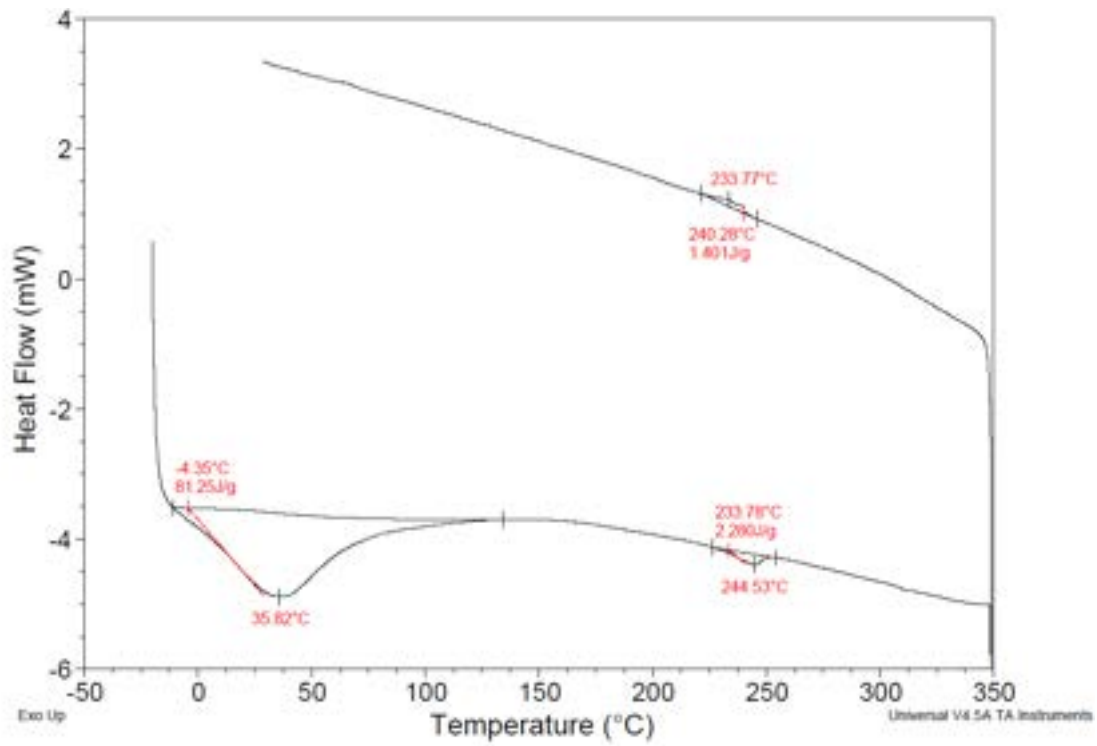


Figura 14.41: Profilo DSC del grano piralizzato a 650°C per 4 ore.

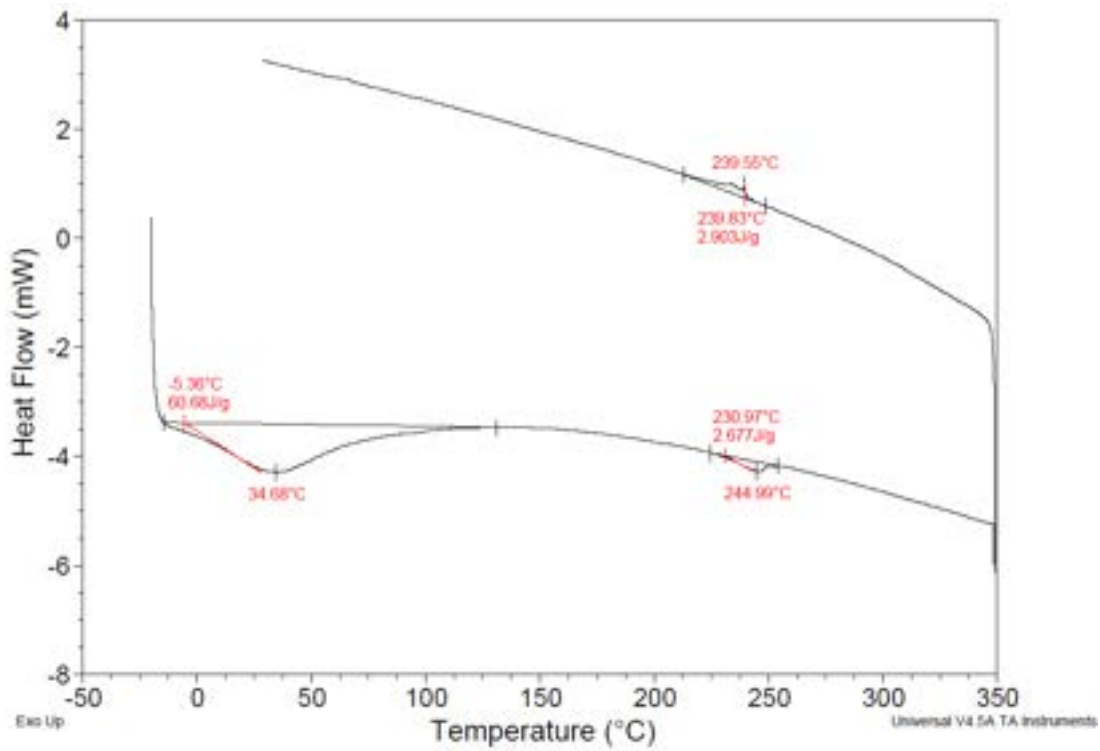


Figura 14.42: Profilo DSC del grano piralizzato a 650°C per 2 ore.

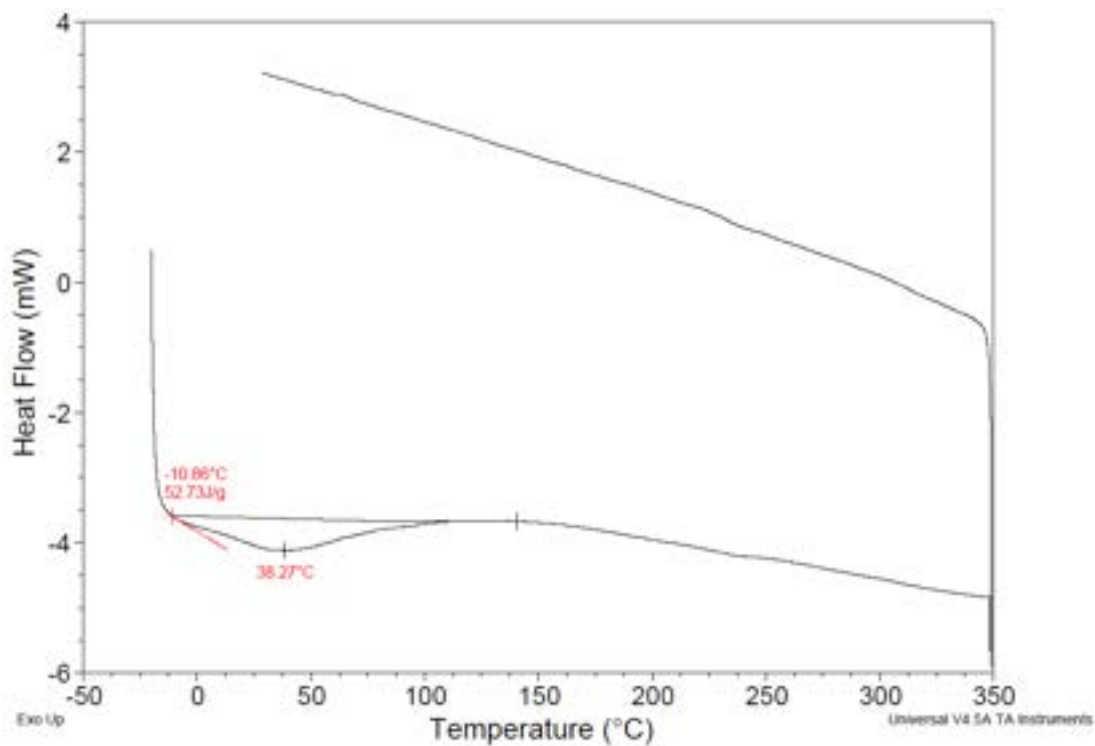


Figura 14.43: Profilo DSC del grano pirolizzato a 450°C per 12 ore.

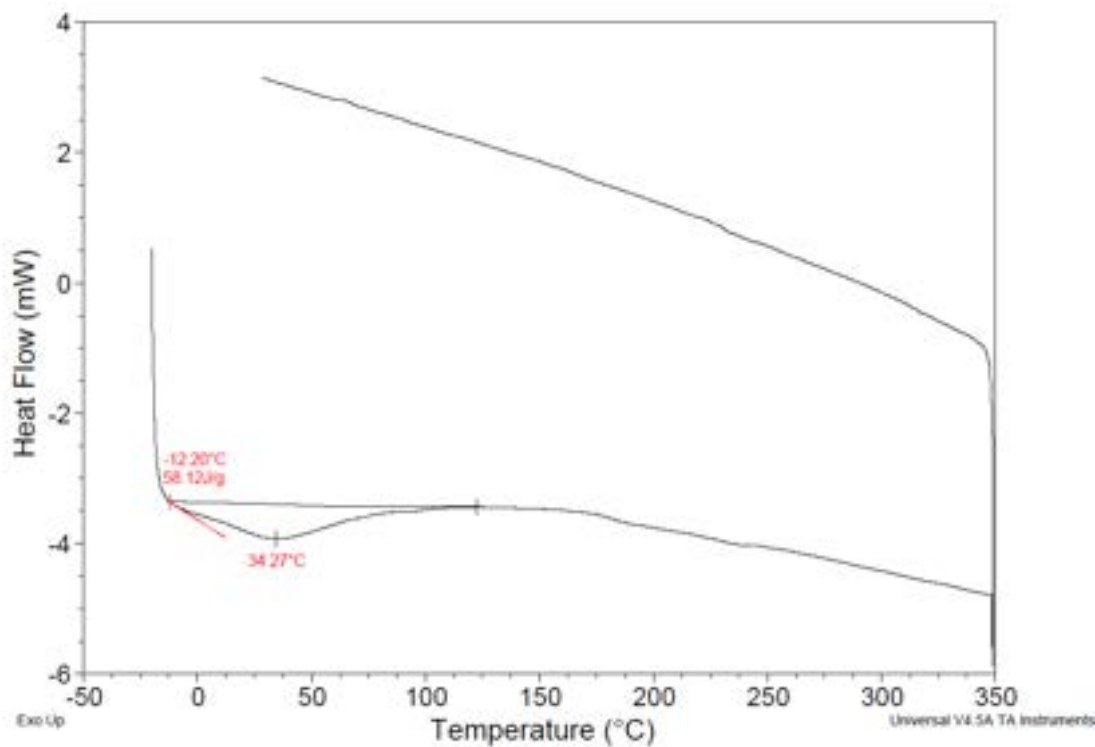


Figura 14.44: Profilo DSC del grano pirolizzato a 450°C per 8 ore.

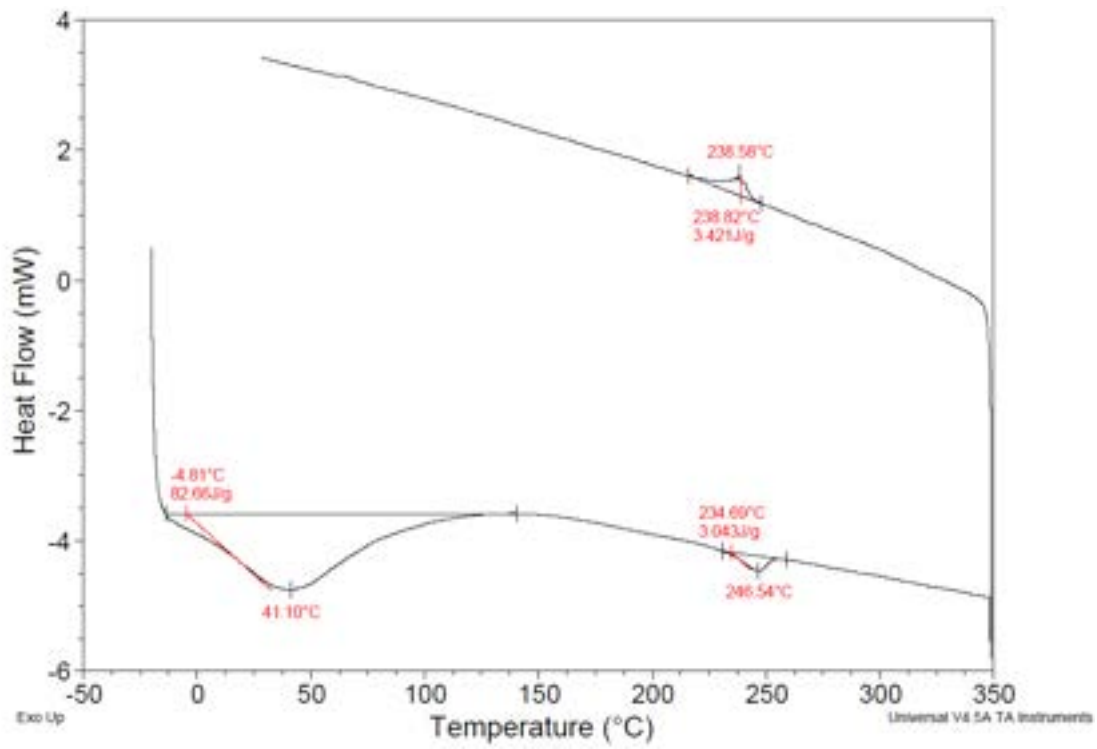


Figura 14.45: Profilo DSC del grano piralizzato a 450°C per 4 ore.

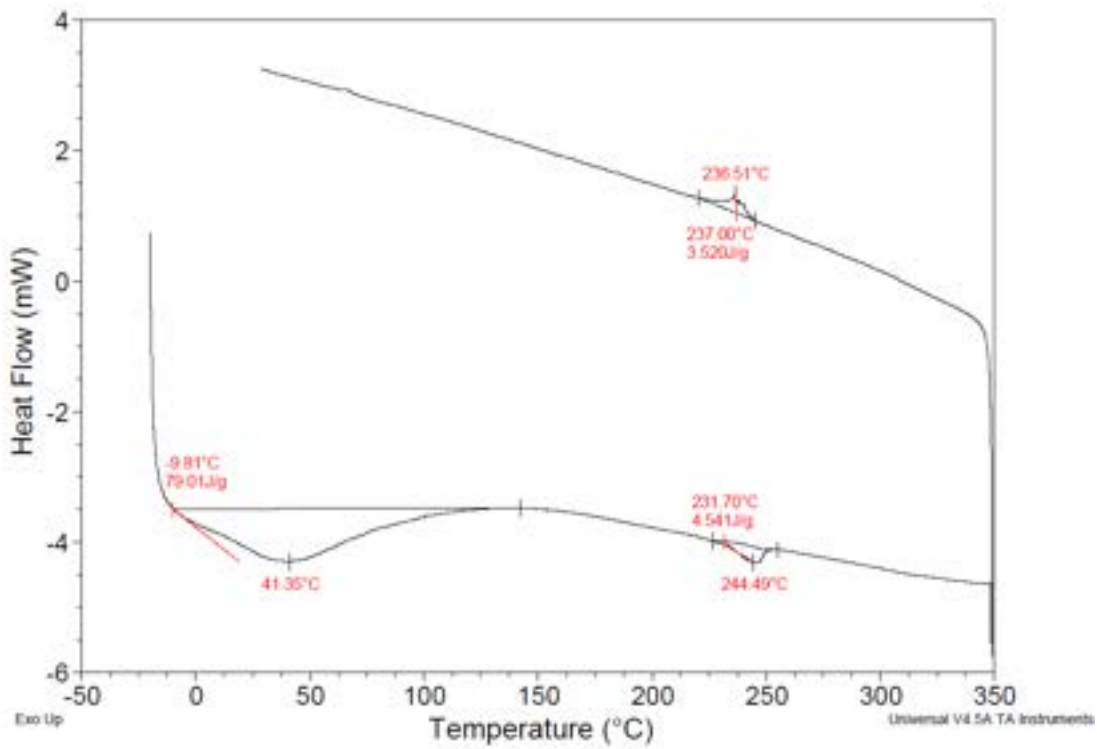


Figura 14.46: Profilo DSC del grano piralizzato a 450°C per 2 ore.

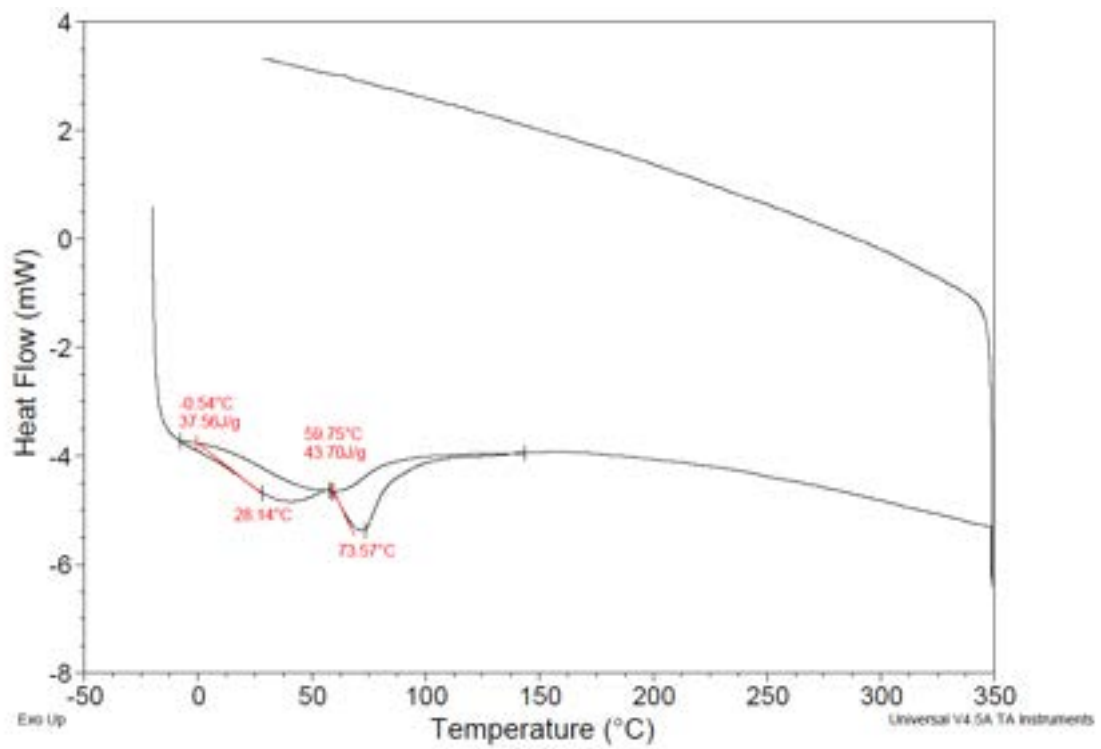


Figura 14.47: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 650°C per 12 ore.

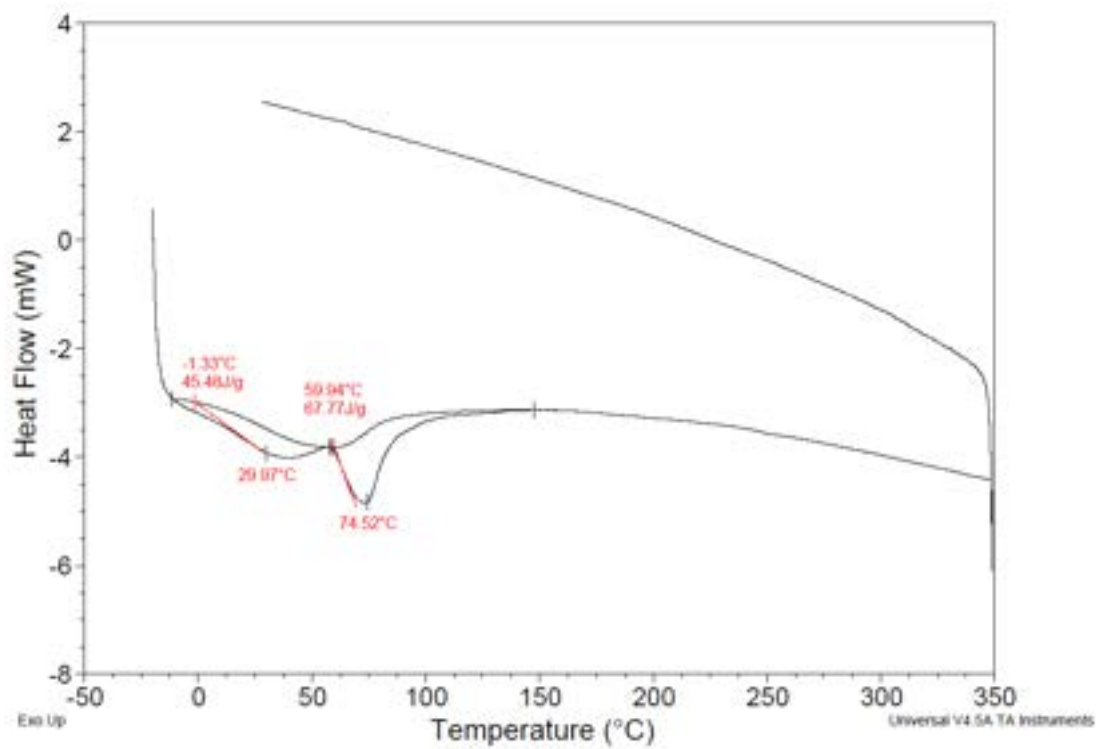


Figura 14.48: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 650°C per 8 ore.

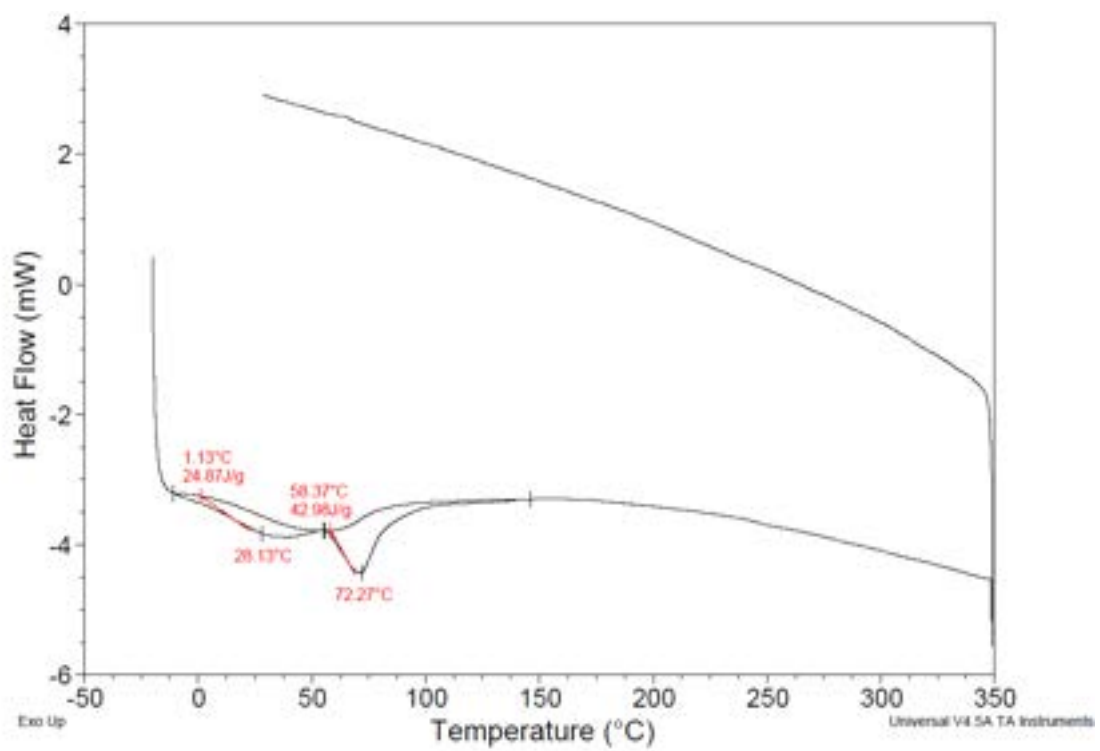


Figura 14.49: Profilo DSC del fagiolo piralizzato a 650°C per 4 ore.

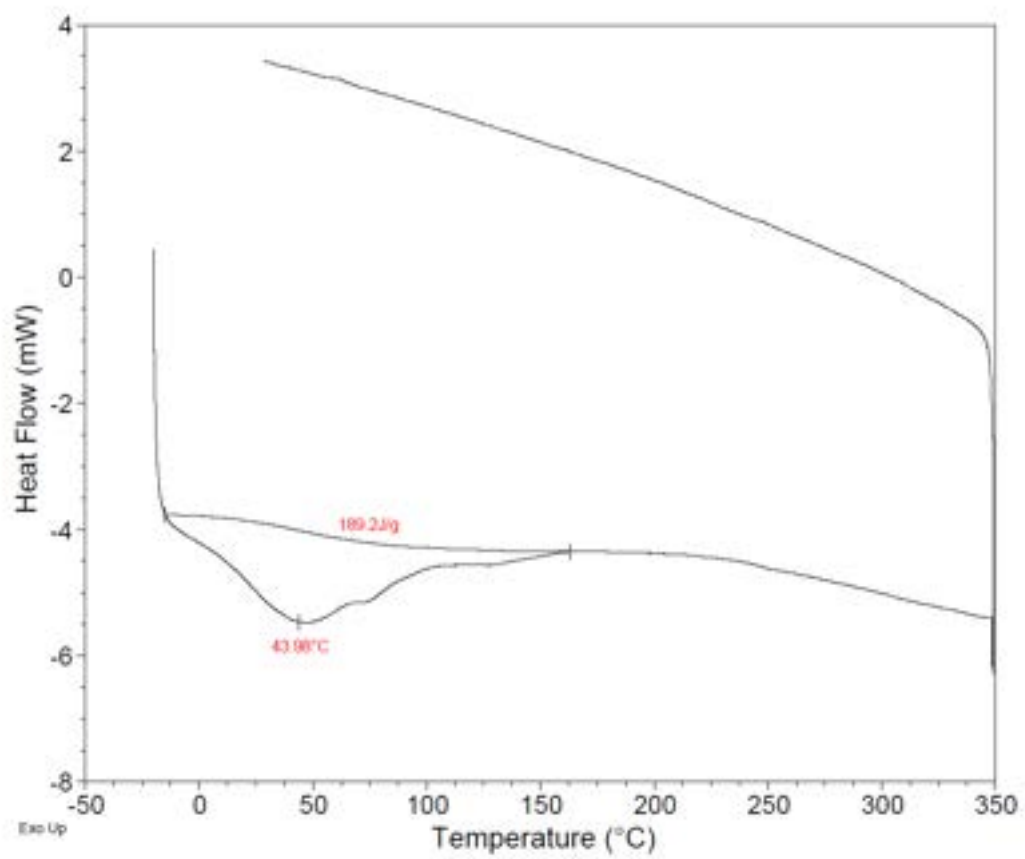


Figura 14.50: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 650°C per 2 ore.

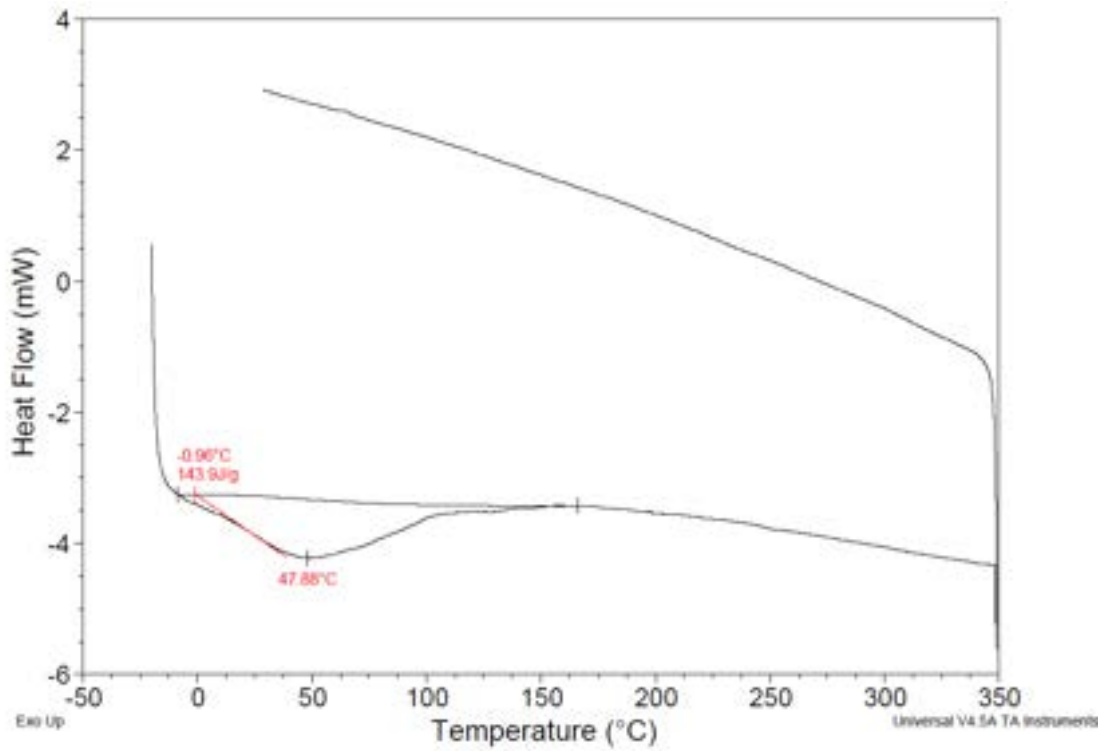


Figura 14.51: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 450°C per 12 ore.

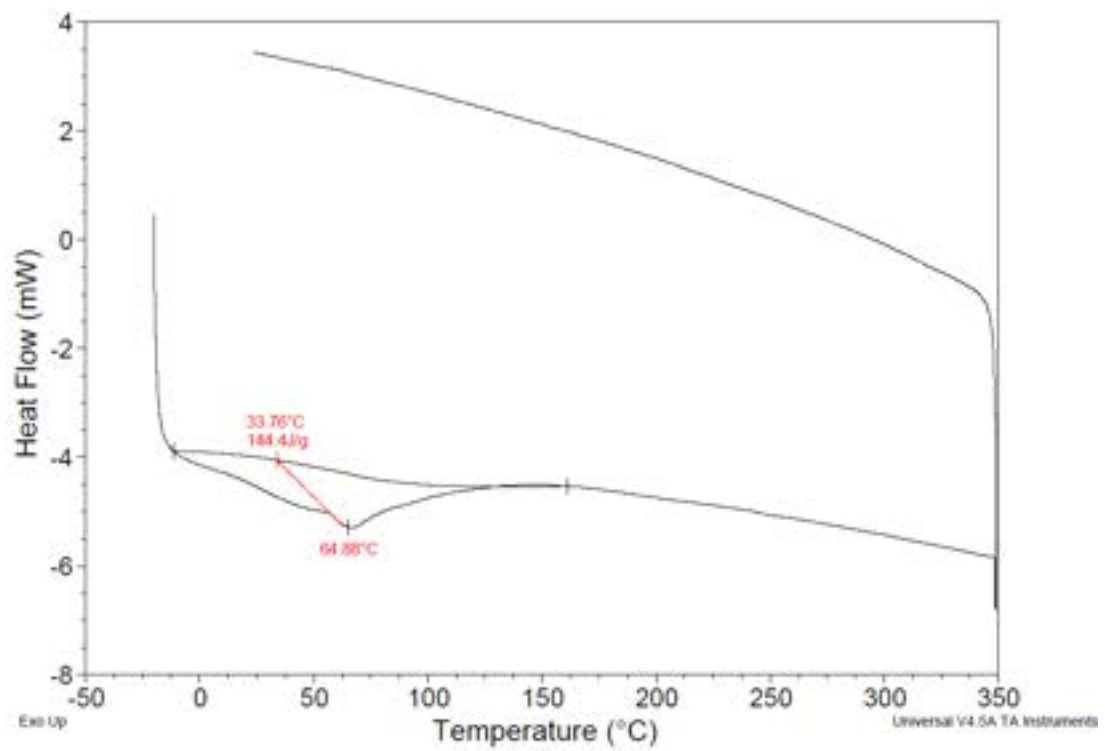


Figura 14.52: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 450°C per 8 ore.

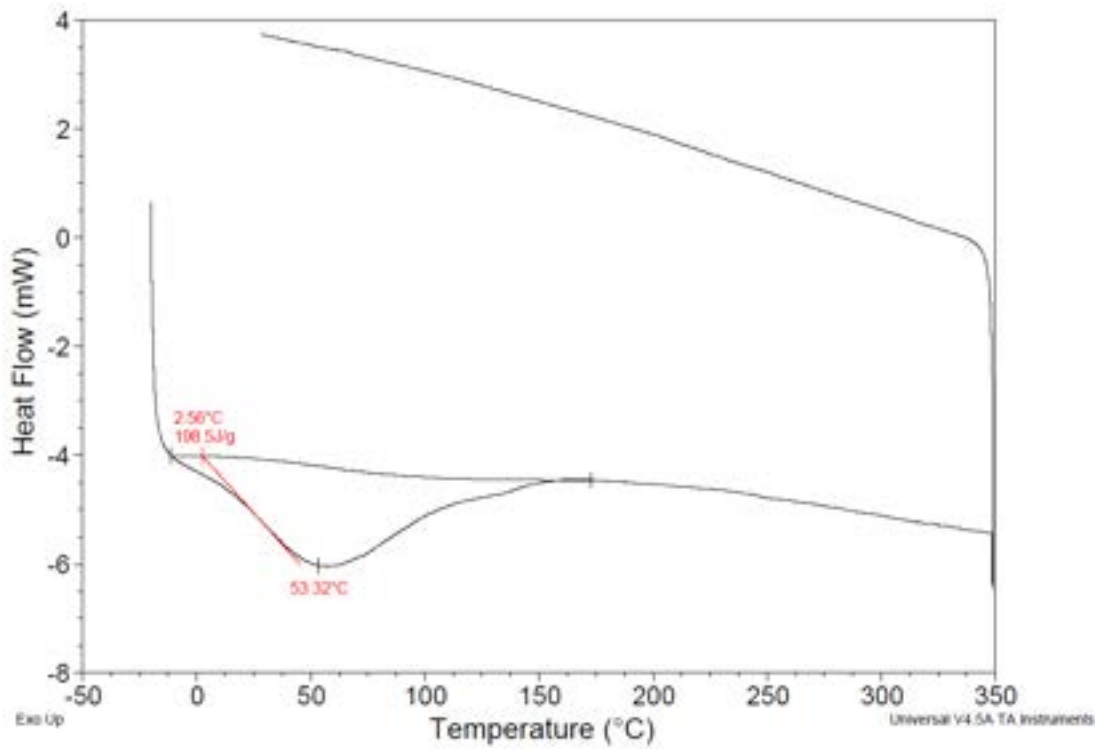


Figura 14.53: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 450°C per 4 ore.

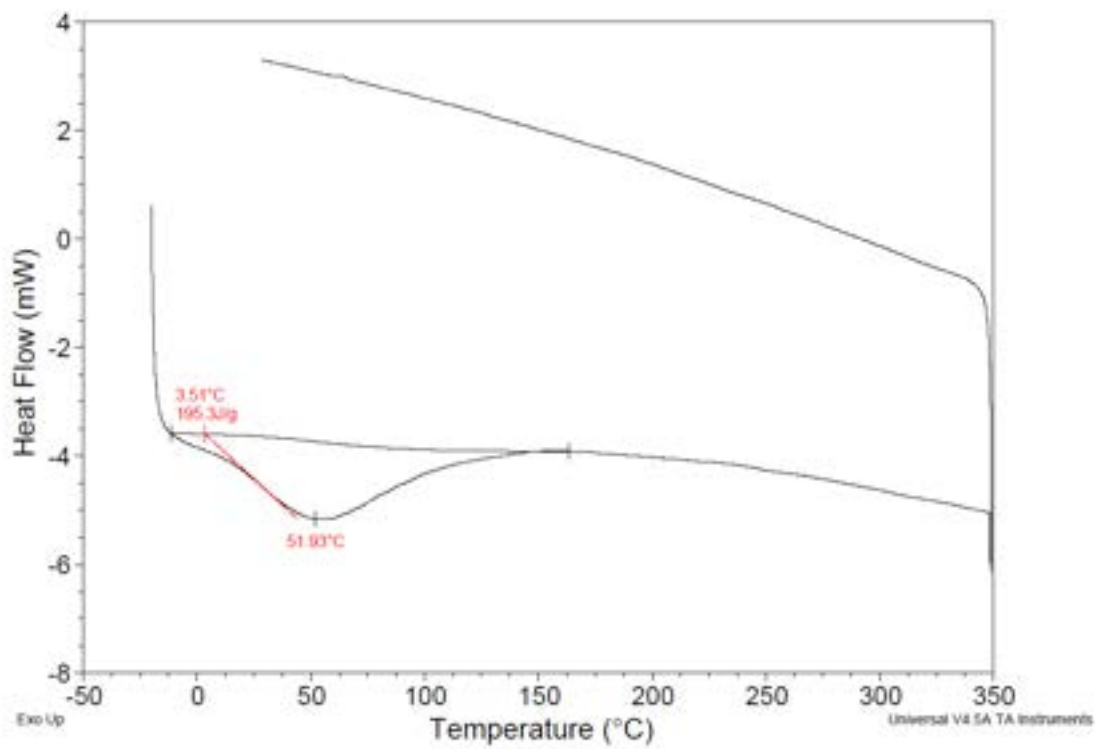


Figura 14.54: Profilo DSC del fagiolo pirolizzato a 450°C per 2 ore.

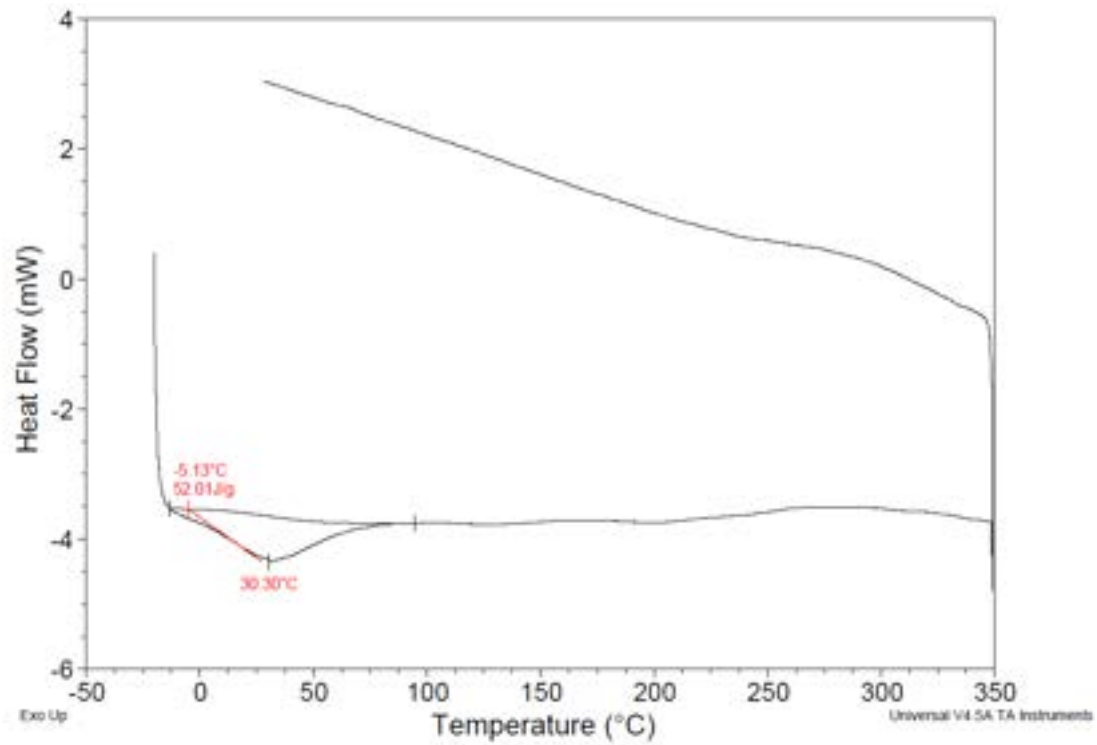


Figura 14.55: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

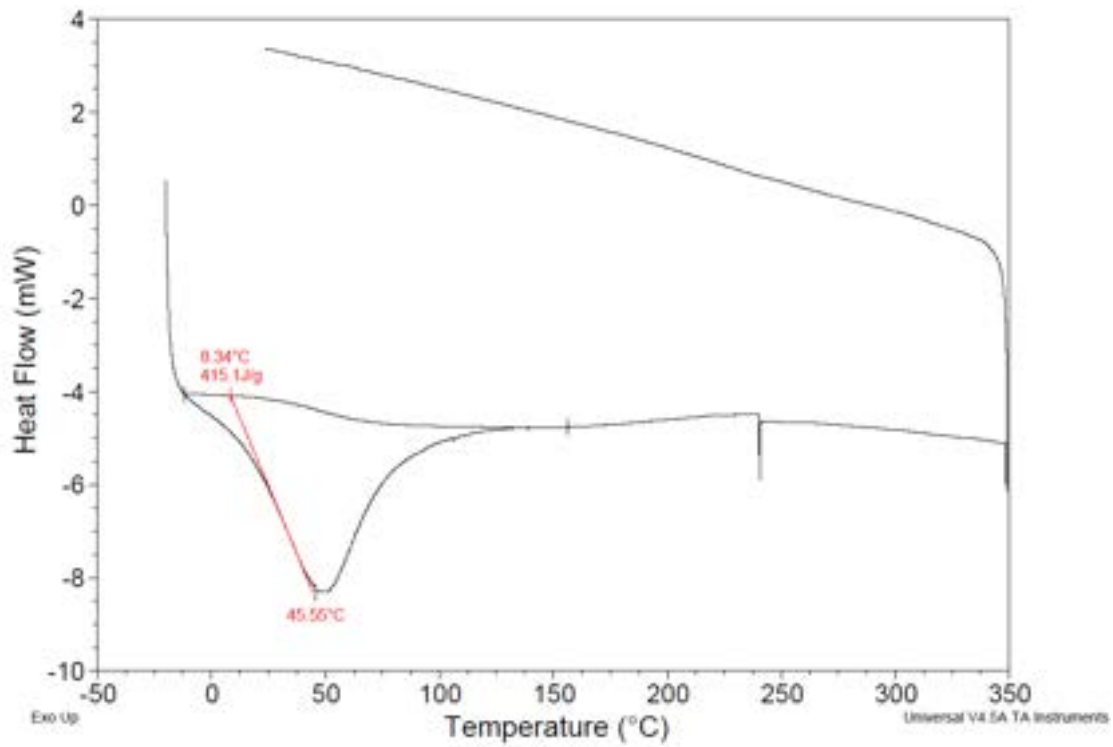


Figura 14.56: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

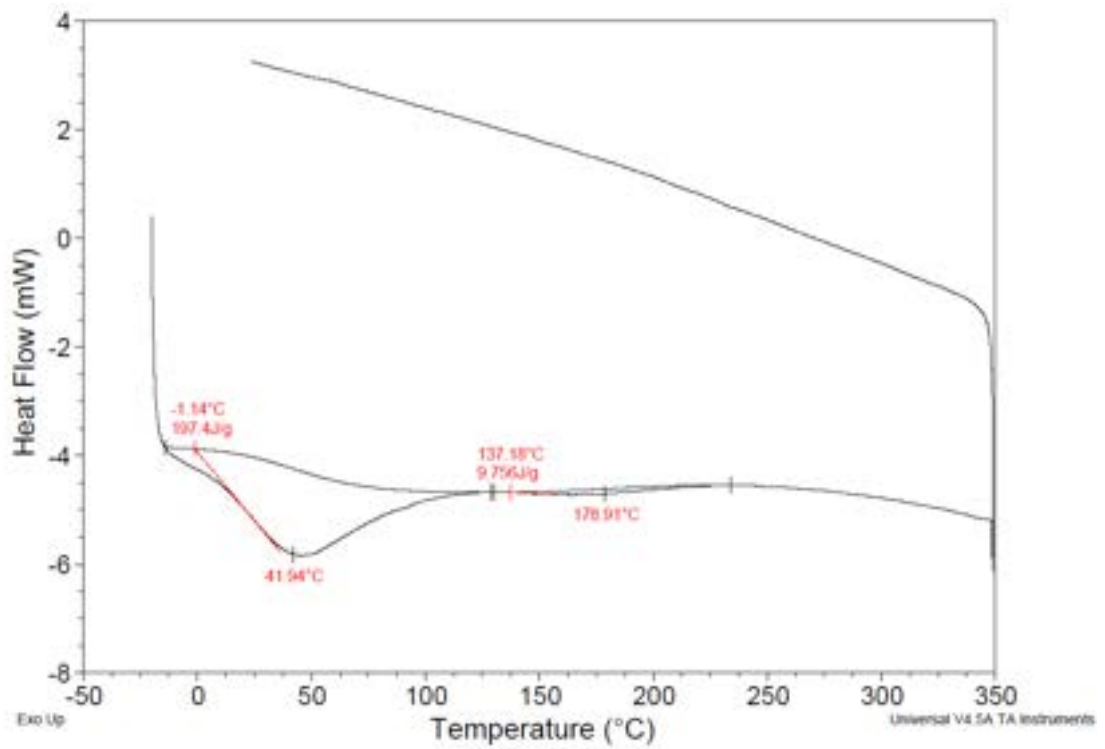


Figura 14.57: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 650°C per 4 ore.

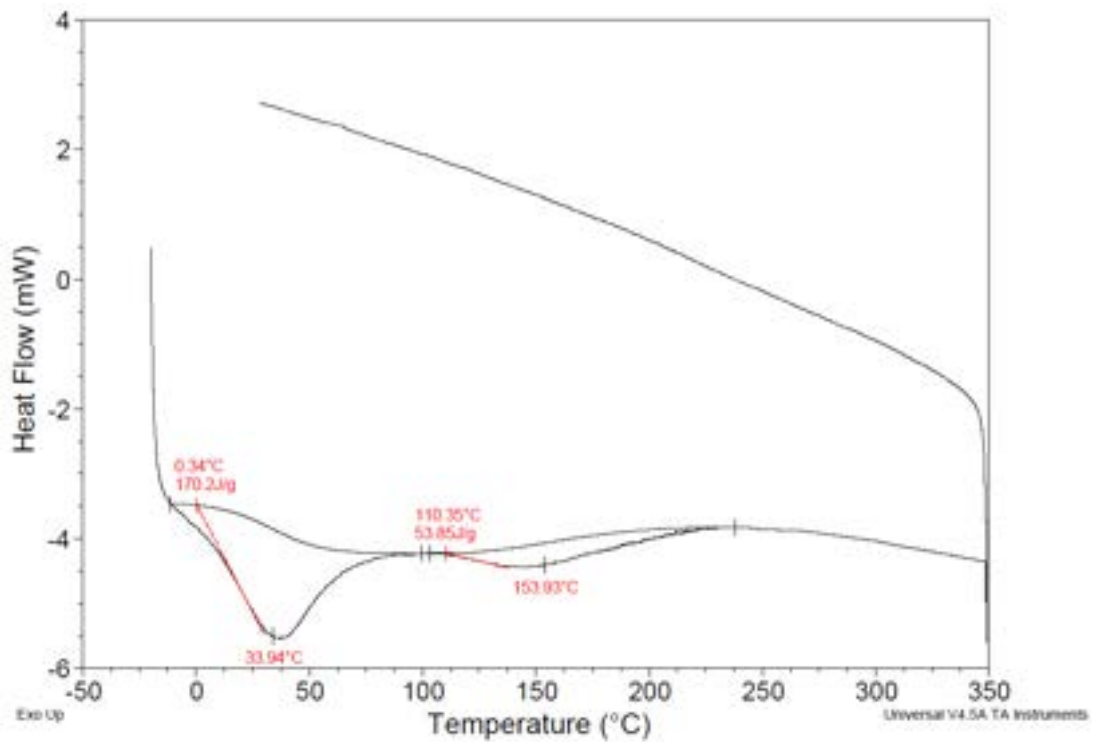


Figura 14.58: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

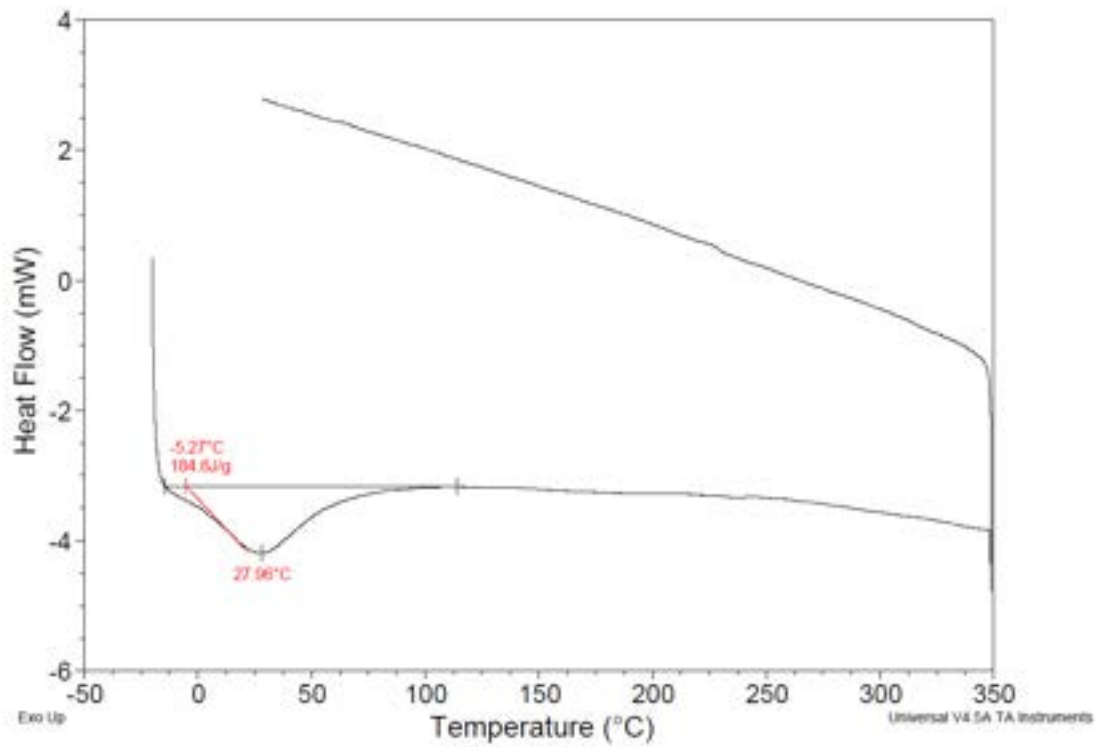


Figura 14.59: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

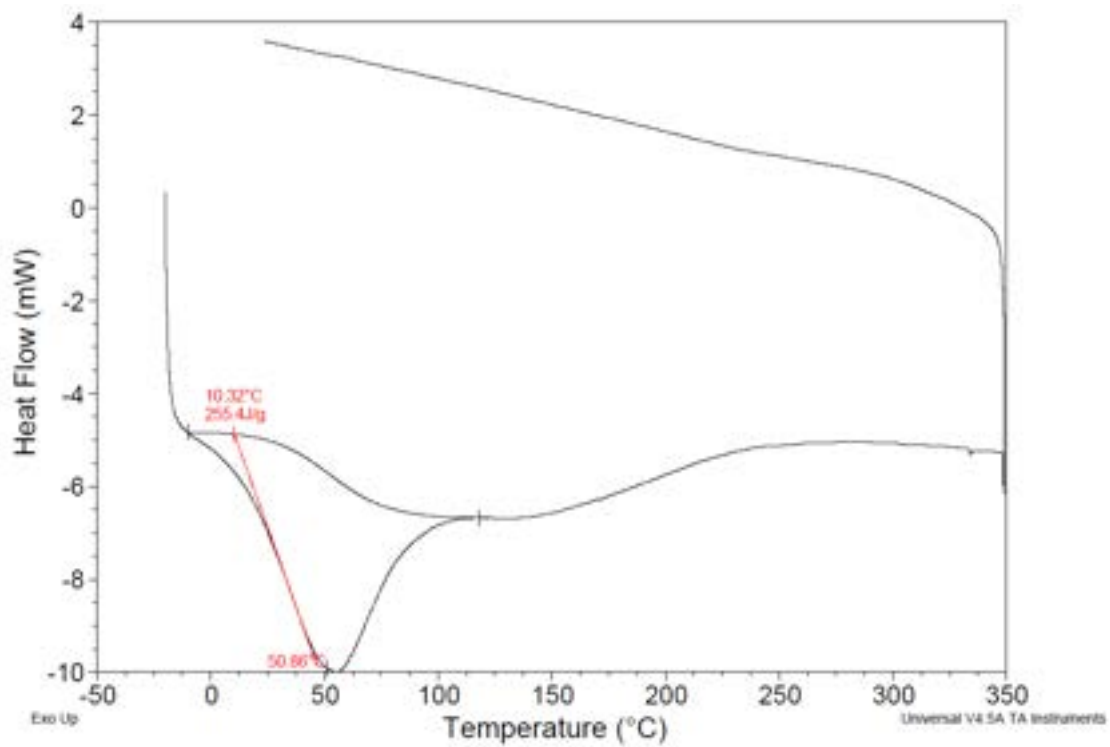


Figura 14.60: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

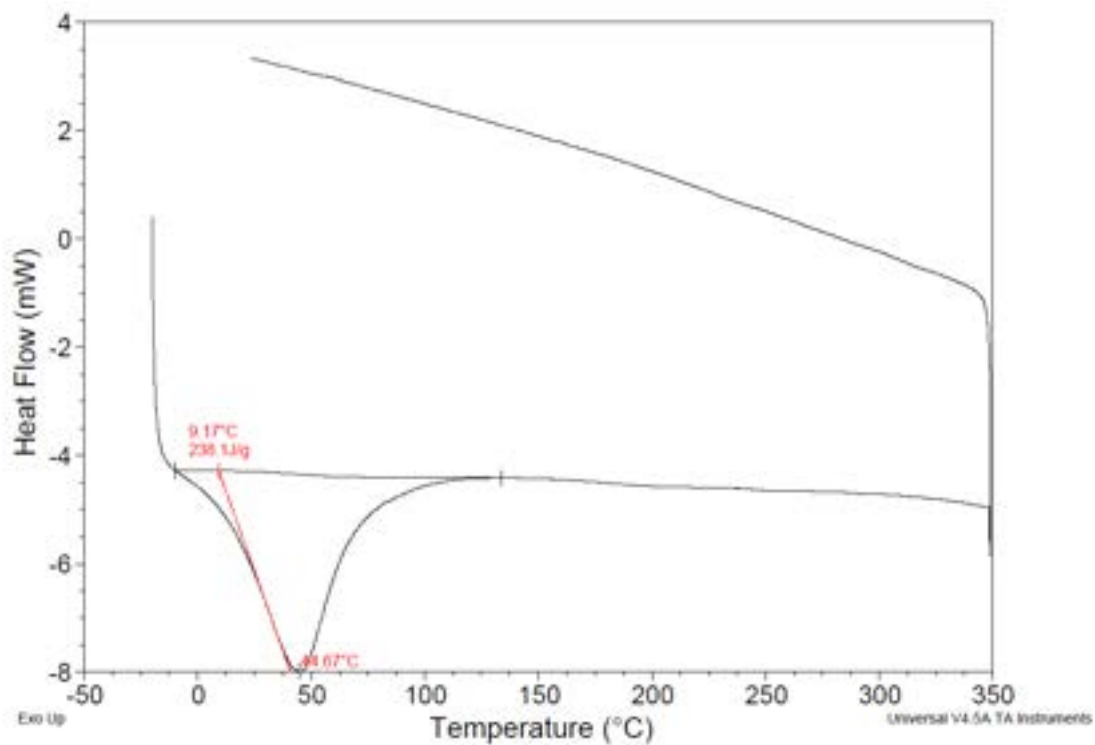


Figura 14.61: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

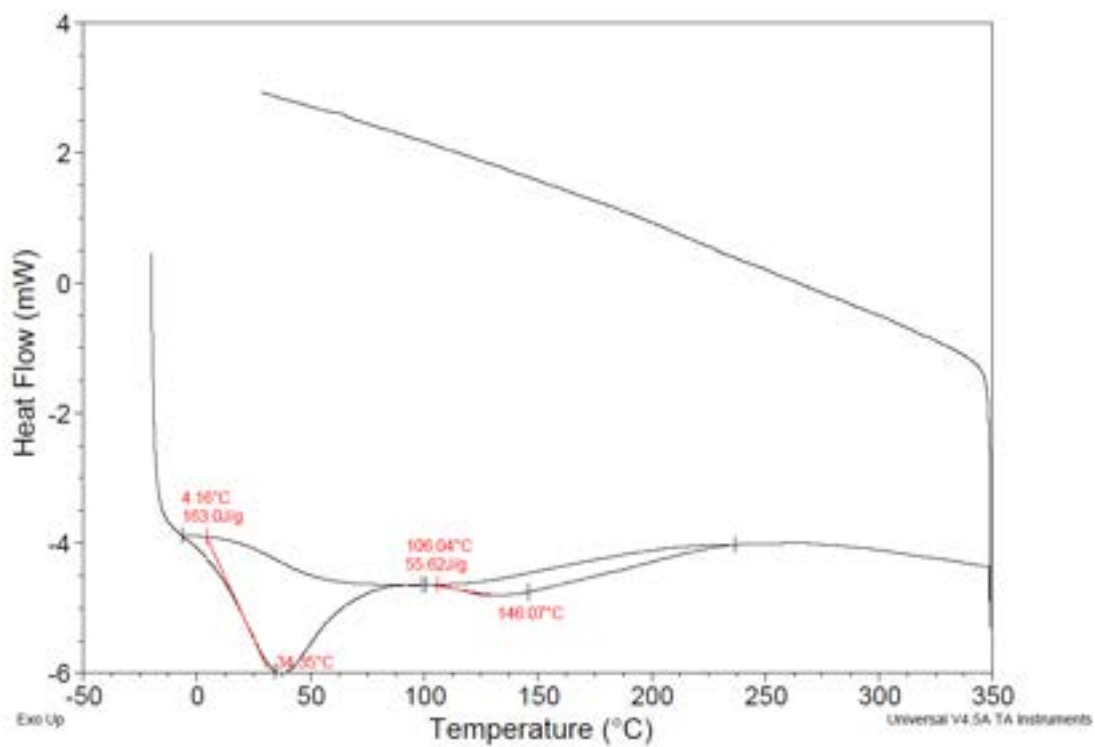


Figura 14.62: Profilo DSC del grano attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

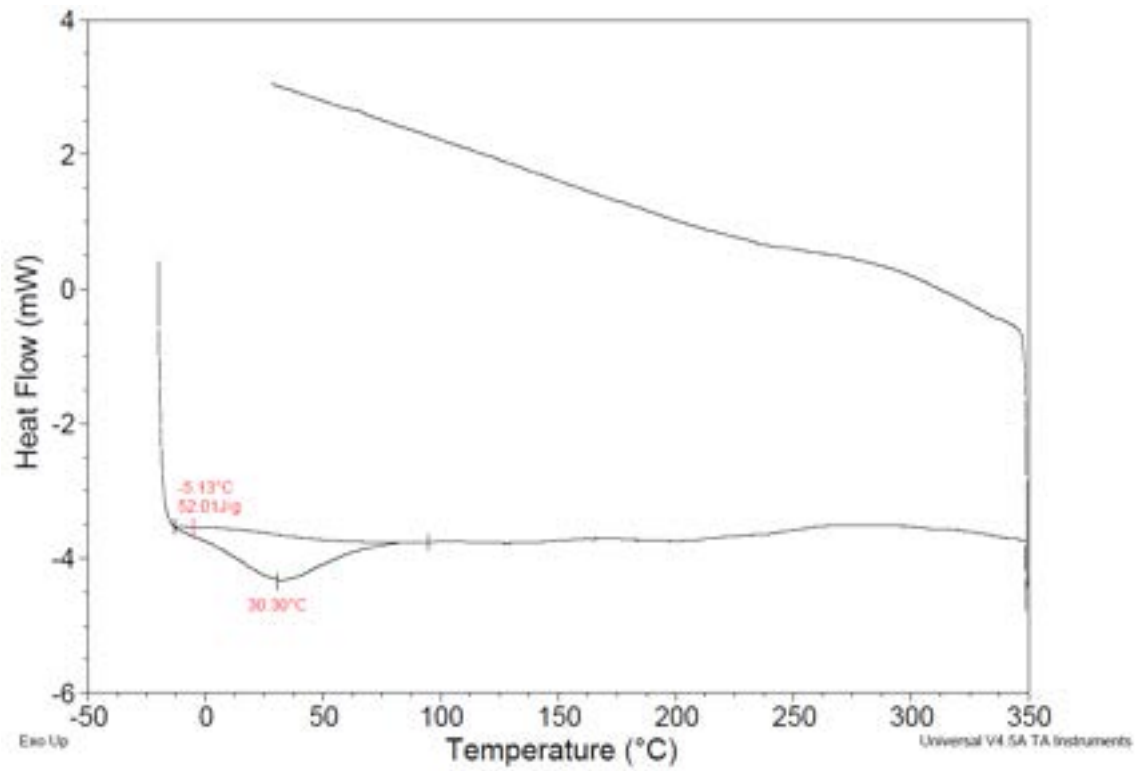


Figura 14.63: Profilo DSC del grano attivato a secco a 650°C per 12 ore.

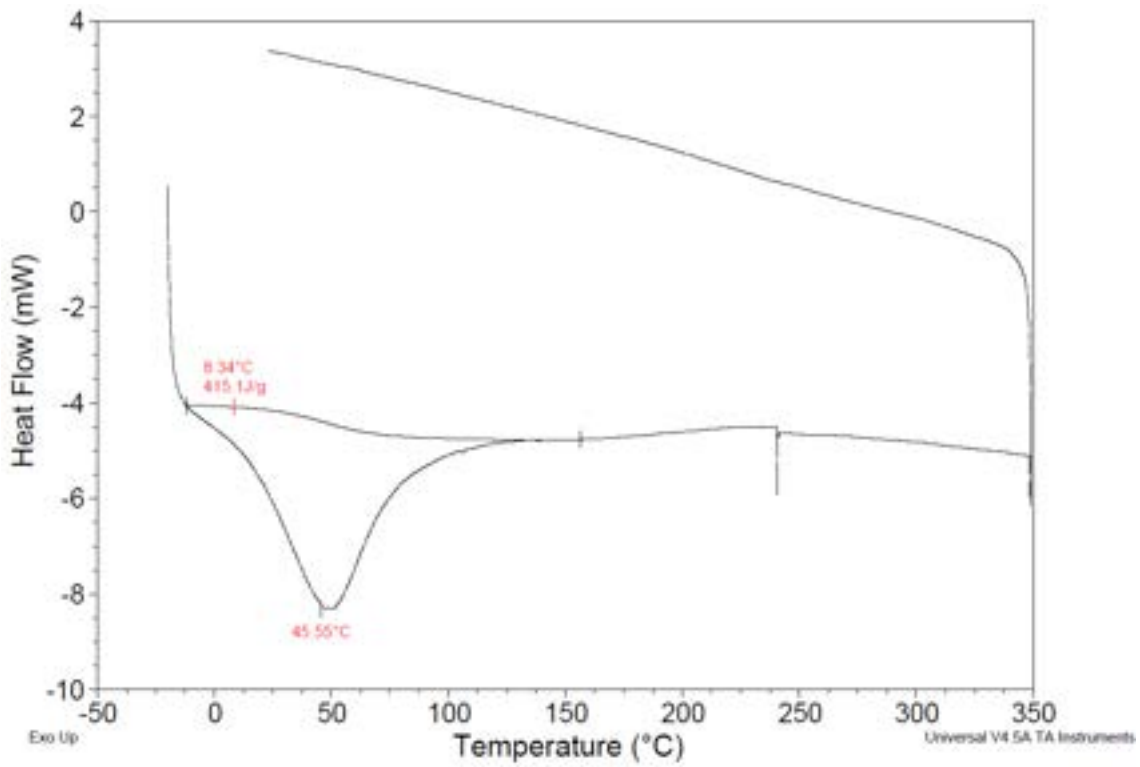


Figura 14.64: Profilo DSC del grano attivato a secco a 650°C per 8 ore.

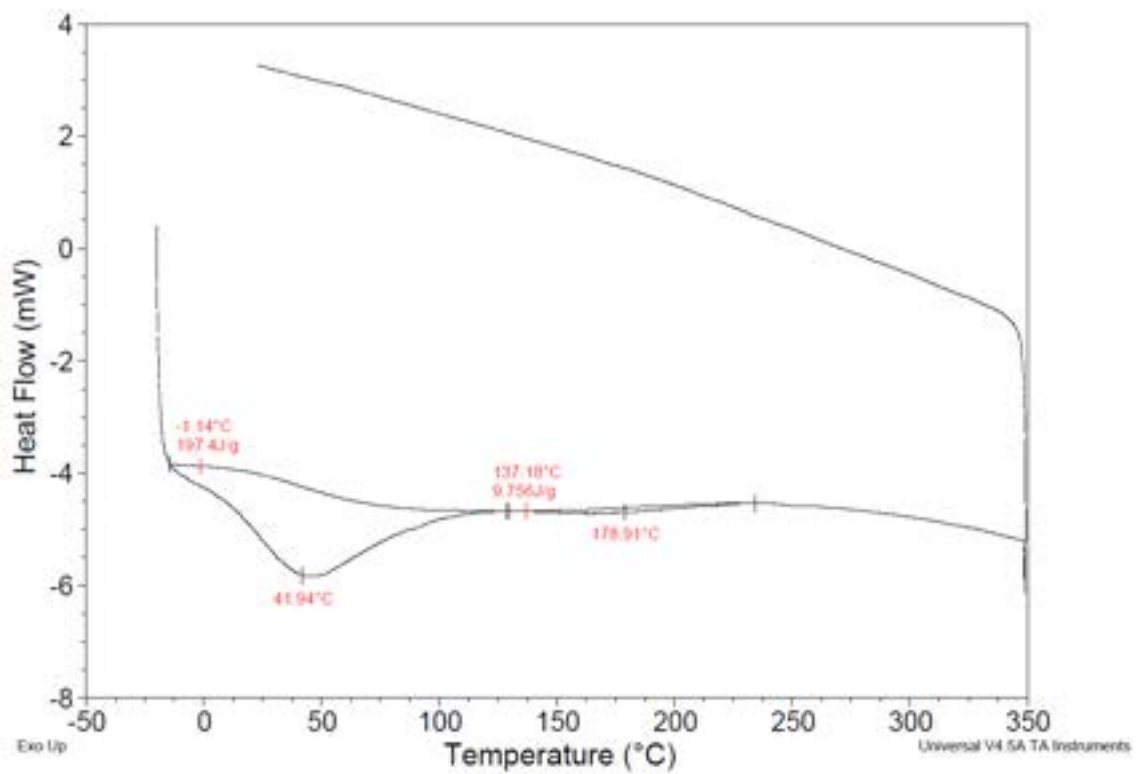


Figura 14.65: Profilo DSC del grano attivato a secco a 650°C per 4 ore.

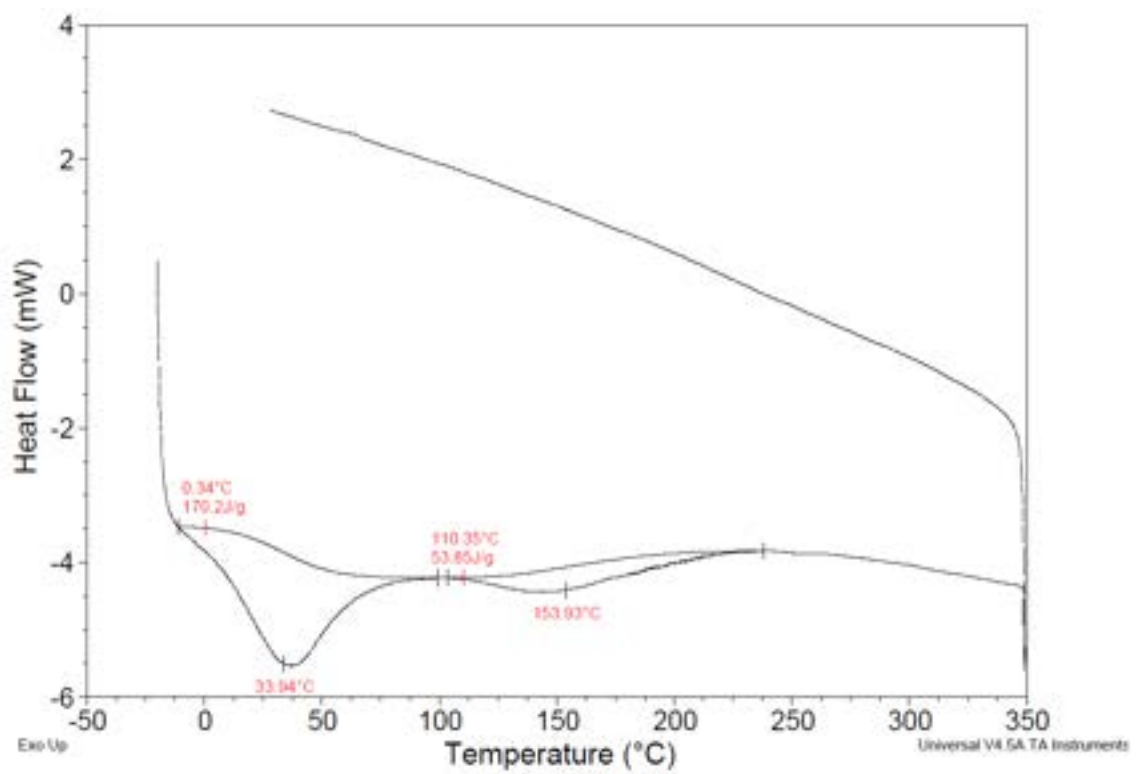


Figura 14.66: Profilo DSC del grano attivato a secco a 650°C per 2 ore.

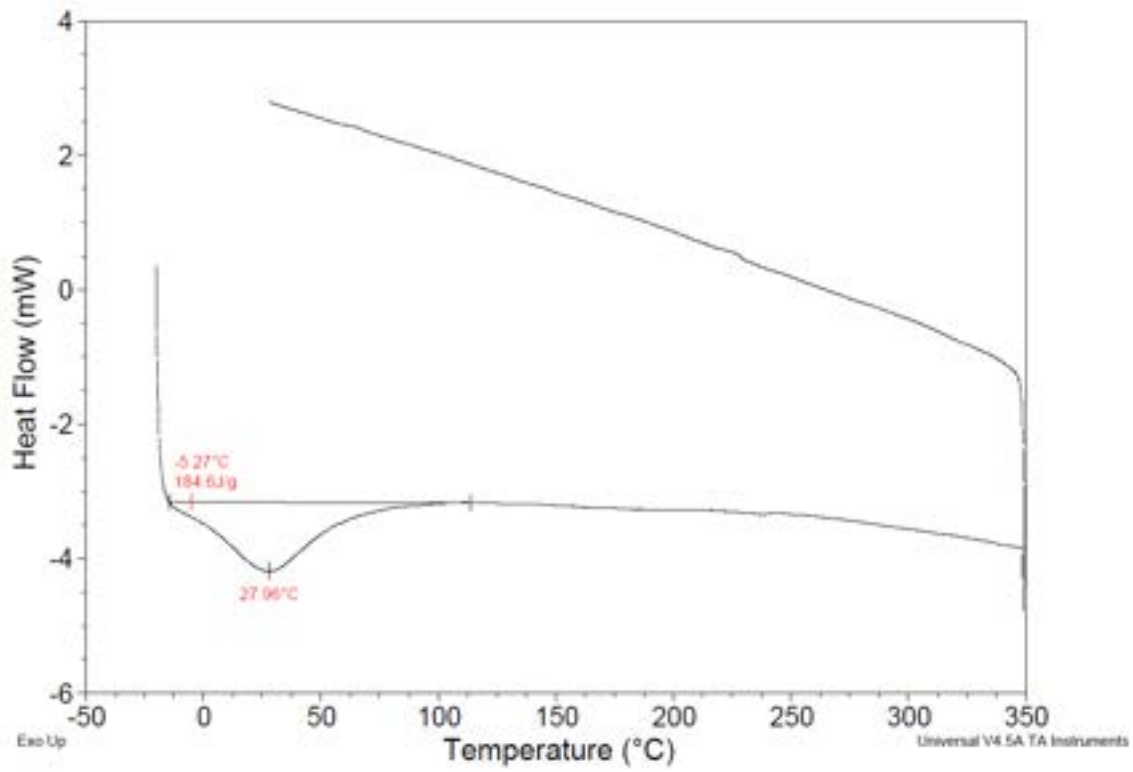


Figura 14.67: Profilo DSC del grano attivato a secco a 450°C per 12 ore.

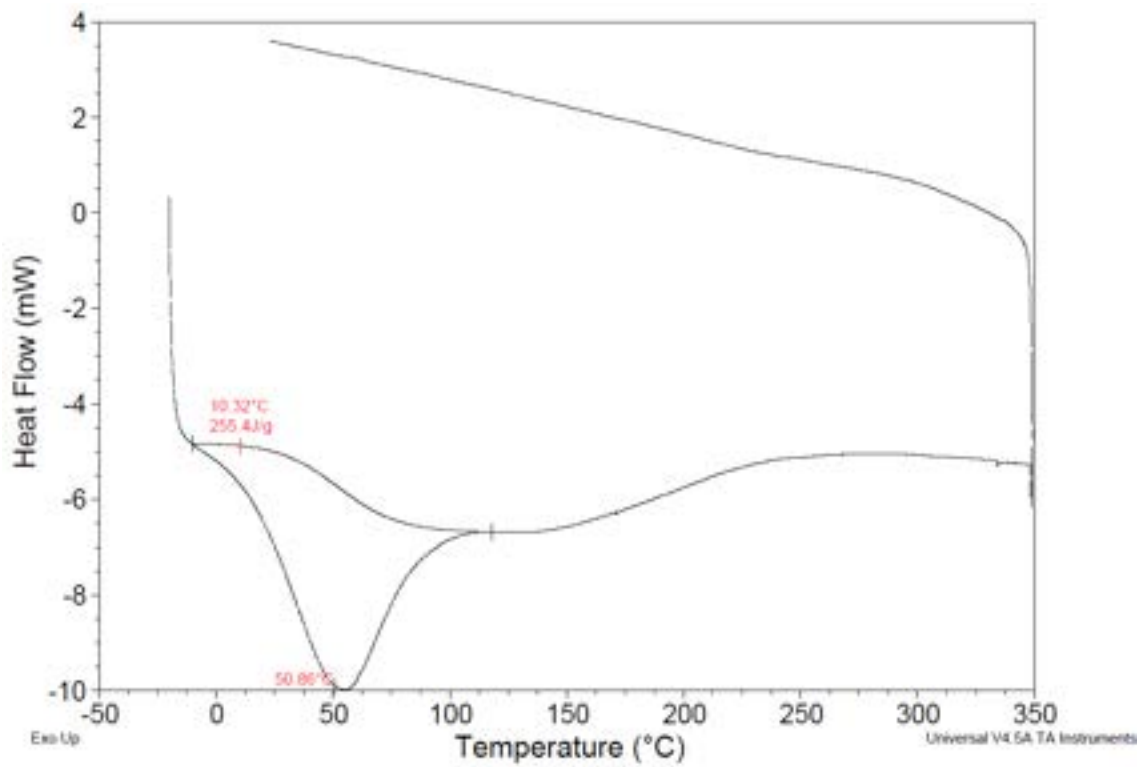


Figura 14.68: Profilo DSC del grano attivato a secco a 450°C per 8 ore.

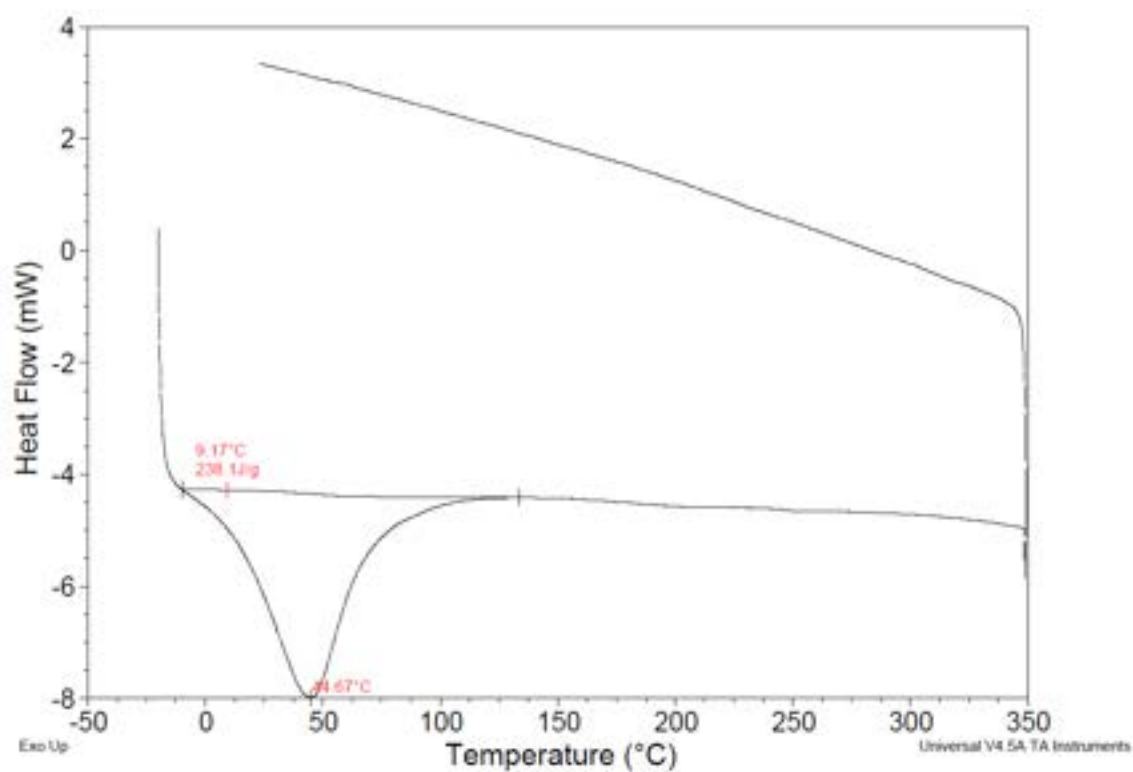


Figura 14.69: Profilo DSC del grano attivato a secco a 450°C per 4 ore.

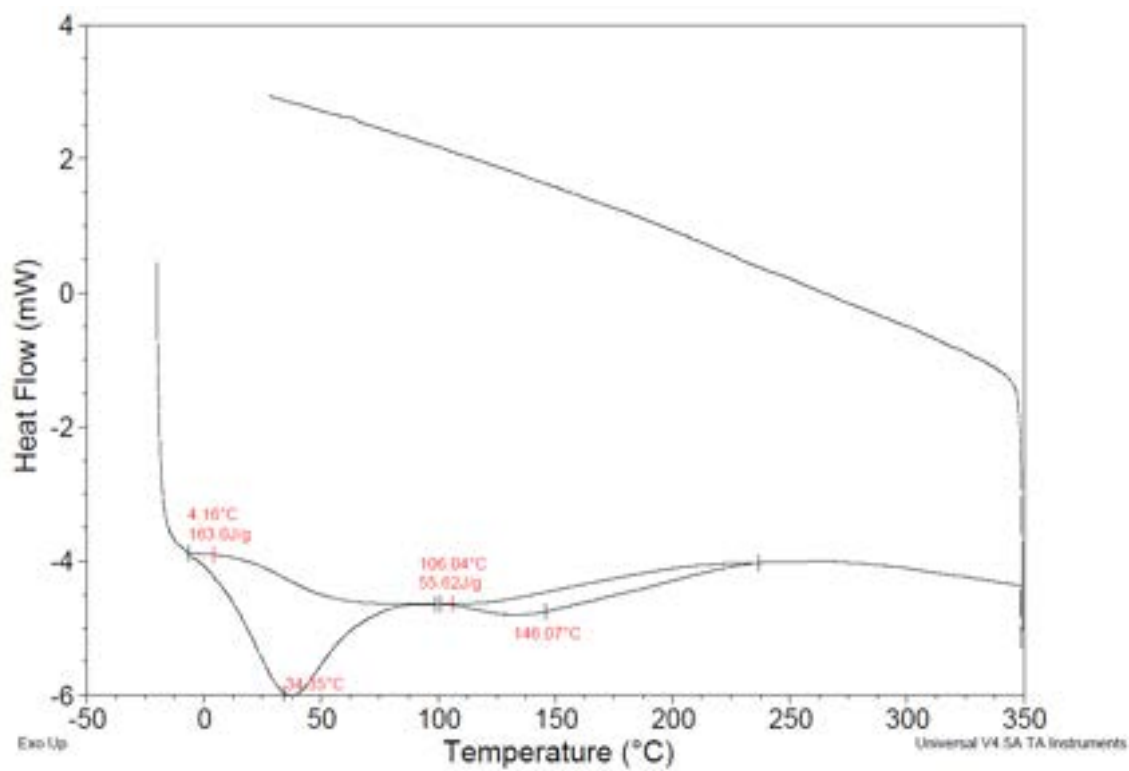


Figura 14.70: Profilo DSC del grano attivato a secco a 450°C per 2 ore.

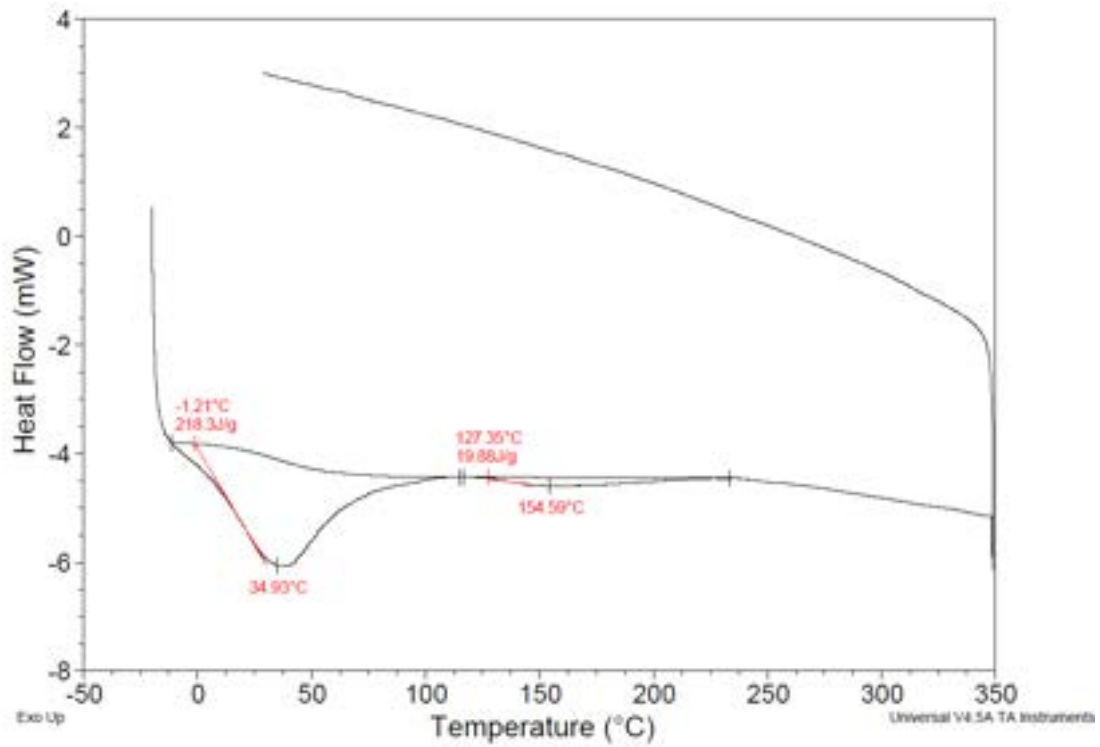


Figura 14.71: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 12 ore.

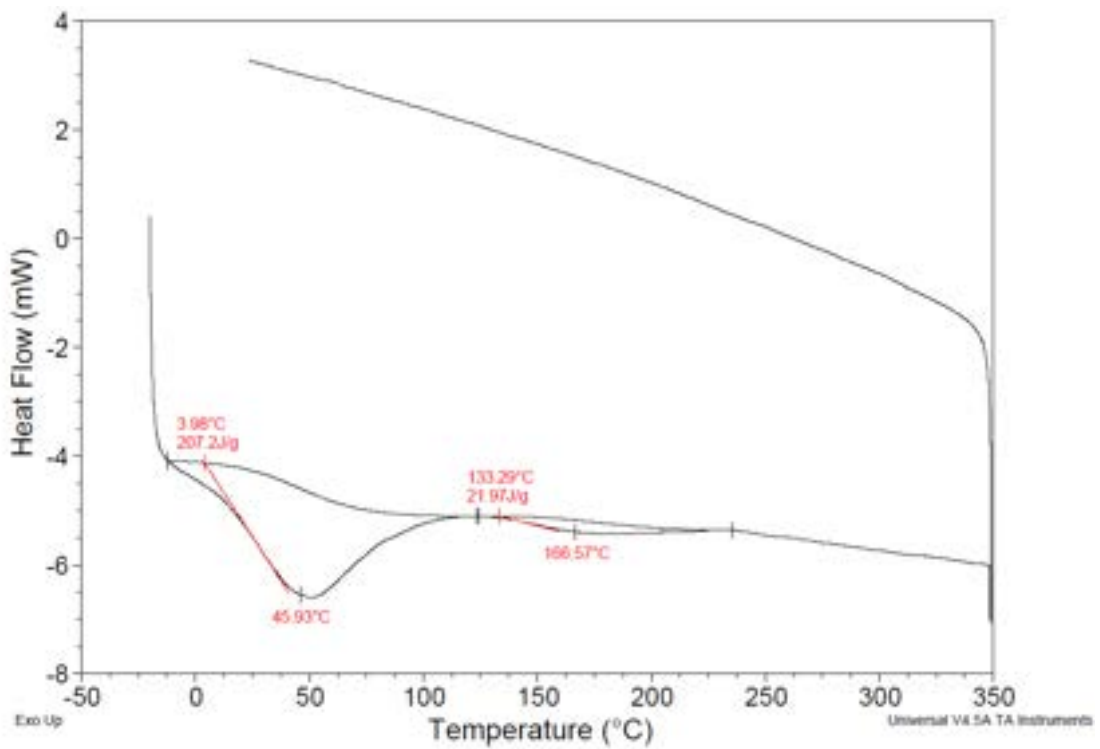


Figura 14.72: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 8 ore.

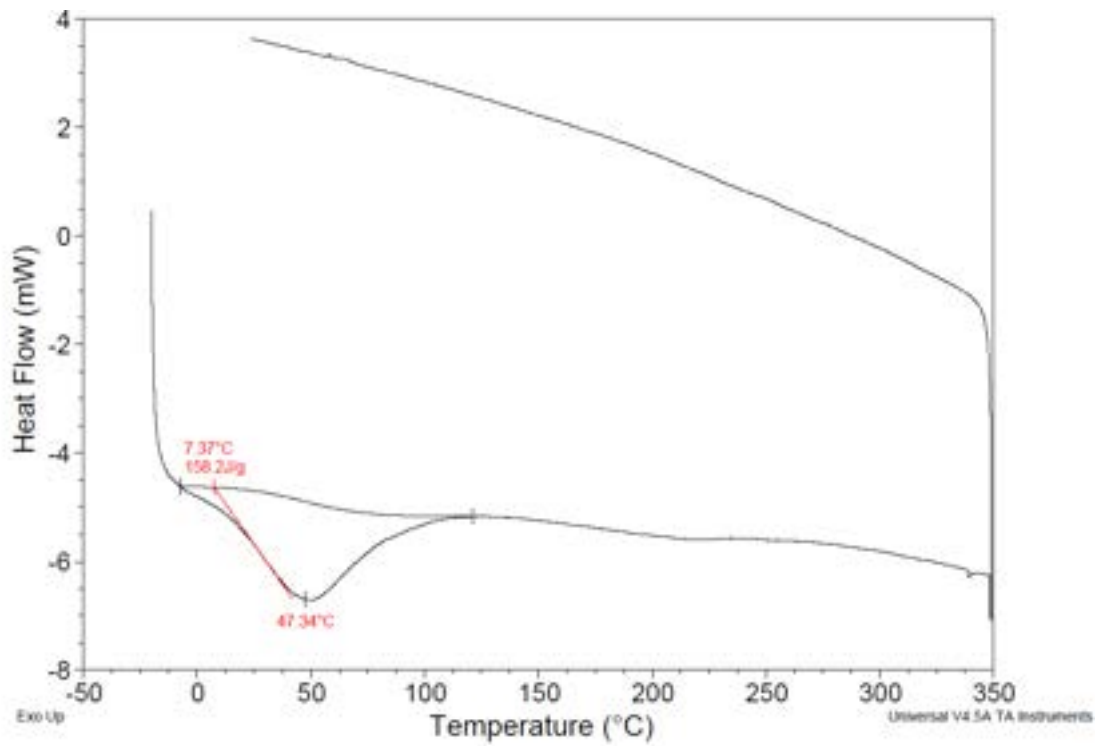


Figura 14.73: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 650°C per 2 ore.

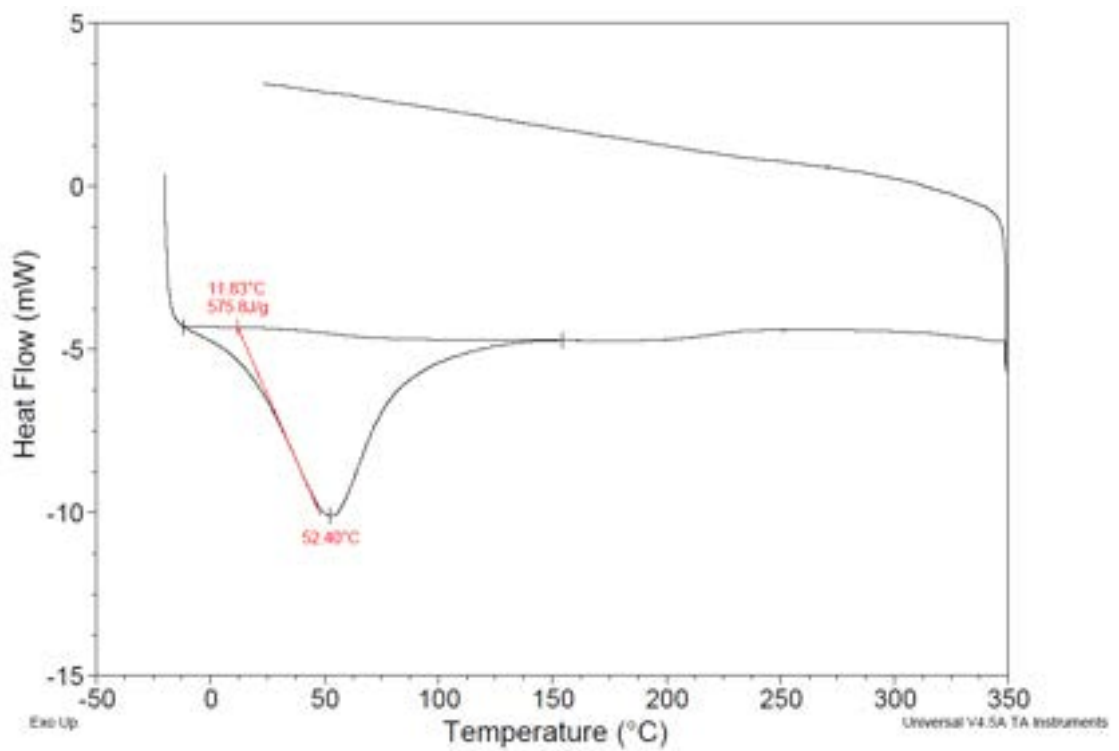


Figura 14.74: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 12 ore.

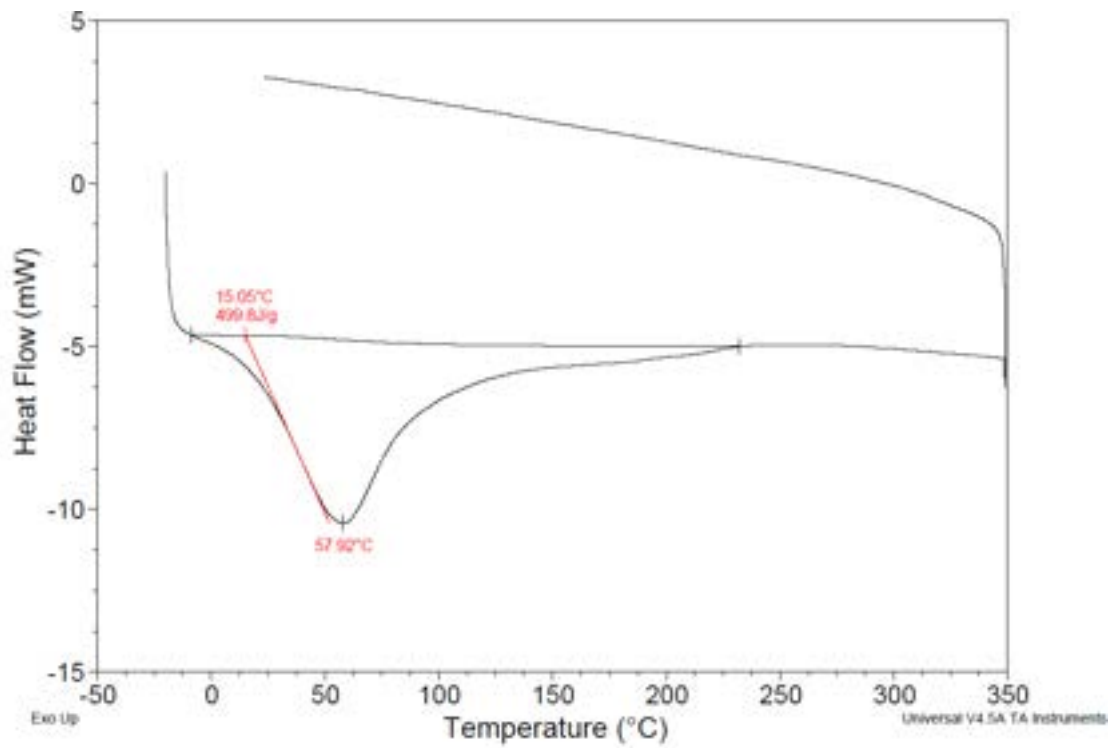


Figura 14.75: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 8 ore.

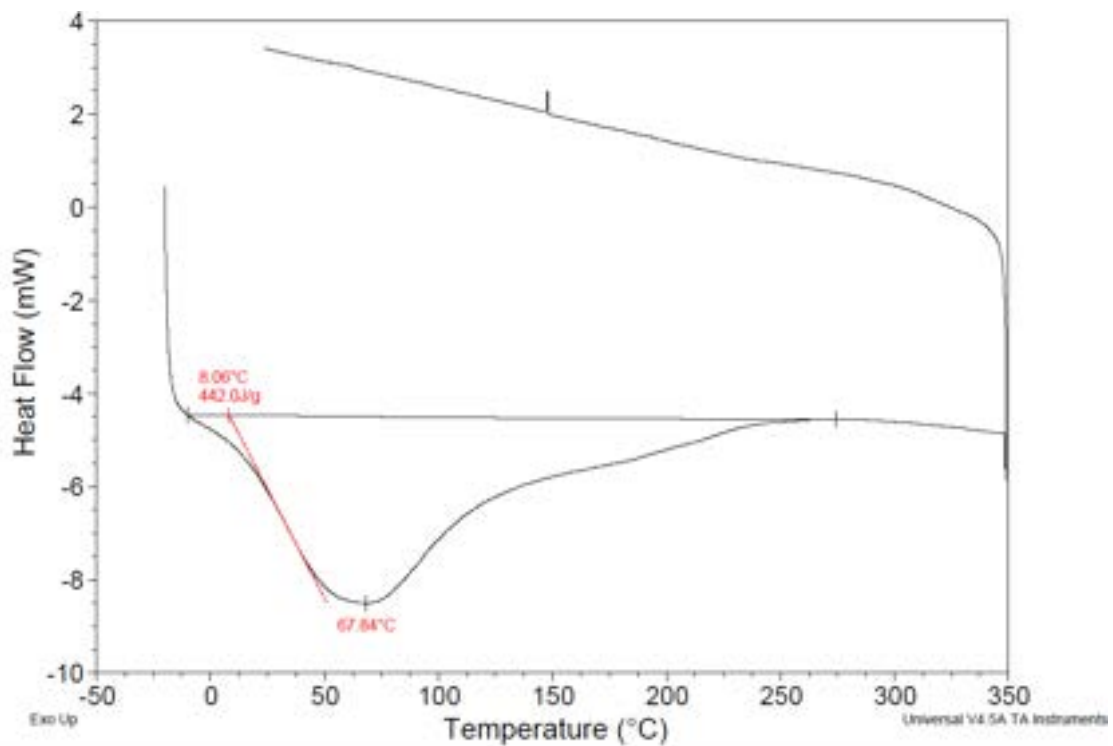


Figura 14.76: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 4 ore.

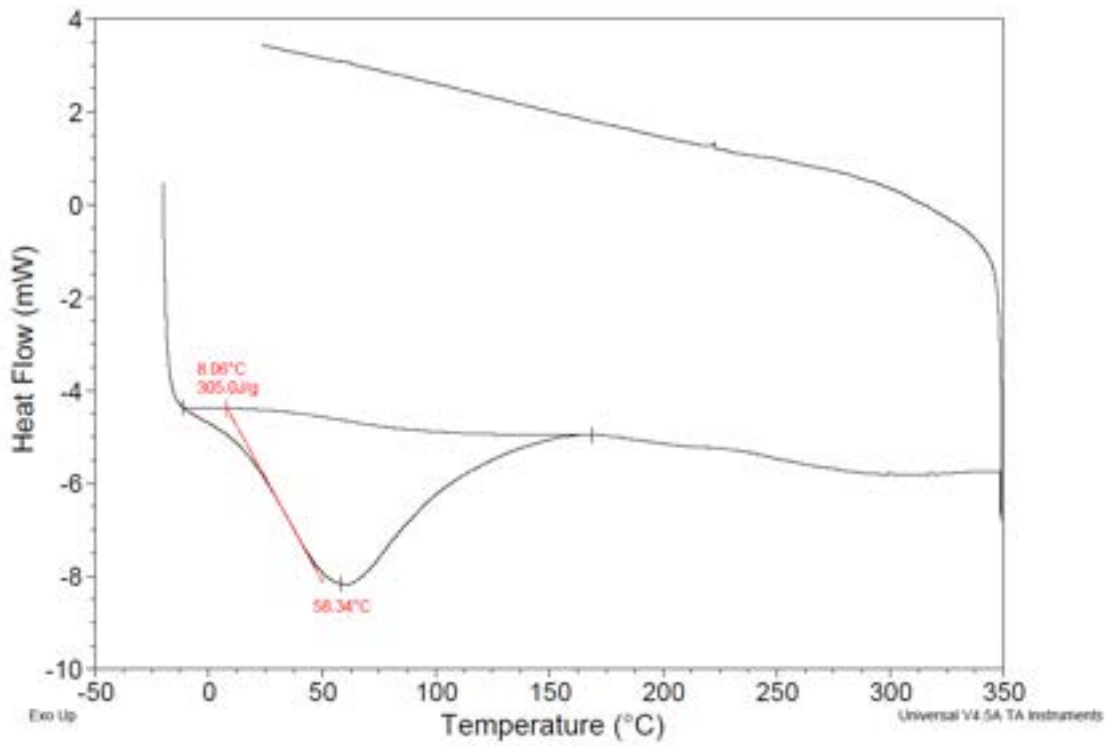


Figura 14.77: Profilo DSC del fagiolo attivato in soluzione a 450°C per 2 ore.

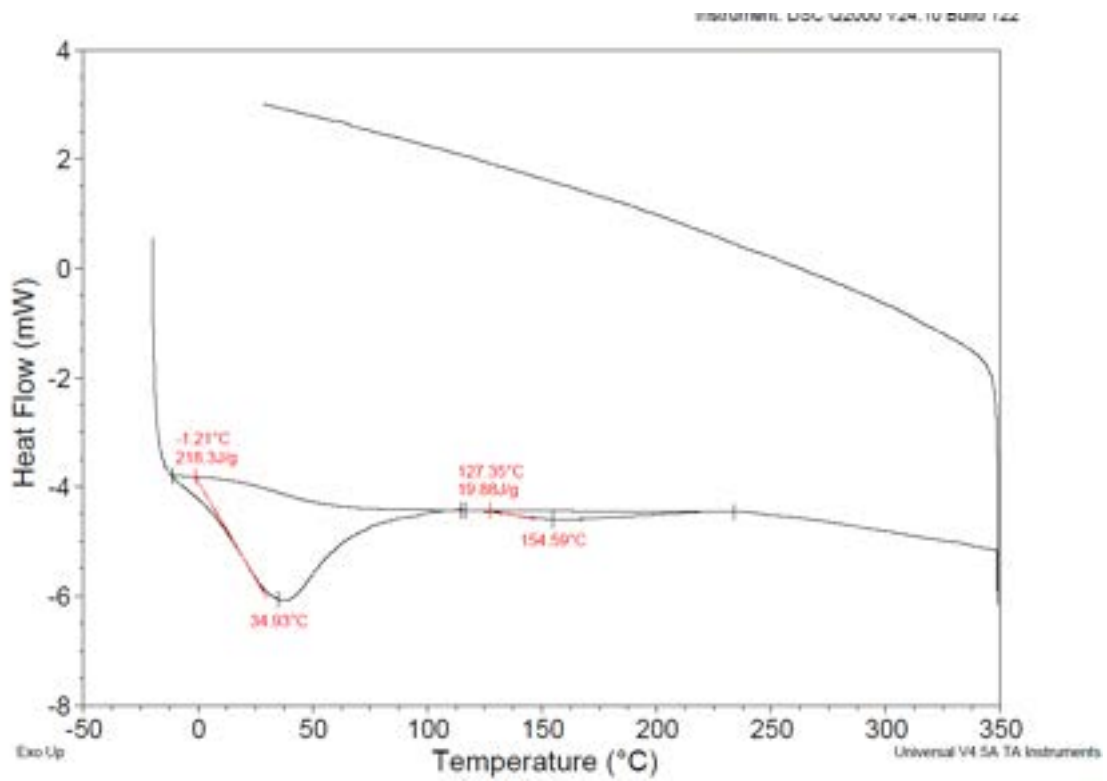


Figura 14.78: Profilo DSC del fagiolo attivato a secco a 650°C per 12 ore.

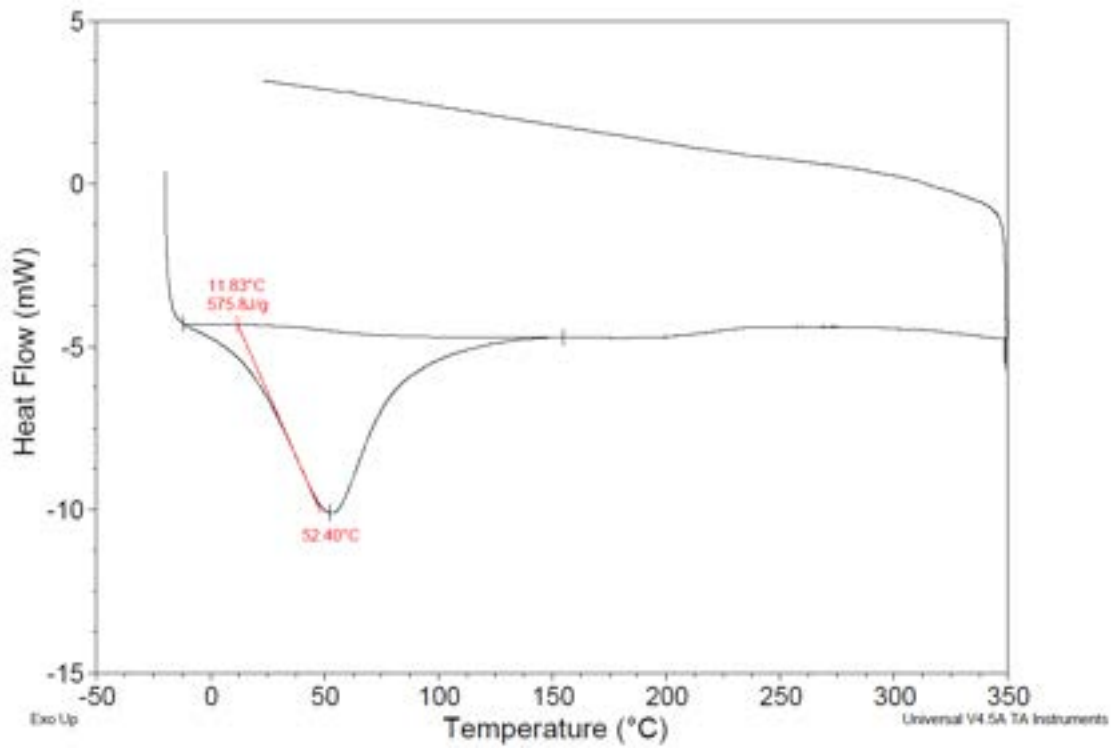


Figura 14.79: Profilo DSC del fagiolo attivato a secco a 450°C per 12 ore.

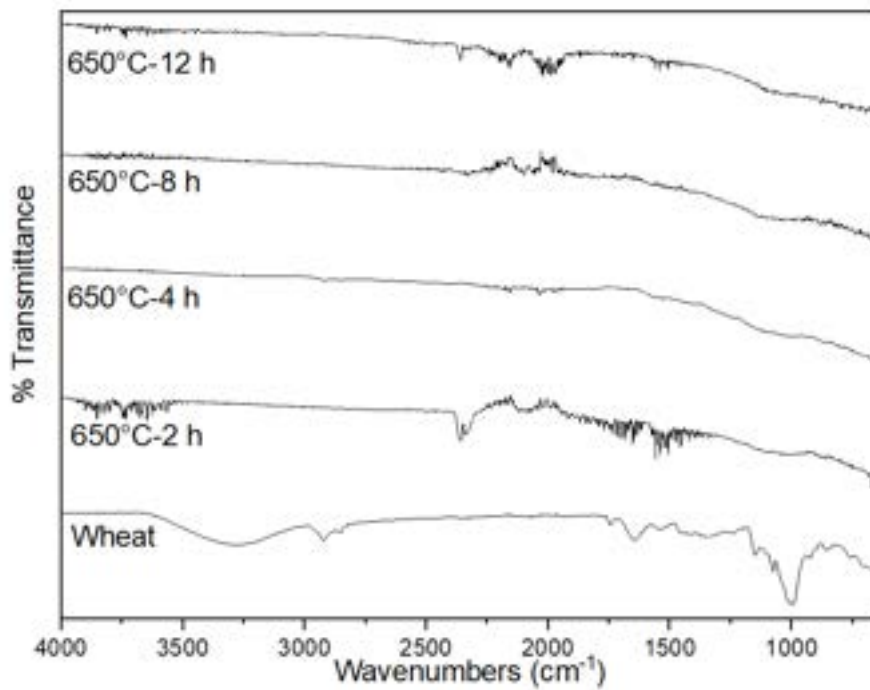


Figura 14.80: Spettro IR del grano pirolizzato a 650°C.

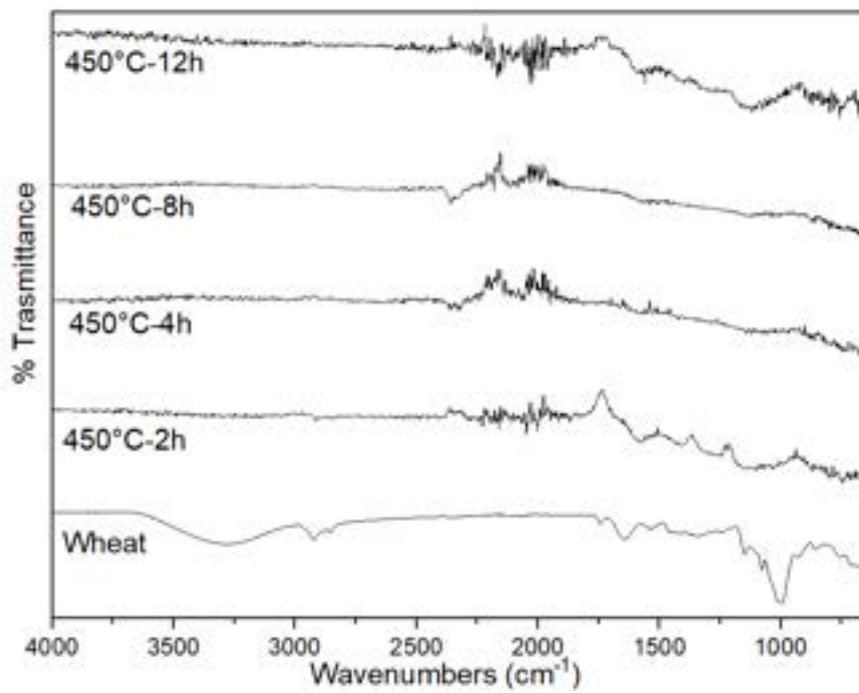


Figura 14.81: Spettro IR del grano pirolizzato a 450°C.

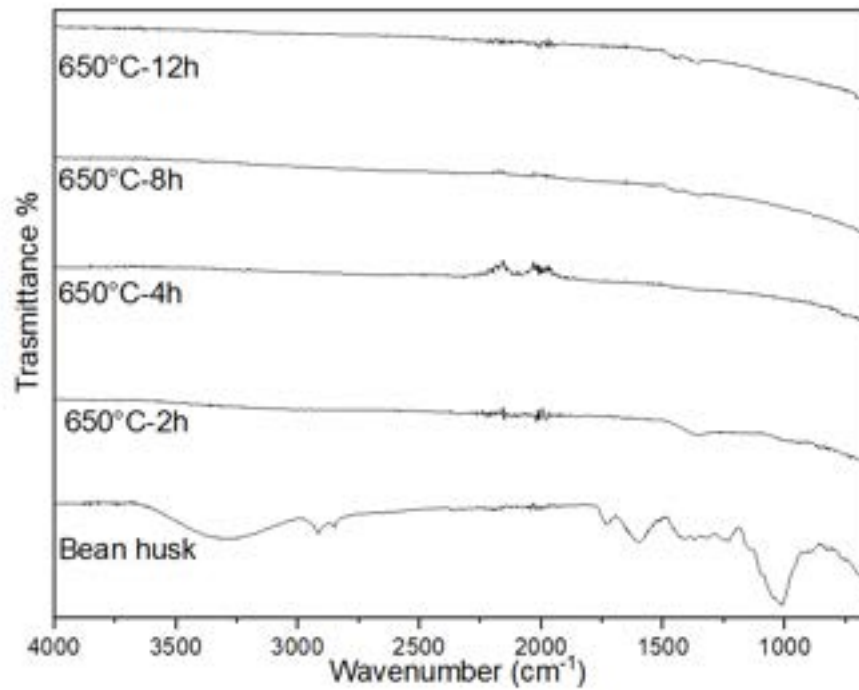


Figura 14.82: Spettro IR del fagiolo pirolizzato a 650°C.

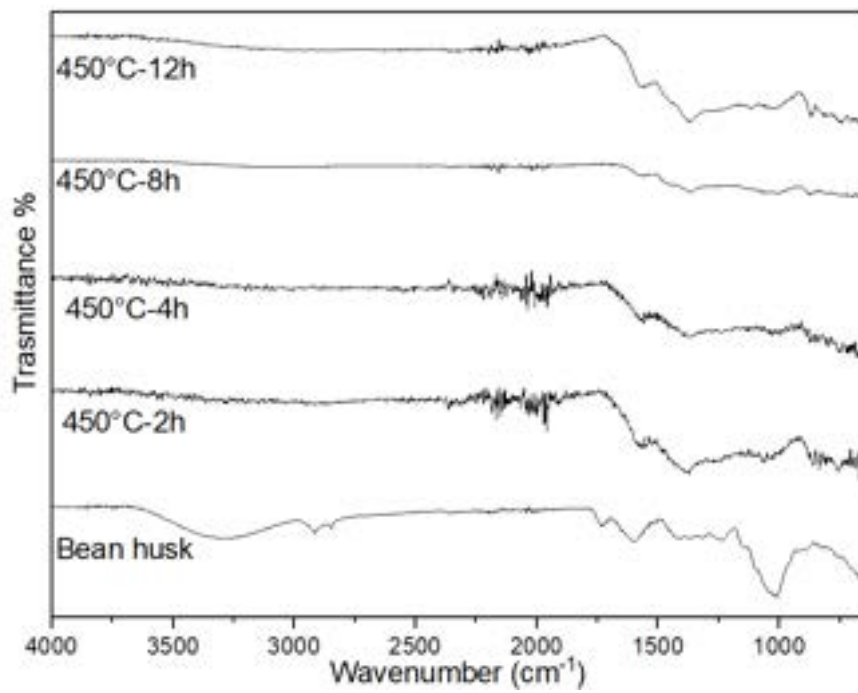


Figura 14.83: Spettro IR del fagiolo pirolizzato a 450°C.

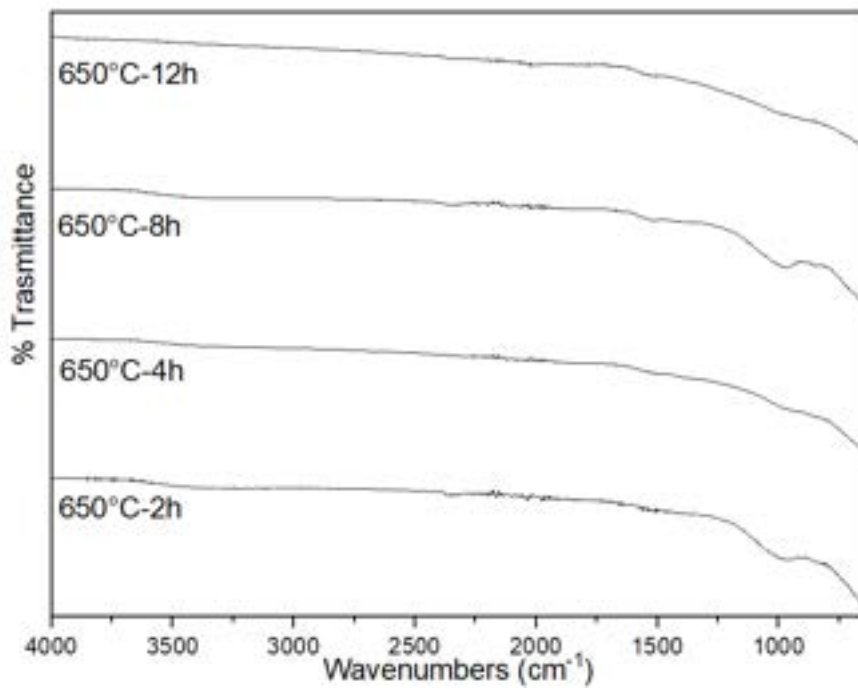


Figura 14.84: Spettro IR del grano attivato in soluzione a 650°C.

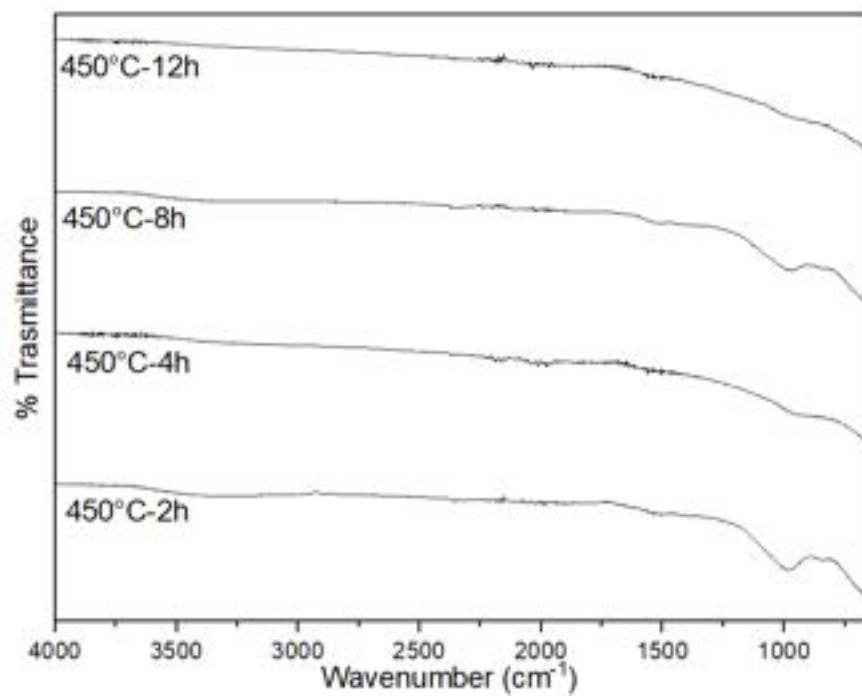


Figura 14.85: Spettro IR del grano attivato in soluzione a 450°C.

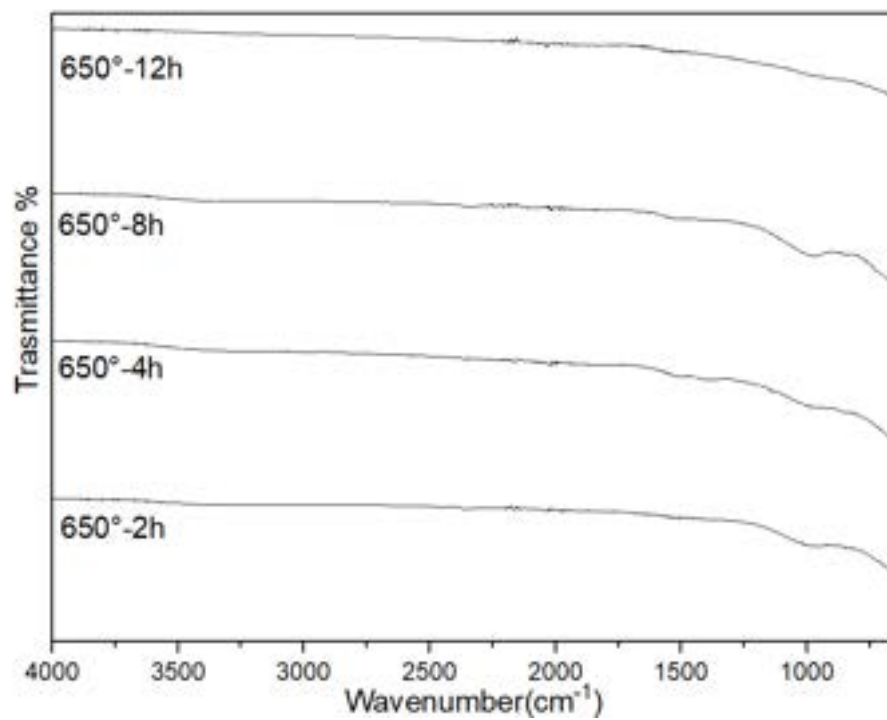


Figura 14.86: Spettro IR del grano attivato a secco a 650°C.

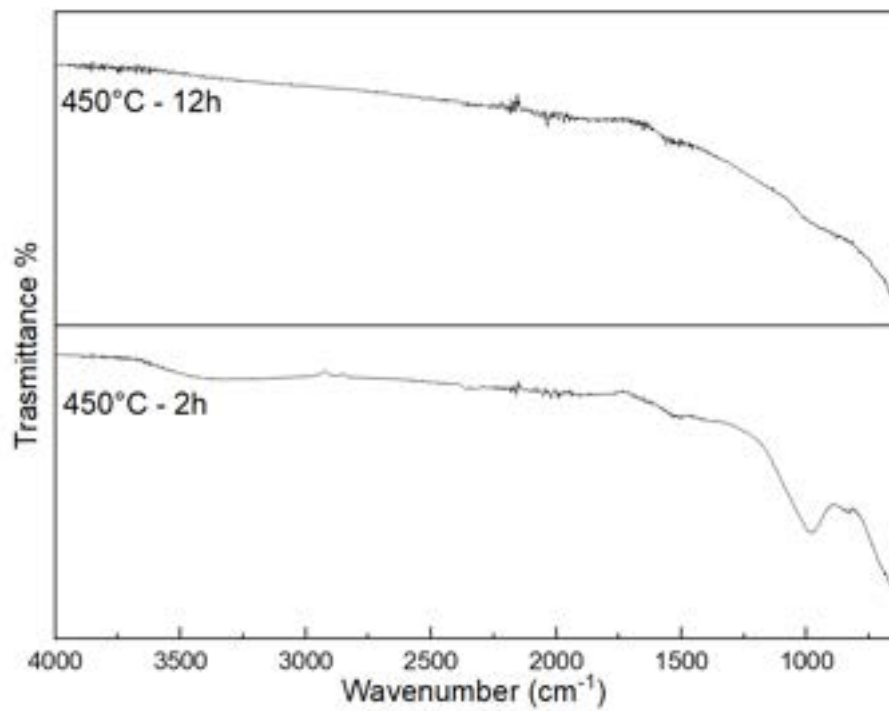


Figura 14.87: Spettro IR del grano attivato a secco a 450°C.

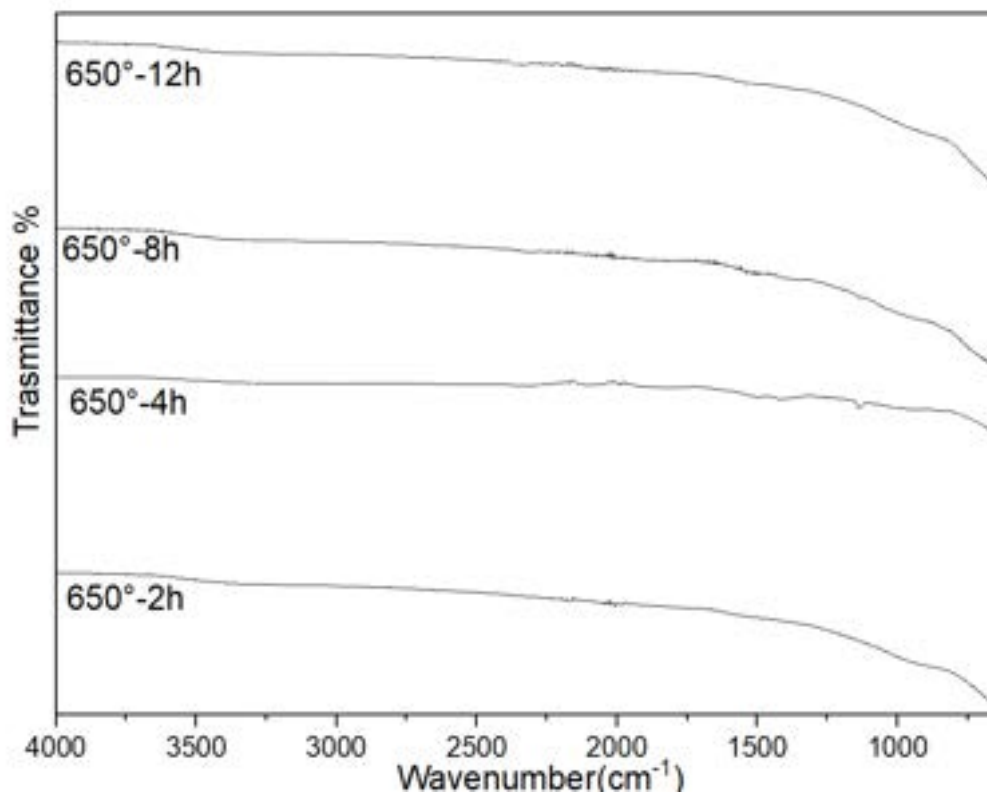


Figura 14.88: Spettro IR del fagiolo attivato in soluzione a 650°C.

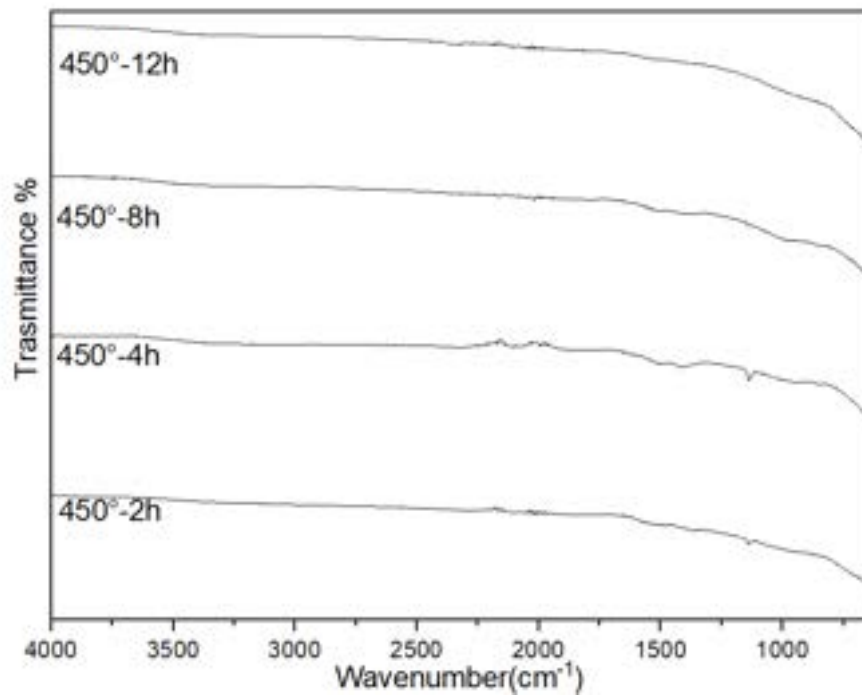


Figura 14.89: Spettro IR del fagiolo attivato in soluzione a 450°C.

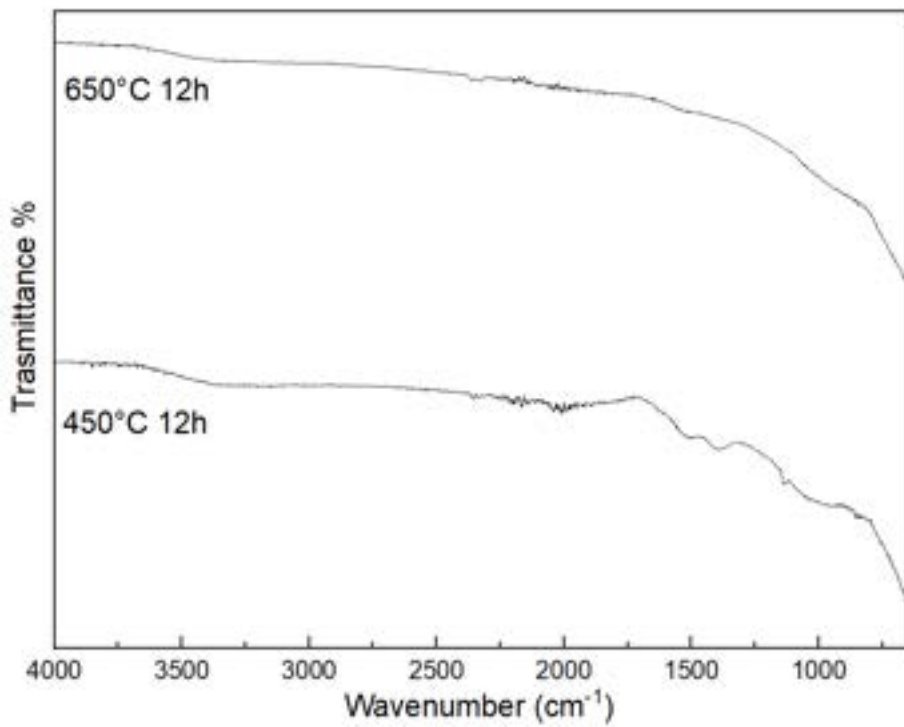


Figura 14.90: Spettro IR del fagiolo attivato a secco.

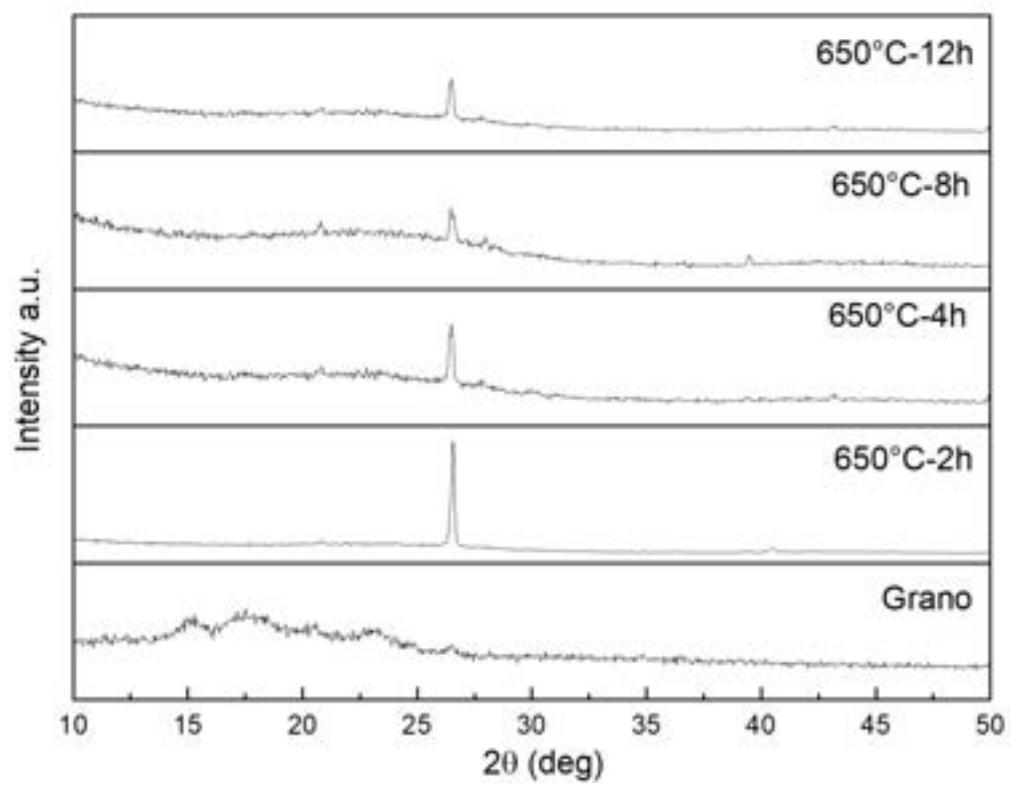


Figura 14.91: XRD del grano pirolizzato a 650°C.

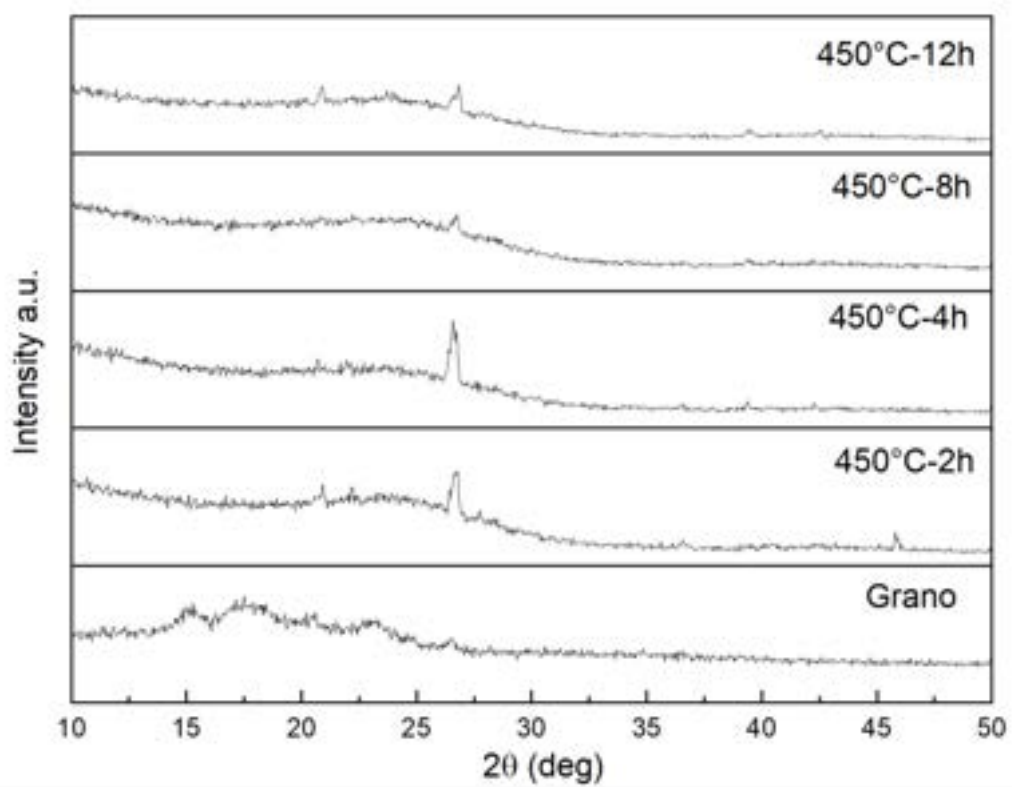


Figura 14.92: XRD del grano pirolizzato a 450°C.

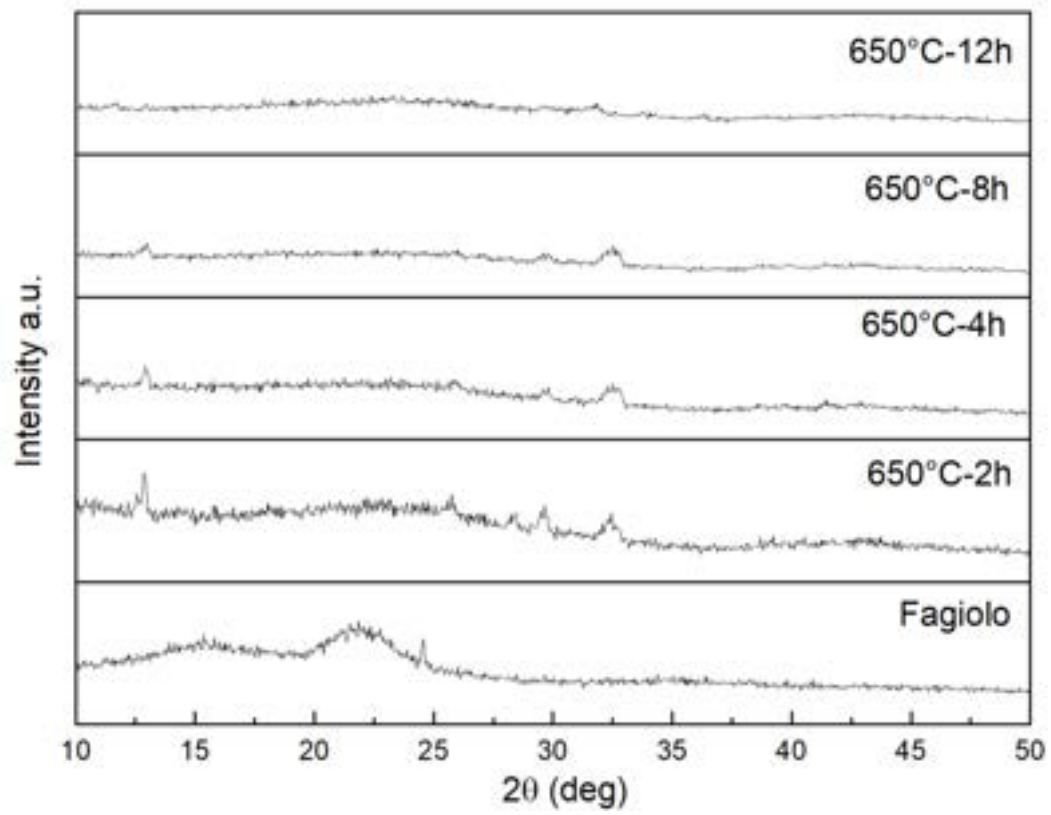


Figura 14.93: XRD del fagiolo pirolizzato a 650°C.

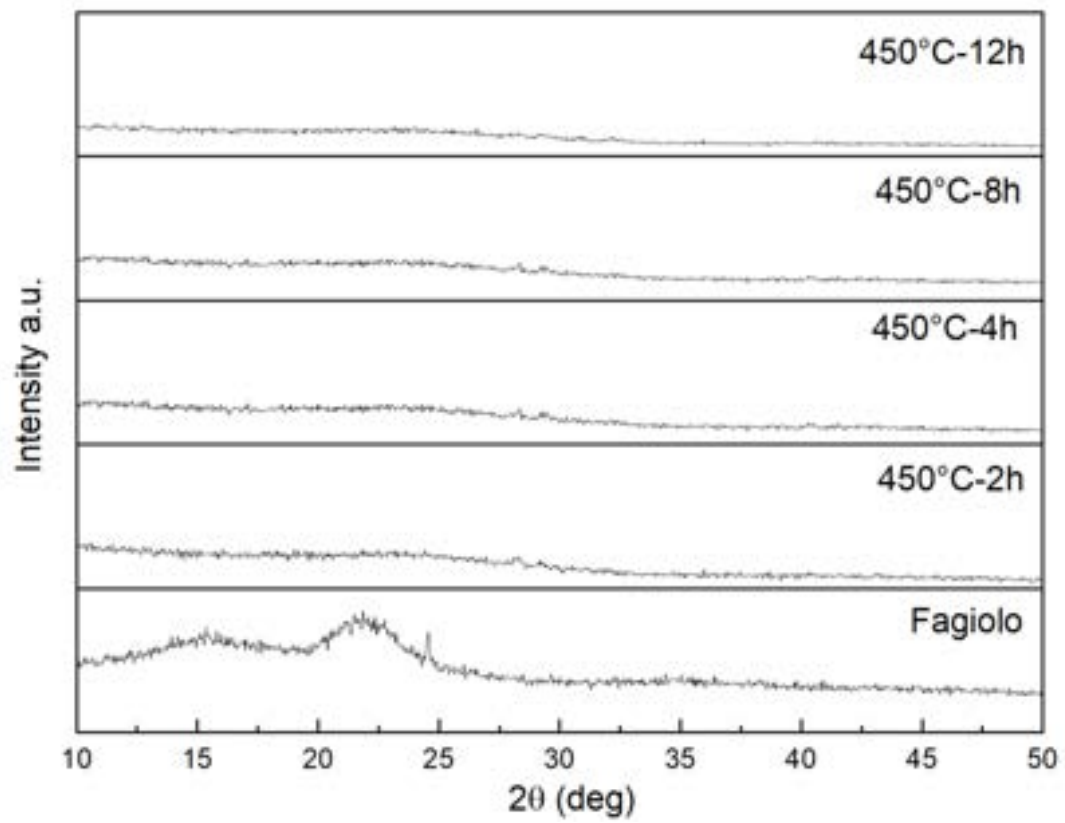


Figura 14.94: XRD del fagiolo pirolizzato a 450°C.

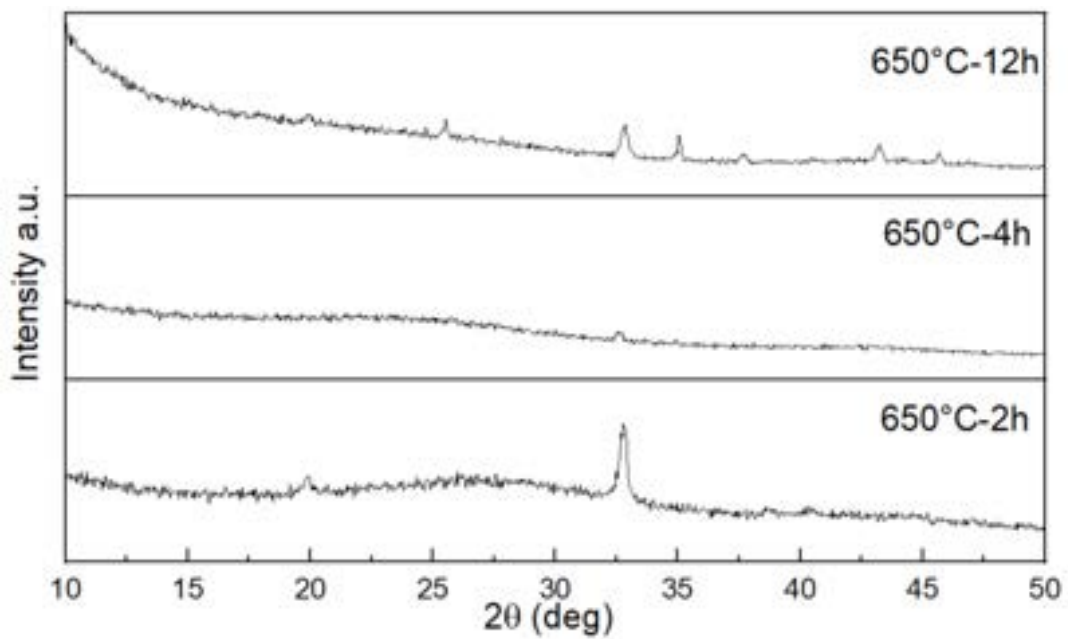


Figura 14.95: XRD del grano attivato in soluzione a 650°C.

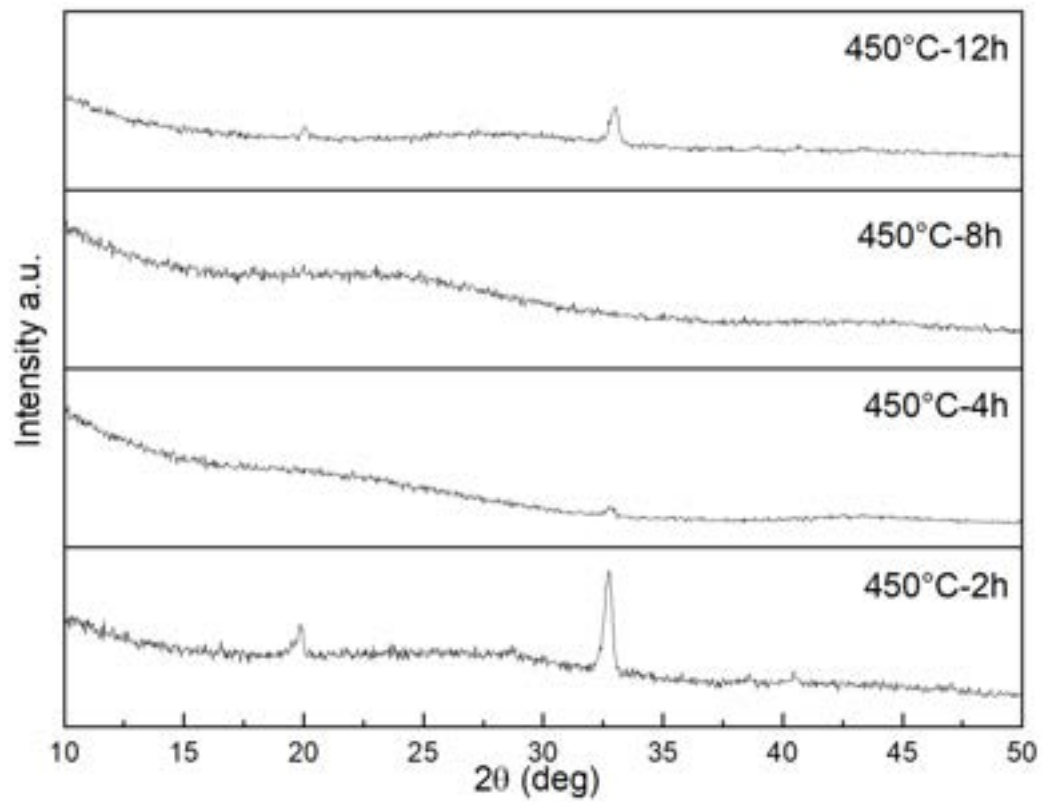


Figura 14.96: XRD del grano attivato in soluzione a 450°C.

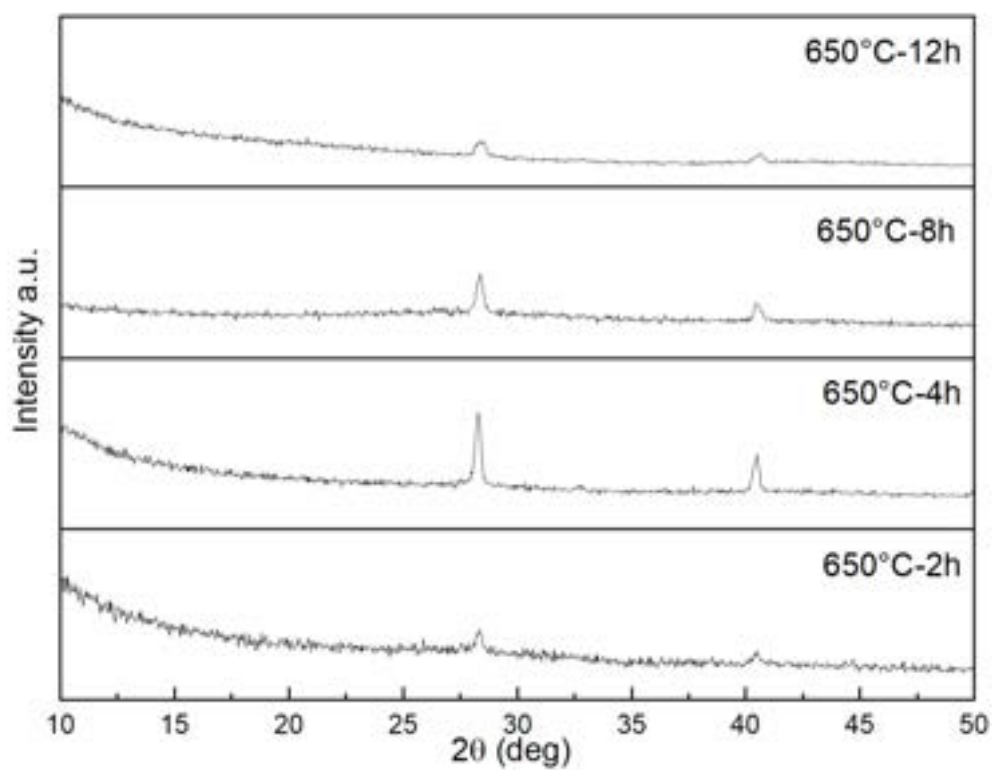


Figura 14.97: XRD del grano attivato a secco a 650°C.

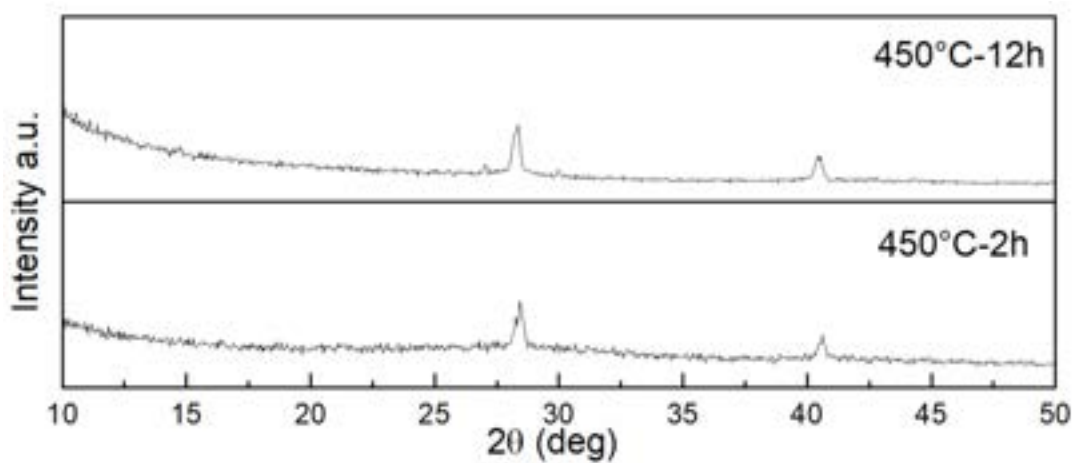


Figura 14.98: XRD del grano attivato a secco a 450°C.

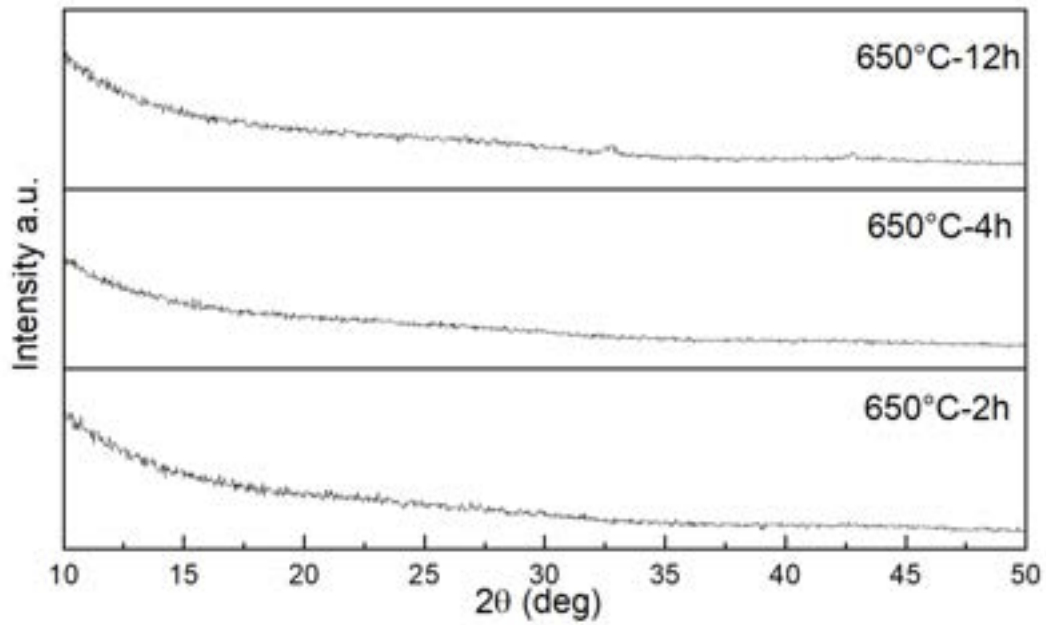


Figura 14.99: XRD del fagiolo attivato in soluzione a 650°C.

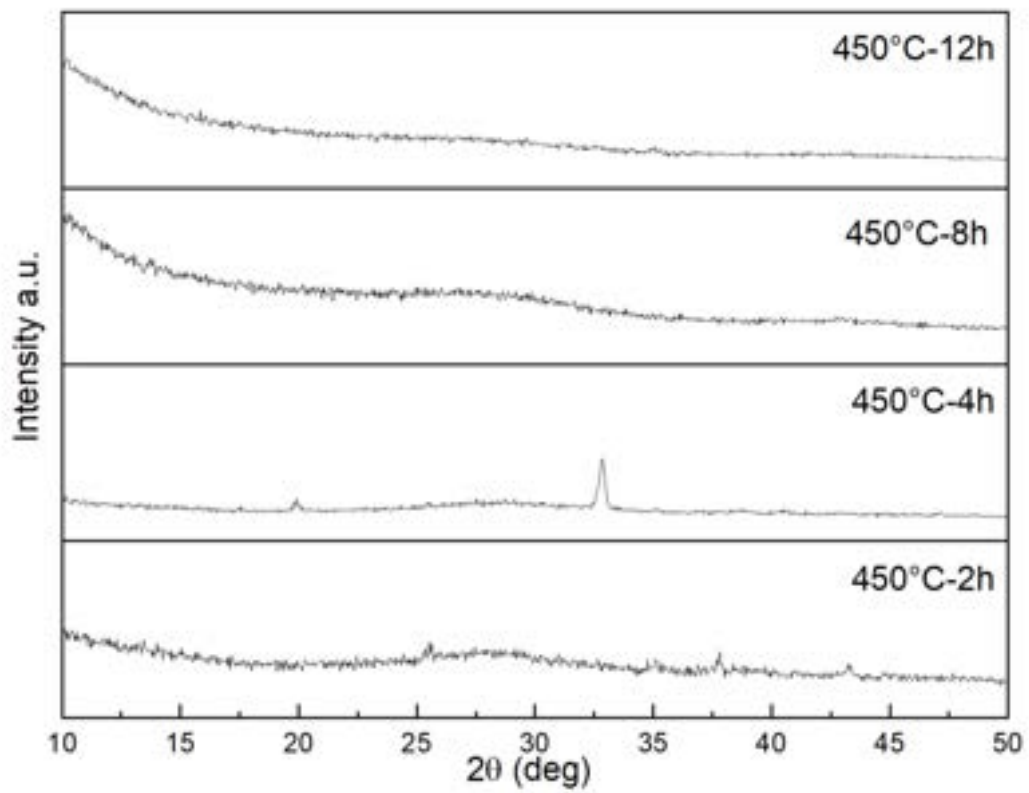


Figura 14.100: XRD del fagiolo attivato in soluzione a 450°C.

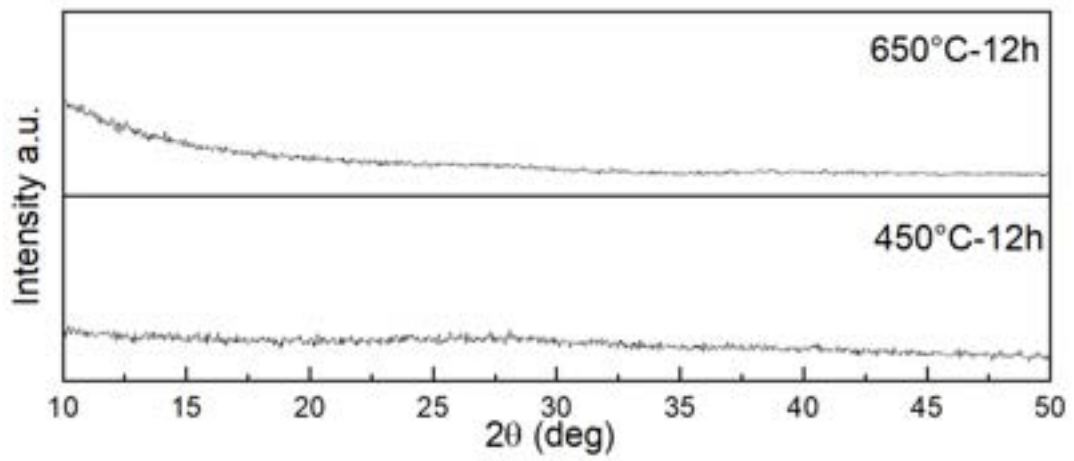


Figura 14.101: XRD del fagiolo attivato a secco.

Bibliografia

- [1] Xiao-fei Tan, Shao-bo Liu, Yun-guo Liu, Yan-ling Gu, Guang-ming Zeng, Xin-jiang Hu, Xin Wang, Shao-heng Liu, and Lu-hua Jiang. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource technology*, 227:359–372, 2017.
- [2] Wu-Jun Liu, Hong Jiang, and Han-Qing Yu. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical reviews*, 115(22):12251–12285, 2015.
- [3] Europe’s eyes on Earth Copernicus. Daily global surface air temperature anomaly for 1940-2023 with reference to the 1850-1900 pre-industrial period. *ECMWF*, 2023. <https://climate.copernicus.eu/global-temperature-exceeds-2degc-above-pre-industrial-average-17-november>.
- [4] IRENA: International Renewable Energy Agency. World energy transitions outlook 2022, 2022. <https://www.irena.org/Digital-Report/World-Energy-Transitions-Outlook-2022#page-5> Ultimo accesso online 23/11/2023.
- [5] Hannah Ritchie, Max Roser, and Pablo Rosado. Renewable energy. *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/renewable-energy>.
- [6] Laurence M. Krauss. La fisica del cambiamento climatico. *Raffaello Cortina Editore*, 2022. ISBN 978-88-3285-423-7.
- [7] Hydrogen Europe. Tech - hydrogen storage, 2023. hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2021/11/Tech-OverviewHydrogen.
- [8] R Yukesh Kannah, S Kavitha, O Parthiba Karthikeyan, Gopalakrishnan Kumar, N Vo Dai-Viet, J Rajesh Banu, et al. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods—a review. *Bioresource technology*, 319:124175, 2021.
- [9] Alfredo Ursua, Luis M Gandia, and Pablo Sanchis. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2):410–426, 2011.
- [10] Ulrich Eberle. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Hydrogen, Fuel Cell & Electric Propulsion Research Strategy, GM Alternativ*, 100(2):1521–3773, 2009.
- [11] Benedetto Schiavo. Tesi di dottorato di ricerca in fisica applicata. solid state hydrogen storage: A study on different materials and development of an applicative system.
- [12] John O Abe, API Popoola, Emmanuel Ajenifuja, and Olawale M Popoola. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29):15072–15086, 2019.

-
- [13] Joakim Andersson and Stefan Grönkvist. Large-scale storage of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 44(23):11901–11919, 2019.
- [14] Nejc Klopčič, Ilena Grimmer, Franz Winkler, Markus Sartory, and Alexander Trattner. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 72:108456, 2023.
- [15] G Petitpas, P Bénard, Leonard E Klebanoff, Jinsheng Xiao, and S Aceves. A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods. *International journal of hydrogen energy*, 39(20):10564–10584, 2014.
- [16] Channing Ahn and Justin Purewal. Storage materials based on hydrogen physisorption. *Hydrogen storage technology, materials and applications*, page 213, 2012.
- [17] NL Panwar and Ashish Pawar. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–23, 2020.
- [18] Anil Kumar Sakhiya, Abhijeet Anand, and Priyanka Kaushal. Production, activation, and applications of biochar in recent times. *Biochar*, 2:253–285, 2020.
- [19] Furat Dawood, Martin Anda, and GM Shafiullah. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7):3847–3869, 2020.
- [20] Hydrogen Europe. Tech - overview hydrogen applications, 2023. hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2021/11/Tech-OverviewHydrogen.
- [21] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global hydrogen review 2022, Ultimo accesso online 17/11/2023.
- [22] Etech Monkey. Future hydrogen uses and demand, Ultimo accesso online 17/11/2023.
- [23] Joo Sousa Cardoso, Valter Silva, Rodolfo C Rocha, Matthew J Hall, Mario Costa, and Daniela Eusebio. Ammonia as an energy vector: Current and future prospects for low-carbon fuel applications in internal combustion engines. *Journal of Cleaner Production*, 296:126562, 2021.
- [24] Fadwa Eljack and Monzure-Khoda Kazi. Prospects and challenges of green hydrogen economy via multi-sector global symbiosis in qatar. *Frontiers in Sustainability*, 1:612762, 2021.
- [25] Pavlos Nikolaidis and Andreas Poullikkas. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67:597–611, 2017.
- [26] Mehdi Mehrpooya and Roghayeh Habibi. A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles. *Journal of Cleaner Production*, 275:123836, 2020.

- [27] Muhammad Aziz, Arif Darmawan, and Firman Bagja Juangsa. Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(68):33756–33781, 2021.
- [28] Y-H Percival Zhang, Barbara R Evans, Jonathan R Mielenz, Robert C Hopkins, and Michael WW Adams. High-yield hydrogen production from starch and water by a synthetic enzymatic pathway. *PloS one*, 2(5):e456, 2007.
- [29] Abudukeremu Kadier, Yibadatihan Simayi, Peyman Abdesahian, Nadia Farhana Azman, K Chandrasekhar, and Mohd Sahaid Kalil. A comprehensive review of microbial electrolysis cells (mec) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1):427–443, 2016.
- [30] Jun Chi and Hongmei Yu. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3):390–394, 2018.
- [31] James E Funk. Thermochemical hydrogen production: past and present. *International journal of hydrogen energy*, 26(3):185–190, 2001.
- [32] Richa Kothari, D Buddhi, and RL Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):553–563, 2008.
- [33] Ibrahim Dincer and Canan Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40(34):11094–11111, 2015.
- [34] Amela Ajanovic, M Sayer, and Reinhard Haas. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(57):24136–24154, 2022.
- [35] Broadleaf. The colour of hydrogen-resource material. <https://broadleaf.com.au/resource-material/the-colour-of-hydrogen/>, Ultimo accesso online 17/11/2023.
- [36] Marc A Rosen and Seama Koochi-Fayegh. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*, 1:10–29, 2016.
- [37] Saad Mekhilef, Rahman Saidur, and Azadeh Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):981–989, 2012.
- [38] Zainul Abdin, Ali Zafaranloo, Ahmad Rafiee, Walter Mérida, Wojciech Lipiński, and Kaveh R Khalilpour. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and sustainable energy reviews*, 120:109620, 2020.

-
- [39] Abdul Ghani Olabi, Tabbi Wilberforce, and Mohammad Ali Abdelkareem. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*, 214:118955, 2021.
- [40] Alexa Capital Arjun Flora, IEEFA; Stephen Prince. The key to the grid of the future. In June 23 panel at IEEFA's virtual Energy Finance 2021 conference, editor, <https://www.youtube.com/watch?v=2JVu3OoegR0>, Ultimo accesso online 17/11/2023.
- [41] Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. Doe technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles, Ultimo accesso online il 17/11/2023.
- [42] Ahmet Ozarslan. Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19):14265–14277, 2012.
- [43] Tobias Brunner and Oliver Kircher. Cryocompressed hydrogen storage. *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology*, pages 711–732, 2016.
- [44] NAA Rusman and M Dahari. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28):12108–12126, 2016.
- [45] Etienne Rivard, Michel Trudeau, and Karim Zaghbi. Hydrogen storage for mobility: A review. *Materials*, 12(12):1973, 2019.
- [46] H Jorschick, M Vogl, P Preuster, A Bösmann, and P Wasserscheid. Hydrogenation of liquid organic hydrogen carrier systems using multicomponent gas mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59):31172–31182, 2019.
- [47] Man Mohan, Vinod Kumar Sharma, E Anil Kumar, and V Gayathri. Hydrogen storage in carbon materials—a review. *Energy Storage*, 1(2):e35, 2019.
- [48] Suresh K Bhatia and Alan L Myers. Optimum conditions for adsorptive storage. *Langmuir*, 22(4):1688–1700, 2006.
- [49] Al Ibtida Sultana, Nepu Saha, and M Toufiq Reza. Synopsis of factors affecting hydrogen storage in biomass-derived activated carbons. *Sustainability*, 13(4):1947, 2021.
- [50] Andreas Züttel, P Sudan, Ph Mauron, and P Wenger. Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures. *Applied Physics A*, 78:941–946, 2004.
- [51] R Paggiaro, P Benard, and W Polifke. Cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon. i: Thermodynamic analysis of adsorption vessels and comparison with liquid and compressed gas hydrogen storage. *international journal of hydrogen energy*, 35(2):638–647, 2010.
-

- [52] Marc-Andre Richard, Daniel Cossement, Patrick-Adam Chandonia, Richard Chahine, Daigoro Mori, and Katsuhiko Hirose. Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system. *AIChE journal*, 55(11):2985–2996, 2009.
- [53] Ying Sun, Shuxia Li, Renyuan Sun, Shikai Yang, and Xiaoqiang Liu. Modified dubinin-astakhov model for the accurate estimation of supercritical methane sorption on shales. *ACS omega*, 5(26):16189–16199, 2020.
- [54] C Nguyen and DD Do. The dubinin-radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39(9):1327–1336, 2001.
- [55] Jin Sun Cha, Sung Hoon Park, Sang-Chul Jung, Changkook Ryu, Jong-Ki Jeon, Min-Chul Shin, and Young-Kwon Park. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40:1–15, 2016.
- [56] Elena David. An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of materials processing technology*, 162:169–177, 2005.
- [57] L Scott Blankenship, Norah Balahmar, and Robert Mokaya. Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity. *Nature communications*, 8(1):1–12, 2017.
- [58] Kathrin Weber and Peter Quicker. Properties of biochar. *Fuel*, 217:240–261, 2018.
- [59] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788, 2007.
- [60] Bin-Hai Cheng, Raymond J Zeng, and Hong Jiang. Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage. *Bioresource technology*, 246:224–233, 2017.
- [61] NL Panwar and Ashish Pawar. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–23, 2020.
- [62] D Lozano-Castello, JM Calo, D Cazorla-Amoros, and A Linares-Solano. Carbon activation with koh as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, 45(13):2529–2536, 2007.
- [63] Jiacheng Wang and Stefan Kaskel. Koh activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of materials chemistry*, 22(45):23710–23725, 2012.

Ringraziamenti

Al termine di questo lavoro vorrei dedicare qualche riga per ringraziare le persone che, in un modo o nell'altro, hanno contribuito a farmi raggiungere questo traguardo.

Il primo speciale ringraziamento va senza dubbio alla Prof.ssa Chiara Milanese che nell'ultimo anno ha saputo guidarmi al meglio, con dedizione e costanza in questo lavoro. Con cortesia, gentilezza e disponibilità mi ha dato fiducia facendomi crescere.

Ringrazio Alessandro, Luz e Lavinia per avermi assistito durante questi mesi in laboratorio, dandomi suggerimenti, spunti di riflessione e soddisfacendo ogni mia insaziabile domanda.

Ringrazio la mia famiglia, mamma e papà, "sponsor di maggioranza" di questo progetto, che hanno sempre creduto in me supportandomi su ogni fronte. Grazie a Tobia e Lia che sono sempre stati al mio fianco comprendendomi e sostenendomi. Ringrazio i miei nonni che hanno sempre seguito questo percorso augurandomi il meglio ad ogni piccolo passo.

Grazie ad Alice che, oltre ad avermi dato preziosi suggerimenti durante la stesura di questo lavoro di tesi, mi ha fatto passare splendidi momenti negli ultimi mesi.

Grazie agli "amici del bunker" Giulia, Serena, Alessandra, Alice, Andrea, Anna, Giulia, Lara, Marco, Martina, Mariapia, Silvia e Gaia con i quali ho condiviso i momenti goliardici, i pranzi e le pause caffè di tutti questi mesi.

Grazie a Sara, con la quale ho iniziato questo percorso di tesi, e che ora continuerà il mio lavoro, ne sono certo, nel migliore dei modi durante i prossimi anni di dottorato.

Grazie ai miei più cari amici, Elena, Davide, Chantal, Pietro, Michele che hanno saputo farmi svagare nei giusti momenti dandomi la carica per affrontare ogni ostacolo.

Ringrazio Alessio Bianchi per aver messo a disposizione il template L^AT_EX da cui sono partito per impostare questa tesi.

Infine, grazie al caso, che mi ha fatto nascere e crescere nella parte "fortunata" del mondo, facendomi conoscere persone che hanno saputo indicarmi la giusta strada. Non tutte le conquiste sono farina del nostro sacco. Mi rendo conto di essere immensamente fortunato.