

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di carboni per
applicazioni in catalisi**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Matilde Valeria Solmi

RELATORE

Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

Dott.ssa Sara Andreoli

Sessione I

Anno Accademico 2014-2015

Parole chiave

Nanocarboni

Soft-templating

Carboni mesoporosi

N-doping

Funzionalizzazione superficiale

Sommario

Scopo del lavoro	1
1 Materiali a base di carbonio	3
1.1 Proprietà dei materiali a base di carbonio.....	4
1.1.1 Proprietà bulk.....	5
1.1.2 Proprietà superficiali.....	6
1.2 Reazioni dei materiali a base di carbonio.....	9
1.2.1 Reazioni in fase gas.....	9
1.2.2 Reazioni in fase liquida.....	10
1.2.3 Reazioni in fase solida.....	10
1.3 Metodologie di sintesi.....	10
1.4 Carboni mesoporosi.....	12
1.4.1 Sintesi di carboni mesoporosi.....	12
1.4.2 Sintesi via soft-template.....	14
1.4.3 Strategie di sintesi via soft-template.....	20
1.5 Applicazioni dei materiali a base di carbonio.....	22
2 Utilizzo dei materiali a base di carbonio in catalisi	25
2.1 Materiali a base di carbone come supporti per fasi attive.....	26
2.2 Materiali a base di carbone come catalizzatori.....	27
2.2.1 Catalisi da gruppi funzionali superficiali.....	28
2.2.2 Catalisi da difetti e bordi del piano.....	33
2.2.3 Catalisi da eteroatomi dopanti.....	35
3 Parte Sperimentale	40
3.1 Preparazione dei catalizzatori.....	40
3.1.1 Materiali utilizzati.....	40
3.1.2 Sintesi di carbone mesoporoso.....	41
3.1.3 Trattamenti termici successivi alla sintesi.....	43

3.1.4	Trattamenti per funzionalizzare la superficie del campione	44
3.2	Caratterizzazione dei catalizzatori	45
3.2.1	Analisi XRD	45
3.2.2	Analisi porosimetrica e area superficiale.....	48
3.2.3	Analisi di desorbimento in programmata di temperatura.....	51
3.2.4	Analisi in spettroscopia infrarossa.....	53
3.2.5	Analisi termogravimetrica e termica differenziale (TGA-DTA).....	56
3.2.6	Analisi con microscopio elettronico a trasmissione (TEM)	58
3.2.7	Spettroscopia Raman	59
4	Risultati e discussione.....	63
4.1	Introduzione.....	63
4.2	Effetto della tipologia di sintesi	66
4.2.1	Sintesi di carbone catalizzata da acido	67
4.2.2	Sintesi di carbone catalizzata da base.....	84
4.2.3	Confronto tra i carboni ottenuti con le due tipologie di sintesi utilizzate	97
4.3	Effetto della variazione dei rapporti tra i diversi reagenti della sintesi .	101
4.3.1	Rapporto tra floroglucinolo e gliossale	101
4.3.2	Rapporto tra catalizzatore e precursore.....	102
4.4	Effetto di agenti di rigonfiamento	107
4.5	Effetto del tempo di curing.....	112
4.6	Effetto della temperatura di pirolisi e della velocità di riscaldamento...	119
4.6.1	Effetto della temperatura di pirolisi.....	119
4.6.2	Effetto della velocità di riscaldamento.....	136
4.7	Effetto dei trattamenti di ossidazione.....	142
4.7.1	Trattamenti con acido nitrico	143
4.7.2	Trattamenti con acqua ossigenata	150

4.7.3	Trattamenti con protossido di azoto	159
4.7.4	Confronto tra i trattamenti ossidanti con acido nitrico, acqua ossigenata e protossido di azoto	164
5	Conclusioni	168

Scopo del lavoro

Negli ultimi anni, è stata dedicata una crescente attenzione alla preparazione ed alla caratterizzazione di carboni nanostrutturati grazie alle numerose applicazioni possibili e alle interessanti proprietà di questi materiali quali conducibilità elettrica e termica, resistenza meccanica e inerzia chimica, che molti materiali tradizionali non riescono ad eguagliare.

I materiali a base di carbone vengono utilizzati in catalisi come supporti per fasi attive, ma anche direttamente come catalizzatori essi stessi, grazie soprattutto alla versatilità delle loro proprietà di massa e superficiali.

L'attività catalitica dei carboni è influenzata soprattutto dalla natura, dalla concentrazione e dall'accessibilità dei siti attivi¹⁻². I siti attivi più comuni presenti sui materiali carboniosi sono³:

- Gruppi funzionali superficiali,
- Difetti e bordi dei piani di grafene,
- Eteroatomi inseriti mediante drogaggio del materiale. Ad esempio l'aggiunta di azoto all'interno della struttura o come gruppi funzionali superficiali permette di modificare la basicità del materiale aumentando le possibili applicazioni catalitiche.

I materiali attualmente più utilizzati sono i carboni attivi. La loro maggior limitazione è data dall'elevata area superficiale confinata all'interno di micropori (minori di 2 nm), che porta ad avere problemi di diffusione elevati soprattutto in applicazioni come la catalisi e l'adsorbimento. Per questo motivo sono in corso numerosi studi sulla sintesi di carboni mesoporosi (diametro dei pori tra 2 e 50 nm), i quali possono fornire benefici unici come alta area superficiale ed elevato volume dei pori, uniti a buone proprietà chimiche e stabilità meccanica. Nel corso di questa tesi, sono state svolte diverse attività finalizzate principalmente alla preparazione e alla caratterizzazione di carboni mesoporosi da utilizzare in ambito catalitico.

La sintesi di carboni porosi è stata eseguita con la metodologia soft-templating, che presenta numerosi vantaggi rispetto alla metodologia hard-templating. La metodologia soft-templating è un metodo basato sulla replica di un agente

Scopo del lavoro

templante polimerico che si organizza in micelle attorno alle quali avviene la reticolazione di un precursore polimerico termindurente. Precursore e templante vengono pirolizzati ad elevate temperature per rimuovere in un primo momento l'agente templante e successivamente carbonizzare il precursore.

Sono state scelte due metodologie di sintesi riportate in letteratura con lo scopo di sintetizzare due tipologie di carboni. La sintesi Mayes⁴ è stata utilizzata per sintetizzare carboni mesoporosi classici, mentre la sintesi Hao⁵ è stata utilizzata per ottenere carboni porosi contenenti azoto. Le due sintesi sono state ottimizzate variando diversi parametri, tra cui il tempo di reticolazione (curing) e la temperatura di pirolisi.

Sui diversi carboni ottenuti sono stati effettuati alcuni trattamenti superficiali di ossidazione al fine di modificarne la funzionalità. In particolare si sono utilizzati

¹ J. L. Figueredo; M. F. R. Pereira; *Catalysis Today* **150**; 2-7; (2010)

² P. Serp, J. L. Figueredo; *Carbon materials for catalysis*; Wiley; 177-218 (2009)

³ G. Centi, S. Perathoner, D. S. Su; *Catal. Surv. Asia* **18**; 149-163 (2014)

⁴ R. T. Mayes, C. Tsouris, J. O. Kiggans Jr., S. M. Mahurin, D. W. DePaoli, S. Dai; *J. Mater. Chem.* **20**; 8674–8678 (2010)

⁵ G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Zhang, A. Q. Wang, F. Schuth, H. J. Bongard, A. H. Lu; *J. Am. Chem. Soc.* **133**; 11378–11388 (2011)

1 Materiali a base di carbonio

Esistono diversi tipi di materiali a base di carbonio conosciuti e studiati:

- Carboni attivi;
- Carbon black;
- Coke;
- Fibre di carbonio;
- Nanocarboni.

I carboni attivi, ampiamente usati in catalisi, sono materiali contenenti principalmente materiale amorfo e con una struttura altamente porosa ed elevata area superficiale¹. Il carbon black è un particolato carbonioso con un' alta area superficiale, ma minore rispetto a quella del carbone attivo, che viene utilizzato principalmente come pigmento per le gomme. Il coke è un residuo carbonioso con una buona area superficiale e bassi livelli di ceneri e solfuri. Le fibre di carbonio sono materiali filiformi, molto sottili in carbonio che possono avere diverse strutture. Le fibre sono solitamente inserite in materiali compositi. I nanocarboni sono una categoria di materiali carboniosi con almeno una dimensione dell'ordine dei nanometri e le loro funzionalità sono fortemente influenzate dalle loro dimensioni. Alcuni esempi di tali materiali, illustrati in Figura 1-1, sono il grafene, i nanotubi, i carboni mesoporosi e il fullerene².

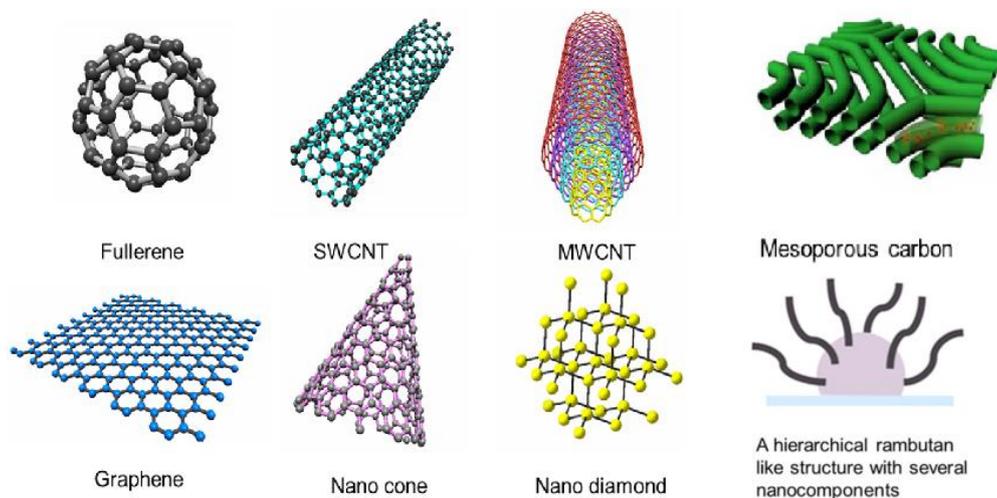


Figura 1-1: Illustrazione schematica di alcuni nanocarboni.

I materiali a base di carbonio possono essere suddivisi anche sulla base della ibridizzazione degli atomi di carbonio che li compongono³ (Figura 1-2). In questo modo, oltre alle strutture limite carbini (sp), grafene (sp^2) e diamante (sp^3), si distinguono altri materiali a struttura mista come i carboni amorfi, carboni vetrosi o carbon black e materiali contenenti carboni con ibridazione sp^2 e sp^3 come i nano diamanti, le strutture nanocristalline di grafite e nanotubi.

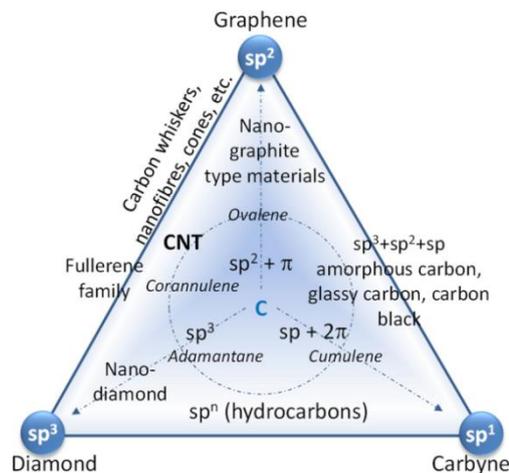


Figura 1-2: Classificazione dei materiali a base di carbonio in base all'ibridazione degli atomi di carbonio³.

Questi materiali possono essere sintetizzati con numerose tecniche e possiedono proprietà diversissime tra loro, le quali, in alcuni casi, possono essere variate a seconda delle esigenze, portando quindi a un numero vastissimo di applicazioni.

1.1 Proprietà dei materiali a base di carbonio

I materiali a base di carbonio hanno diverse caratteristiche sia di struttura o di bulk che superficiali. Le proprietà di bulk sono quelle della massa interna del materiale e differiscono da quelle della superficie, influenzate dal fatto che gli atomi superficiali non sono racchiusi nella massa del campione, ma esposti in parte all'ambiente esterno al materiale⁴. Entrambe sono estremamente importanti per determinare le proprietà dei diversi materiali e le loro applicazioni.

I carboni possono avere numerose applicazioni in catalisi, come sensori, come materiali adsorbenti ed elettrodi.

1.1.1 Proprietà bulk

Le proprietà bulk di un materiale sono le proprietà elettriche, elettroniche, termiche ed ottiche.

Le proprietà bulk dei materiali a base di carbonio dipendono in maggior parte dalla struttura¹⁴. Generalmente, una grande porzione del materiale è costituita da atomi di carbonio ibridizzati sp^2 ed è quindi intrinsecamente anisotropa. Come è noto, i legami sul piano costituito da anelli di carbonio sp^2 sono molto più forti rispetto a quelli tra i piani di grafene. L'anisotropia influenza le proprietà elettriche ed elettroniche (si possono ottenere materiali isolanti o conduttori), termiche ed ottiche.

Oltre alle strutture grafite, nei materiali carboniosi sono presenti strutture amorfe e difettive. In particolare, possono essere identificate zone in cui nella struttura sono presenti anelli costituiti da un numero di atomi di carbonio diverso da 6, o altri tipi di strutture contenenti atomi di carbonio sp^2 o sp^3 .

La percentuale di carbone grafite, amorfo o turbostratico influenza molto le proprietà bulk dei materiali carboniosi. La struttura turbostratica è una struttura simile a quella grafite, ma più disordinata. È costituita da piani di grafene traslati e ruotati tra loro in modo casuale; questo aumento del disordine comporta anche un aumento della distanza tra i piani della struttura (d_{002})⁵ e una riduzione delle dimensioni medie dei cristalli presenti (L_c), come mostrato in Figura 1-3.

Alcuni materiali a base di carbonio vengono distinti in base alla loro tendenza a grafittizzare. Le strutture bulk di materiali grafittizzabili e non grafittizzabili sono diverse tra di loro, come mostrato in Figura 1-3, e questa diversità permette solo ai carboni di tipo grafittizzabile di ottenere una morfologia grafite tramite opportuni trattamenti. Al contrario, i carboni del tipo non grafittizzabile non possono raggiungere tale struttura nemmeno con trattamenti ad elevatissime temperature. Il coke è un esempio di carbone grafittizzabile, mentre alcuni carboni attivi sono non grafittizzabili¹⁴ (Figura 1-3).

I materiali a base di carbonio possono essere funzionalizzati con l'inserimento all'interno della struttura di molti eteroatomi, tra cui boro, azoto e ossigeno. L'inserzione di questi dopanti equivale alla creazione di siti molto più attivi rispetto a quelli normalmente presenti all'interno dei materiali. Inoltre, gli elementi inseriti

portano a modificare la struttura elettronica del materiale variandone notevolmente le proprietà di bulk¹⁴.

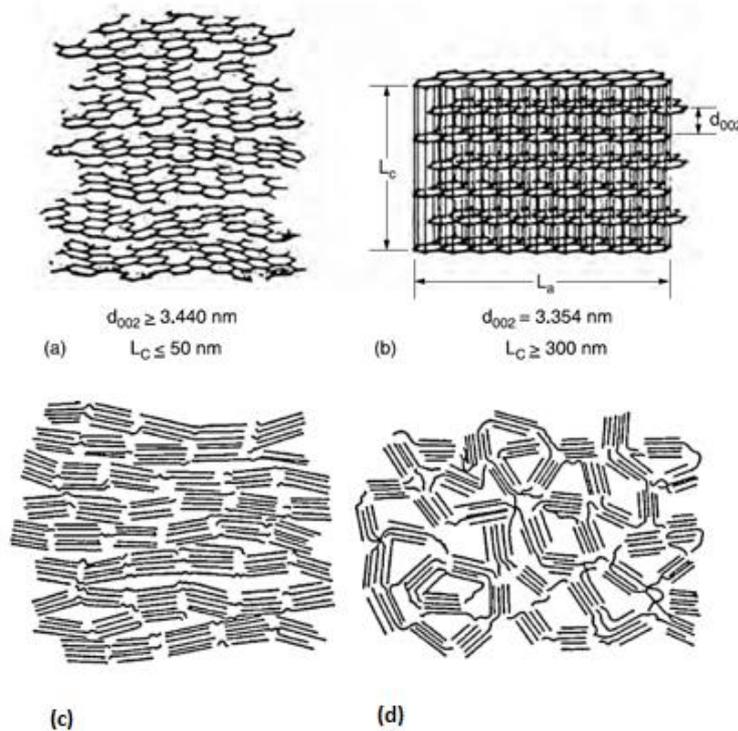


Figura 1-3: Confronto tra la struttura turbostratica (a)⁶, quella grafitica (b)⁶, quella grafitizzabile (c)⁷ e quella non grafitizzabile (d)⁷.

1.1.2 Proprietà superficiali

Le proprietà superficiali più importanti dei materiali a base di carbonio sono l'area superficiale e i gruppi funzionali presenti.

L'area superficiale ha un ruolo estremamente importante per le proprietà fisiche di questi materiali, che possiedono, generalmente, aree superficiali molto elevate. Soprattutto i carboni attivi e i nanocarboni possono raggiungere i 2000 m²/g e questa proprietà è estremamente importante sia per le applicazioni catalitiche che per l'utilizzo di questi carboni come adsorbenti. Uno dei problemi principali per alcuni tipi di applicazioni è che la porosità risulta spesso essere di dimensioni molto piccole (micropori) e non regolare; ciò può limitare la diffusione e quindi impedire di sfruttare al massimo le capacità di questi materiali. È per questo motivo che si cerca di sintetizzare sempre più carboni con alta area superficiale,

distribuzione dei pori regolare e dimensione media dei pori maggiore (carboni mesoporosi, ecc.) per alcune applicazioni catalitiche e di adsorbimento.

In generale, le proprietà chimiche della superficie sono estremamente flessibili. Sulla superficie di un materiale di natura grafiteica sono presenti gruppi funzionali debolmente basici determinati dal sistema di elettroni π . Se il materiale è stato trattato per inserire all'interno della struttura altri eteroatomi, sulla superficie si hanno gruppi funzionali legati alla loro presenza, ad esempio atomi di azoto quaternari incastonati all'interno della struttura grafiteica. In aggiunta a questi siti, sulla superficie possono essere creati gruppi di varia natura, contenenti diversi eteroatomi, che solitamente si posizionano sui bordi dei piani della struttura grafiteica. I gruppi superficiali più comuni sono quelli contenenti ossigeno e azoto, come mostrato in Figura 1-4, e possono avere natura acida, basica o neutra. I gruppi funzionali contenenti eteroatomi possono essere inseriti con reazioni tra il carbone già formato e opportuni reagenti, sia in fase gas che liquida.

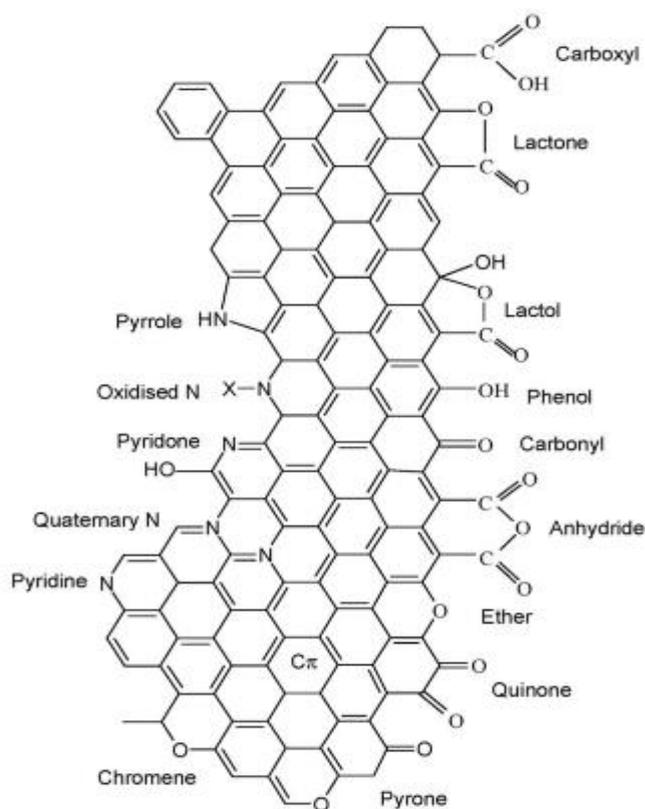


Figura 1-4: Gruppi superficiali contenenti ossigeno e azoto sulla superficie del carbone⁸.

Capitolo 1 – Materiali a base di carbonio

La natura e la concentrazione dei gruppi funzionali superficiali del carbone sono molto importanti per le prestazioni catalitiche di questi materiali. Per questo motivo vengono effettuati trattamenti termici o chimici per creare nuove funzionalità sulla superficie o rimuoverle.

Ossidando la superficie dei materiali a base di carbonio si ottengono gruppi funzionali contenenti ossigeno, che sono normalmente quelli maggiormente presenti. Essi possono essere creati con appositi trattamenti in fase liquida⁹ o gassosa¹⁰, ma si formano in quantità minore semplicemente lasciando il materiale carbonioso all'aria¹¹. I gruppi funzionali contenenti ossigeno di natura acida che si formano sulla superficie sono: acidi carbossilici, anidridi, fenoli, lattoni e lattoli. Chinoni, benzopirani e pironi sono invece di natura basica. I gruppi funzionali superficiali neutri contenenti ossigeno sono invece carbonili ed eteri⁸. I trattamenti di ossidazione possono essere svolti in fase liquida o in fase gas. In fase liquida gli ossidanti più utilizzati sono HNO_3 , H_2O_2 e H_2SO_4 , mentre gli ossidanti in fase gas usati sono O_2 (5% in N_2) e N_2O (50% in N_2)¹⁰. I trattamenti in fase liquida influenzano la struttura solo in condizioni estremamente drastiche (acidi concentrati o trattamenti ad alta temperatura), mentre i trattamenti in fase gas portano a modificazioni della struttura. In particolare, si assiste all'aumento del volume dei micropori, all'aumento dell'area superficiale dei mesopori e all'aumento dell'ampiezza dei micropori¹⁰. Nonostante questo, i trattamenti in fase liquida portano generalmente a modificazioni più drastiche della superficie del campione¹¹. Il trattamento con acido nitrico viene generalmente utilizzato per ossidare la superficie del carbone e può portare alla formazione di gruppi funzionali carbonilici, carbossilici, idrossidi, nitro e nitroso derivati ecc. In particolare, in letteratura viene riportato che il trattamento con HNO_3 porta alla formazione di molte funzionalità acide ($-\text{COOH}$). Il trattamento con acqua ossigenata può portare alla formazione di gruppi funzionali carbonilici, carbossilici, idrossidi ecc. Il trattamento con protossido d'azoto, in fase gas, porta anch'esso alla formazione di gruppi funzionali carbonilici, carbossilici, idrossidi e in particolare dovrebbe portare alla formazione di un numero maggiore di gruppi funzionali tipo anidridi, lattoni, fenoli e carbonili rispetto ai trattamenti in fase liquida.

I gruppi funzionali contenenti azoto sono presenti solitamente in quantità minore rispetto a quelli contenenti ossigeno a meno che non vengano introdotti durante

la sintesi del materiale. Per introdurre gruppi funzionali di questo tipo si possono effettuare trattamenti di amminazione e ammonossidazione in fase gas o liquida¹¹. Questi gruppi funzionali sono responsabili di un aumento di polarità della superficie del materiale e sono spesso di natura basica¹².

L'idrogeno è quasi sempre presente sulla superficie del materiale carbonioso sotto forma di acqua chemisorbita, in gruppi funzionali (fenoli, acidi carbossilici ecc.) o direttamente legato alla struttura¹¹. Il legame C-H è molto stabile e l'idrogeno viene spesso rimosso solo ad elevate temperature mediante meccanismi di riduzione superficiale. La presenza di idrogeno influenza molte proprietà del materiale, tra cui le proprietà elettriche e la tendenza a grafitizzare.

Oltre a ossigeno, azoto e idrogeno sulla superficie dei materiali possono essere inseriti gruppi funzionali contenenti fosforo, zolfo, alogeni e boro. Tutti i gruppi funzionali inseriti influenzano la chimica del materiale e le sue proprietà chimico-fisiche.

La natura, la concentrazione e l'accessibilità dei gruppi funzionali superficiali sono estremamente importanti per le proprietà chimiche del carbone, in particolare per determinare la loro attività come catalizzatori o supporti e la loro affinità per certe molecole. Ad esempio, i gruppi funzionali basici sono di fondamentale importanza per l'utilizzo dei carboni come adsorbenti di CO₂¹³, mentre i gruppi acidi sono essenziali per l'uso di carboni attivi come catalizzatori per la reazione di deidratazione degli alcoli⁸. La presenza di eteroatomi o di siti in cui è possibile lo scambio ionico è inoltre fondamentale per l'impregnazione di questi materiali con elementi metallici.

1.2 Reazioni dei materiali a base di carbonio

I materiali a base di carbonio possono reagire con molecole sia in fase gas che in fase liquida o subire trasformazioni strutturali mediante reazioni in fase solida.

1.2.1 Reazioni in fase gas

I materiali a base di carbonio possono reagire con molecole in fase gas portando a reazioni di adsorbimento e gassificazione o combustione, catalizzate o meno dalla presenza di eventuali impurezze. Anche se il carbone può potenzialmente reagire sia con gas ossidanti che riducenti, la reazione con i primi è decisamente

più veloce che con i secondi. Per questo motivo possono essere utilizzati come supporti o come catalizzatori in reazioni di ossidazione solo fino a 200°C, mentre in reazioni di idrogenazione possono essere utilizzati fino a 500°C¹⁴.

1.2.2 Reazioni in fase liquida

Le reazioni dei materiali a base di carbonio in fase liquida più studiate sono l'adsorbimento e il trasferimento di protoni ed elettroni attraverso il doppio strato elettrico. Tali materiali sono unici per queste applicazioni in quanto sono insolubili a qualsiasi pH, sono anfoteri e possono avere proprietà acide o basiche.

L'attrazione coulombimetrica tra adsorbato e superficie è di fondamentale importanza per adsorbimento di cationi metallici. Nell'adsorbimento di molecole organiche, invece, sono in gioco più fattori che comprendono tra le altre cose la densità elettronica della superficie e della molecola di adsorbato.

Le reazioni redox dei carboni sono di elevato interesse e coinvolgono sia il trasferimento di protoni che di elettroni. In particolare il trasferimento di elettroni è studiato per le possibilità che offre di attivare molecole come H₂O₂ e O₂, estremamente utili per reazioni di ossidazione.

1.2.3 Reazioni in fase solida

Le reazioni che avvengono in fase solida nei materiali a base di carbonio sono l'effetto di diversi trattamenti termici, che consistono nel portare i materiali a temperature molto elevate in atmosfera inerte, generalmente per aumentare il grado di ordine dei materiali. Quando i trattamenti vengono effettuati a temperature molto elevate (oltre i 2000°C) e i materiali trattati sono grafitizzabili si parla di trattamenti di grafitizzazione; tali trattamenti invece non possono essere definiti allo stesso modo per materiali non grafitizzabili, in quanto si ottiene solo un lieve aumento dell'ordine nonostante le elevate temperature. L'annealing è un altro trattamento che viene effettuato sul carbone solido e che porta a variazioni della struttura chimico-fisica¹⁴.

1.3 Metodologie di sintesi

I materiali a base di carbonio possono essere sintetizzati con una grande varietà di tecniche in fase gassosa, liquida e solida¹⁴.

Capitolo 1 – Materiali a base di carbonio

Le metodologie di sintesi in fase gas portano alla formazione di nanotubi, fullereni, carbon black e carbone pirolitico; un materiale a base di carbonio simile alla grafite ma con legami covalenti tra i piani. Le vie di sintesi in fase gas più comuni sono la chemical vapour deposition (CVD) su metalli o materiali ceramici e la pirolisi in fase gas di idrocarburi, come mostrato in Figura 1-5.

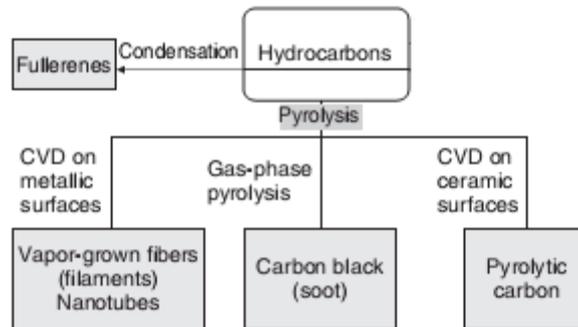


Figura 1-5: Schema dei processi in fase gas di formazione del carbone e tipologie di macrostrutture ottenute.

La sintesi di materiali a base di carbonio può avvenire anche in fase liquida a partire da polimeri termoplastici. Mediante questa tipologia di sintesi si ottengono carboni diversi a seconda della temperatura utilizzata, come cokes o grafite; infine eseguendo un trattamento di estrusione si ha la formazione di fibre di carbonio (Figura 1-6).

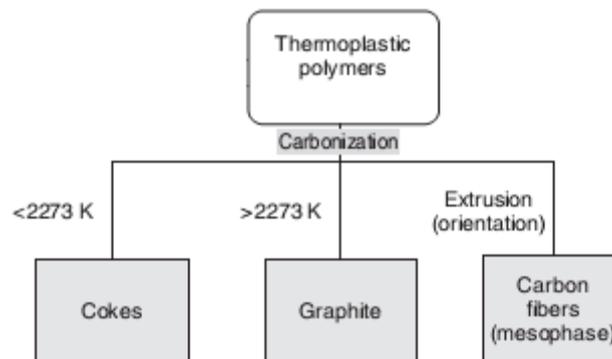


Figura 1-6: Schema dei processi in fase liquida di formazione del carbone e le possibili macrostrutture ottenute.

Le metodologie di preparazione in fase solida, illustrate in Figura 1-7, permettono di ottenere fibre di carbonio, setacci molecolari e carboni attivi. La metodologia di sintesi prevede la decomposizione termica di polimeri termoindurenti ed un'eventuale attivazione del composto ottenuto. Questo trattamento permette infatti di ottenere un elevato grado di porosità nei materiali finiti grazie al mantenimento della struttura, data da un template, da parte di polimeri appositamente scelti.

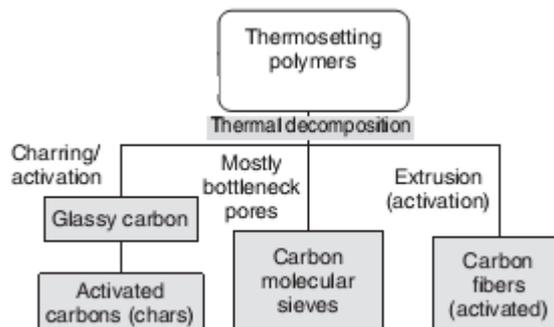


Figura 1-7: Schema dei processi in fase solida di formazione di materiali a base di carbonio e le macrostrutture risultanti.

1.4 Carboni mesoporosi

I carboni mesoporosi sono carboni con un'elevata area superficiale, pori di dimensioni comprese tra i 2 e i 50 nm e una struttura ordinata.

I carboni mesoporosi forniscono benefici unici come alta area superficiale e elevato volume dei pori, uniti a buone proprietà chimiche e stabilità meccanica. Per questi motivi i carboni mesoporosi sono usati in applicazioni come l'adsorbimento, lo stoccaggio di gas, la separazione, la catalisi e l'elettrochimica¹⁶.

1.4.1 Sintesi di carboni mesoporosi

La sintesi di carboni mesoporosi viene effettuata attraverso due tipologie di sintesi: hard-templating (nanocasting) e soft-templating (sintesi diretta). La prima prevede l'utilizzo di un template mesoporoso a base di silice all'interno della cui porosità si forma il precursore del carbone, mentre la sintesi soft-templating prevede l'utilizzo di un template polimerico attorno a cui si forma il precursore del carbone

mesoporoso. Successivamente, per entrambi i casi, il templante viene rimosso e avviene la trasformazione del precursore di carbone come illustrato in Figura 1-8.

Nel nanocasting il templante utilizzato è la silice mesoporosa (o altri ossidi inorganici mesoporosi). Il principale vantaggio di questa tipologia di sintesi è che il carbone ottenuto riproduce la struttura della porosità della silice mesoporosa, quindi avrà una struttura solo leggermente meno ordinata di quella del templante¹⁵. Vi sono però numerosi svantaggi rispetto alla sintesi diretta con soft-templating. La sintesi hard-templating prevede infatti molti passaggi, tra cui la rimozione della silice con HF. Inoltre la struttura ottenuta non può essere diversa da quella del templante ed è di solito fragile perché costituita da diversi nanoapparati legati assieme. Un ulteriore problema è legato alla sintesi del templante. Dal momento che le dimensioni dei pori sono determinate in parte dalle dimensioni delle pareti dei pori del templante, è necessario che esse siano di dimensioni controllate. La formazione di pareti con dimensioni precise è ancora difficile per alcuni materiali.

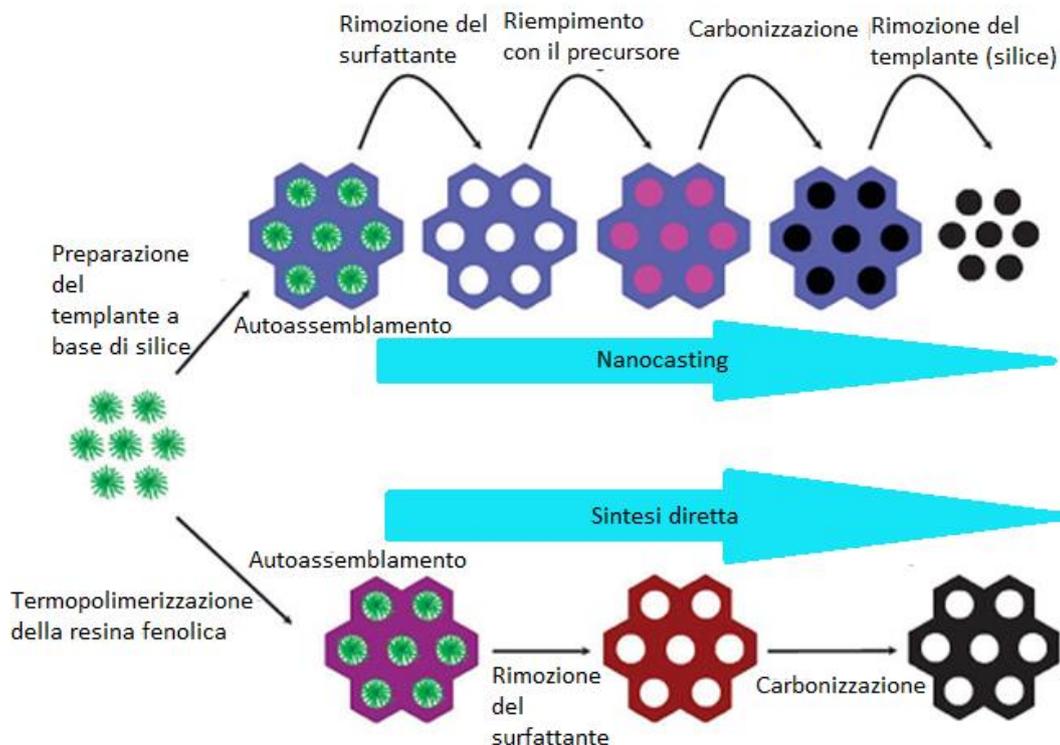


Figura 1-8: Schema dei principali meccanismi di sintesi di carboni mesoporosi: sintesi nanocasting via hard template (in alto), sintesi diretta via soft-templante (in basso)¹⁵.

Nella sintesi diretta¹⁵ il templante utilizzato può essere un copolimero a blocchi o un sale di ammonio quaternario. Questa sintesi presenta numerosi vantaggi. In primo luogo prevede un numero limitato di step semplici e la rimozione del templante avviene per via termica, senza l'utilizzo di sostanze pericolose come l'HF. Inoltre il carbone ottenuto presenta una resistenza meccanica molto superiore a quello ottenuto con il templante a base di silice perché non è costituito da nanoapparati. La struttura del carbone così preparato dipende da diverse variabili, come pH, temperatura ecc. e quindi non riflette esattamente la struttura del templante; ma, modificando tali variabili di sintesi, è possibile modificare la tipologia e le caratteristiche della mesoporosità a seconda delle esigenze.

Per i numerosi vantaggi che questo metodo presenta rispetto alla strategia del nanocasting, in questo lavoro di tesi è stata studiata la metodologia di sintesi diretta mediante soft-template.

1.4.2 Sintesi via soft-template

Esistono diverse metodologie per la preparazione diretta di carboni mesoporosi a partire da differenti precursori di carbone. Il meccanismo generale prevede l'assemblamento dei precursori intorno a un agente templante e la formazione di una mesofase, ovvero fase intermedia tra quella solida cristallina e quella di liquido isotropo (liquido caratterizzato da un totale disordine posizionale e orientazionale delle molecole). Successivamente la struttura viene stabilizzata mediante reticolazione termica (curing) o catalitica. In seguito, tramite un trattamento termico in atmosfera solitamente inerte, il templante viene rimosso lasciando lo scheletro di precursore mesoporoso che viene poi carbonizzato.

La struttura e le proprietà dei carboni mesoporosi sintetizzati via soft-template dipendono da numerosi fattori¹⁶:

1. Precursori di carbone;
2. Templante;
3. Agenti di rigonfiamento;
4. Catalizzatore;
5. Solvente;
6. Tempo di reticolazione;
7. Temperatura di pirolisi.

Variando questi parametri è possibile ottenere una grande varietà di carboni mesoporosi con diverse proprietà.

Precursori di carbone

I precursori del carbone devono essere in grado di reticolare in modo da mantenere la struttura data dal templante anche ad elevate temperature (come quelle della pirolisi) e devono essere carbonizzabili a temperature maggiori rispetto a quelle a cui il templante decompone. Infine devono interagire in modo efficace con il templante.

Tra i precursori più utilizzati vi sono le resine polimeriche come resine fenoliche (resoli) e resine epossidiche¹⁵. Oltre a queste sono riportate in letteratura sintesi di carboni mesoporosi a partire da polimeri a blocchi autoassemblati o da zuccheri¹⁶. Le resine fenoliche risultano essere precursori più funzionali di quelle epossidiche in quanto la loro somiglianza con i templanti più comuni (quelli della famiglia dei Pluronic) è minore. Tale differenza rende i trattamenti successivi alla sintesi più semplici. Inoltre, i resoli fenolici hanno una temperatura di reticolazione abbastanza bassa (circa 100°C) e questo permette di effettuare un trattamento di curing (reticolazione per via termica) molto semplice.

Le resine fenoliche vengono tradizionalmente ottenute a partire da fenolo e formaldeide, ma a causa della pericolosità e tossicità di tali sostanze sono state studiate anche molecole alternative. Il fenolo può essere infatti sostituito da reagenti molto simili, quali il resorcinolo (1,3-diidrossibenzene) e il floroglucinolo (1,3,5-triidrossibenzene); questi risultano essere più reattivi rispetto al fenolo stesso, avendo un numero maggiore di gruppi idrossilici (centri reattivi). La maggiore reattività serve a compensare l'aumento di inerzia delle aldeidi utilizzate per sostituire la formaldeide, come gliossale (etendiale) o furfurale (2-furaldeide) (Figura 1-9).

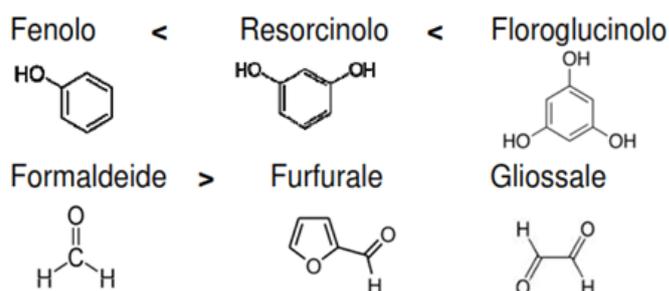


Figura 1-9: Schema dei principali monomeri utilizzati per ottenere le resine fenoliche. Nella figura viene anche indicata la reattività relativa delle diverse specie.

L'utilizzo di diversi precursori fenolici e aldeidici porta a significative variazioni nelle sintesi. Ad esempio, il floroglucinolo polimerizza molto più velocemente rispetto a resorcinolo e fenolo ed interagisce molto più intensamente con il template PEO-PPO-PEO perché forma fino a tre legami a idrogeno¹⁶.

Il rapporto aldeide/fenoli, varia a seconda della sintesi scelta, ma non può mai essere inferiore a uno per evitare la formazione di novolacche termoplastiche e per ottenere resole termoindurenti, proprietà fondamentale per la preparazione di carboni con una struttura ordinata.

Template

I templanti sono molecole o macromolecole che hanno il compito di impartire una certa struttura e porosità al materiale che si vuole sintetizzare. I templanti utilizzati nella sintesi di carboni mesoporosi devono essere costituiti da una parte idrofila e una parte idrofobica con diversa affinità con il precursore e una deve interagire bene per poter ottenere una struttura ordinata. Inoltre è fondamentale che il template abbia una temperatura di decomposizione inferiore e sufficientemente diversa rispetto al precursore del carbone per facilitarne il processo di rimozione¹⁶. I templanti noti sono sali di ammonio quaternario e copolimeri a blocchi. I sali di ammonio quaternario hanno una bassa affinità con i precursori polimerici come resine fenoliche e vengono quindi utilizzati raramente¹⁵. I copolimeri a blocchi sono invece molto utilizzati per la buona affinità che hanno con i precursori polimerici, soprattutto con le resine fenoliche, e per la loro versatilità.

Copolimeri commerciali costituiti da poli-etilenossido e poli-propilenossido (PEO-PPO-PEO) chiamati Pluronic sono spesso utilizzati come templanti.

L'assemblamento tra il templante e la resina è guidato dalla formazione di legami a idrogeno tra i gruppi idrossilici del precursore e gli atomi di ossigeno della parte idrofilica del polimero, mentre la parte idrofobica (PPO) non interagisce, portando alla formazione di micelle e di una fase intermedia tra solido cristallino e liquido isotropo. Successivamente con l'aggiunta dell'aldeide comincia la reticolazione e durante il curing si ha un'ulteriore separazione delle fasi mentre si forma il resolo polimerico altamente reticolato¹⁶, come illustrato in Figura 1-10. Grazie a questo tipo di interazione si ottiene quindi una struttura mesoporosa definita e stabile. Tale interazione risulta essere la più efficace per formare i precursori mesoporosi dei carboni.

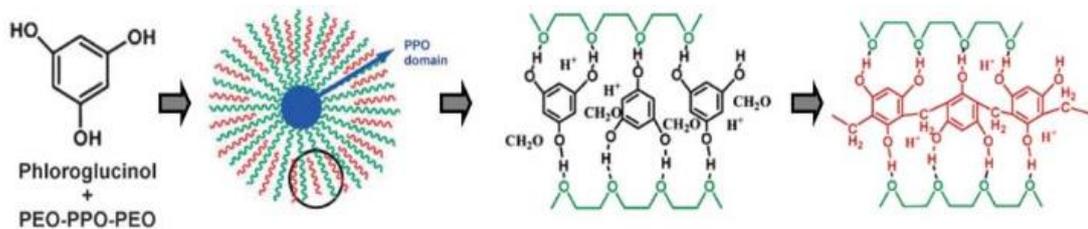


Figura 1-10: Sintesi di carboni mesoporosi da floroglucinolo e formaldeide: interazione tra templante e floroglucinolo con formazione di legami a idrogeno, reticolazione con formaldeide per formare la resina polimerica¹⁶.

I templanti di tipo Pluronic hanno il grande vantaggio di decomporre quasi completamente, circa il 96-99%, tra i 300 e i 400°C¹⁶, questo permette la loro rimozione molto prima della carbonizzazione del precursore, permettendo la formazione di un precursore mesoporoso che può mantenere la struttura una volta carbonizzato.

Esistono altri tipi di polimeri a blocchi proposti per la sintesi di materiali mesoporosi. Zhao et al. riportano la sintesi di carboni mesoporosi con pori ultralarghi mediante l'utilizzo di un templante costituito da polistirene (idroforico) e polietilenossido (idrofilico)¹⁷. Un altro tipo di polimero a blocchi utilizzato come templante è il PMMA-b-PEO (polimetilmetacrilato e polietilenossido)¹⁵, che porta alla sintesi di carboni mesoporosi con pori leggermente più grandi di quelli che si ottengono normalmente

Un altro vantaggio dei copolimeri a blocchi come templante è la possibilità di variare il rapporto tra la parte idrofobica ed idrofilica. In questo modo si può variare la struttura del carbone sintetizzato e le dimensioni dei pori¹⁶.

La struttura dei carboni sintetizzati con il metodo soft-templating dipende dal rapporto scelto tra templante e fenolo. Ad esempio, l'aumento del rapporto tra resorcinolo e templanti di tipo PEO-PPO-PEO porta una variazione della curvatura all'interfaccia tra le fasi e quindi a una variazione della struttura¹⁸ (Figura 1-11).

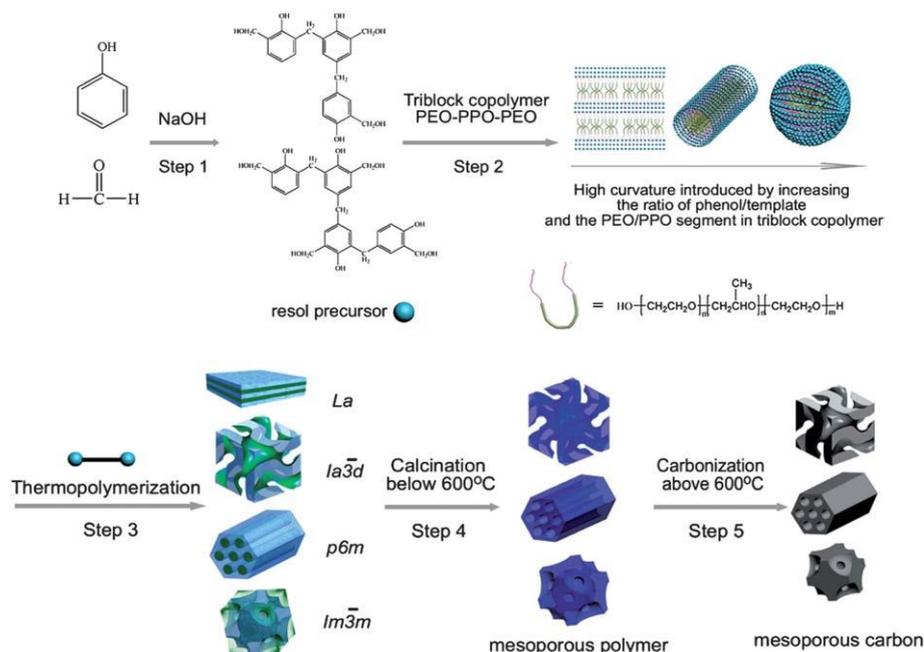


Figura 1-11: Schema delle diverse strutture ottenibili mediante variazione del rapporto resorcinolo/templante.

In particolare, aumentando il rapporto tra fenolo e templante si passa da una struttura cubica (Ia3d) a una esagonale e infine di nuovo cubica (Im3m).

Agenti di rigonfiamento

Per aumentare le dimensioni dei pori si inseriscono all'interno delle micelle agenti di rigonfiamento. Essi vanno ad interagire con la parte idrofobica aumentandone il volume e aumentando quindi le dimensioni dei pori. Alcuni agenti di rigonfiamento utilizzati sono idrocarburi¹⁵, come il decano, e catene di polistirene accoppiate con l'utilizzo di PEO-PS (polietilenoossido-b-polistirene) come templante¹⁷.

Catalizzatore

La sintesi di carboni mesoporosi soft-templating prevede anche l'utilizzo di un catalizzatore omogeneo acido o basico. Il catalizzatore è necessario per la formazione della resina e può aiutare l'interazione tra fenolo e templante¹⁹. I più comuni sono HCl e NaOH. La catalisi acida risulta essere più lenta rispetto alla catalisi basica, quindi richiede tempi di sintesi più lunghi ma comporta anche vantaggi come una sintesi più controllata e una migliore solubilità del templante.

Sono stati studiati anche altri tipi di catalizzatori per sostituire acidi e basi inorganiche. Tra gli acidi studiati vi sono l'acido glutammico e l'acido citrico, mentre per sostituire NaOH possono essere usati amminoacidi come la lisina o ammine (ad esempio esametildiammina). Con la catalisi da parte di ammine si ottengono carboni che presentano azoto all'interno della struttura.

In letteratura sono riportati anche esempi in cui l'agente reticolante ha anche la funzione di catalizzatore, come nel caso dell'acido gliossalico²⁰.

Solvente

I solventi più comuni per la sintesi di carboni mesoporosi sono etanolo (EtOH), tetraidrofurano (THF), acqua o una loro miscela. Il rapporto tra i solventi nella miscela può influenzare la struttura del carbone. Infatti, l'aumento della quantità di etanolo in una miscela con acqua può portare alla formazione di una mesostruttura esagonale piuttosto che una disordinata. Questo è legato al fatto che l'etanolo interagisce sia con PPO che con PEO, quindi si pone all'interfaccia tra la fase idrofilica ed idrofobica aumentando la curvatura all'interfaccia²¹. Inoltre, in questo modo l'etanolo svolge la funzione di agente di rigonfiamento, aumentando il diametro dei pori²¹.

Tempo di reticolazione

Il trattamento di reticolazione può avvenire per via catalitica o termica. La reticolazione termica o curing è la più utilizzata soprattutto per le resine fenoliche, che hanno una temperatura di reticolazione di circa 100°C.

L'aumento del tempo di curing porta a una maggior reticolazione e stabilità della struttura. Permette quindi di ottenere strutture mesoporose più ordinate.

Temperatura di pirolisi

La pirolisi è il trattamento necessario a decomporre il template e successivamente a carbonizzare il precursore. Per poter effettuare tale trattamento è quindi necessario avere un template che si decompone a temperatura molto più bassa rispetto al precursore, mentre questo deve carbonizzare a temperature più elevate. La pirolisi viene effettuata il più delle volte in atmosfera inerte, anche se in alcuni casi vengono fatte delle miscele con una piccola quantità di un agente ossidante (O_2).

Le temperature di pirolisi possono variare da 350°C fino a 2600°C . Di solito la temperatura minima per avere la completa carbonizzazione del precursore è 600°C . Se si vuole ottenere un carbone grafítico è necessario avere un materiale grafittizzabile e raggiungere temperature solitamente molto elevate (oltre i 2000°C). Tanto più è alta la temperatura di pirolisi, tanto più è alto il grado di carbonizzazione, ma allo stesso tempo maggiore è la possibilità di avere il collasso della struttura. Per questo motivo è molto difficile ottenere carboni mesoporosi con una struttura grafítica. Infatti non sono riportati esempi di carboni con una struttura mesoporosa completamente grafittizzati¹⁶. Quindi è necessario scegliere una temperatura che permetta di mantenere la porosità, ma allo stesso tempo che renda completa la conversione del precursore a carbone.

1.4.3 Strategie di sintesi via soft-template

Esistono diverse strategie di sintesi soft-templating sviluppate per la produzione di carboni mesoporosi mediante l'utilizzo di templanti e precursori polimerici:

- sintesi in soluzione acquosa;
- auto assemblaggio indotto da evaporazione: EISA (Evaporation Induced Self Assembly);
- separazione di fase macroscopica.

Tutte queste metodologie di sintesi prevedono un successivo trattamento di curing e di pirolisi per ottenere il carbone mesoporoso. Normalmente i trattamenti di curing durano dalle 12 alle 72 ore in aria a una temperatura compresa tra gli 80°C e i 100°C . Il trattamento di curing idrotermale in autoclave permette di accorciare

Capitolo 1 – Materiali a base di carbonio

i tempi e di ottenere monoliti di carbone, anche se questo porta spesso ad ottenere aree superficiali inferiori e forme irregolari dei pori.

Sintesi in soluzione acquosa

La sintesi in soluzione acquosa prevede la solubilizzazione dei precursori in acqua con il catalizzatore (acido o base). Il templante può essere sciolto anch'esso nella stessa soluzione, se non si è utilizzato un catalizzatore basico. Infatti i copolimeri a blocchi commerciali usati comunemente come templanti (Pluronic F-127 e Pluronic P-123) non sono solubili in soluzioni basiche. In questi casi devono quindi essere sciolti a parte e poi aggiunti alla miscela di reazione in un secondo momento. Il solido che si forma viene poi trattato termicamente (curing e pirolisi) per ottenere il carbone.

Questo metodo porta alla formazione di carbone con un'elevata area superficiale e con una struttura e una porosità controllate. La sintesi mostra una buona riproducibilità ed è possibile lo scale up. I tempi di sintesi sono però molto lunghi e spesso è richiesta la catalisi basica.

Sintesi EISA

La sintesi EISA prevede la solubilizzazione dei precursori con il catalizzatore (acido o base) e del templante nella stessa soluzione o in soluzioni diverse a seconda del catalizzatore scelto. L'assemblamento dei resoli sul copolimero è guidata dall'aumento di concentrazione di copolimero dovuto all'evaporazione del solvente a temperatura ambiente. Questo porta ad avere una buona distribuzione del precursore sul templante. Il solido formato viene poi trattato termicamente (curing e pirolisi) per ottenere il carbone.

Anche questo metodo porta alla formazione di carbone con un'elevata area superficiale e con una struttura e una porosità controllate. È possibile utilizzare diverse tipologie di sintesi e i tempi di sintesi sono piuttosto brevi. Purtroppo, lo stadio di evaporazione del solvente impedisce di utilizzare solventi acquosi, sono infatti utilizzati solventi organici basso bollenti per ridurre i tempi di sintesi. Tale metodologia di sintesi non è adatta per lo scale-up.

Sintesi con separazione di fase macroscopica

La sintesi con separazione di fase macroscopica prevede la solubilizzazione dei precursori con il catalizzatore (acido o base) e del templante nella stessa soluzione o in soluzioni diverse a seconda del catalizzatore scelto. L'assemblamento di precursore (fenoli) e templante (PEO-PPO-PEO) avviene inizialmente per formazione di legami a idrogeno portando a composti solubili nel solvente scelto. Successivamente, con l'aggiunta dell'aldeide, comincia la reticolazione e la formazione del polimero vero e proprio. Con l'aumentare della reticolazione il composto diventa sempre meno solubile e si assiste alla precipitazione del materiale mesoporoso.

Il solido che si forma viene poi trattato termicamente (curing e pirolisi) per ottenere il carbone.

Questo metodo porta alla formazione di carbone con un'area superficiale inferiore a quella ottenuta con altri metodi di sintesi, ma con una struttura porosa ordinata e definita. Si ottengono spesso strutture porose gerarchiche, ovvero con la presenza di pori micro meso e macro.

1.5 Applicazioni dei materiali a base di carbonio

I materiali a base di carbone hanno numerose applicazioni sia tal quali che funzionalizzati, grazie alle loro proprietà chimiche e strutturali. Tra i vari campi in cui vengono utilizzati questi materiali vi sono la catalisi, la purificazione di flussi liquidi e gassosi, l'elettrochimica e diversi campi biologici.

I materiali a base di carbone puri vengono utilizzati in catalisi come supporti per fasi attive, ma anche come catalizzatori stessi. La presenza dei gruppi funzionali sulla superficie permette infatti a diverse molecole di reagire grazie ad essi. Ad esempio, il propano può essere deidrogenato a propilene mediante l'utilizzo di carboni mesoporosi. L'aggiunta di eteroatomi o metalli sulla superficie del carbone aumenta notevolmente il numero di siti attivi e quindi l'attività di questi materiali come catalizzatori per diverse reazioni, ad esempio per reazioni redox e acido base¹⁵. I nanomateriali di carbone vengono utilizzati come catalizzatori elettrochimici e fotochimici. Infatti, sono spesso impiegati come elettrodi per l'immagazzinamento e la conversione di energia e come catalizzatori fotochimici

per la produzione di energia solare²². Inoltre i materiali a base di carbone possono essere anche utilizzati come bio-elettrodi, supportandovi opportuni microorganismi²².

I materiali carboniosi possono essere ampiamente utilizzati per l'adsorbimento di molecole organiche e ioni inorganici. I carboni con elevata area superficiale, quindi, sono spesso sfruttati per la depurazione di flussi d'acqua di scarico o acqua marina¹⁵.

I carboni trovano applicazione anche in campo biologico come sistemi per drug delivery. Sfere di carboni mesoporosi sono infatti utilizzati per il trasporto dell'ibuprofene all'interno delle cellule¹⁵. Funzionalizzando adeguatamente la superficie i materiali a base di carbone possono essere sfruttati come strumenti per l'imaging cellulare¹⁵.

I materiali carboniosi hanno quindi un numero elevato di applicazioni in diversi ambiti, grazie soprattutto alla versatilità delle loro proprietà di bulk e superficiali che possono essere variate a seconda delle esigenze. In particolare, i carboni attivi sono di grande interesse per la loro economicità e la possibilità di applicarli e produrli su scala industriale. Una delle limitazioni di questi materiali è l'elevata area superficiale confinata all'interno di micropori (minori di 2 nm), che può portare a problemi di diffusione elevati in alcune applicazioni catalitiche o di adsorbimento. Per questo motivo sono in corso numerosi studi sulla sintesi di carboni mesoporosi (diametro dei pori tra 2 e 50 nm) con elevata area superficiale.

¹ http://it.wikipedia.org/wiki/Carbone_attivo (visitato in data 26/05/2015)

² D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi; *Chem. Rev.* **113**; 5782-5816 (2013)

³ G. Centi, S. Perathoner; *Chem. Sus. Chem.* **4**; 2011; 913–925 (2011)

⁴ <http://www.sapere.it/enciclopedia/bulk.html> (visitato in data 26/05/15)

⁵ Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo; *Carbon* **45**; 1686-1695 (2007)

⁶ P. Morgan; *Carbon Fibers And Their Composites*; *CRC Press, Taylor and Francis Group*; Boca Raton (2005)

- ⁷ R. C. Bansal, M. Goyal; Activated carbon adsorption; *CRC Press, Taylor and Francis Group*; Boca Raton (2005)
- ⁸ J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira; *Catalysis Today* **150**; 2-7 (2010)
- ⁹ I. Salame, T. J. Bandoz; *J. Colloid Interface Sci.* **240**; 252-258 (2001)
- ¹⁰ J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao; *Carbon* **37**; 1379-1389 (1999)
- ¹¹ P. Serp, J. L. Figueiredo; Carbon materials for catalysis; *Wiley*; Hoboken; 45-92 (2009)
- ¹² J. Lahaye, G. Narse, A. Bagreev, V. Strelko; *Carbon* **37**; 585-590 (1999)
- ¹³ G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Zhang, A. Q. Wang, F. Schuth, H. J. Bongard, A. H. Lu; *J. Am. Chem. Soc.* **133**; 11378-11388 (2011)
- ¹⁴ P. Serp, J. L. Figueiredo; Carbon materials for catalysis; *Wiley*; Hoboken; 1-44 (2009)
- ¹⁵ T. Ma, L. Liu, Z. Yuan; *Chem. Soc. Rev.* **42**; 3977-4003 (2013)
- ¹⁶ L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsly; *Soft Matter* **8**; 10801 (2012)
- ¹⁷ Y. Deng, J. Liu, C. Liu, D. Gu, Z. Sun, J. Wei, J. Zhang, L. Zhang, B. Tu, and D. Zhao; *Chem. Mater.* **20**; 7281–7286 (2008)
- ¹⁸ Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Y. Zhao; *Chem. Mater.* **18**; 4447–4464 (2006)
- ¹⁹ R. T. Mayes, C. Tsouris, J. O. Kiggans Jr., S. M. Mahurin, D. W. DePaoli, S. Dai; *J. Mater. Chem.* **20**; 8674–8678 (2010)
- ²⁰ C. M. Ghimbeu, L. Vidal, L. Delmotte, J.-M. Le Meins and C. Vix-Guterl; *Green Chem.* **16**; 3079-3088 (2014)
- ²¹ S. Tanaka, A. Doi, n. Nakatani, Y. Katayama, Y. Miyake; *Carbon* **47**; 2688-2698 (2009)
- ²² G. Centi, S. Perathoner, D. S. Su; *Catal. Surv. Asia* **18**; 149-163 (2014)

2 Utilizzo dei materiali a base di carbonio in catalisi

I materiali a base di carbonio sono utilizzati da molto tempo in catalisi soprattutto come supporti per la fase attiva. Esistono anche reazioni in cui vengono usati carboni come catalizzatori veri e propri, come nella sintesi del fosgene¹. Tali materiali presentano un'ampia varietà di proprietà e una buona stabilità meccanica, per cui possono essere utilizzati in un elevato numero di applicazioni catalitiche, sia in reazioni in fase gas che in fase liquida. Le uniche limitazioni all'utilizzo di questi materiali si trovano nelle reazioni di ossidazione e di idrogenazione. Nella prime non possono essere utilizzati a temperature superiori ai 300°C, mentre nelle seconde a valori superiori ai 400°C⁴.

I materiali a base di carbonio più utilizzati sono senza dubbio i carboni attivi, che risultano avere proprietà interessanti come un'elevatissima area superficiale, proprietà superficiali e di bulk variabili a seconda delle esigenze, inerzia chimica e stabilità meccanica². Recentemente, anche grazie a una maggiore comprensione delle loro proprietà superficiali, i carboni attivi sono stati utilizzati come supporti per catalizzatori in nuove aree come la tutela ambientale mediante ossidazione di VOC, dealogenazione di composti clorurati e ossidazioni catalitiche, in processi di ossidazione e idrogenazioni selettive, in reazioni catalizzate da basi, come la sintesi di prodotti di chimica fine e in reazioni catalizzate da acido come il coupling C-C (Suzuki, Heck ecc.)².

Le proprietà dei carboni attivi possono essere trovate in molti nanocarboni, unite a molte altre. Il motivo per cui non si è ancora avuto un vero sviluppo delle applicazioni industriali dei nanomateriali a base di carbonio è principalmente il loro costo, che è diventato comparabile a quello di carboni attivi e ossidi metallici solo recentemente².

I nanomateriali a base di carbonio presentano numerosi vantaggi rispetto a nanomateriali tradizionali (ossidi metallici) e altri materiali a base di carbonio³:

- Struttura porosa controllabile;
- Ampia area superficiale e ridotta microporosità;

- Caratteristiche uniformi;
- Possibilità di combinare diverse nanostrutture per ottenere effetti sinergici;
- Possibilità di avere un basso numero di difetti e impurezze aumentando la resistenza all'ossidazione;
- Possibilità di variare le proprietà di conducibilità elettrica e termica, le proprietà chimiche e le proprietà bulk⁴;
- Siti attivi specifici legati alla tensione di legame data dalla curvatura del materiale (nanotubi e fullereni) e di altro tipo.

Per questi motivi i nanomateriali a base di carbonio possono essere ottimi supporti e catalizzatori per numerose reazioni. È però necessario uno studio delle loro proprietà superficiali e bulk, in modo da capire le caratteristiche che influenzano la loro attività.

2.1 Materiali a base di carbone come supporti per fasi attive

Le proprietà precedentemente elencate rendono i carboni ottimi supporti per fasi attive, in quanto questi devono disporre soprattutto di un'elevata area superficiale, stabilità termica e adeguate proprietà meccaniche⁵. I materiali carboniosi presentano numerosi vantaggi rispetto a supporti tradizionali come gli ossidi metallici. Infatti, presentano aree superficiali molto più elevate (fino a 2000 m²/g) portando a un maggior contatto del substrato con la fase attiva, buona resistenza a condizioni acide e basiche⁴, resistenza termica e meccanica.

La superficie può essere modificata facilmente inserendo gruppi funzionali che permettono alla fase attiva (spesso metallica) di avere una buona dispersione. Infatti, sono riportati numerosi esempi in letteratura che dimostrano che la presenza di gruppi funzionali superficiali contenenti ossigeno rendono la superficie meno idrofobica e aumentano la dispersione di metalli come Pt⁶, K e Ru⁴ sulla superficie del carbone.

Nonostante l'importanza dei gruppi funzionali superficiali per la dispersione dei metalli, è noto che tali interazioni sono in realtà meno importanti rispetto ad altri supporti come i silicati. Infatti, la reattività relativamente bassa e l'inerzia della superficie di carbone è molto utile nella preparazione di catalizzatori bimetallici,

poichè la bassa interazione tra la superficie di carbonio e i due metalli o precursori facilita la loro reciproca interazione. Ciò è particolarmente interessante quando l'obiettivo è la formazione di particelle bimetalliche⁴.

Il metodo più utilizzato per la preparazione di catalizzatori metallici supportati su carboni è l'impregnazione del supporto con una soluzione dei precursori metallici, sia con un volume equivalente a quello che può assorbire il carbone (Incipient Wetness Impregnation) che in eccesso⁴. Altri metodi utilizzati per la preparazione di catalizzatori supportati sono la deposizione del precursore in fase gas⁷, la precipitazione e la coprecipitazione.

Uno degli svantaggi dei materiali a base di carbone è la loro tendenza ad essere microporosi, una proprietà che può portare a problemi diffusionali durante reazioni in cui sono coinvolte molecole di grandi dimensioni e quindi una riduzione dell'attività del catalizzatore. Inoltre, i gruppi funzionali creati sulla superficie possono non essere stabili durante successivi trattamenti termici portando al sintering dei metalli legati a questi siti⁹.

2.2 Materiali a base di carbone come catalizzatori

Le proprietà catalitiche dipendono dalla disponibilità dei siti attivi, dalle capacità di chemisorbire i reagenti e formare intermedi superficiali con una stabilità adeguata. L'attività di un catalizzatore eterogeneo dipende quindi dall'area superficiale, visto che la reazione avviene all'interfaccia tra la fase solida e la fase liquida o gassosa in cui sono presenti i reagenti; ma soprattutto, nel caso dei carboni, l'attività catalitica è influenzata dalla natura, dalla concentrazione e dall'accessibilità di siti attivi⁸⁻⁹.

I materiali a base di carbone presentano numerose tipologie di siti attivi che dipendono dalla tipologia del materiale, dalla struttura carboniosa presente e da eventuali trattamenti effettuati sul materiale³. Alcuni esempi di siti attivi sono:

- Gruppi funzionali superficiali;
- Difetti e bordi del piano;
- Atomi dopanti (N, O, B ecc.).

La concentrazione delle tipologie dei siti attivi dipende, tra le altre cose, anche dalle dimensioni dei cristalliti. Infatti in carboni con cristalliti più grandi saranno

predominanti i siti attivi che si trovano sui piani, mentre in cristalliti più piccoli sono più importanti i siti attivi che si trovano sui bordi dei piani.

L'attività dei materiali a base di carbone è legata anche alla tipologia di materiale scelto. Ad esempio, Su e collaboratori¹⁰ hanno dimostrato che nella reazione di ossidazione del benzene a fenolo l'attività di nanotubi di carbonio risulta molto più alta rispetto ai nanodiamanti e altri materiali carboniosi.

I materiali a base di carbone sono studiati come catalizzatori in diversi tipi di reazione, grazie alla loro versatilità. Sono infatti riportati esempi di applicazioni come catalizzatori redox, acido- base e radicalici³.

2.2.1 Catalisi da gruppi funzionali superficiali

In molte reazioni catalizzate da materiali a base di carbonio l'attività è legata ai gruppi funzionali presenti sulla superficie del catalizzatore. Tali gruppi funzionali possono essere costituiti da eteroatomi quali ossigeno, azoto, zolfo, fosforo e alogeni¹¹ e possono essere di natura acida basica o neutra (Figura 2-1).

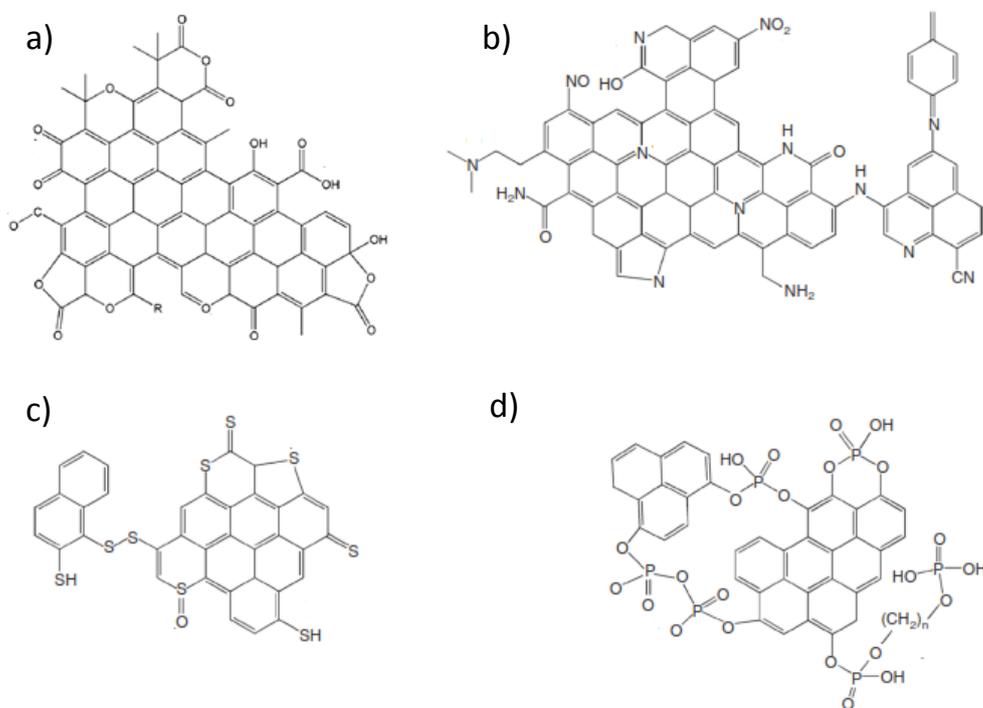


Figura 2-1: Schemi di gruppi funzionali superficiali dei carboni contenenti ossigeno (a), azoto (b), zolfo (c) e fosforo (d)¹¹.

Capitolo 2 – Utilizzo dei materiali a base di carbonio in catalisi

La loro presenza è in alcuni casi fondamentale per poter utilizzare i materiali come catalizzatori. Infatti, alcuni materiali, tra cui il grafene puro, sono poco utilizzati in catalisi proprio a causa dell'assenza di gruppi funzionali sulla loro superficie, mentre i corrispondenti materiali funzionalizzati, come l'ossido di grafene (GO) e l'ossido di grafene ridotto (rGO) sono ampiamente utilizzati¹².

In Tabella 2-1 sono riportati esempi di reazioni catalizzate da carboni e i gruppi funzionali necessari per farle avvenire.

Reactions	Surface chemistry/active sites
Gas phase	
Oxidative dehydrogenation	Quinones
Dehydration of alcohols	Carboxylic acids
Dehydrogenation of alcohols	Lewis acids and basic sites
NO _x reduction (SCR with NH ₃)	Acidic surface oxides (carboxylic and lactone) + basic sites (carbonyls or N5, N6)
NO oxidation	Basic sites
SO ₂ oxidation	Basic sites, pyridinic–N6
H ₂ S oxidation	Basic sites
Dehydrohalogenation	Pyridinic nitrogen sites
Liquid phase	
Hydrogen peroxide reactions	Basic sites
Catalytic ozonation	Basic sites
Catalytic wet air oxidation	Basic sites

Tabella 2-1: Reazioni catalizzate da carboni associate ai gruppi funzionali e ai siti attivi necessari per farle avvenire⁸.

Gruppi funzionali contenenti ossigeno

I gruppi funzionali contenenti ossigeno sono normalmente i più presenti sulla superficie dei carboni a causa della loro formazione per semplice esposizione del materiale all'aria. Alcuni esempi di gruppi funzionali sono: acidi carbossilici, chetoni, chinoni, fenoli, idrochinoni, lattoni, anidridi ed eteri. Tali gruppi possono influenzare positivamente o negativamente l'attività catalitica del carbone.

La deidrogenazione ossidativa dell'etilbenzene a stirene è legata alla presenza di chinoni e idrossichinoni sulla superficie del materiale carbonioso⁸ e con tali materiali la selettività in stirene può raggiungere il 95%¹³. La reattività dipende anche dal tipo di materiale carbonioso utilizzato. Infatti, diversi materiali sulla cui

superficie sono presenti gruppi chinoni hanno portato ad avere selettività e velocità di reazione molto diverse (Figura 2-2).

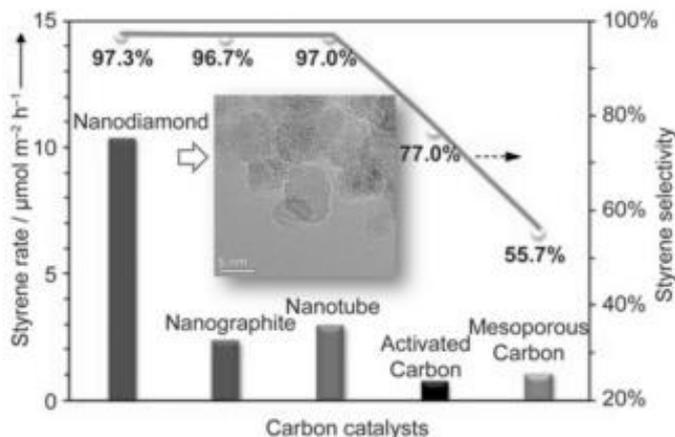


Figura 2-2: Confronto tra la velocità di formazione e la selettività di stirene della reazione di deidrogenazione ossidativa di etilbenzene su differenti tipi di nanocarboni².

Condizioni di reazione: 50 mg di catalizzatore, 2,8% di etilbenzene in Elio, flusso di gas 10 ml/min, pressione 1 atm.

La diversa attività è legata al meccanismo di rigenerazione dei gruppi chinoni dagli idrossichinoni, illustrato nel meccanismo proposto in Figura 2-3. Evidentemente i diversi materiali agiscono in modo diverso e tra questi i migliori sembrano essere i nanodiamanti, probabilmente grazie alla loro particolare struttura² costituita da atomi di carbonio sp^2 ed sp^3 .

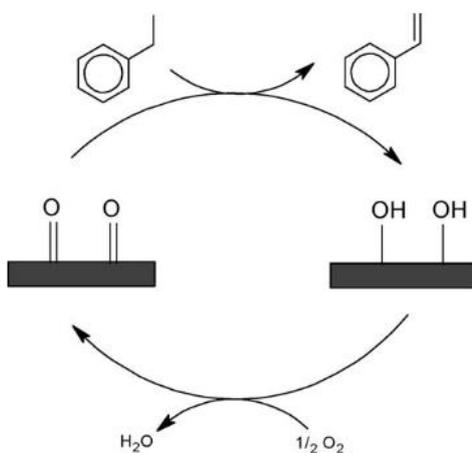


Figura 2-3: Ciclo catalitico della deidrogenazione ossidativa dell'etilbenzene a stirene mediata da O_2 ⁸.

La deidratazione degli alcoli è influenzata dall'accessibilità, dal numero e dalla forza dei gruppi acidi sulla superficie del carbone. In particolare, i carboni migliori per catalizzare questa reazione sono quelli con un elevato numero di acidi carbossilici sulla superficie⁸.

La reazione di ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico con ossigeno è catalizzata da nanocarboni, ad esempio nanotubi, sulla cui superficie sono presenti gruppi epossidici e lattoni. Inizialmente l'acroleina si coordina mediante formazione di interazioni π - π o legami idrogeno alla superficie del carbone, poi successivamente un ossigeno elettrofilo superficiale (C-O-C o O-C=O) creato dall'ossigeno adsorbito ossida il centro nucleofilo dell'aldeide³ (Figura 2-4).

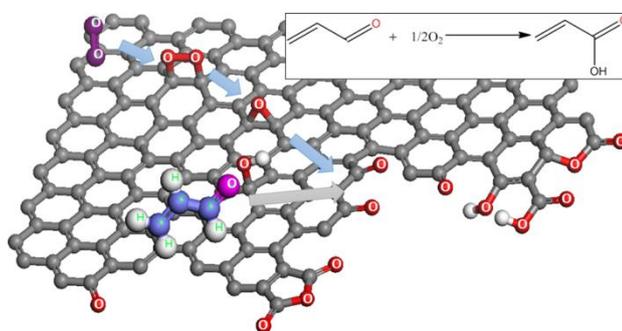
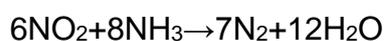
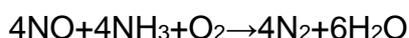


Figura 2-4: Meccanismo di ossidazione dell'acroleina ad opera dell'ossigeno molecolare sulla superficie grafita del carbone³.

I carboni sono utilizzati anche come catalizzatori per le reazioni di riduzione catalitica selettiva (SCR) di NO_x con ammoniaca per portare alla formazione di N_2 come illustrato nelle seguenti reazioni¹⁴.



Il meccanismo di reazione prevede la formazione di siti attivi del tipo $\text{CO}^-(\text{NH}_4^+)$ e $\text{C}(\text{ONO})$. I gruppi funzionali coinvolti nell'adsorbimento dell'ammoniaca sulla superficie del carbone sono stati identificati come acidi carbossilici, lattoni e fenoli, mentre NO può essere adsorbito su carbonili e gruppi piridinici⁸.

La reazione di ossidazione dell'anello benzenico a fenolo con acqua ossigenata, catalizzata da nanotubi, non è invece influenzata dai gruppi funzionali a base di ossigeno presenti sulla superficie¹⁰.

I gruppi superficiali contenenti ossigeno possono avere anche un effetto negativo sulla catalisi di alcune reazioni. Infatti, essendo gruppi elettronattrattori portano a localizzare la carica e quindi a ridurre la disponibilità di elettroni sulla superficie dei materiali. Questo meccanismo porta alla riduzione di attività di catalizzatori carboniosi per la reazione di ossidazione con ossigeno del etilbenzene ad acetofenone¹⁵. La minor attività è legata infatti alla riduzione di trasferimento elettronico dalla superficie dei nanotubi usati come catalizzatori alle specie radicaliche attive per l'ossidazione dell'etilbenzene a causa della minor disponibilità elettronica del piano di grafene. Questo riduce la concentrazione delle specie attive sulla superficie del carbone, inibendone l'attività catalitica. Inoltre, la presenza di gruppi ossigenati sulla superficie funziona da distruttore delle specie radicaliche presenti, limitandone quindi la reattività¹⁵.

Lo stesso risultato è stato ottenuto in diverse reazioni di ossidazione. Ad esempio, Orfao e collaboratori¹⁶ hanno dimostrato che la maggior concentrazione di gruppi ossigenati sulla superficie del carbone limita notevolmente l'attivazione dell'acqua ossigenata come ossidante, inibendo le seguenti reazioni:



La prima richiede infatti l'ossidazione del carbone attivo che cede un elettrone all'acqua ossigenata favorendo la formazione delle specie radicaliche, mentre la seconda porta alla riduzione della superficie del materiale che riacquista l'elettrone ceduto precedentemente. I gruppi elettronattrattori sulla superficie limitano la prima reazione, riducendo l'attivazione dell'acqua ossigenata da parte del carbone attivo.

La reazione di ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide mediante O₂ comprende un meccanismo radicalico ed è catalizzata da nanotubi di carbonio (CNT). Anche in questo caso la presenza di gruppi ossigenati sulla superficie dei CNTs porta alla riduzione dell'attività del catalizzatore poichè rimuovono densità elettronica dal piano di anelli benzenici¹⁷.

Altri gruppi funzionali superficiali

I gruppi funzionali superficiali più studiati, dopo quelli a base di ossigeno, sono quelli contenenti azoto e zolfo.

I gruppi funzionali azotati, come le ammine, aumentano le proprietà basiche del materiale. Questo è molto importante in alcuni tipi di reazione come la transesterificazione di trigliceridi e metanolo. Nanotubi di carbonio funzionalizzati con trietilammina portano a una conversione di trigliceridi del 77%, grazie alla basicità dei gruppi superficiali ottenuti¹⁸.

Carboni attivi con gruppi funzionali contenenti azoto, formati mediante reazione di ammonossidazione, risultano essere attivi non solo nella reazione di transesterificazione, ma anche nelle condensazioni di Knoevenagel. In queste reazioni sono richiesti catalizzatori basici, quindi i carboni di questo tipo possono essere molto efficaci. In particolare, all'aumentare del rapporto N/C all'interno del catalizzatore la resa nel prodotto desiderato aumenta¹⁹.

La presenza di gruppi funzionali superficiali solfonati è fondamentale invece per avere un'attività catalitica di carboni porosi nelle reazioni di esterificazione e condensazione³.

2.2.2 Catalisi da difetti e bordi del piano

Gli atomi di carbonio su un piano di grafene ideale, o nelle nanostrutture derivate, sono quasi inattaccabili, poiché non hanno possibilità di coordinarsi ad altre molecole, se non attraverso gli elettroni delocalizzati. In corrispondenza dei bordi dei piani si hanno invece atomi di carbonio non completamente saturi e quindi reattivi, che possono reagire con un substrato o con altre molecole portando alla formazione di siti attivi. Anche sul piano grafenico possono formarsi difetti a causa di cambi di ibridizzazione, portando ad atomi di carbonio sp^3 e anelli C5 e C7, vacanze o dislocazioni (Figura 2-5). Oltre ai cambi di ibridizzazione anche la curvatura dei piani di grafene porta a una localizzazione della carica elettrica. Tutti questi difetti portano alla formazione di possibili siti attivi o di adsorbimento per substrati o fasi attive³.

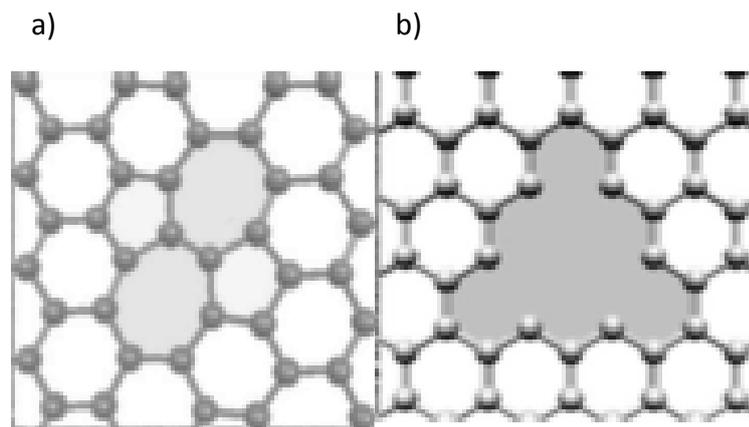


Figura 2-5: Difetti topologici (a) e vacanze sui piani di grafene (b)³.

La presenza di difetti influenza la reattività superficiale, la mobilità delle specie adsorbite sulla superficie la conducibilità elettrica e non solo. Per cui, quando si identifica la relazione tra l'attività catalitica e i difetti, bisogna comunque tenere in considerazione tutte le proprietà dei materiali carboniosi influenzate dai difetti stessi².

I difetti sui materiali a base di carbone catalizzano alcune reazioni di decomposizione. Tra queste, i nanodiamanti su cui sono presenti dei difetti sono attivi nella decomposizione del metano. Zhong e collaboratori²⁰ hanno dimostrato che esiste una correlazione lineare tra i difetti di tipo $-CH=CH-$ nei nanodiamanti e la velocità iniziale di decomposizione del metano catalizzata da essi.

La reazione di ossidazione del benzene a fenolo con acqua ossigenata è catalizzata da nanotubi di carbonio con difetti. Sembra infatti che si formino specie attive a base di ossigeno proprio sui bordi della struttura "armchair" dei nanotubi. In assenza di questi difetti la reazione risulta più sfavorita¹⁰.

La presenza di difetti risulta importante anche per la dispersione di particelle metalliche sulla superficie dei nanocarboni. Infatti, i difetti migliorano la distribuzione di nanoparticelle di Pt, limitandone anche il sintering².

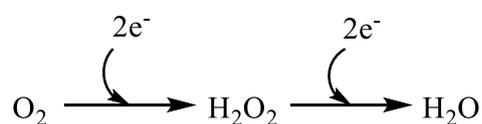
I difetti, come già riportato in precedenza, causano anche modifiche a diverse proprietà dei materiali a base di carbone tra cui la conducibilità elettronica. In alcuni casi, l'elevato numero di difetti introdotti sul materiale può limitarne l'attività catalitica, come succede nell'ossidazione di benzilalcol a benzaldeide con O_2

catalizzata da nanotubi di carbonio drogati con azoto. L'introduzione di eteroatomi porta ad un aumento del numero di difetti, limitando la conducibilità elettrica del materiale. Nella reazione riportata, la possibilità di cedere carica elettronica da parte del catalizzatore risulta fondamentale, per cui la presenza di un numero eccessivo di difetti inibisce l'attività catalitica²¹.

2.2.3 Catalisi da eteroatomi dopanti

I materiali carboniosi possono essere drogati con eteroatomi (N, B, O, P, S) portando a materiali con proprietà a volte molto diverse rispetto ai materiali costituiti da solo carbonio. La presenza di questi elementi nella struttura rompe la neutralità degli atomi sp^2 nel reticolo di carbonio portando alla formazione di siti attivi. Gli eteroatomi influenzano infatti le proprietà degli atomi di carbonio vicini alterandone la reattività e portando in alcuni casi a un miglioramento delle attività catalitiche del materiale carbonioso drogato rispetto a quello tal quale³.

Una delle principali applicazioni dei carboni drogati con eteroatomi è la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) al catodo delle celle a combustibile. La reazione, illustrata di seguito, porta alla formazione di acqua ossigenata o acqua acquistando 2 o 4 elettroni.



La cinetica della reazione è molto lenta, quindi sono ampiamente studiati un'ampia varietà di catalizzatori, possibilmente economici, per poter utilizzare effettivamente le celle a combustibile²². Tra i catalizzatori studiati vi sono i materiali a base di carbone. L'attività di materiali drogati con eteroatomi (N, O, B, S, P) è maggiore rispetto ai materiali carboniosi tal quali; ciò può essere dovuto al migliore adsorbimento di O_2 sul materiale, all'aumento del numero di siti attivi e alla maggiore idrofilicità della superficie. In particolare, i materiali drogati con azoto funzionano meglio di quelli drogati con altri elementi, in quanto portano alla formazione di acqua consumando 4 elettroni invece di 2. Quale sia la natura esatta dei siti attivi non è chiaro, ma sono stati proposti sia i gruppi piridinici che l'azoto grafítico.

La reazione di decomposizione dell'acido ossalico con ozono è catalizzata da carboni attivi drogati con azoto. Figueredo e collaboratori²³ hanno dimostrato che l'area superficiale non ha influenza sull'attività catalitica dei carboni, ma è la quantità di siti attivi contenenti azoto che influenza la velocità della reazione. Questi materiali portano alla mineralizzazione completa del 55% di acido ossalico presente in soluzione dopo due ore di reazione, mentre la conversione in assenza di catalizzatore è solo del 20%. L'attività dei carboni attivi è legata alla loro capacità di decomporre l'ozono in specie ossidanti più reattive.

La reazione di ossidazione di benzilalcol a benzaldeide con ossigeno è catalizzata da nanotubi di carbonio drogati con azoto. La reazione può avvenire con due meccanismi diversi in base alla presenza di acido nitrico in soluzione o in sua assenza. In presenza di acido nitrico si ha la formazione di nitrobenzene che poi si decompone a benzaldeide sulla superficie dei nanotubi di carbonio drogati con azoto. L'acido nitrico funziona da agente promotore, ma il vero agente ossidante è l'ossigeno molecolare. L'azoto nei nanotubi aumenta la densità elettronica del piano di grafene portando a una maggior interazione π - π tra gli anelli aromatici del piano di grafene e il nitrobenzene, facilitandone la decomposizione a benzaldeide²¹. In assenza di acido nitrico il meccanismo di formazione della benzaldeide è di tipo radicalico ed è comunque catalizzato da nanotubi di carbonio drogati con azoto. I nanotubi cedono carica elettronica ai radicali che si trovano in soluzione, che sono quindi attratti sulla loro superficie (Figura 2-6). I nanotubi risultano quindi delle superfici su cui la concentrazione delle specie attive radicaliche è maggiore che facilitano la cinetica di reazione¹⁷.

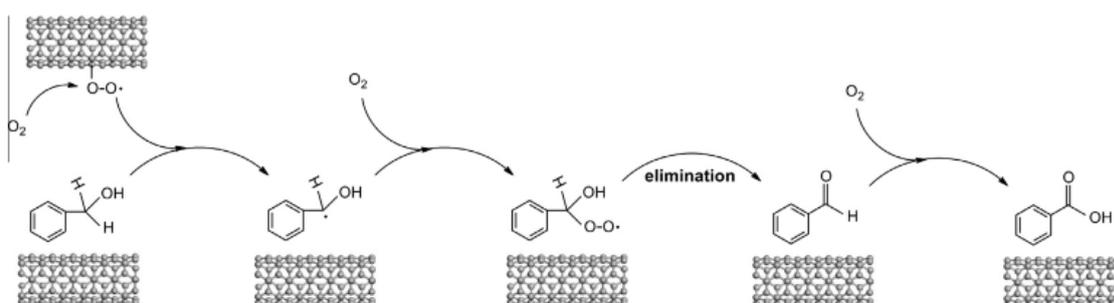


Figura 2-6: Meccanismo di reazione della ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide su nanotubi di carbonio drogati con azoto¹⁷.

La presenza di azoto nei nanotubi aumenta la densità elettronica dei piani di grafene e facilita quindi il trasferimento elettronico alle specie attive radicaliche e quindi l'attività catalitica. Infatti, la conversione dell'alcol benzilico passa dal 24%, se catalizzata da nanotubi puri, al 45% se i nanotubi sono drogati con azoto.

I carboni drogati con azoto catalizzano la reazione di abbattimento dell'anidride solforosa. I gruppi piridinici sono fondamentali per catalizzare la reazione di abbattimento, per cui il drogaggio con azoto migliora le prestazioni dei carboni attivi. Una volta nei micropori l'anidride solforosa viene ossidata con ossigeno molecolare a anidride solforica e infine questa viene trasformata in acido solforico con acqua⁸.

La presenza di azoto aumenta anche le prestazioni dei carboni attivi nell'adsorbimento di altri gas acidi come la CO₂. Inserendo l'azoto nella struttura, la basicità del materiale aumenta e l'adsorbimento di CO₂ risulta notevolmente migliore²⁴.

¹ G. Olbert, K. Thiele, B. Y. Kim, H. Schelling; Patent US 20110319662 A1; BASF Se (2011)

² D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi; *Chem. Rev.* **113**; 5782-5816 (2013)

³ G. Centi, S. Perathoner, D. S. Su; *Catal. Surv. Asia* **18**; 149-163 (2014)

⁴ P. Serp, J. L. Figueredo; Carbon materials for catalysis; *Wiley*, Hoboken 131-156 (2009)

⁵ M. Piergiovanni; *Grafene e ossido di grafene: applicazioni in elettrochimica e catalisi*; Tesi di laurea sperimentale magistrale in Chimica Industriale; Università di Bologna (2013-2014)

⁶ C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea; *J. Catal.* **115**; 98-106 (1989)

⁷ P. Serp, J.-C. Hierso, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, J. L. Faria, A. E. Aksoylu, A. M. T. Pacheco, J. L. Figueredo; *Carbon* **37**; 527-530 (1999)

⁸ J. L. Figueredo; M. F. R. Pereira; *Catalysis Today* **150**; 2-7; (2010)

- ⁹ P. Serp, J. L. Figueredo; Carbon materials for catalysis; *Wiley*; Hoboken; 177-218 (2009)
- ¹⁰ G. Wen, S. Wu, B. Li, C. Dai, D. S. Su; *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**; 4105-4109 (2015)
- ¹¹ P. Serp, J. L. Figueredo; Carbon materials for catalysis; *Wiley*; Hoboken; 45-92 (2009)
- ¹² S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia; *Chem. Rev.* **114**; 6179-6212 (2014)
- ¹³ J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlogl, C. Hebert; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**; 7319-7323 (2007)
- ¹⁴ https://it.wikipedia.org/wiki/Riduzione_selettiva_catalitica (visitato in data 29/06/2015)
- ¹⁵ J. Luo, F. Peng, H. Yu, H. Wang, W. Zheng; *ChemCatChem* **5**; 1578-1586 (2013)
- ¹⁶ V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao; *Journal of Hazardous Materials* **162**; 736-742 (2009)
- ¹⁷ J. Luo, H. Yu, H. Wang, H. Wang, F. Peng; *Chemical Engineering Journal* **240**; 434-442 (2014)
- ¹⁸ A. Villa, J. P. Tessonnier, O. Majoulet, D. Sheng Su, R. Schlogl; *Chem. Commun.*; 4405–4407 (2009)
- ¹⁹ N. Kan-nari, S. Okamura, S. Fujita, J. Ozaki, M. Arai; *Adv. Synth. Catal.* **352**; 1476–1484 (2010)
- ²⁰ B. Zhong, J. Zhang, B. Li, B. Zhang, C. Dai, X. Sun, R. Wang and D. S. Su; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 4488-4491 (2014)
- ²¹ J. Luo, F. Peng, H. Wang, H. Yu; *Catalysis Communications* **39**; 44-49 (2013)
- ²² J. Zhang; PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers; *Springer*; London; 89-134 (2008)

²³ R. P. Rocha, J. Restivo, J. P. S. Sousa, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo; *Catalysis Today* **241**; 73-79 (2015)

²⁴ G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Zhang, A. Q. Wang, F. Schuth, H. J. Bongard, A. H. Lu; *J. Am. Chem. Soc.* **133**; 11378–11388 (2011)

3 Parte Sperimentale

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Materiali utilizzati

I reagenti utilizzati per le varie sintesi e per la funzionalizzazione della superficie del carbone sono riportati in Tabella 3-1.

Reagente	Formula	Numero CAS	Utilizzo
Floroglucinolo	$C_6H_6O_3$	108-73-6	Precursore di carbone
Gliossale (40% w/w H₂O)	$C_2H_2O_2$	107-22-2	Precursore di carbone
Pluronic® F-127	HO-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀₀ - (CH ₂ CH(CH ₃)O) ₆₅ - (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀₀ -H	9003-11-6	Templante
Esametildiammina	$C_6H_{16}N_2$	124-09-4	Precursore di carbone contenente azoto
Acqua ossigenata (30% w/w)	H_2O_2	7722-84-1	Ossidante per funzionalizzazione della superficie del carbone
Acido nitrico (65% w/w)	HNO_3	7697-37-2	Ossidante per funzionalizzazione della superficie del carbone
Protossido di azoto	N_2O	10024-97-2	Ossidante per funzionalizzazione della superficie del carbone

Tabella 3-1: Reagenti utilizzati per le varie sintesi e per i successivi trattamenti di funzionalizzazione.

3.1.2 Sintesi di carbone mesoporoso

La sintesi dei carboni mesoporosi è stata condotta tramite la metodologia soft-templating¹. Essa prevede l'ottenimento di una resina fenolica, il precursore del carbone, tramite la reticolazione del floroglucinolo con la gliossale. La sintesi avviene in presenza di un agente templante (Pluronic F-127), un copolimero a blocchi costituito da polietilenossido (PEO) e polipropilenossido (PPO), ed è guidata dalla formazione di legami idrogeno tra i gruppi –OH del floroglucinolo e la parte idrofila del templante (PEO). Una volta che la struttura si è auto-assemblata, viene aggiunta l'aldeide (gliossale) che reticola il floroglucinolo bloccando la struttura.

I percorsi di sintesi scelti prevedono la separazione di fase macroscopica del polimero formato; sul gel così ottenuto è stato effettuato il trattamento di reticolazione per via termica (curing). In seguito, il precursore è stato pirolizzato a diverse temperature e con diverse velocità di riscaldamento sotto flusso di N₂.

Sintesi di carbone mesoporoso catalizzata da acido

La via di sintesi utilizzata per ottenere il carbone mesoporoso proposta da Mayes e collaboratori², prevede la solubilizzazione iniziale del templante (Pluronic F-127) in etanolo, seguita dall'aggiunta dei precursori floroglucinolo e gliossale (in soluzione acquosa). Con l'aggiunta del catalizzatore acido (HCl) avviene l'assemblamento di floroglucinolo e templante e la polimerizzazione. Il polimero che si forma precipita e viene separato dalla soluzione per centrifugazione. In seguito il gel polimerico ottenuto viene lasciato essiccare a temperatura ambiente per una notte. Il processo di curing viene condotto in aria a 80°C per 24 ore.

Si riporta di seguito un esempio di procedura di sintesi divisa in varie fasi:

1. Solubilizzazione di 11,1720 g ($8,87 \cdot 10^{-4}$ moli) di templante (F-127) in una miscela di EtOH (43,8 ml) e HCl acquoso 3M (44,3 ml);
2. Aggiunta sotto agitazione di 11,1720 g ($8,87 \cdot 10^{-2}$ moli) di floroglucinolo;
3. Una volta solubilizzati tutti i precedenti reagenti, vengono aggiunti 12,6 ml di gliossale e si lascia in agitazione per 20 minuti fino ad ottenere la separazione di fase;
4. La miscela bifasica viene lasciata in agitazione per altri 30 minuti;

5. Il solido viene separato dalla soluzione per centrifuga (4000 giri per 15 minuti), mescolato con una miscela formata da 24,3 ml di EtOH e 4,9 ml di THF e lasciato asciugare in una Petri per 24 ore sotto cappa;
6. Sul gel così ottenuto si esegue il trattamento di curing e i successivi trattamenti di pirolisi.

Le quantità di reagenti sono state calcolate sulla base dei rapporti molari con il floroglucinolo riportati nella Tabella 3-2.

Reagente	Rapporti molari
Floroglucinolo	1
Gliossale	1,24
F-127	0,01
HCl	1,5

Tabella 3-2: Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi della resina.

Sintesi di carbone mesoporoso contenente azoto catalizzata da ammine

La via di sintesi utilizzata per ottenere carbone mesoporoso contenente azoto proposta da Lu e collaboratori³ prevede la solubilizzazione iniziale del templante (Pluronic F-127) in etanolo, seguita dall'aggiunta dei precursori. A differenza di Lu e collaboratori, che utilizzano resorcinolo e formaldeide, sono stati utilizzati rispettivamente floroglucinolo e gliossale (in soluzione acquosa). La formazione del polimero è catalizzata dall'ammina che genera un ambiente basico. Si ottiene poi un' emulsione che viene sigillata in autoclave per il trattamento idrotermale.

Si riporta di seguito un esempio di procedura di sintesi divisa in varie fasi:

1. Solubilizzazione di 1,2486 g ($9,91 \cdot 10^{-5}$ moli) di templante (F-127) in una miscela di 11,4 ml di EtOH e 8,21 ml di H₂O;
2. Aggiunta sotto agitazione di 3,4398 g ($2,73 \cdot 10^{-2}$ moli) di floroglucinolo;
3. Una volta solubilizzati tutti i precedenti reagenti vengono aggiunti 0,0784 g di esametildiammina e si lascia in agitazione per 30 minuti fino a quando la soluzione diventa giallo pallido e opaca;

4. Vengono poi aggiunti 4,7 ml di gliossale e la soluzione viene lasciata in agitazione per 10 minuti fino alla formazione di un'emulsione bianca (soluzione bianca opaca);
5. Si esegue successivamente il trattamento di curing in condizioni idrotermali e il trattamento di pirolisi.

Le quantità di reagenti sono state calcolate sulla base dei rapporti molari con il floroglucinolo riportanti nella Tabella 3-3.

Reagente	Rapporti molari
Floroglucinolo	1
Gliossale	1,5
F-127	0,0036
Esametildiammina	0,025

Tabella 3-3: Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi del polimero contenente ammina.

3.1.3 Trattamenti termici successivi alla sintesi

Il polimero mesoporoso ottenuto dai diversi metodi di sintesi deve essere trattato per ottenere una resina solida e successivamente il carbone mesoporoso. I due trattamenti effettuati in serie sono il curing e la pirolisi.

Curing

Il curing viene utilizzato per trasformare il gel polimerico ottenuto dalla sintesi in una resina vetrosa mesoporosa. Durante questo processo la reticolazione del polimero viene completata e la struttura viene quindi definitivamente bloccata. Il trattamento di curing del gel floroglucinolo-gliossale viene fatto in aria a temperatura superiore a quella ambiente.

Il gel ottenuto dalla sintesi con catalisi acida è stato trattato in aria a 80°C per 24 ore.

Per l'emulsione ottenuta dalla sintesi con l'ammina si è scelto invece un trattamento di curing idrotermale, come proposto da Lu e collaboratori³, a 90°C

per 4 ore in autoclave. In seguito il monolita di resina ottenuto viene essiccato a 50°C in aria per 24 ore.

Pirolisi

La pirolisi è un trattamento termico che viene fatto in assenza di O₂ per decomporre la materia organica a carbone.

Le resine ottenute dal trattamento di curing sono state pirolizzate per 2 ore a diverse temperature raggiunte con rampe differenti. Le temperature scelte sono state 600°C e 850°C, mentre le rampe utilizzate sono state 3°C/min, 6°C/min e 10°C/min.

I carboni così ottenuti sono stati macinati in modo tale da ottenere sia una polvere sia i pellet (mesh 40-60 e 60-80).

3.1.4 Trattamenti per funzionalizzare la superficie del campione

Trattamento con HNO₃

Se non diversamente indicato il trattamento con acido nitrico ha utilizzato 10 ml di soluzione 6,34M di HNO₃ in acqua per il trattamento di 1 g di carbone in polvere. La soluzione è stata poi portata a 50°C e lasciata in agitazione per 3 ore con il refrigerante. Successivamente il carbone viene filtrato e lavato con H₂O fino a quando non si è raggiunta la neutralità della soluzione. Il carbone è stato poi essiccato in stufa per una notte a 110°C⁴.

Trattamento con H₂O₂

Se non diversamente indicato il trattamento con acqua ossigenata ha utilizzato 10 ml di una soluzione 8,82M di H₂O₂ in acqua per 1 g di carbone in polvere. La soluzione viene lasciata in agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. Il carbone viene poi separato per filtrazione ed essiccato in stufa per 24 ore a 60°C⁵.

Trattamento con N₂O

Il carbone in pellet (mesh 40-60) è stato posto all'interno di un reattore in vetro, che è stato riscaldato fino a 400°C con una rampa di 10°C/min. La temperatura è stata mantenuta per 7 ore. Il campione è rimasto sotto un flusso di 20 ml/min di una miscela 50% v/v di N₂O e N₂⁹ per tutta la durata del trattamento.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

3.2.1 Analisi XRD

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva utilizzata per analisi quantitative e qualitative delle fasi cristalline presenti all'interno di un campione. Tale tecnica permette quindi di ottenere informazioni riguardo le proprietà di massa di un solido come:

- Grado di cristallinità di un solido o di una fase;
- Tipologia delle fasi cristalline presenti;
- Stima della grandezza dei microcristalliti presenti (equazione di Sherrer);
- Caratteristiche della cella elementare del cristallo (dimensioni e costituenti atomici).

L'analisi XRD è basata sulla diffrazione, un effetto combinato di scattering ed interferenza. La diffrazione è data dall'interazione di una radiazione monocromatica a raggi X e i piani reticolari del solido. La radiazione viene diffratta dal campione solo a determinati angoli, cioè quelli a cui si ha interferenza costruttiva e viene soddisfatta la legge di Bragg la quale mette in relazione la distanza tra i piani reticolari, la lunghezza d'onda e l'angolo di incidenza della radiazione:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta$$

Dove:

n = ordine di diffrazione;

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;

d = distanza tra i piani reticolari;

ϑ = angolo di incidenza del raggio.

Le analisi sono state effettuate su polveri, tramite diffrattometro Bragg-Brentano X'pertPro Panalytical, rappresentato schematicamente in Figura 3-1, dotato di un anodo al rame come fonte di raggi X ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$). I campioni sono stati analizzati a bassi angoli e ad angoli medi. Ad angoli bassi i campioni sono stati analizzati tra $0,5$ e $15^\circ 2\vartheta$ con uno step ogni $0,02^\circ 2\vartheta$ ed un tempo di acquisizione per ogni step di 15 secondi. L'analisi ad angoli medi è stata condotta tra 10 e 90°

2θ con uno step ogni $0,1^\circ 2\theta$ ed un tempo di acquisizione di 10 secondi per ogni step.

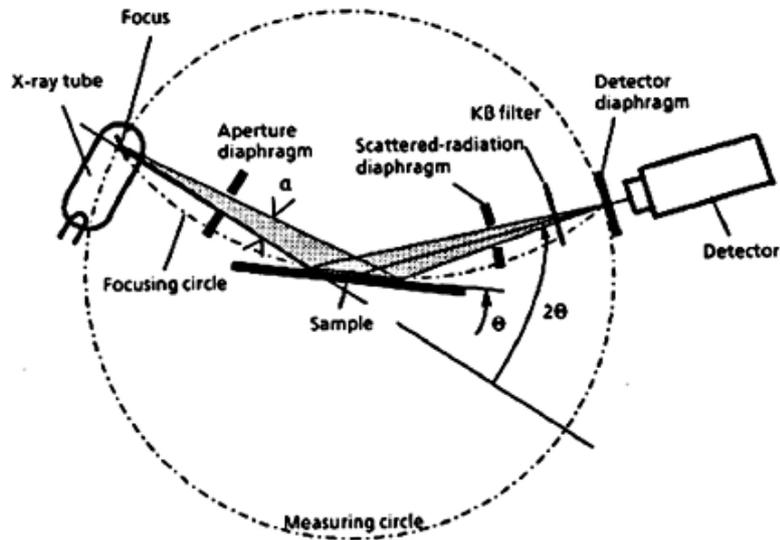


Figura 3-1: Schema di un diffrattometro a raggi X con disposizione relativa sorgente, campione, rivelatore Bragg-Brentano.

L'analisi XRD è stata svolta a differenti intervalli di angoli 2θ per poter comprendere ed individuare diverse caratteristiche del campione. Tramite l'analisi a bassi angoli (0° - $15^\circ 2\theta$) è stato possibile rilevare la presenza di una fase esagonale ordinata. Invece tramite l'analisi ad angoli medi (10° - $90^\circ 2\theta$), è stato possibile determinare i parametri di cella e verificare la presenza di due reticoli, uno tridimensionale e l'altro bidimensionale. Dai riflessi relativi all'impaccamento 2D e 3D sono stati calcolati le dimensioni dei cristalli presenti⁶. Se si considera il cristallo come un prallelepipedo a forma di cilindro esagonale le sue dimensioni vengono identificate dall'altezza L_c e dal diametro L_a ⁷ (Figura 3-2).

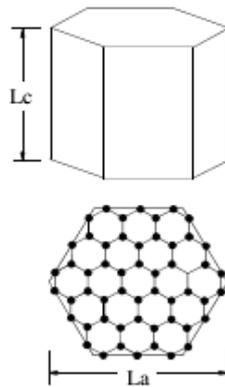


Figura 3-2: Forma di un cristallo di carbonio⁷.

L'altezza del cristallo è stata calcolata dall'ampiezza del riflesso relativo alla struttura tridimensionale, mediante l'equazione di Scherrer⁶:

$$L_c = K\lambda / \sqrt{B^2 - b^2} \cos \vartheta$$

K = costante di forma (costante di Scherrer): dipende dalla forma del cristallo, vale 1 quando viene considerata l'ampiezza a metà altezza;

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;

B = ampiezza a metà altezza;

b = allargamento strumentale;

ϑ = angolo di incidenza del raggio.

Il diametro del cristallo è stato invece calcolato con l'equazione di Diamond⁶, se il diametro ottenuto è compreso tra 8 e 20 Å:

$$L_{a(11)} = 0,71\lambda / \Delta \sin \vartheta$$

$\Delta \sin \vartheta$ = variazione del seno dell'angolo del riflesso (11), indica l'ampiezza a metà altezza;

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;

ϑ = angolo di incidenza del raggio.

Il diametro è stato invece calcolato con la formula di Warren⁸ se non è compreso tra gli 8 e i 20 Å:

$$L_{a(10)} = 0,51\lambda / \Delta \sin \vartheta$$

$\Delta \sin\vartheta$ = variazione del seno dell'angolo del riflesso (10), indica l'ampiezza a metà altezza;

λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;

ϑ = angolo di incidenza del raggio.

Dal riflesso relativo alla fase tridimensionale si è inoltre calcolata la distanza tra i piani cristallini d_{002} tramite l'equazione di Bragg.

Preparazione del campione

I campioni in polvere sono stati analizzati come tali ponendoli direttamente su un vetrino porta-campione in quarzo monocristallino.

3.2.2 Analisi porosimetrica e area superficiale

Questo tipo di analisi viene fatta sfruttando l'adsorbimento fisico di un gas, solitamente azoto a 77 K. Questo è infatti un processo spontaneo, possiede un basso grado di specificità permettendo il ricoprimento di tutta la superficie e non solo determinati siti ed è veloce e reversibile.

La rielaborazione delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento (Figura 3-3) attraverso l'applicazione di specifici modelli matematici permette di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà strutturali del campione solido.

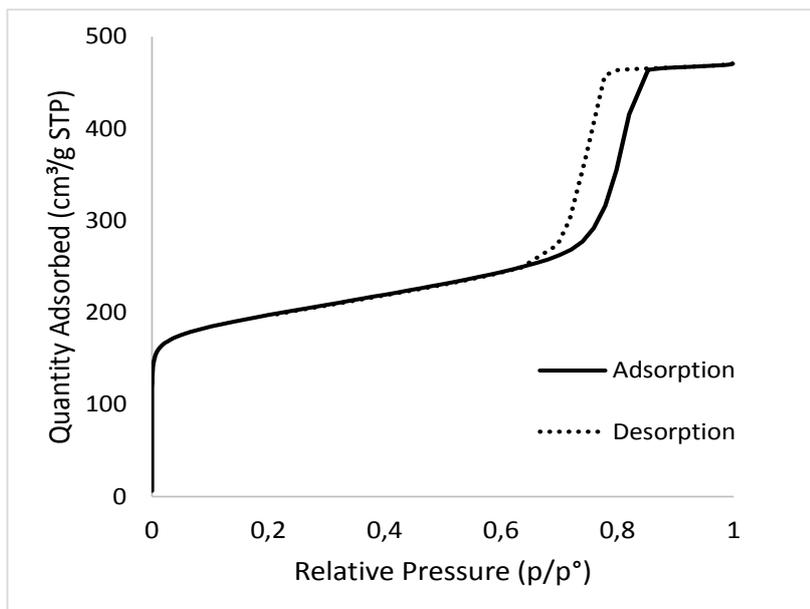


Figura 3-3: Isoterma di adsorbimento e di desorbimento ottenuta dall'analisi porosimetrica di un carbone mesoporoso.

Capitolo 3 – Parte sperimentale

La prima fase consiste in un degasaggio per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie. Successivamente, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del gas sulla superficie. Dapprima avviene l'adsorbimento di molecole di gas sulla superficie ed all'interno dei pori, poi con l'aumentare della pressione si forma un multistrato di azoto ed infine avviene la liquefazione alla tensione di vapore dell'azoto (p^*). In seguito viene ridotta la pressione e avviene il desorbimento del gas. Le misure vengono registrate in quantità di adsorbato per grammo di campione su pressione relativa (p/p^*) a temperatura costante.

Si ottengono così le curve isoterme di adsorbimento e desorbimento che indicano la tipologia di materiale che si sta analizzando. La curva del grafico in Figura 3-3 mostra la presenza nel materiale anche di pori di dimensioni meso. Le isoterme sono rielaborate per ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà superficiali del campione solido. Sono stati utilizzati modelli matematici specifici che permettono di identificare diverse caratteristiche del solido.

Il modello DFT viene applicato per calcolare il profilo di densità all'equilibrio del fluido di analisi all'interno di un poro di una data dimensione, riferendosi alle interazioni molecolari fluido-fluido e fluido-solido. Da tali calcoli è possibile risalire alle isoterme di adsorbimento/desorbimento calcolate per il singolo poro, queste vengono combinate linearmente in modo tale da ricostruire l'isoterma di analisi. La combinazione che maggiormente ricalca l'andamento reale definisce quindi la popolazione dei pori presenti sulla superficie in termini di concentrazione e di dimensione; in particolare è possibile valutare la frazione di volume dei pori attribuibile alle varie tipologie di porosità presenti nel campione (Figura 3-4).

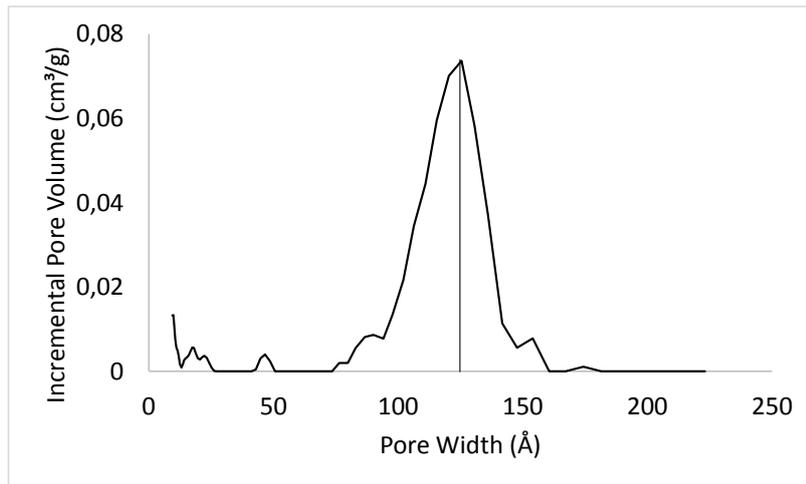


Figura 3-4: Esempio di rielaborazione di una isoterma mediante modello matematico DFT.

La teoria BJH è uno dei metodi matematici più impiegati per lo studio della distribuzione dei mesopori. Si basa sull'ipotesi che i pori siano di forma cilindrica e che l'adsorbato presente nei pori, in equilibrio con la fase gas, è trattenuto mediante adsorbimento fisico sulla parete dei pori e condensazione capillare all'interno del volume dei pori stessi. La teoria BJH consente di elaborare i dati ottenuti da isoterme di adsorbimento/desorbimento per ottenere informazioni sulla distribuzione dei pori. In particolare, un classico grafico BJH mostra il volume cumulativo dei pori (la sommatoria del volume dei pori) rispetto al diametro dei pori stessi, permettendo di identificare il diametro della maggior parte di essi.

Il modello BET (Brunauer, Emmet e Teller) viene usato per determinare l'area superficiale totale. Il modello BET si basa su diverse assunzioni riguardanti l'interazione solido-gas: il calore di adsorbimento del gas deve essere costante su tutta la superficie, l'interazione molecola-molecola di adsorbato è trascurabile, è possibile l'instaurazione di un multistrato e il calore di adsorbimento degli strati successivi al primo è uguale al calore di condensazione. Se queste assunzioni sono verificate è possibile applicare il modello BET, rappresentato dalla seguente equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

Questa equazione rappresenta una retta in cui:

V = volume totale adsorbito;

Capitolo 3 – Parte sperimentale

V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

P_0 = pressione di saturazione del gas (p^*);

C = costante di BET, legata alla forza di interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa equazione, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore V_m (volume del monostrato gassoso) che permette di ottenere l'area superficiale specifica del campione (S_{BET}) mediante la seguente equazione:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{g}$$

dove:

V_0 = volume molare del gas;

N_A = numero di Avogadro;

A_{N_2} = sezione della molecola N_2 (0,162 nm²);

g = massa del campione analizzato (solitamente 0,07 – 0,2 g).

I degasaggi e le analisi sono stati eseguiti con lo strumento Micromeritics ASAP 2020.

Preparazione del campione

Il campione in polvere viene posto nel portacampione apposito in un quantitativo di circa 0,07g, al termine del degasaggio il campione viene nuovamente pesato per poter conoscere l'esatta quantità di solido sottoposto all'analisi.

3.2.3 Analisi di desorbimento in programmata di temperatura

L'analisi di desorbimento in programmata di temperatura (TPD) è utile per determinare i gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone. Scaldando il campione sotto flusso di inerte i gruppi funzionali decompongono dando origine a prodotti gassosi diversi: CO, CO₂ (Figura 3-5), NO, CH₄ e H₂O. Lo studio di questi prodotti di decomposizione e delle temperature a cui vengono liberati permette di individuare i gruppi presenti sulla superficie del carbone .

Il campione, posto all'interno di un forno in un reattore a letto fisso, viene pretrattato per rimuovere l'H₂O fisi-adsorbita; successivamente si raggiunge la

temperatura scelta con una rampa di temperatura. I campioni pirolizzati a 850 °C sono stati analizzati fino a 800°C, mentre quelli pirolizzati a 600 °C sono stati studiati solo fino a 600 °C per evitare di modificare altre caratteristiche del campione durante l'analisi. I gas liberati durante il trattamento sono stati analizzati con un rivelatore TCD e con uno spettrometro di massa. Il segnale generato dal TCD si basa sulla differenza di conducibilità rilevata tra la miscela entrante nel reattore e quella uscente, in questo modo si può rilevare la presenza di gas che non erano presenti nella miscela iniziale. La spettroscopia di massa permette invece di identificare i composti liberati durante la decomposizione dei gruppi funzionali in basa alla loro massa.

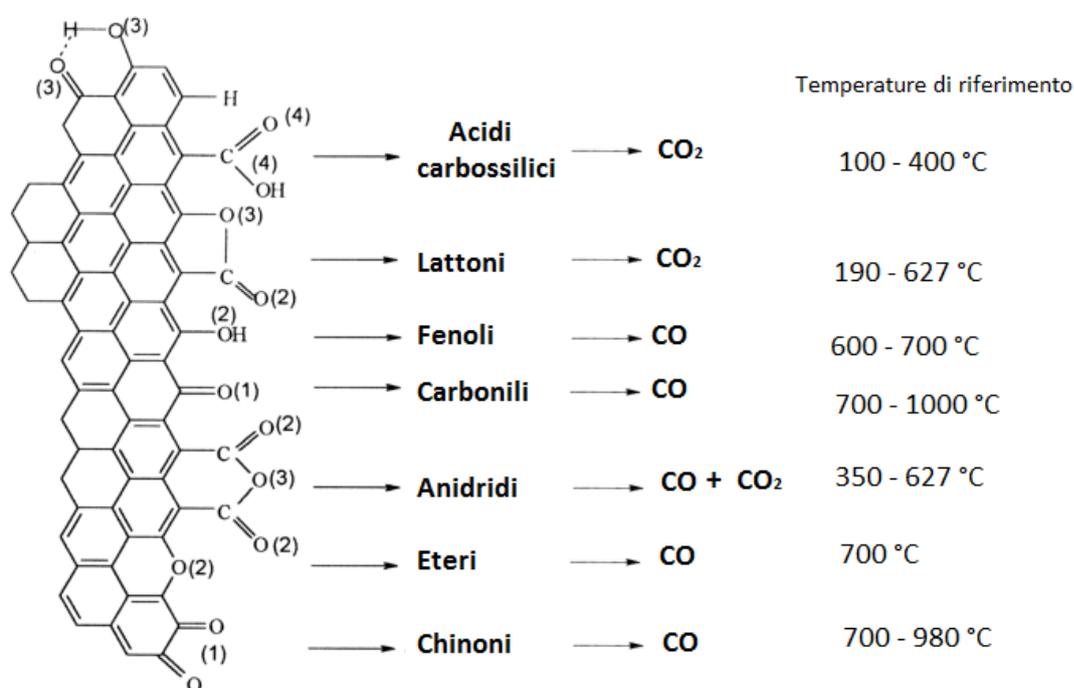


Figura 3-5: Schema dei gruppi funzionali che decompongono a CO e CO₂ riscaldando il campione con una programmata di temperatura⁹.

Le analisi sono state effettuate tramite lo strumento Micromeritics Autochem II 2920 V 4.05 Chemisorption Analyzer fornito di uno spettrometro di massa Micromeritics MKS Cirrus.

In particolare, nelle analisi effettuate si è condotto il pretrattamento del campione in flusso di He (20 ml/min) con una rampa di 5°C/min fino a 100 °C con un'isoterma di 20 minuti; successivamente si è arrivati con una rampa di 5°C/min fino a 800°C

o 600°C con un flusso di He di 20 ml/min e un'isoterma di 20 minuti⁹. Il raffreddamento avviene in flusso di He fino a temperatura ambiente.

Al termine dell'analisi si ottiene l'andamento del segnale TCD e i segnali registrati dallo spettrometro di massa per i vari pesi molecolari analizzati (che devono essere normalizzato in base alla quantità di campione inserita) in funzione del tempo. Confrontando i profili ottenuti è stato possibile capire le differenze dovute ai diversi trattamenti effettuati sui campioni.

Preparazione del campione

Il campione viene caricato all'interno del reattore in una quantità pari a circa 0,1 g. Per mantenere il campione nella zona isoterma del forno si è utilizzata della lana di quarzo posta al di sotto del campione.

3.2.4 Analisi in spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa è una tecnica di analisi che sfrutta l'interazione tra la materia e la radiazione infrarossa. La radiazione infrarossa si trova nella regione dello spettro elettromagnetico compresa tra la zona del visibile e quella delle microonde, cioè tra 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹.

L'interazione tra la radiazione infrarossa e una molecola porta a diverse tipologie di vibrazioni (Figura 3-6):

- Stretching (variazione della distanza di legame): può essere simmetrico o asimmetrico;
- Bending (deformazione dell'angolo di legame): la deformazione può avvenire nel piano o fuori dal piano; le deformazioni nel piano si dividono in deformazioni simmetriche (scissoring) e asimmetriche (rocking).

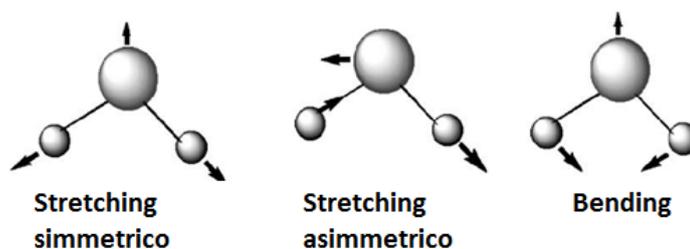


Figura 3-6: Schema dei principali modi vibrazionali responsabili dell'interazione con la radiazione IR.

Capitolo 3 – Parte sperimentale

Al fine di osservare un assorbimento nella zona IR è necessario che il bending o lo stretching provochino una variazione del momento dipolare della molecola, che comporta un cambiamento nella distribuzione di carica. Questo porta alla formazione di un campo elettrico oscillante che accoppia la vibrazione della molecola al campo oscillante della radiazione elettromagnetica. In genere, l'energia richiesta per una vibrazione di tipo bending è inferiore a quella necessaria per una vibrazione di stretching.

L'energia necessaria per provocare una certa tipologia di vibrazione dipende dall'energia di legame e dalla massa degli atomi, come descritto dalla legge di Hooke. Una molecola sottoposta a fenomeni di bending e stretching può essere descritta come un insieme di molle (legami chimici) e di sfere con diversi pesi (atomi). Un sistema di questo tipo viene descritto in fisica come un oscillatore armonico, per cui la frequenza di vibrazione è espressa dall'equazione di Hooke:

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dove:

c = velocità della luce;

k = costante di forza;

μ = massa ridotta = $(M1 \cdot M2) / (M1 + M2)$.

Questa equazione mostra come la frequenza di vibrazione del sistema dipenda dalla costante di elasticità delle molle, quindi dall'energia e dall'ordine di legame, e dal peso delle sfere. La frequenza di assorbimento quindi aumenta al diminuire della massa ridotta e all'aumentare della costante di forza, ovvero essa aumenta tanto più sono piccole le masse atomiche e il legame che le lega è forte.

Sottoponendo il campione a radiazioni infrarosse con differenti frequenze, è possibile raccogliere informazioni sulle forze di legame, sulla geometria molecolare e, nel caso specifico del carbone, sui gruppi funzionali superficiali.

Per lo studio dei diversi campioni sono state utilizzate due tecniche che sfruttano la spettroscopia infrarossa: l'FT-IR e l'ATR-IR.

FT-IR

L'analisi IR può essere fatta su campioni gassosi, liquidi e solidi. Per i campioni gassosi la procedura è molto complicata. I campioni liquidi possono essere analizzati in apposite celle di CaF_2 . I campioni solidi, invece, possono essere analizzati in soluzione, sospensione o in pasticche con KBr. KBr e CaF_2 vengono scelti in quanto completamente trasparenti alle radiazioni infrarosse e permettono quindi di registrare solamente lo spettro del campione.

Lo spettro IR si presenta come una sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione del numero d'onda ($1/\lambda$); l'entità dell'assorbimento viene espressa in termini di assorbanza (A) o trasmittanza (T%).

Tutte le analisi sono state effettuate con lo strumento FTIR Perkin Elmer ONE su campione solido in un intervallo compreso tra 400 e 4000 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} e 200 acquisizioni per ogni spettro.

Preparazione dei campioni

Per la preparazione del campione è stata preparata una miscela solida di carbone e KBr con un rapporto 1:100 (0,01 g di carbone e 1 g di KBr). La miscela solida è stata lasciata in stufa a 120 °C per una notte in modo da eliminare la maggior parte dell'acqua assorbita dal campione. Successivamente è stata preparata la pasticca per l'analisi esercitando tramite pressa una pressione di 10 ton/cm^2 ¹⁰. Il bianco è stato effettuato su una pasticca di KBr non essiccato, preparata nelle stesse condizioni di pressione dei campioni.

ATR-IR

La tecnica ATR si basa sul fenomeno della riflettanza totale attenuata. Essa sfrutta l'onda evanescente generata dalla riflessione totale della radiazione IR trasmessa attraverso un cristallo ad alto indice di rifrazione (diamante o germanio) in contatto con il campione (Figura 3-7). Per determinati angoli di incidenza della radiazione con la superficie di interfaccia dei due solidi, si verifica che la radiazione riflessa non esce dal diamante e viene rifratta totalmente e trasmessa all'interno di esso, ma una piccola parte della radiazione (l'onda evanescente) penetra all'interno del campione per circa $2\text{ }\mu\text{m}$. L'onda evanescente interagisce con il campione e determinate frequenze vengono assorbite, riducendo l'intensità della radiazione

Capitolo 3 – Parte sperimentale

analisi termiche differenziali (DTA) tramite cui è possibile studiare eventuali trasformazioni che non comportano variazioni di massa del campione, ma solamente eventi esotermici o endotermici. Ad esempio, le transizioni di fase sono trasformazioni che comportano una variazione di temperatura del campione rispetto al riferimento, ma nessuna variazione di massa.

Da queste analisi si possono ottenere diverse informazioni:

- la stabilità termica del sistema in aria e in atmosfera inerte;
- la quantità di acqua presente nel campione;
- le trasformazioni che avvengono e le sostanze liberate durante il trattamento di pirolisi (decomposizione del templante e della resina usata come precursore del carbone);
- la diversa struttura del carbone.

La strumentazione è costituita da una bilancia molto sensibile (al microgrammo) inserita in un forno; un braccio ricoperto di avvolgimenti elettrici è collegato alla bilancia. A seguito dell'evento termico ed alla variazione di massa del campione, il braccio si muove all'interno di un campo magnetico e viene quindi generata una forza elettromotrice indotta all'interno dell'avvolgimento che si oppone al campo magnetico esterno e riporta il sistema alla situazione iniziale di equilibrio. La perdita di peso risulta proporzionale alla variazione del campo elettrico; perciò registrando l'andamento di questo si ottiene l'andamento della perdita di peso del campione.

Le analisi sono state effettuate tramite TA Instrument Q600 con TGA dotato di FT-IR su una quantità di campione compresa tra 8 e 10 mg. Per verificare le trasformazioni avvenute durante il trattamento di pirolisi, le analisi sulle resine sono state effettuate con una rampa di 5°C/min dalla temperatura ambiente fino a 850°C con un'isoterma di 30 minuti in flusso di N₂ (100 ml/min). Per verificare la temperatura di combustione (e quindi la struttura) dei carboni ottenuti tramite diversi trattamenti termici o da precursori diversi, le analisi su di essi sono state effettuate con una rampa di 10°C/min fino a 850°C/min e isoterma di 10 minuti in flusso di aria (100 ml/min). I carboni pirolizzati fino a 600°C sono stati analizzati per verificare la presenza di residui organici non decomposti; essi sono stati scaldati fino a 500°C tramite una rampa di 10°C/min, con un' isoterma di 5 minuti,

e successivamente da 500°C fino a 850°C con una velocità di 5°C/min e una isoterma di 30 minuti in flusso di N₂ (100 ml/min).

3.2.6 Analisi con microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

L'analisi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) con sonda EDS (Figura 3-8) è basata sull'interazione elettrone-materia e permette di ottenere informazioni relative a composizione, tipologia di fasi, grado di cristallinità, dimensioni delle particelle presenti e morfologia del solido con una risoluzione di circa 0,2 nm (per strumenti ad alta risoluzione).

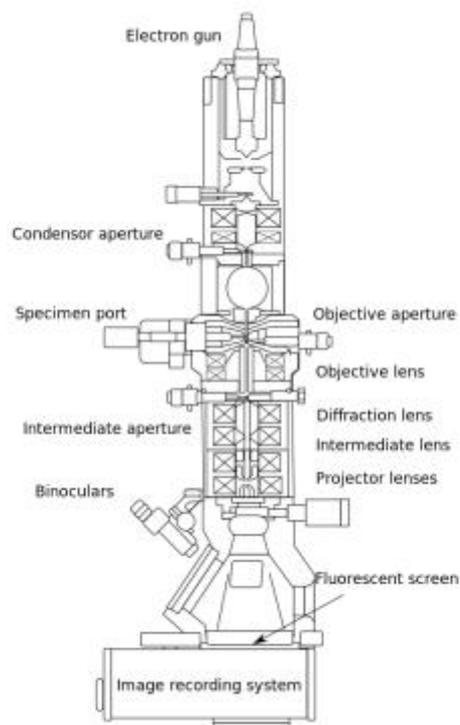


Figura 3-8: Schema di un microscopio elettronico a trasmissione.

Durante l'analisi, un fascio di elettroni, accelerato tramite un potenziale elettrico in alto vuoto, viene focalizzato mediante l'utilizzo di lenti magnetiche sul campione. Il fascio di elettroni, attraversando uno strato ultra sottile di campione, viene in parte diffratto, mentre una parte non subisce alcuna deviazione. Successivamente entrambi i fasci giungono a uno schermo fluorescente che permette di vedere una proiezione bidimensionale del campione fortemente ingrandito.

Le analisi sono state effettuate con microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 operante a 200 keV (Electron Kinetic Energy, voltaggio di accelerazione del fascio di elettroni). L'analisi è stata svolta sui carboni al fine di vedere la distribuzione e l'ordine dei pori.

Preparazione dei campioni

La polvere è stata dispersa in alcool etilico mediante ultrasuoni per 15 min. La soluzione è stata depositata su di un “ holey-carbon film” sostenuto da una griglia di Cu. Il preparato è stato asciugato a 100 °C.

3.2.7 Spettroscopia Raman

La spettroscopia vibrazionale Raman è una tecnica di caratterizzazione molecolare e strutturale che sfrutta il fenomeno di diffusione anelastica di una radiazione monocromatica che incide sul campione. Quando un fascio di luce incide su un campione la maggior parte di esso viene riflesso o assorbito, mentre una piccola parte della radiazione incidente viene diffusa. L'effetto Raman consiste nello spostamento della lunghezza d'onda della radiazione diffusa rispetto a quella della radiazione incidente. La radiazione, infatti, può essere diffusa in tre modi:

- Stokes (scattering anelastico): la radiazione possiede energia minore rispetto alla radiazione incidente, poichè parte dell'energia è stata utilizzata per promuovere una transizione a un livello energetico superiore;
- Anti-Stokes (scattering anelastico): la radiazione ha un'energia superiore alla radiazione originaria incidente sul campione perchè riceve l'energia dal passaggio dallo stato eccitato a uno stato energetico inferiore;
- Rayleigh (scattering elastico): la radiazione ha la stessa energia della radiazione incidente.

L'effetto Raman è quindi dato dai fenomeni di diffusione anelastica Stokes e anti-Stokes. La radiazione anti-Stokes è troppo debole per essere rivelata, mentre le righe Stokes sono abbastanza intense e forniscono informazioni utili sul campione (Figura 3-9). L'entità dello shift delle righe Stokes dipende dalle caratteristiche del campione e dai modi vibrazionali delle molecole presenti. La radiazione Rayleigh non fornisce alcuna informazione, perciò viene spesso rimossa dallo spettro mediante un apposito filtro.

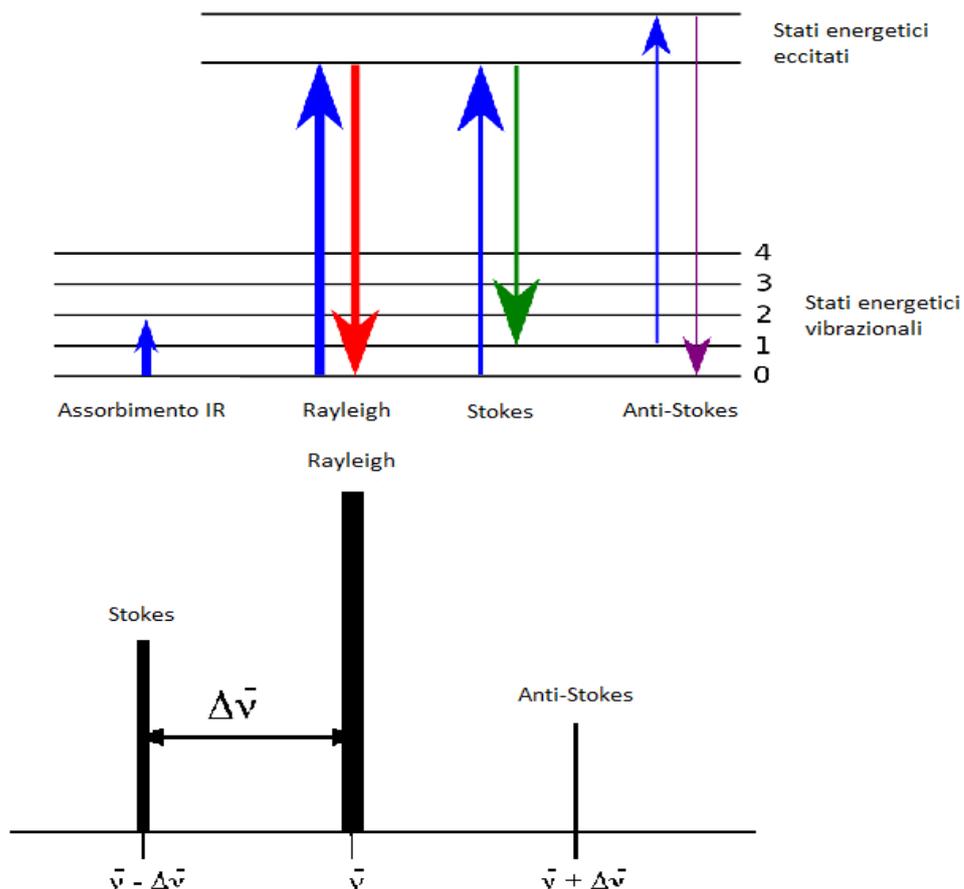


Figura 3-9: Schema delle principali transizioni energetiche (sopra)¹¹ e di uno spettro Raman modello in cui sono mostrate tutte le possibili radiazioni riemesse dal campione, elastiche ed anelastiche con i rispettivi shift e intensità (sotto)¹².

Negli strumenti sono presenti due rivelatori (a 90° e a 180°) che registrano la radiazione diffusa che si può misurare conoscendo la frequenza e l'intensità dell'onda originaria (Figura 3-10). La condizione necessaria per avere la risonanza con la radiazione elettromagnetica è che la molecola sia in grado di cambiare la sua polarizzabilità, ovvero di distorcere la sua nuvola elettronica. La “regola di esclusione” stabilisce che se una molecola ha un centro di simmetria nessun modo vibrazionale può essere contemporaneamente attivo al Raman e all'infrarosso. Ad esempio, le transizioni Raman di CO₂ sono dovute allo stretching simmetrico del legame C-O; questo modo non produce variazione del momento di dipolo molecolare e non è quindi attivo all'infrarosso. Per le altre molecole di solito bisogna ricorrere alla teoria dei gruppi per effettuare una differenziazione dell'attività dei modi vibrazionali.

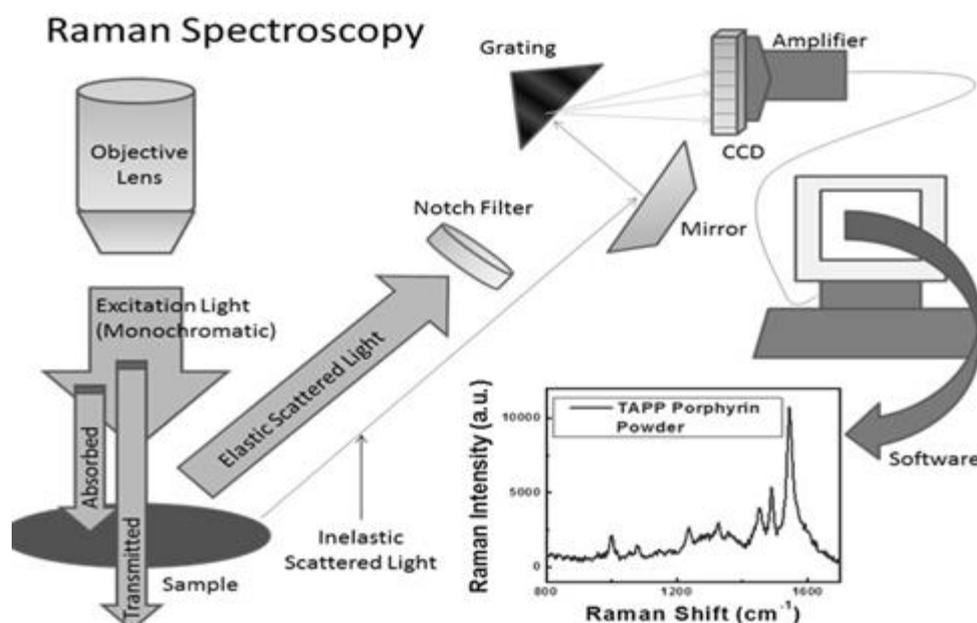


Figura 3-10: Schema di uno strumento Raman¹³.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un microspettrometro Renishaw RM1000.

L'esperimento Raman è stato condotto mettendo a fuoco l'obiettivo 50x del microscopio nella zona di interesse del campione, per poi procedere facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Il laser utilizzato è un laser verde (Ar^+ 514,5 nm) con una potenza del 100%. Gli spettri sono stati registrati tra 4000 e 200 cm^{-1} con 10 accumuli e un tempo di acquisizione di 10 secondi. La taratura dello strumento è stata fatta con un wafer di silicio (520 cm^{-1}).

¹ T. Ma, L. Liu, Z. Yuan; *Chem. Soc. Rev.* **42**; 3977-4003 (2013)

² R. T. Mayes, C. Tsouris, J. O. Kiggans Jr., S. M. Mahurin, D. W. DePaoli, S. Dai; *J. Mater. Chem.* **20**; 8674–8678 (2010)

³ G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Zhang, A. Q. Wang, F. Schuth, H. J. Bongard, A. H. Lu; *J. Am. Chem. Soc.* **133**; 11378–11388 (2011)

⁴ P. Janus, R. Janus, P. Kustrowski, S. Jarczewski, A. Wach, A. M. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso; *Catalysis Today* **235**; 201-209 (2014)

⁵ V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. Lopez-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro; *Fuel* **73**; 387-395 (1994)

⁶ M. A. Short, P. L. Walker Jr.; *Carbon* **1**; 3-9 (1963)

⁷ Z. Q. Li, C. J. Lu, X. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo; *Carbon* **45**; 1686-1695 (2007)

⁸ B. E. Warren, *Phys. Rev.* **59**; 693-698 (1941)

⁹ J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao; *Carbon* **37**; 1379-1389 (1999)

¹⁰ P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman; *Carbon* **43**; 3132–3143 (2005)

¹¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy (visitato in data 3/05/2015)

¹²[http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@18.3:38/Physical Methods in Chemistry](http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@18.3:38/Physical_Methods_in_Chemistry) (visitato in data 3/05/2015)

¹³<http://www.chem.umd.edu/sharedinstrumentation/surface-analysis-center/> (visitato in data 3/05/2015)

4 Risultati e discussione

4.1 Introduzione

I nanocarboni stanno incontrando una crescente rilevanza nello sviluppo di catalizzatori di tipo avanzato e la sintesi di nanocarboni con proprietà ben determinate, è un prerequisito per lo sviluppo di materiali applicabili in catalisi.

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività finalizzate principalmente alla preparazione e alla caratterizzazione di carboni mesoporosi da utilizzare in ambito catalitico.

In particolare, si è cercato di indagare sui fattori che influenzano la struttura e le proprietà superficiali dei materiali sintetizzati.

La metodologia di sintesi adottata è stata quella soft-templating. La scelta di questa tecnica, piuttosto che la hard-templating, è stata dettata da una ricerca preliminare volta ad indagare quali fossero i fattori che influenzano le proprietà del carbone sintetizzato.

Si è quindi scelto di sintetizzare il carbone mesoporoso a partire da polimeri termoindurenti come precursori e copolimeri a blocchi come templanti. In particolare, si è scelto di produrre una resina fenolica ottenuta dalla reticolazione di floroglucinolo (1,3,5-triidrossibenzene) con gliossale (etendiale) e di utilizzare come templante il Pluronic F-127 (PEO₁₀₀PPO₆₅PEO₁₀₀), un copolimero a blocchi commerciale costituito da polietilenossido e polipropilenossido.

Per la sintesi sono state utilizzate ed ottimizzate due metodologie riportate in letteratura:

- Sintesi Mayes di carboni mesoporosi classici,
- Sintesi Hao di carboni porosi contenenti azoto.

In seguito alla sintesi della resina polimerica si sono effettuati i trattamenti di curing (indurimento) e pirolisi finalizzati alla definizione della struttura porosa, alla rimozione del templante e alla carbonizzazione del precursore.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

Le preparazioni di Mayes e Hao, riportate in letteratura, sono state ottimizzate variando diversi parametri con il fine di studiare l'effetto specifico sulla struttura, l'ordine dei pori e la composizione del carbone ottenuto. Inoltre, sui diversi campioni di carbone sintetizzati sono stati effettuati trattamenti superficiali al fine di modificarne la funzionalità. In particolare i campioni sono stati trattati con ossidanti quali HNO₃, H₂O₂ e N₂O.

Di seguito vengono riportati nel dettaglio gli studi effettuati che possono essere suddivisi in:

1. Ottimizzazione della sintesi Mayes (rapporto tra reagenti, aggiunta di agenti di rigonfiamento, tempo di curing, temperatura e rampa di pirolisi);
2. Ottimizzazione della sintesi Hao;
3. Effetto dei trattamenti superficiali.

Nella Tabella 4-1 vengono riportati i carboni preparati con descrizione della tipologia di sintesi, della tipologia di curing e pirolisi.

Nome resina	Sintesi	Curing	Nome carbone	Pirolisi
Resina 1	Sintesi Mayes classica	- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM1</i>	- 850°C (2 h) - 2°C/min
Resina 2	Sintesi Mayes classica	- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM2</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
		- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM2a</i>	- 600°C (2 h) - 2°C/min
		- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM2b</i>	- 600°C (2 h) - 3°C/min
		- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM2c</i>	- 600°C (2 h) - 6°C/min

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

		- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM2d</i>	- 600°C (2 h) - 10°C/min
Resina 3	Sintesi Mayes con rapporto HCl/floroglucinolo=2/1	- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM3</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
Resina 4	Sintesi Mayes con aggiunta di decano come agente di rigonfiamento	- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM4</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
Resina 5	Sintesi Mayes con miscelazione di resina EtOH e THF	- 15 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM5</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
Resina 6	Sintesi Mayes con miscelazione di resina EtOH e THF	- 24 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM6</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
Resina 7	Sintesi Mayes con miscelazione di resina EtOH e THF	- 36 h - 80°C - Pressione atmosferica	<i>CM7</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
Resina A1	Sintesi Hao classica	- 4 h - 90°C - Pressione autogena	<i>CMA1</i>	- 850°C (2 h) - 3°C/min
		- 4 h - 90°C - Pressione autogena	<i>CMA1a</i>	- 600°C (2 h) - 3°C/min

Tabella 4-1: Campioni ottenuti, metodologie di sintesi e di pirolisi.

Ogni campione è stato indicato con una sigla costituita da diverse parti:

- CM o CMA: indicano la tipologia di sintesi seguita Mayes (CM) o Hao (CMA);
- Numero: indicanti diversi percorsi di sintesi e le variazioni applicate sulle sintesi classiche;
- Lettera: indica la diversa temperatura di pirolisi e la diversa velocità di riscaldamento.

In Tabella 4-2 sono riportati i campioni trattati con agenti ossidanti con descrizione del relativo trattamento.

Carbone	Campione	Trattamento
CM2	CM2_HNO ₃	Lavaggio con HNO ₃ (fase liquida)
	CM2_H ₂ O ₂	Lavaggio con H ₂ O ₂ (fase liquida)
	CM2_N ₂ O	Lavaggio con N ₂ O (fase gas)
	CM2_H ₂ O ₂ _Et ₂ O	Lavaggio con H ₂ O ₂ e etere etilico (fase liquida)
CM2b	CM2b_HNO ₃	Lavaggio con HNO ₃ (fase liquida)
	CM2b_H ₂ O ₂	Lavaggio con H ₂ O ₂ (fase liquida)
	CM2b_N ₂ O	Lavaggio con N ₂ O (fase gas)
CMA1	CMA1_HNO ₃	Lavaggio con HNO ₃ (fase liquida)
	CMA1_H ₂ O ₂	Lavaggio con H ₂ O ₂ (fase liquida)
	CMA1_N ₂ O	Lavaggio con N ₂ O (fase gas)

Tabella 4-2: Carboni trattati con agenti ossidanti.

4.2 Effetto della tipologia di sintesi

La sintesi di carbone mesoporoso, come già descritto nel capitolo precedente, si suddivide in diverse fasi, tra cui una prima di sintesi del precursore, seguita poi da una serie di operazioni finalizzate alla definizione della struttura mesoporosa, alla rimozione del templante e alla carbonizzazione del precursore.

Grazie alla combinazione di diverse tecniche analitiche è stato possibile definire alcune proprietà di bulk e superficiali.

Analisi porosimetrica, TEM, XRD, spettroscopia Raman e TGA sono state utilizzate per studiare le proprietà di bulk (caratterizzazione strutturale). In particolare queste tecniche hanno permesso di rilevare:

- L'area superficiale (analisi porosimetrica)
- Le dimensioni e la distribuzione dei pori (analisi porosimetrica, TEM e XRD)
- La disposizione degli atomi di carbonio e i parametri di cella (XRD)
- La percentuale di atomi di carbonio ibridizzati sp³ e sp² e la presenza di difetti nella struttura (Raman e TGA)
- La presenza di difetti nella struttura (Raman).

La composizione dei materiali sintetizzati e i gruppi funzionali sulla superficie sono stati investigati mediante l'utilizzo delle tecniche analitiche FT-IR, TPD (Desorbimento in programmata di temperatura) e TGA accoppiata alla spettroscopia IR (caratterizzazione chimica).

Per poter comprendere l'effetto della tipologia di sintesi sulle caratteristiche del carbone sono considerati due campioni, CM2 e CMA1, ottenuti rispettivamente dalle sintesi classiche in catalisi acida (sintesi Mayes) e in catalisi basica (sintesi Hao), senza alcuna modifica.

4.2.1 Sintesi di carbone catalizzata da acido

La sintesi catalizzata da acido prevede una prima fase di posizionamento di templante e floroglucinolo ed una successiva reticolazione del floroglucinolo con gliossale catalizzate entrambe da HCl. Questo ultimo passaggio permette di ottenere un gel che si separa dalla soluzione per centrifugazione. Il gel viene poi reticolato per via termica durante il trattamento di curing che viene effettuato a 80°C in stufa per 24 ore. La resina polimerica così ottenuta, costituita da precursore fenolico e templante, viene pirolizzata a 850°C per 2 ore. La velocità di rampa scelta è stata 3°C/min portando alla formazione del campione CM2.

La resa della produzione di CM2 è stata calcolata considerando le moli di atomi di carbonio inseriti mediante precursori e templante e le moli di atomi di carbonio presenti all'interno del carbone finito. Per questa tipologia di sintesi la resa è circa del 30%.

Caratterizzazione strutturale

Il campione ottenuto è stato caratterizzato strutturalmente mediante analisi porosimetrica in modo da ricavare le dimensioni e la distribuzione dei pori, oltre all'area superficiale. Inoltre è possibile valutare la frazione di area relativa ai mesopori e quella relativa ai micropori. L'isoterma di desorbimento è caratterizzata dal fenomeno di isteresi, tipico dei materiali mesoporosi (Figura 4-1).

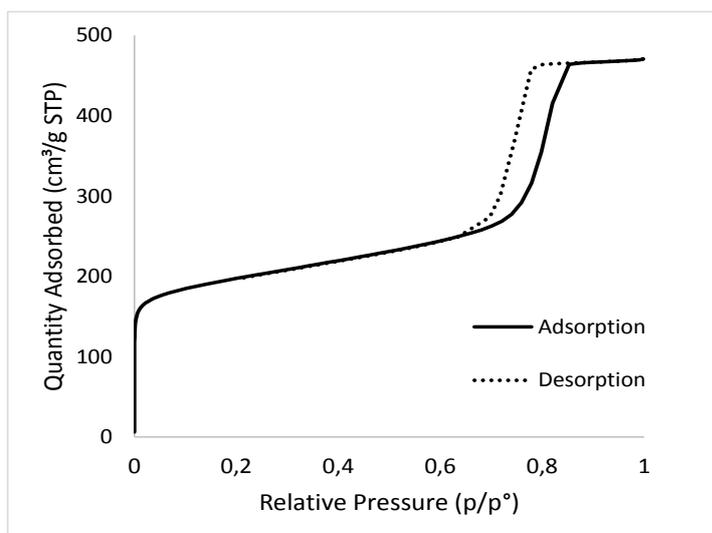


Figura 4-1: Isotherma di adsorbimento e desorbimento di N₂ sul campione CM2.

Mediante diversi modelli, come BET, DFT e BJH (grafici mostrati in Figura 4-2), si possono ottenere diverse informazioni dall'analisi dell'isoterma di adsorbimento e desorbimento.

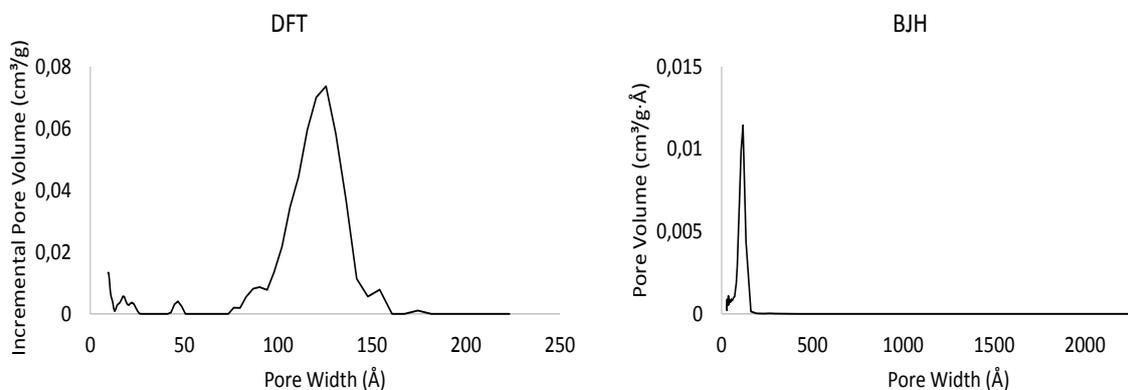


Figura 4-2: Grafici ottenuti applicando i modelli BJH e DFT raffiguranti la distribuzione dei mesopori.

I dati ottenuti dall'analisi porosimetrica sono riportati in Tabella 4-3.

CM2	
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	$A_{tot}= 728$
	$A_{micropori}= 545$
	$A_{mesopori}= 183$
Volume dei pori (cm³/g)	$V_{tot}= 0,720$
	$V_{micropori}= 0,224$
	$V_{mesopori}= 0,499$
Diametro medio pori (Å)	$D_{tot}= 40$
	$D_{mesopori}= 104$
	$D_{micropori}= 6,9$
Diametro corrispondente al massimo della distribuzione dei pori(Å)	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 125$
	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 118$
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	95-148
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,63-0,88

Tabella 4-3: Analisi porosimetrica del campione CM2.

Il campione presenta una elevata area superficiale (728 m²/g), ma la maggior parte di essa è dovuta alla presenza di micropori con una dimensione media di 6,9 Å. Esiste comunque una parte di area superficiale legata alla presenza di mesopori con un diametro medio di 104 Å, con una prevalenza di pori con un diametro di circa 125 Å.

La dimensione e la disposizione dei pori sono confermate dalle analisi TEM e XRD a bassi angoli (0,5°-15° 2θ). L'analisi TEM sembra mostrare una distribuzione dei pori disordinata, priva di una struttura mesoporosa definita (Figura 4-3).

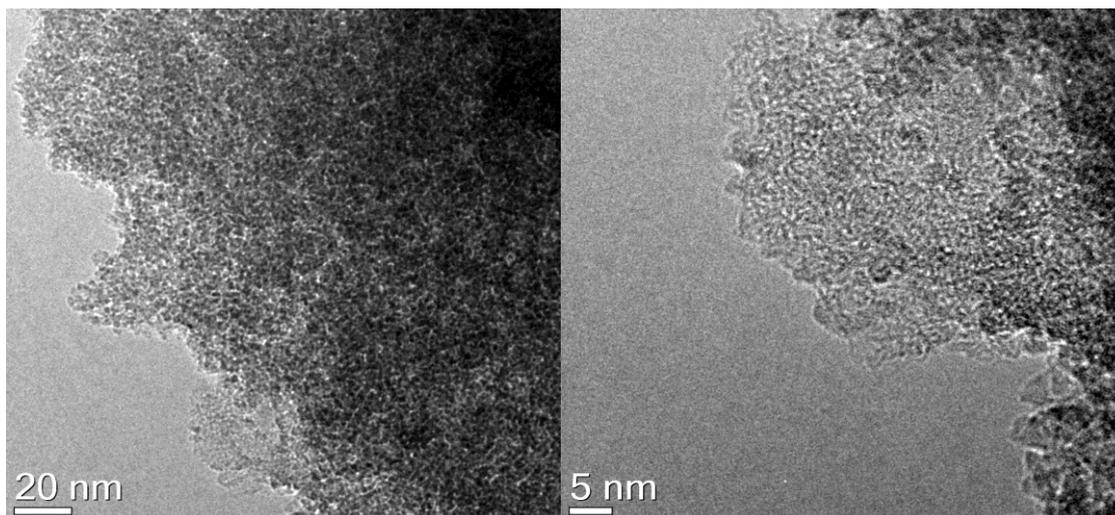


Figura 4-3: Immagini TEM del carbone CM2 a due diversi ingrandimenti.

Nonostante ciò, l'analisi XRD mostra uno spettro tipico di una struttura mesoporosa esagonale¹. In Figura 4-4 è riportato il diffrattogramma relativo al campione CM2 a bassi angoli caratterizzato da un picco principale e una spalla ad angoli $^{\circ}2\theta$ maggiori. La stessa analisi è stata effettuata sul precursore (Resina 2) prima del trattamento di pirolisi.

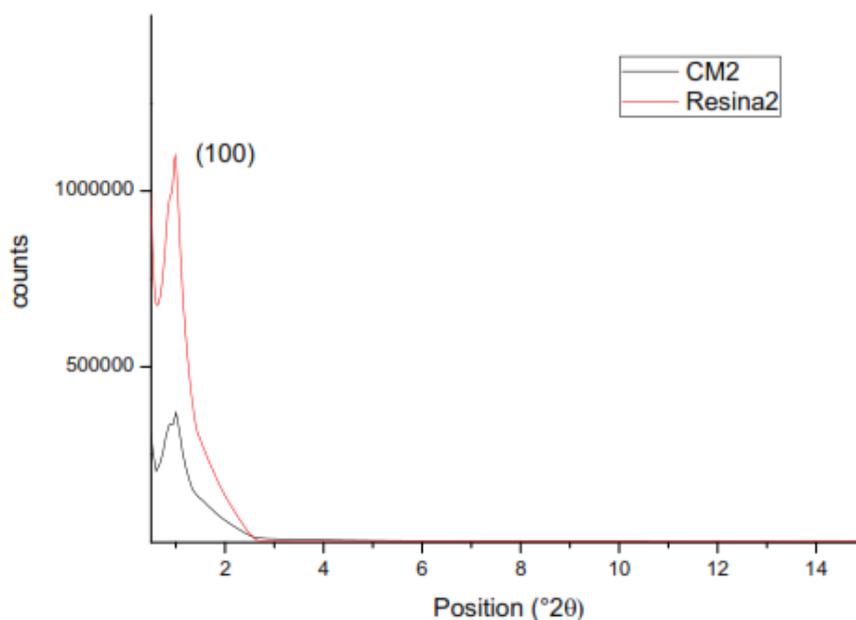


Figura 4-4: Confronto tra i diffrattogrammi della Resina2 e del CM2.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

In particolare il riflesso principale $d(100)$ è utile per valutare qualitativamente le dimensioni dei canali mesoporosi, poiché esso identifica la spaziatura tra i piani paralleli alla sezione dei canali. Tale spaziatura permette di calcolare il parametro di cella a_0 che corrisponde alla distanza tra i centri di due pori cilindrici adiacenti², cioè la somma del poro e dello spessore della parete di carbone. La relazione che lega $d(100)$ ad a_0 è di natura geometrica, come riportato in Figura 4-5.

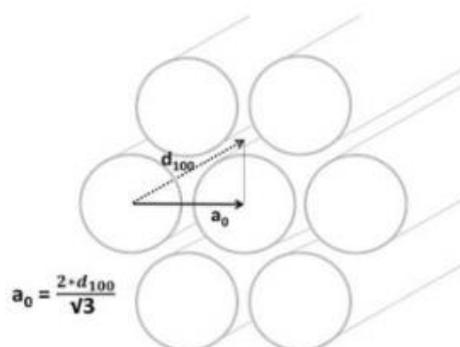


Figura 4-5: Parametri $d(100)$ e a_0 , in figura è presente anche la correlazione geometrica che li lega.

Il diffrattogramma mostra che la struttura della resina viene mantenuta dal carbone dopo il trattamento di pirolisi, ma vi è un leggero collasso che viene indicato dallo spostamento del riflesso (100) del CM2 ad angoli più alti rispetto a quello del precursore. I parametri di cella a_0 calcolati dai diffrattogrammi sono riportati in Tabella 4-4.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	$d(100)$ [\AA]	a_0 (2r) [\AA]
Resina 2	0,987	89,6	103,4
CM2	1,006	88,0	101,6

Tabella 4-4: dati dell'analisi XRD a bassi angoli sui campioni Resina 2 e CM2.

Il dato a_0 unito all'analisi porosimetrica permette di calcolare lo spessore delle pareti dei pori:

$$a_0 - \text{diametro interno pori} = \text{spessore pareti pori}$$

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

Da questi dati si ottiene che lo spessore della parete è di circa 60 Å, considerando il diametro medio dei pori.

L'analisi XRD ad angoli medi (tra 20 e 90 °2θ) permette di comprendere la tipologia di arrangiamento degli atomi di carbonio presenti nei campioni. In questa zona si trovano 3 riflessi e alcune bande allargate illustrati in Figura 4-6:

- Riflesso (002): dato dalla disposizione 3D dei piani del carbone, si trova intorno a 20 °2θ ed è il più intenso dello spettro³;
- Riflesso (10): dato dall'arrangiamento bidimensionale dei piani dei cristalli di carbone, si trova intorno a 43°2θ ed è meno intenso rispetto al picco (002)³;
- Riflesso (11): anche questo è dato dall'arrangiamento bidimensionale dei piani dei cristalli di carbone, è posizionato intorno a 80°2θ ed è il meno intenso dello spettro³;
- Banda del carbone amorfo: non avendo nessun ordine il carbone amorfo porta alla formazione di una banda molto larga con un'intensità maggiore a 20°2θ rispetto a 90°2θ³;
- Banda legata legata all'effetto Compton: dovuta allo scattering di tutti gli atomi presenti, è una banda più intensa verso angoli alti e meno ad angoli bassi³.

Oltre a questi riflessi ne sarebbero presenti altri nel diffrattogramma, molto meno intensi, indicati in Figura 4-6, ma risultano coperti dai riflessi e dalle bande elencate.

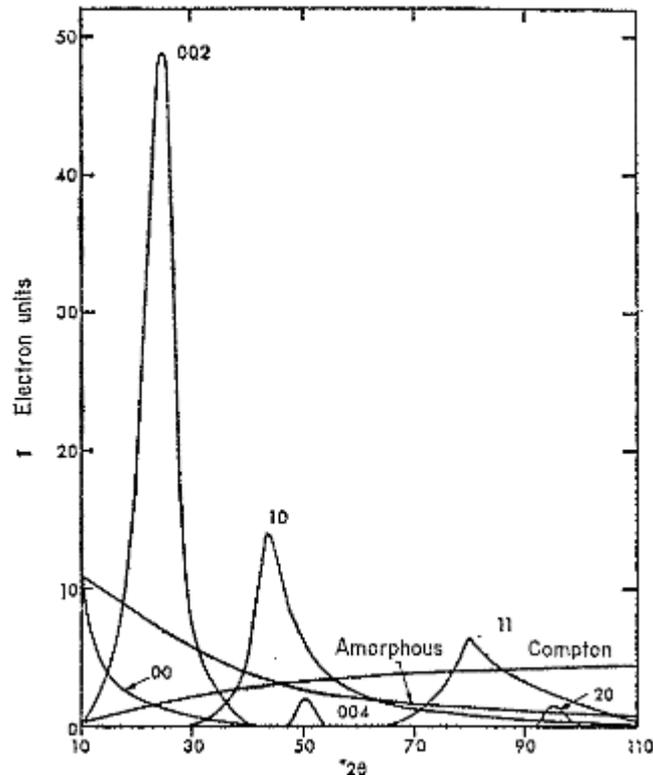


Figura 4-6: Schema di un tipico diffrattogramma di carbone amorfo e cristallino ad angoli medi³.

La presenza di questo pattern rivela un arrangiamento di carbonio amorfo e ordinato all'interno del campione riguardo alla parte ordinata. Il tipo di disposizione turbostratica o grafitica degli strati di grafite del carbonio viene valutata in base alla distanza tra i piani, ottenuta mediante l'equazione di Bragg dal riflesso (002). Se $d(002)$ è inferiore a $3,44 \text{ \AA}$ si ha una struttura grafitica, se è maggiore si ha una struttura turbostratica.

Dai diffrattogrammi relativi al CM2 e alla Resina2, riportati in Figura 4-7, si deduce che entrambi i campioni presentano una struttura costituita da una disposizione di atomi di carbonio in parte ordinata e in parte amorfa. Tuttavia, i riflessi (10) e (11) relativi alla Resina2 sono meno intensi, indicando la presenza di altri elementi all'interno della struttura¹, come ossigeno e idrogeno. Con il trattamento di pirolisi a 850°C tali elementi vengono eliminati lasciando uno scheletro di carbonio, quindi il pattern XRD del carbone ordinato risulta essere molto più definito.

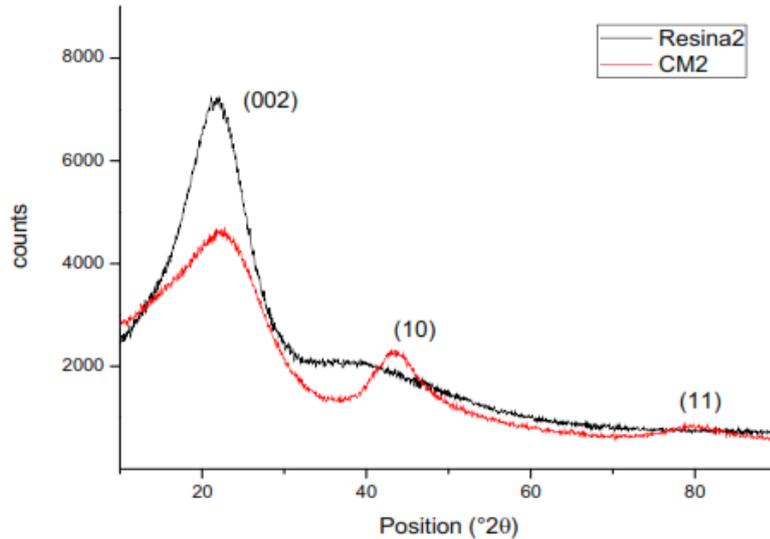


Figura 4-7: Confronto tra i diffrattogrammi della Resina 2 e della CM2.

L'analisi dei diffrattogrammi della Resina 2 e del CM2 per ottenere $d(002)$, mostrato in Tabella 4-5, ha portato alla conclusione che la parte ordinata del carbone è turbostratica. Infatti, $d(002)$ è di $3,94\text{\AA}$ per il CM2 e $4,05\text{\AA}$ per la Resina 2.

La presenza di carbone turbostratico nel campione CM2 è confermata dalle immagini TEM (Figura 4-8), in cui si possono vedere zone ordinate di piani di grafite con una bassa periodicità e una distanza tra i piani di $3,5\text{\AA}$.

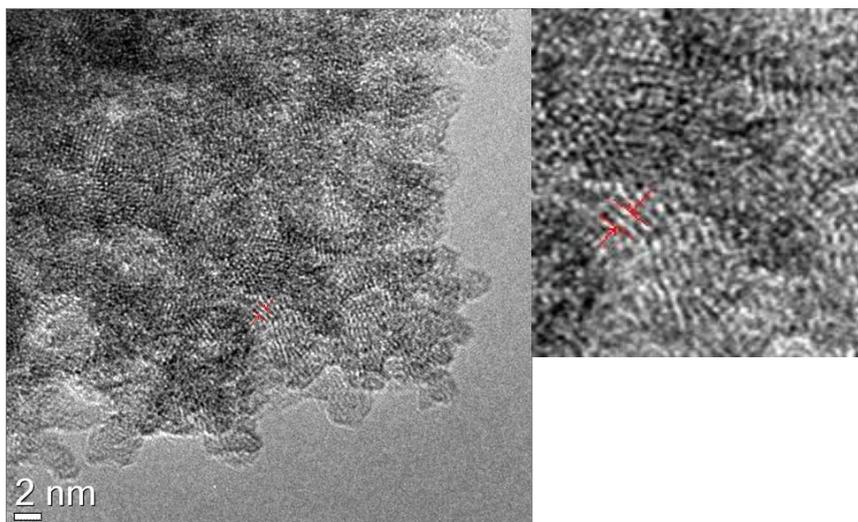


Figura 4-8: Immagine TEM del campione CM2. L'immagine mostra la presenza di una struttura turbostratica.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

L'elaborazione dei diffrattogrammi ottenuti tra 20 e $90^\circ 2\theta$ permette di determinare le dimensioni dei cristalliti di carbone turbostratico presenti, che vengono normalmente considerati dei cilindri esagonali con diametro L_a e altezza L_c ⁴ (come già riportato nella parte sperimentale).

I dati sono stati ottenuti dopo aver sottratto il segnale del carbone amorfo e di Compton ai diffrattogrammi, come proposto da Short e Walker³. Il parametro di cella L_c , essendo legato alla ripetizione dei piani nello spazio, è stato ricavato dall'ampiezza a metà altezza del riflesso (002) mediante la formula di Sherrer (riportata nel capitolo precedente). Il parametro di cella L_a è stato invece calcolato con due differenti formule dalle ampiezze a metà altezza dei due riflessi bidimensionali (10) e (11). Il riflesso (10) è stato utilizzato nella formula di Warren⁵, mentre il riflesso (11) è stato invece utilizzato per calcolare L_a con la formula di Diamond³.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4-5.

Campione	Posizione (002) [$^\circ 2\theta$]	d(002) [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
Resina 2	21,9	4,05	7	17	-
CM2	22,5	3,94	9	20	18

Tabella 4-5: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per i campioni Resina2 e CM2.

Non è stato possibile calcolare il parametro di cella L_a con l'equazione di Diamond perché il riflesso (11) non è presente nel relativo diffrattogramma.

Si nota una differenza tra il parametro L_a calcolato con l'equazione di Warren e quello calcolato con l'equazione di Diamond per il campione CM2. Infatti, L_a ottenuto dalla formula di Warren è maggiormente influenzato dai cristalliti più grandi e risulta quindi essere maggiore di quello calcolato con l'equazione di Diamond. Nel campione CM2, risulta che L_a è piuttosto piccolo, quindi probabilmente si ha una maggior presenza di cristalli di basse dimensioni. Per questo motivo è meglio utilizzare la formula di Diamond, applicabile se il diametro

dei cilindri risulta essere compreso tra 8 e 20 Å³. I dati mostrano inoltre come il trattamento di pirolisi porti ad un aumento delle dimensioni dei cristalliti (da 7 a 9 Å per L_c e da 17 a 20 Å per L_a) ed a un aumento dell'omogeneità delle distanze tra i piani grafiteici. Infatti, lo spostamento verso °2θ minori del riflesso (002) indica una maggiore variazione della distanza tra i piani grafiteici del carbone turbostratico⁴.

Il campione CM2 è stato analizzato anche mediante spettroscopia Raman. Questa analisi permette di studiare la struttura del carbone, l'ibridizzazione degli atomi di carbonio e la presenza di difetti. Ferrari e Robertson⁶ hanno proposto un diagramma di fase per i carboni amorfi riportato in Figura 4-9. In esso è riportata la distinzione tra carbone grafiteico, carbone amorfo (a-C) e carbone amorfo tetraedrico (ta-C). Queste tipologie di materiali si distinguono le une dalle altre per l'arrangiamento dei legami sp², la percentuale di atomi di carbonio ibridizzati sp³ e la presenza di difetti. Il carbone grafiteico è costituito da atomi di carbonio ibridizzati sp², legati tra di loro in strutture cicliche costituite da 6 atomi e con una bassa quantità di difetti. Al diminuire delle dimensioni dei cristalli si ha un aumento della quantità di difetti, ma comunque la struttura rimane costituita da atomi di carbonio ibridizzati sp². I materiali di questo tipo vengono chiamati grafite nano cristallina (NC-grafite). Il carbone amorfo è comunque costituito principalmente da atomi di C ibridizzati sp², ma con un grado di disordine molto più alto rispetto a quello presente nei carboni grafiteici. Il carbonio amorfo tetraedrico è altamente disordinato, ma presenta una quantità maggiore di atomi di carbonio ibridizzati sp³, dal 20% fino all'85%.

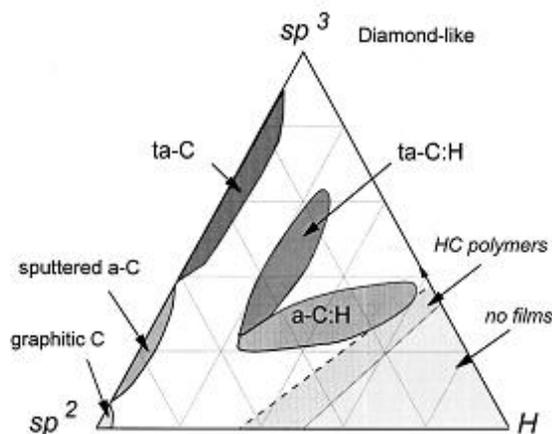


Figura 4-9: Diagramma di fase ternario di carboni amorfi. Ai tre angoli sono situate le strutture limite: grafite, diamante e idrocarburi⁶.

Le caratteristiche di questi materiali sono correlabili con il loro spettro Raman. In un tipico spettro sono presenti 4 tipi di bande:

- Banda G ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$): la banda G è legata alla presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , disposti in un qualunque tipo di intorno⁶;
- Banda D (1350 cm^{-1}): la banda D è legata alla presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 disposti in un anello esagonale, ma sono visibili solo in presenza di disordine⁶;
- Banda D' (1620 cm^{-1}): banda legata alla presenza di difetti;
- Bande 2D e 2D' (rispettivamente 2700 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}): sono bande secondarie delle bande D e D' rispettivamente e non sono necessari difetti per la loro attivazione⁷;
- Banda D + D' (2940 cm^{-1}): è una banda larga dovuta alla presenza di difetti⁷.

I parametri legati alla disposizione e all'ibridizzazione degli atomi di carbonio sono forniti dalla posizione della banda G, dal rapporto tra l'intensità della banda D (I_D) e l'intensità della banda G (I_G) e dalla presenza delle bande 2D, 2D' e D+D'.

Ferrari e Robertson hanno proposto un modello per la correlazione del rapporto I_D/I_G e della posizione del picco G con la fase del carbone amorfo e la quantità di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , mostrato in Figura 4-10. Dallo schema riportato si può notare che il rapporto I_D/I_G e la posizione del picco G variano durante le procedure di grafitizzazione del carbone tetraedrico amorfo e durante la procedura di amorfizzazione della grafite. Infatti se si considera il processo che porta da un

materiale grafítico a uno tetraedrico amorfo (ta-C) si hanno certi valori, mentre se si fa il procedimento opposto si osserva un fenomeno di isteresi che porta quindi ad avere valori diversi.

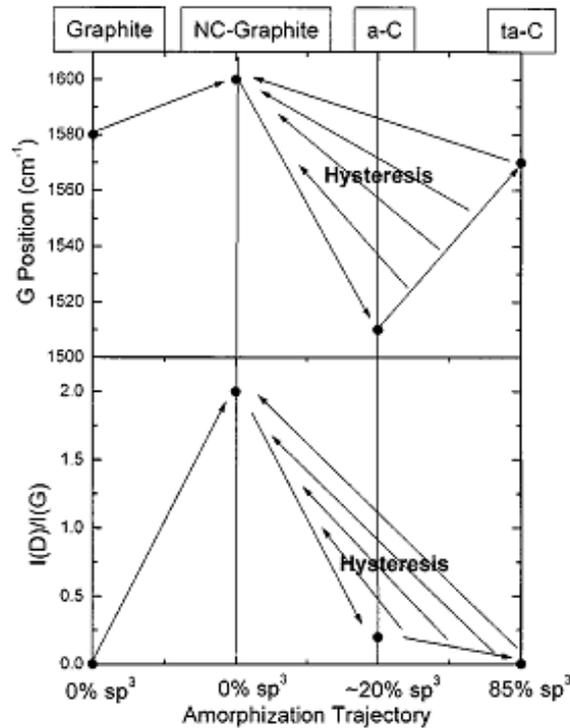


Figura 4-10: Schema della variazione di I_D/I_G e della posizione del picco G durante la procedura di amorfizzazione e di grafittizzazione.

Nel passaggio da grafite a nano carboni di grafite (NC- grafite) si nota inoltre la comparsa della banda D' e della banda D+D' e i picchi cominciano ad allargarsi.

Oltre alla variazione del rapporto I_D/I_G e allo spostamento della posizione di G, nel secondo stadio si ha l'unione della banda D' con la banda G e la formazione di un'unica banda molto larga tra 2300 e 3200 cm^{-1} 7.

Lo spettro Raman del carbone CM2 è presentato in Figura 4-11, con un campione commerciale come confronto.

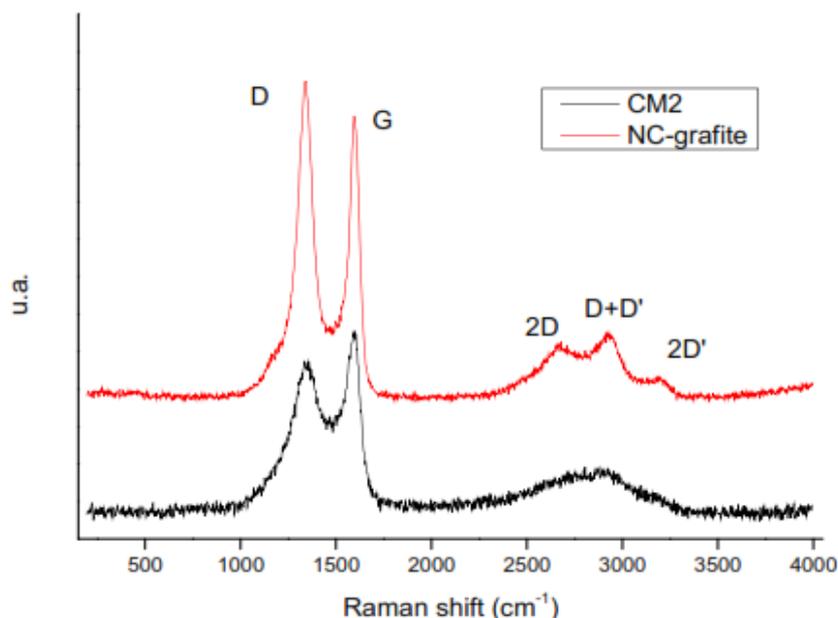


Figura 4-11: Spettro Raman del campione CM2 confrontato con un carbone commerciale costituita quasi completamente da nano cristalli di grafene (NC-grafite).

Il campione Norit commerciale è costituito principalmente da grafite nanocristallina e mostra un tipico spettro in cui sono visibili chiaramente i picchi caratteristici e un rapporto I_D/I_G tipico di questi materiali (Tabella 4-6).

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm ⁻¹) ¹⁾
Norit	1,12	1595
CM2	0,97	1590

Tabella 4-6: Analisi dello spettro Raman del campione CM2 e del campione commerciale Norit.

Il campione CM2 ha invece una rapporto I_D/I_G caratteristico di un carbone intermedio tra NC-grafite e a-C. Inoltre, presenta un picco quasi unico costituito dall'unione tra i picchi 2D, 2D' e D+D' caratteristico di materiali intermedi tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo tetraedrico. Questo materiale presenta dei difetti all'interno della struttura, come dimostrato dalla presenza del picco D+D'.

In base al rapporto I_D/I_G e la posizione del picco, mostrati in tabella, si può dedurre la percentuale di carbonio sp³ che risulta essere intorno al 15%, secondo il modello

a tre stadi proposto da Ferrari e Robertson. L'analisi conferma che nel modello proposto da Ferrari e Robertson il campione CM2 proviene da un processo di grafitizzazione di un carbone tetraedrico amorfo.

L'analisi di combustione effettuata con la TGA conferma i dati ottenuti con l'analisi XRD e con la spettroscopia Raman. Infatti, la temperatura di combustione dei carboni varia da 400°C fino a 600°C in base alla composizione del materiale. Il carbone amorfo ha solitamente un intervallo di combustione circa tra i 400 e i 500°C, mentre il carbone grafítico brucia in aria circa tra i 500 e i 600°C⁸. In base alla temperatura di combustione si può quindi definire la quantità di carbone amorfo e grafítico presente all'interno del materiale. Il CM2 perde tutto il suo peso tra 480 e 630 °C, con un massimo intorno a 600°C (Figura 4-12). Il campione risulta quindi essere un composto intermedio tra materiale grafítico e amorfo, confermando i dati ottenuti mediante spettroscopia Raman.

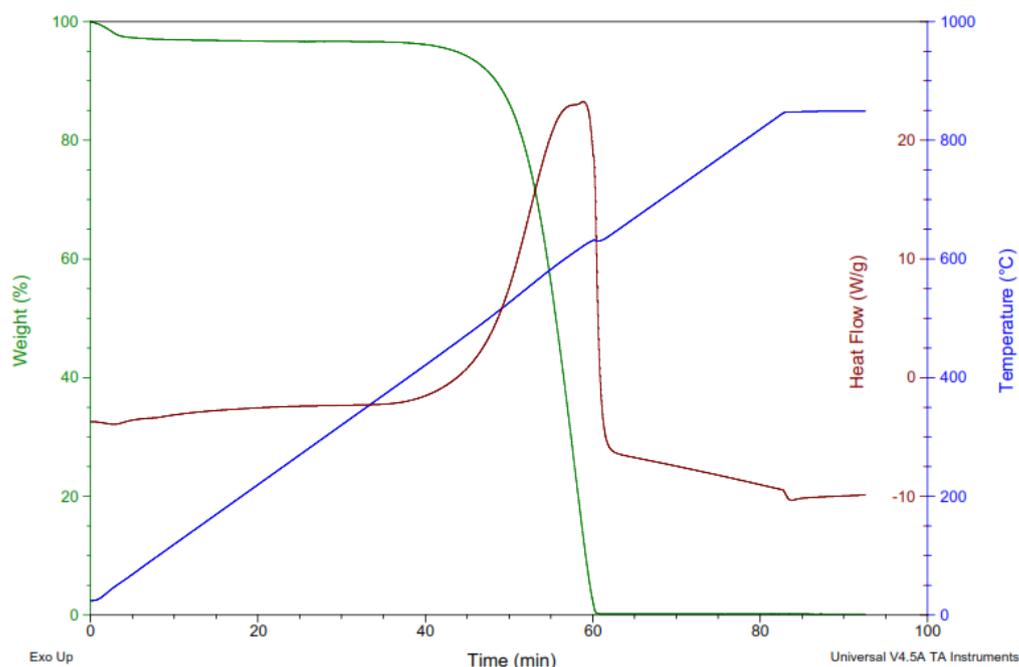


Figura 4-12: Termogramma e flusso di calore registrati con la TGA e la DTA per il campione CM2.

Caratterizzazione chimica

La composizione del materiale CM2 e i gruppi funzionali superficiali presenti sono stati studiati mediante l'utilizzo dell'analisi termogravimetrica accoppiata a

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

spettroscopia IR, della spettroscopia IR con pasticche di KBr e del desorbimento in programmata di temperatura (TPD).

Il precursore Resina2, è stato studiato con l'ATR (Figura 4-13). Lo spettro è costituito da picchi relativi alla presenza della resina fenolica (floroglucinolo e gliossale) e del templante polimerico (PEO-PPO-PEO).

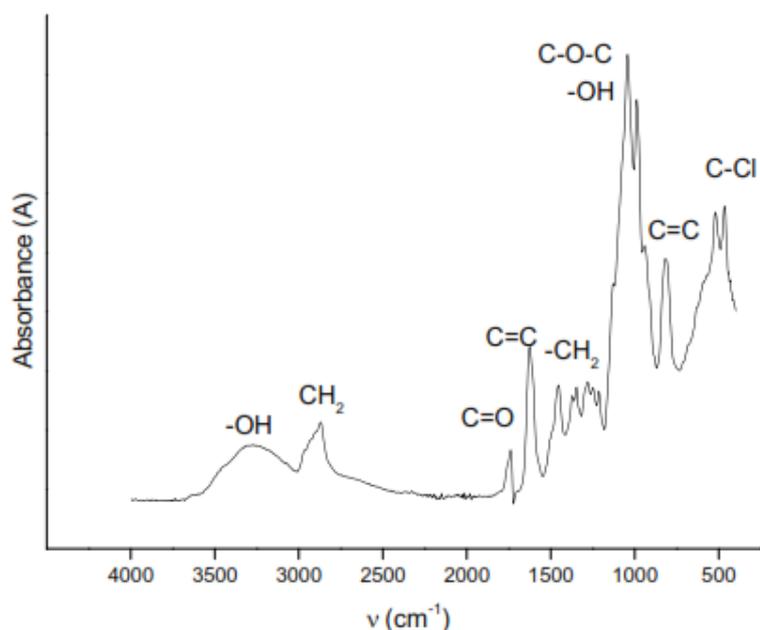


Figura 4-13: Spettro ATR della Resina2 costituita da precursore (resina fenolica) e templante (F-127).

Inoltre lo spettro Raman, registrato nelle stesse condizioni del CM2, mostra deboli picchi a 1330 e 1600 cm⁻¹, che indicano comunque la presenza di alcuni anelli aromatici condensati.

L'analisi IR (Figura 4-14) del campione CM2 mostra diversi picchi assegnabili a gruppi funzionali contenenti ossigeno e alla struttura carboniosa⁹⁻¹⁰:

- 3300 cm⁻¹ circa: fenoli;
- 2666 cm⁻¹ circa: legame C-H;
- 2550 cm⁻¹ circa: acidi carbossilici;
- 1540 cm⁻¹ circa: areni e carbonili;
- 1100 cm⁻¹ circa: fenoli;

- 1000-1050 cm^{-1} circa: eteri ed epossidi.

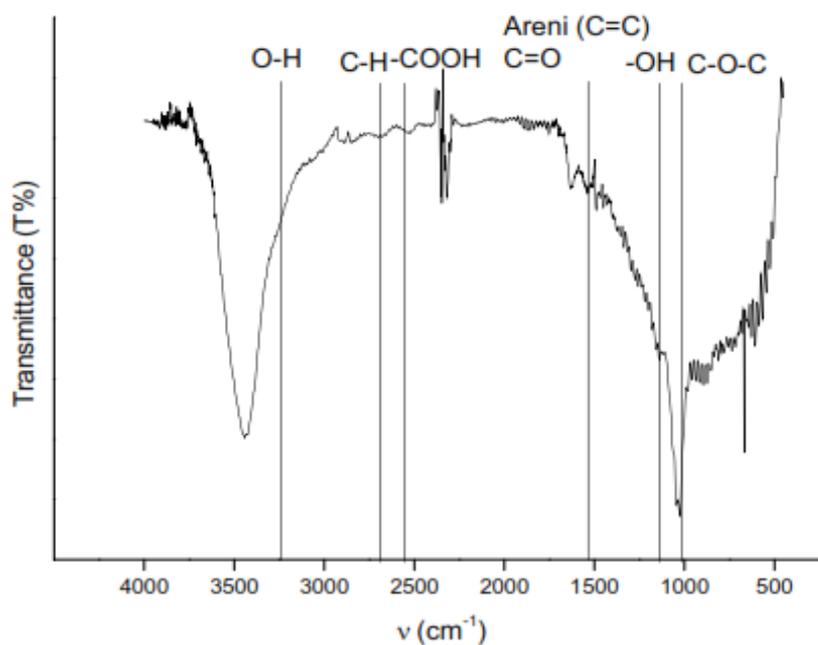


Figura 4-14: Spettro IR del campione CM2.

Il segnale dato dai gruppi funzionali del CM2 è poco intenso, e non mostra la maggior parte dei picchi relativi al precursore, indicando un grado di carbonizzazione del materiale elevato.

L'analisi termogravimetrica accoppiata alla spettroscopia IR mostra come la combustione del materiale porti alla formazione di CO e CO₂, come indicato in Figura 4-15. Questo conferma l'assenza nel materiale di elementi dopanti come l'azoto, mentre indica una composizione costituita principalmente da carbonio.

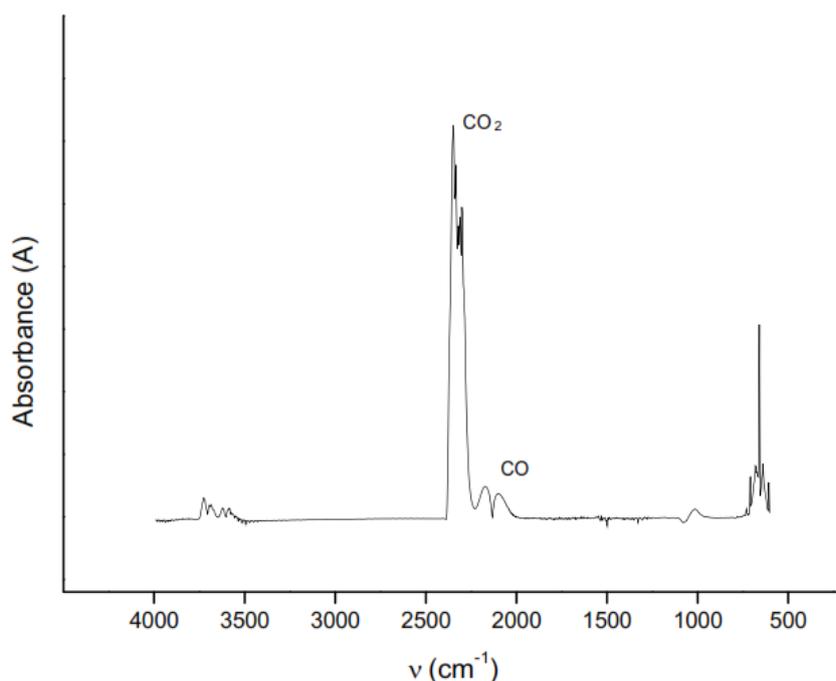


Figura 4-15: Spettro IR dei gas di combustione liberati nel periodo in cui la TGA ha registrato la massima perdita di peso.

Gli unici elementi aggiuntivi che possono essere presenti all'interno del campione risultano l'ossigeno e l'idrogeno.

I gruppi funzionali superficiali possono essere studiati mediante desorbimento in programmata di temperatura, come spiegato nel capitolo "Parte Sperimentale". Dall'elaborazione del segnale TCD accoppiato con lo spettrometro di massa si deduce che i gruppi funzionali presenti sulla superficie sono:

- Fenoli e idrochinoni: desorbimento di H₂O intorno a 300°C¹¹ e di CO intorno a 600-700°C⁹;
- Chinoni, carbonili ed eteri: desorbimento di CO a 800°C⁹;
- Acidi carbossilici: desorbimento di CO₂ a 350°C⁹;
- Anidridi: desorbimento di CO e CO₂ intorno a 500°C⁹;
- Lattoni: desorbimento di CO₂ intorno a 650-700°C⁹.

I segnali registrati dallo strumento per i gas H₂O, CO e CO₂ sono riportati in Figura 4-16.

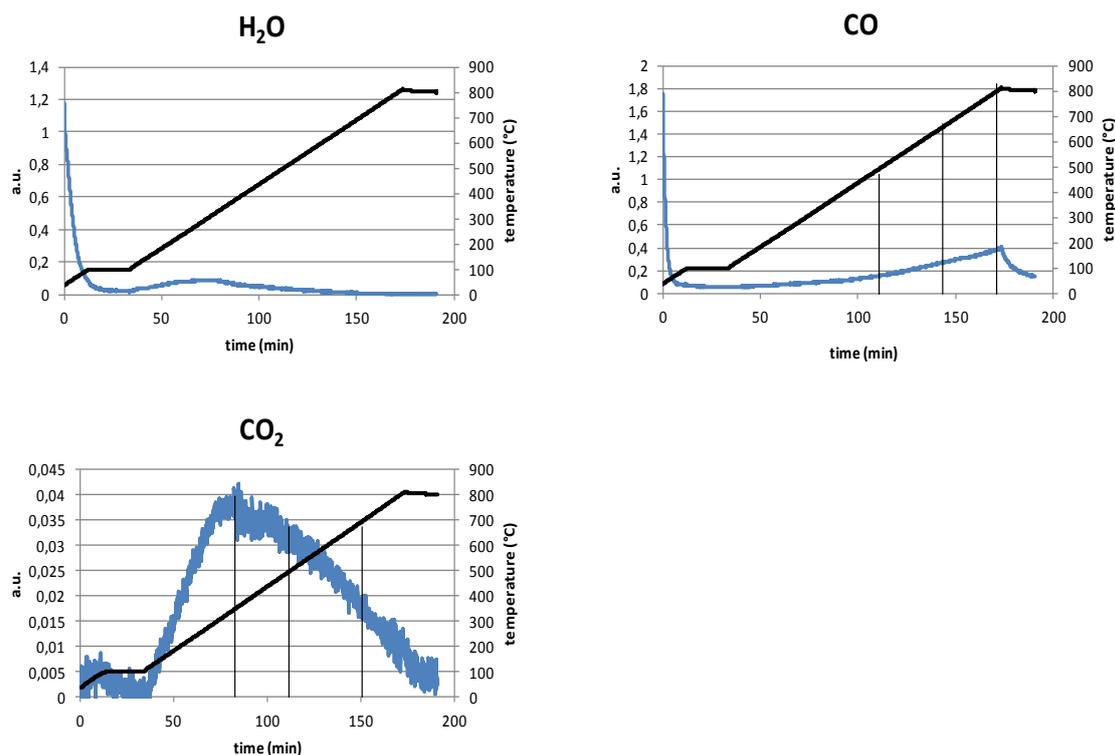


Figura 4-16: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2.

Dai dati ottenuti mediante analisi TPD e analisi IR si può dedurre che i gruppi funzionali più presenti sono eteri e fenoli, seguiti da acidi carbossilici. Anche l'analisi TPD conferma che il campione CM2 è costituito principalmente da carbonio, e i gruppi funzionali presenti sono gruppi a base di ossigeno.

4.2.2 Sintesi di carbone catalizzata da base

La sintesi catalizzata da base prevede una prima fase di posizionamento di templante e floroglucinolo, e una successiva reticolazione del floroglucinolo con gliossale catalizzata da ammina. Questo ultimo passaggio permette di ottenere una emulsione che viene sigillata in autoclave per il processo di reticolazione termica. Il trattamento di curing viene effettuato a 90°C in stufa per 4 ore. Il monolita che si ottiene in seguito al trattamento di curing (Figura 4-17) ha un diametro di 3 cm e un'altezza di 2,5 cm, con un volume totale di 17,7 cm³. Esso viene essiccato a 50°C per ottenere la Resina A1. Il composto ottenuto ha un diametro di 2,5 cm e un'altezza di 2 cm, con un volume totale di 9,8 cm³. In seguito, la Resina A1 viene pirolizzata a 850°C per 2 ore. La velocità di rampa scelta è

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

stata 3°C/min portando alla formazione del CMA1. Il monolita di carbone ottenuto ha un diametro di 1,9 cm e un'altezza di 1,6 cm, con un volume totale di 4,5 cm³.

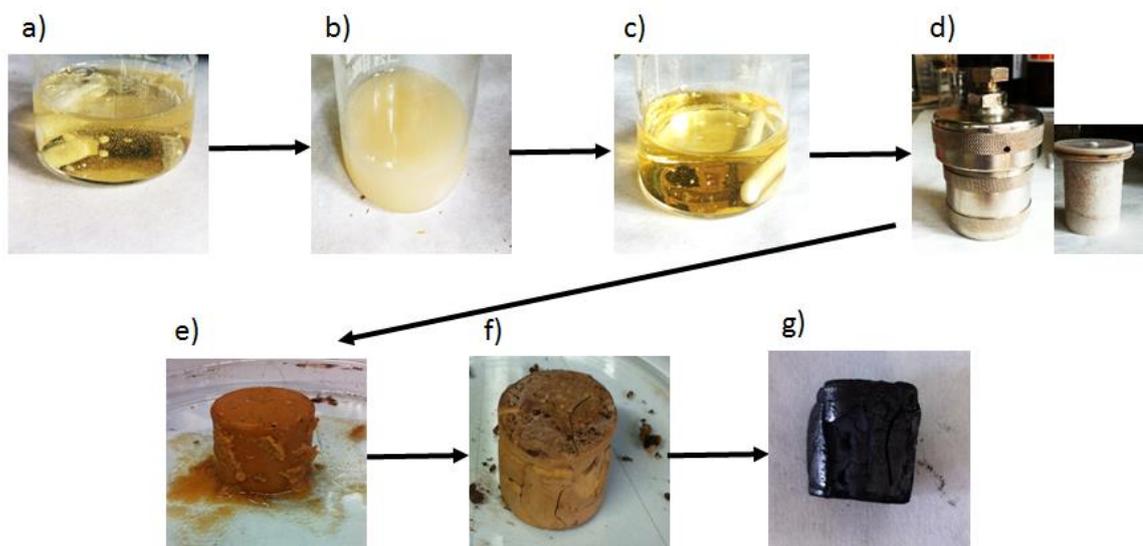


Figura 4-17: Immagini degli stadi della sintesi di carbone mesoporoso catalizzata da ammine: a) posizionamento di floroglucinolo e F-127; b) aggiunta del catalizzatore e ulteriore interazione tra floroglucinolo e F-127; c) aggiunta di gliossale e inizio reticolazione; d) autoclave all'interno della quale avviene il curing; e) monolita di resina dopo il curing; f) monolita dopo essiccamento (ResinaA1); g) monolita di CMA1.

Durante i processi si osserva una riduzione significativa del volume, portando a una riduzione totale di circa il 25%. Anche per questa sintesi è stata calcolata una resa in termini di moli di atomi di carbonio che sono effettivamente utilizzate per ottenere carbone. Per la sintesi di carbone catalizzata da ammine la resa è circa del 69%.

Caratterizzazione strutturale

Il campione ottenuto è stato caratterizzato strutturalmente mediante analisi porosimetrica in modo da ricavare le dimensioni e la distribuzione dei pori, oltre all'area superficiale. L'isoterma registrata dallo strumento (Figura 4-18) ha una forma tipica di materiali microporosi, in quanto non presenta adsorbimento a valori di pressione relativa intermedi e di conseguenza il fenomeno di isteresi nell'isoterma di desorbimento tipica dei materiali mesoporosi.

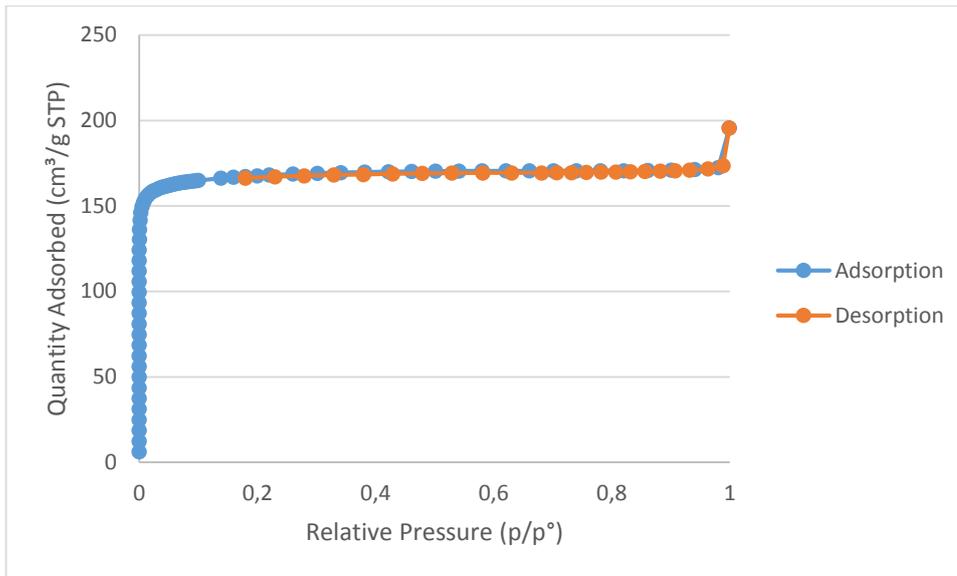


Figura 4-18: Isotherma di adsorbimento e desorbimento di N₂ per il campione CMA1.

I dati ottenuti dall'analisi porosimetrica sono riportati in Tabella 4-7.

CMA1	
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	A _{tot} = 675
	A _{micropori} = 657
	A _{mesopori} = 18
Volume dei pori (cm³/g)	V _{tot} = 0,302
	V _{micropori} = 0,252
	V _{mesopori} = 0,059
Diametro medio pori (Å)	D _{tot} = 18
	D _{micropori} = 5,8
Diametro del massimo della distribuzione dei pori (Å)	D _{max} (Modello DFT)= 5
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	0-17,4

Tabella 4-7: Analisi porosimetrica del campione CMA1.

Il campione presenta una elevata area superficiale (675 m²/g), ma essa è dovuta per la maggior parte alla presenza di micropori con una dimensione media di 5,8 Å. La porzione di area superficiale legata alla presenza di mesopori è quasi nulla, per cui il carbone può essere considerato microporoso. Insieme ai micropori

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

l'analisi porosimetrica rivela la presenza di una piccola frazione di macropori con un diametro di circa 600 Å.

L'assenza dei mesopori è confermata dall'analisi TEM, che mostra una struttura per la maggior parte disordinata e priva di un ordine dei mesopori definito (Figura 4-19). Le immagini ottenute mostrano però dei macropori con un diametro di circa 1000Å.

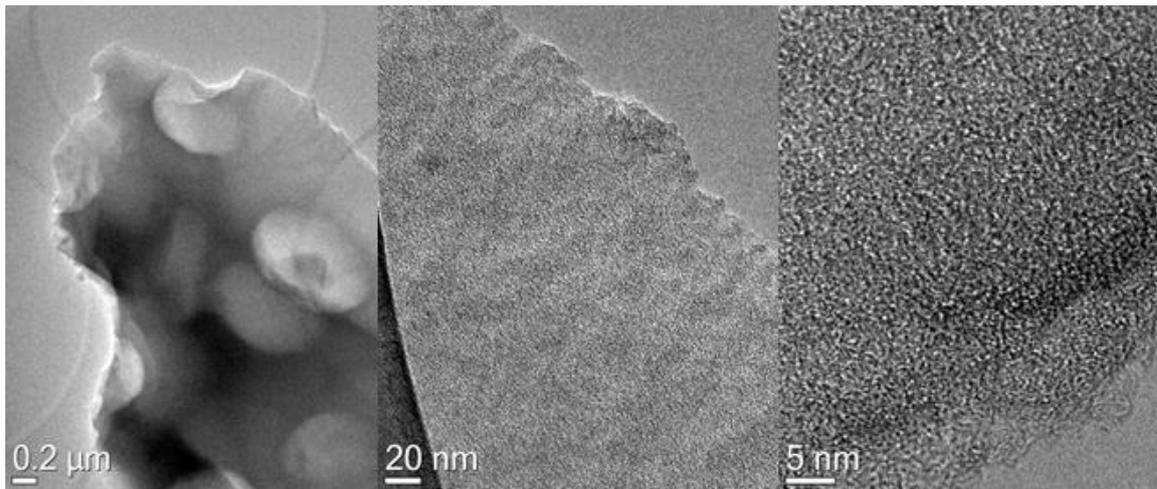


Figura 4-19: Immagini TEM del campione CMA1 a diversi ingrandimenti.

L'analisi XRD mostra invece uno spettro assegnabile a una struttura mesoporosa, probabilmente cubica¹. In Figura 4-20 è riportato il diffrattogramma relativo al campione CMA1 a bassi angoli (0,5-15 °2θ) caratterizzato da un picco principale e una spalla ad angoli °2θ maggiori. La stessa analisi è stata effettuata sul precursore (ResinaA1) prima del trattamento di pirolisi.

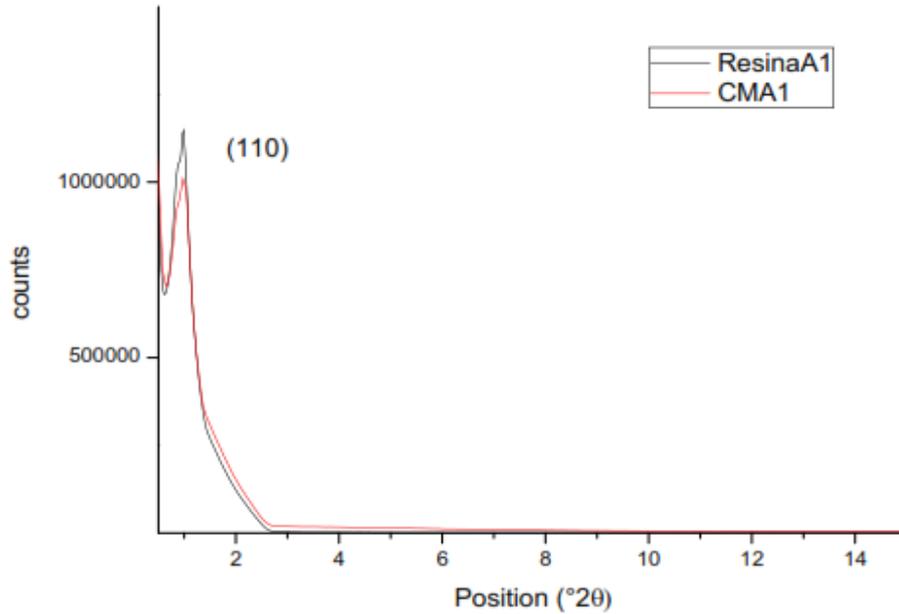


Figura 4-20: Confronto tra i diffrattogrammi di ResinaA1 e CMA1.

In particolare il riflesso principale d(110) è utile per valutare qualitativamente le dimensioni dei canali mesoporosi. Da esso si ricava il lato del cubo a mediante la seguente formula:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}}$$

Il parametro di cella a , che corrisponde al lato del cubo, permette di calcolare la distanza tra i centri di due pori cilindrici adiacenti, cioè la somma del diametro del poro e dello spessore della parete di carbone. Infatti, si considera la struttura Im3m come un cubo a corpo centrato, per cui la distanza minima tra il centro di due pori risulta essere la metà della diagonale del cubo ($2r$), ricavata con una relazione geometrica dal lato a , come mostrato in Figura 4-21.

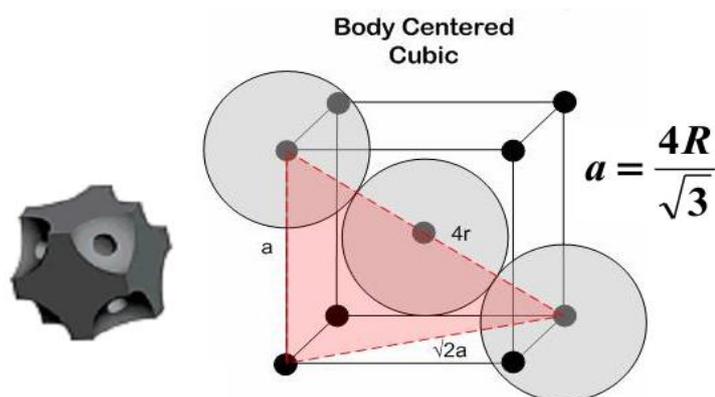


Figura 4-21: Schema geometrico del parametro di cella a e della distanza minima tra due pori all'interno della struttura cubica $Im\bar{3}m$ (cubica a corpo centrato).

Il diffrattogramma mostra che la struttura della resina viene mantenuta dal carbone dopo il trattamento di pirolisi, ma vi è un leggero aumento della distanza media tra i pori che viene indicato dallo spostamento del riflesso (110) del CMA1 ad angoli più bassi rispetto a quelli dello stesso precursore. I parametri di cella a e la distanza minima tra due pori ($2r$) calcolati dai diffrattogrammi sono riportati in Tabella 4-8.

Campione	(110) [$^{\circ}2\theta$]	$d(110)$ [Å]	a [Å]	$2r$ [Å]
Resina A1	0,987	89,6	127	109
CMA1	0,977	90,3	128	111

Tabella 4-8: dati dell'analisi XRD a bassi angoli sui campioni CMA1 e ResinaA1.

Il dato $2r$ unito all'analisi porosimetrica permetterebbe di calcolare lo spessore delle pareti dei pori. L'analisi mediante adsorbimento di N_2 non ha però rilevato nessuna mesoporosità significativa. Questo potrebbe indicare che i mesopori sono difficilmente accessibili o chiusi, impedendo quindi alla molecola di N_2 di entrarvi e quindi di rilevarne la presenza. Potrebbe anche indicare un collasso dei mesopori. È quindi impossibile ricavare con precisione la dimensione delle pareti.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

L'analisi XRD ad angoli medi (tra 20 e 90°2θ) permette di comprendere la tipologia di arrangiamento degli atomi di carbonio presenti nei campioni, in base alla posizione e alla tipologia dei tre riflessi tipici dei carboni (002), (10) e (11)³. Oltre a questi riflessi si nota la banda, presente a tutti i valori di °2θ del diffrattogramma, data dalla diffrazione del carbone amorfo (Figura 4-22).

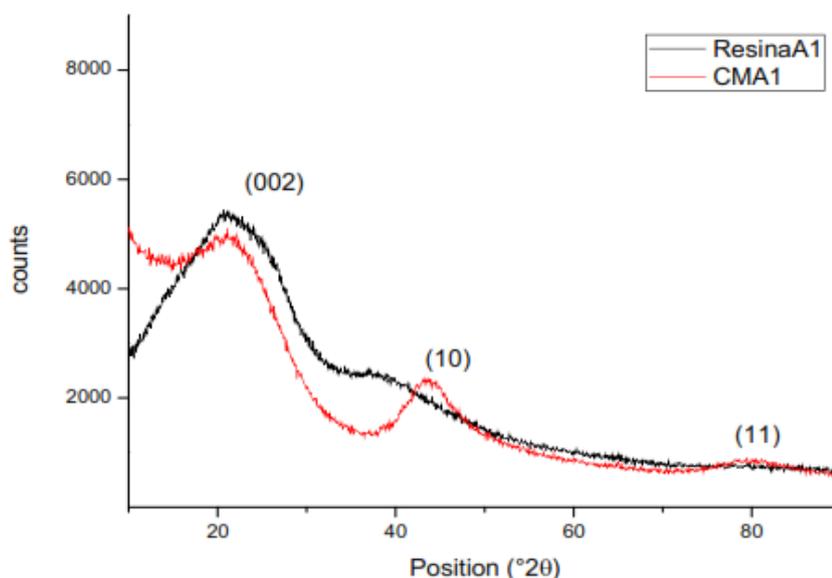


Figura 4-22: Confronto tra XRD di Resina A1 e CMA1 ad angoli medi.

Tuttavia, i riflessi (10) e (11) dati dalla ResinaA1 sono meno intensi (Figura 4-22), indicando la presenza di altri elementi all'interno della struttura¹, come ossigeno, idrogeno e azoto. Con il trattamento di pirolisi a 850°C tali elementi vengono in parte eliminati lasciando uno scheletro di carbonio e piccole quantità di azoto, quindi il pattern XRD del carbone turbostratico risulta essere molto più definito. Dai valori relativi al d(002) di CMA1 e di Resina A1, riportati in Tabella 4-9, si deduce che entrambi i campioni presentano una struttura costituita da una disposizione di atomi di carbonio simile alla struttura turbostratica.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	d(002) [Å]	L_c [Å]	L_a (Warren) [Å]	L_a (Diamond) [Å]
Resina A1	21,1	4,20	7	17	-
CMA1	22,2	4,00	11	22	15

Tabella 4-9: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per i campioni ResinaA1 e CMA1.

Le immagini TEM mostrano comunque un elevato disordine e un alto grado di carbone amorfo presente nel CMA1 (Figura 4-19), senza mostrare una vera struttura turbostratica.

L'elaborazione dei diffrattogrammi ottenuti tra 20 e 90 $^{\circ}2\theta$ permette di determinare le dimensioni dei cristalliti di carbone turbostratico presenti, che vengono normalmente considerati dei cilindri esagonali con diametro L_a e altezza L_c ⁴.

I dati sono stati ottenuti con gli stessi modelli utilizzati per il campione CM2 e i risultati sono riportati in Tabella 4-9.

I dati ottenuti con l'equazione di Diamond e di Warren portano a due valori diversi, a causa del maggior peso che l'equazione di Warren dà ai cristalliti più grandi. In questo caso il diametro dei cristalli ha un valore di L_a inferiore a 20 Å, quindi il valore ottenuto con l'equazione di Diamond è probabilmente più affidabile³. I dati mostrano inoltre come il trattamento di pirolisi porti ad un aumento delle dimensioni dei cristalliti presenti nel campione ed ad un aumento dell'omogeneità delle distanze tra i piani grafittici, indicato dallo spostamento verso $^{\circ}2\theta$ maggiori.

Il campione CMA1 è stato analizzato anche mediante spettroscopia Raman. Questa analisi permette di studiare la struttura del carbone, l'ibridizzazione degli atomi di carbonio e la presenza di difetti.

Lo spettro Raman del carbone CMA1 è presentato in Figura 4-23.

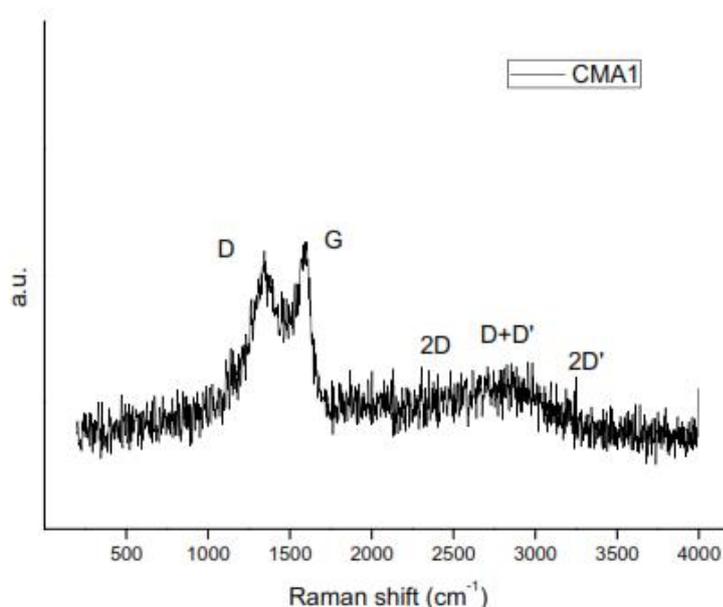


Figura 4-23: Spettro Raman del campione CMA1.

Presenta le bande D e G e un picco quasi unico costituito dall'unione tra i picchi 2D, 2D' e D+D' caratteristico di materiali intermedi tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo tetraedrico. Questo materiale presenta dei difetti all'interno della struttura, come dimostrato dalla presenza del picco D+D'. Lo spettro di questo campione mostra inoltre un elevato segnale di fondo, collegato all'elevata fotoluminescenza e alla superficie che si presenta estremamente irregolare, caratteristiche di una struttura contenente azoto. Il campione CMA1 ha un rapporto I_D/I_G caratteristico di un carbone intermedio tra NC-grafite e a-C come mostrato in Tabella 4-10.

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm^{-1})
CMA1	0,97	1595

Tabella 4-10: Analisi dello spettro Raman del campione CMA1.

In base al rapporto I_D/I_G e la posizione del picco, mostrati in Tabella 4-10, si può dedurre che la percentuale di carbonio sp^3 risulta essere intorno al 15%. Nel caso del campione CMA1, l'analisi conferma che si tratta di un processo di grafittizzazione a partire da carbone tetraedrico amorfo in quanto i dati combaciano con quelli legati al fenomeno di isteresi.

L'analisi di combustione effettuata con la TGA conferma i dati ottenuti con l'analisi XRD e con la spettroscopia Raman. Il CMA1 perde tutto il suo peso tra 480 e 620 °C, con un massimo intorno a 580°C (Figura 4-24). Il campione risulta quindi essere un composto intermedio tra materiale grafítico e amorfo, confermando i dati ottenuti mediante spettroscopia Raman.

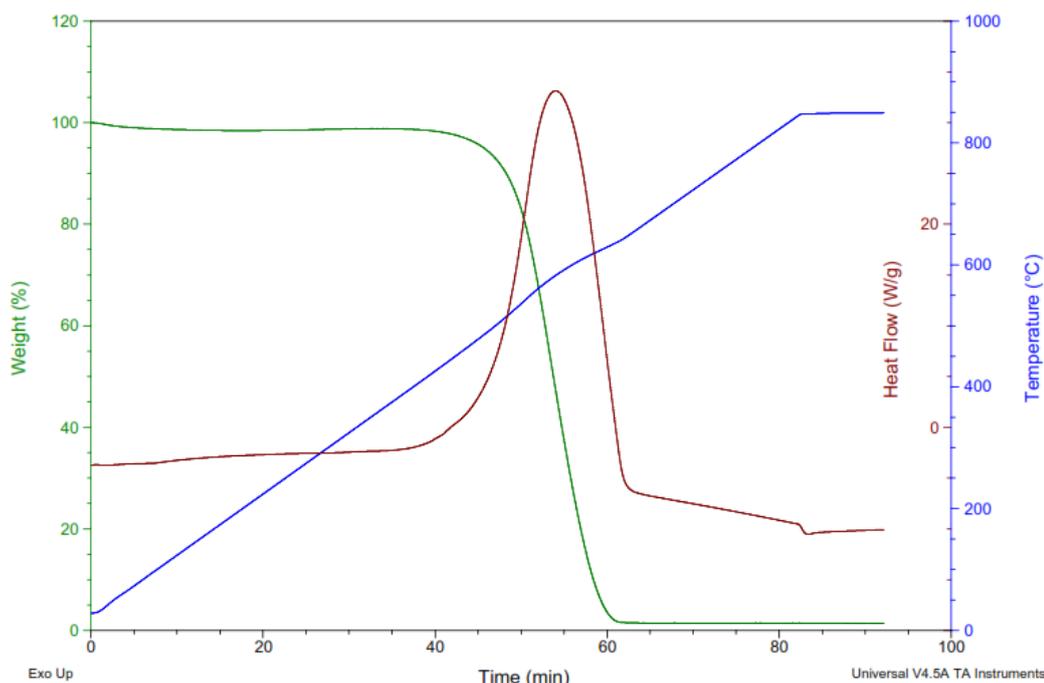


Figura 4-24: Termogramma e flusso di calore registrati con TGA -DTA per il campione CMA1.

Caratterizzazione chimica

La composizione del materiale CMA1 e i gruppi funzionali superficiali presenti sono stati studiati mediante l'utilizzo dell'analisi termogravimetrica accoppiata a spettroscopia IR, della spettroscopia IR con pasticche di KBr e del desorbimento in programmata di temperatura (TPD).

Il precursore ResinaA1 è stata studiata mediante FT-IR (Figura 4-25). Lo spettro è costituito da picchi relativi alla presenza della resina fenolica (floroglucinolo e gliossale), del templante polimerico (PEO-PPO-PEO) e dell'ammina.

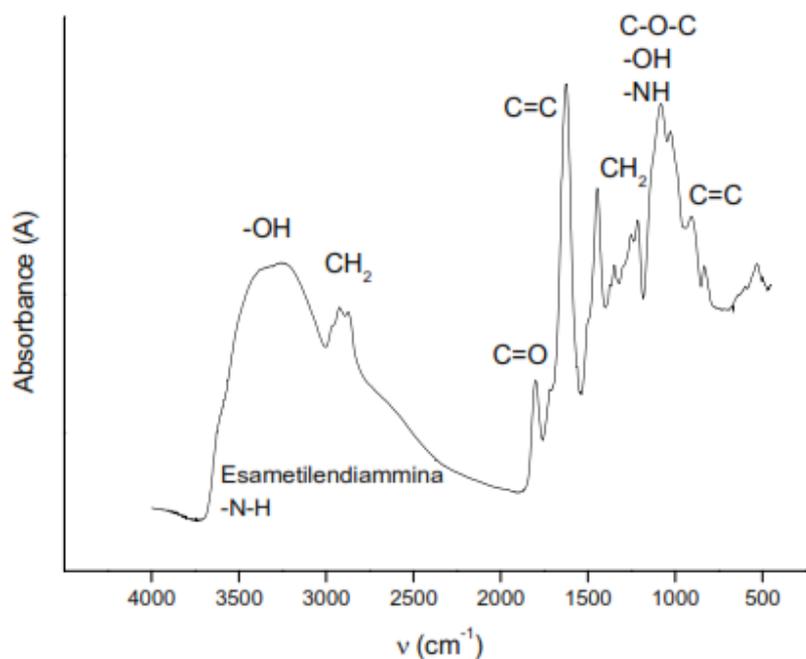


Figura 4-25: Spettro IR della ResinaA1 costituita da precursore (resina fenolica) e templante (F-127).

Lo spettro Raman non ha dato informazioni utili a causa dell'elevata fluorescenza.

L'analisi IR del campione CMA1 (Figura 4-26) mostra diversi picchi assegnabili a gruppi funzionali contenenti ossigeno, azoto e alla struttura carboniosa:

- 3300 cm^{-1} circa: fenoli o ammine;
- 3060 cm^{-1} circa: anelli aromatici contenenti azoto o solo carbonio;
- 2614 cm^{-1} circa: legame C-H;
- 1520 cm^{-1} circa: carbonili, areni o ammidi secondarie;
- 1430 cm^{-1} : anelli aromatici contenenti azoto o solo carbonio;
- 1250-1330 cm^{-1} : ammine alifatiche o aromatiche;
- 1030-1190 cm^{-1} circa: eteri, epossidi e fenoli.

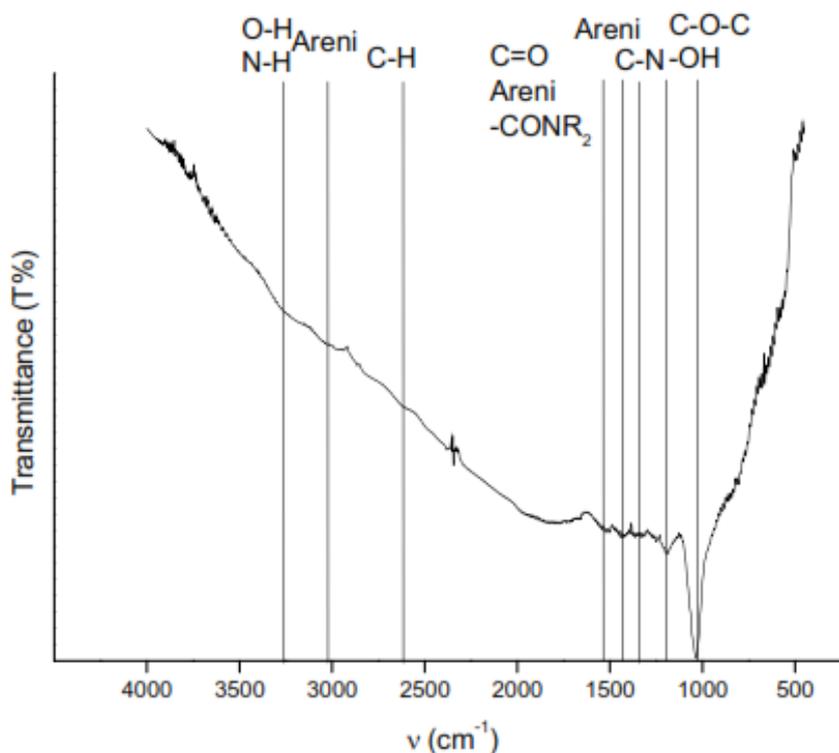


Figura 4-26: Spettro IR del campione CMA1.

Purtroppo i segnali relativi ai gruppi contenenti ossigeno e azoto non sono facilmente distinguibili all'IR. Inoltre, il segnale dato dai gruppi funzionali del CMA1 è poco intenso, e non mostra la maggior parte dei picchi relativi al precursore, indicando un grado di carbonizzazione del materiale elevato.

L'analisi termogravimetrica accoppiata alla spettroscopia IR mostra come la combustione del materiale porti alla formazione di CO e CO₂ in corrispondenza della massima perdita di peso registrata dalla TGA (Figura 4-27). Alla fine della combustione, l'IR ha registrato comunque la presenza di piccole quantità di gas di combustione costituiti da CO₂, CO e NO₂. Questo indica una composizione costituita principalmente da carbonio, ma contenente anche azoto. Probabilmente l'azoto è incorporato all'interno della struttura, visto che NO₂ viene liberato ad elevate temperature.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

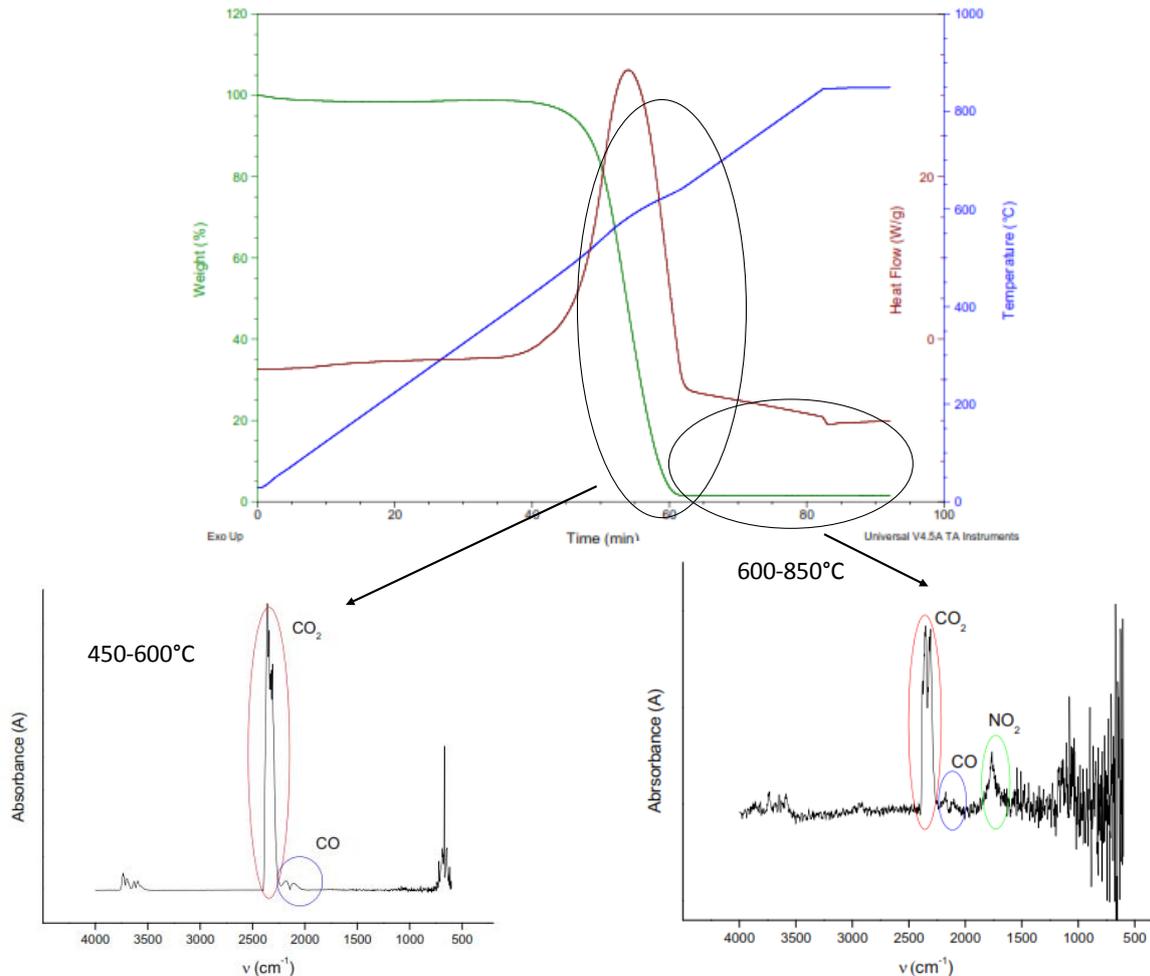


Figura 4-27: Spettro IR dei gas di combustione liberati durante la TGA.

Gli unici elementi aggiuntivi che possono essere presenti all'interno del campione risultano l'ossigeno e l'idrogeno.

I gruppi funzionali superficiali possono essere studiati mediante desorbimento in programmata di temperatura, come spiegato nel capitolo "Parte Sperimentale". Dall'elaborazione del segnale TCD, massa si deduce che i gruppi funzionali presenti sulla superficie sono:

- Fenoli e idrochinoni: desorbimento di H₂O intorno a 300°C e di CO intorno a 600°C;
- Anidridi: desorbimento di CO a 500°C;
- Chinoni, carbonili ed eteri: desorbimento di CO a 800°C.

I segnali relativi ai gas liberati durante la rampa di temperatura sono riportati in Figura 4-28.

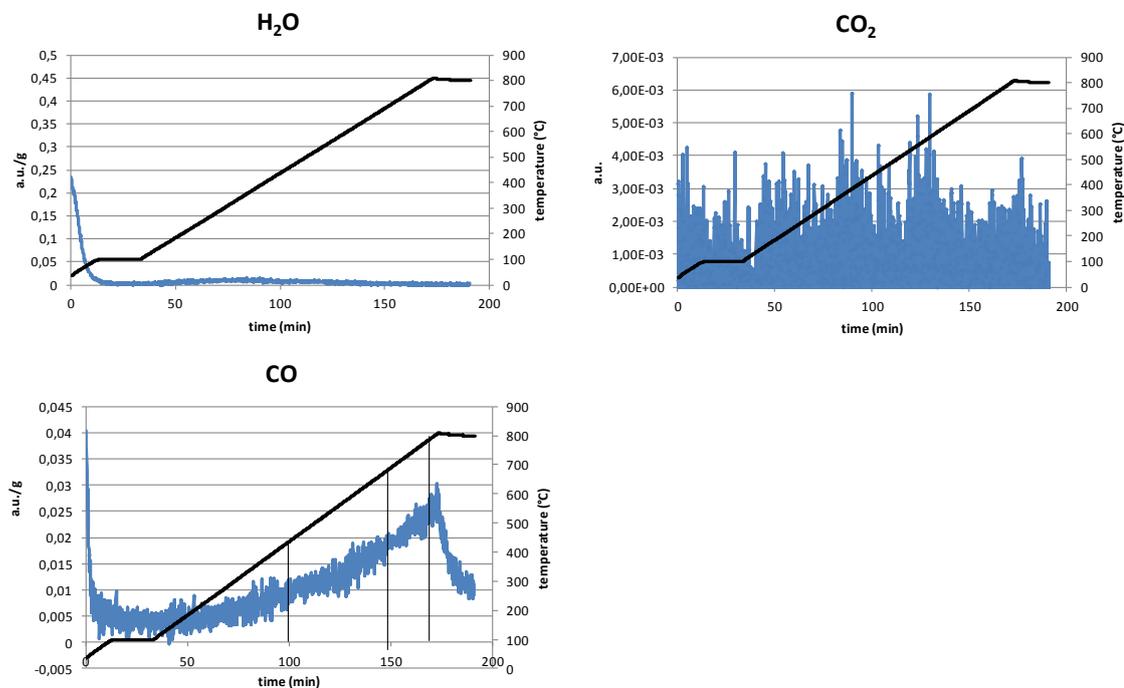


Figura 4-28: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CMA1.

Dai dati ottenuti mediante analisi TPD e analisi IR si può dedurre che i gruppi funzionali più presenti sono eteri e fenoli, seguiti da piccole quantità di anidridi.

4.2.3 Confronto tra i carboni ottenuti con le due tipologie di sintesi utilizzate

I campioni ottenuti con le differenti metodologie di sintesi presentano differenze, soprattutto dal punto di vista della struttura porosa e della composizione.

Dal punto di vista della sintesi, la preparazione del CMA1 risulta più semplice e veloce e si ottiene carbone con una resa superiore (considerando come se fosse tutto carbonio) rispetto alla sintesi del CM2.

Il CM2 e il CMA1 presentano aree superficiali simili, intorno ai 700 m²/g, anche se il CM2 ha un'area superficiale leggermente maggiore. La differenza principale tra i due campioni è la frazione di area superficiale legata alla presenza dei mesopori.

Infatti per il CM2 questa corrisponde al 25%, mentre per il CMA1 solo al 3%. La metodologia di sintesi con catalisi acida sembra quindi portare a una maggior quantità di mesopori, molto utili per alcune applicazioni catalitiche e non solo. La distribuzione della porosità risulta essere molto diversa. Infatti, dalle analisi effettuate i due campioni sembrano presentare distribuzione dei mesopori diverse: il CM2 presenta una struttura esagonale, mentre il CMA1 cubica. La struttura è desumibile dalle differenze che si vedono nei diffrattogrammi dei due campioni registrati a bassi angoli, confrontati in Figura 4-29.

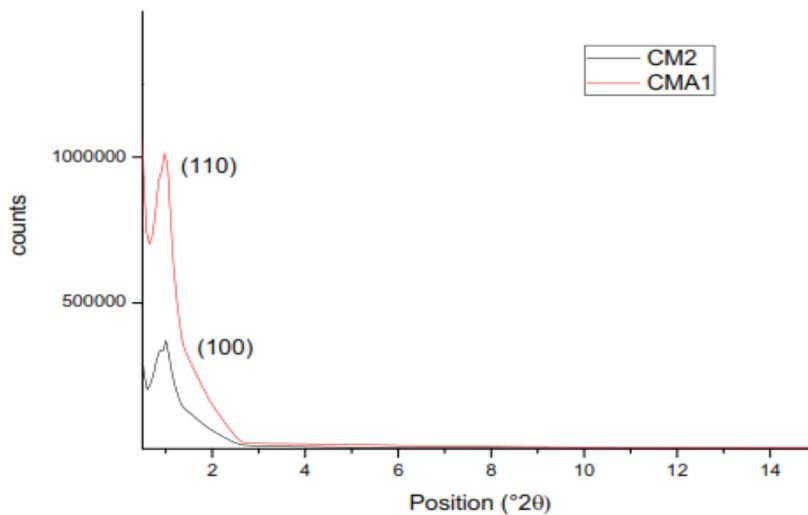


Figura 4-29: Confronto tra i diffrattogrammi a bassi angoli del campione CMA1 e CM2.

L'analisi XRD e le immagini TEM mostrano inoltre che il CM2 presenta una struttura turbostratica più definita rispetto a quella del CMA1, in cui i piani sono molto più separati. Inoltre, il diametro dei cristalli del CM2 è maggiore rispetto a quello del CMA1. Dal confronto delle posizioni dei riflessi (002) del CM2 ($22,5^\circ 2\theta$) e del CMA1 ($22,2^\circ 2\theta$) si può dedurre che il CMA1 risulta avere una struttura turbostratica più varia rispetto al CM2, anche se di poco.

Lo studio della combustione dei due campioni mediante TGA e spettroscopia Raman (Figura 4-30) mostra che i campioni presentano circa lo stesso grado di carbonizzazione, visto che le temperature di combustione sono molto simili tra di loro e il rapporto I_D/I_G è lo stesso. La temperatura di combustione del CMA1 è leggermente inferiore rispetto a quella del CM2, probabilmente perché l'azoto presente all'interno della struttura disturba in parte la struttura ordinata del

carbone. Negli spettri Raman si può vedere che il campione CMA1 mostra un rapporto tra il segnale e la linea di base molto minore rispetto a quello del campione CM2. Il CMA1 mostra infatti una fotoluminescenza più elevata tipica dei materiali contenenti azoto.

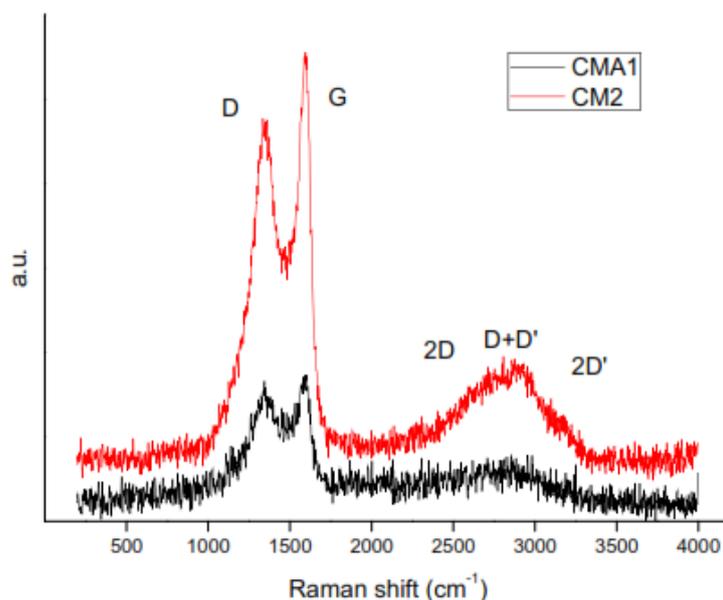


Figura 4-30: Confronto degli spettri Raman dei campioni CM2 e CMA1.

La composizione delle due resine (precursori) è molto simile tra loro. Infatti la maggior parte del materiale è costituito dal precursore fenolico reticolato con gliossale e dal templante. Le uniche differenze sono date dall'utilizzo di diversi catalizzatori. Probabilmente i picchi registrati dall'ATR (Figura 4-31) intorno a 500 cm^{-1} nel campione Resina2 sono legati all'utilizzo dell'HCl che forma legami C-Cl, mentre nella ResinaA1 questi non sono presenti. È invece presente una banda allargata molto più intensa tra 2500 e 3000 cm^{-1} per il campione ResinaA1, legata alla presenza della esametildiammina.

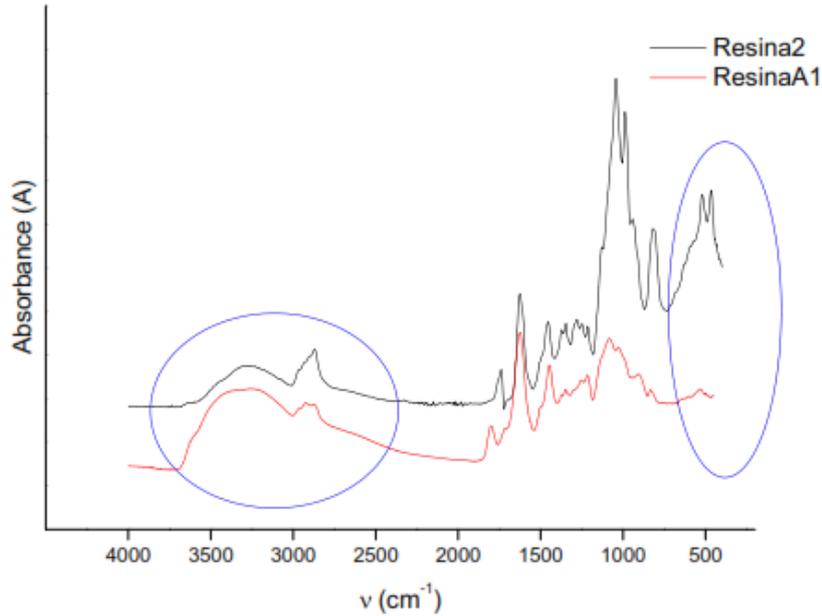


Figura 4-31: Confronto tra gli spettri IR della Resina2 e della ResinaA1.

La composizione dei due campioni pirolizzati risulta diversa sia dalle analisi IR che dal TPD. Nell'IR relativo al CMA1 sono presenti picchi in più rispetto a quelli presenti nel CM2 (Figura 4-32). Questi sono probabilmente assegnabili a gruppi funzionali contenenti azoto, anche se le frequenze non sono molto diverse da quelle dei gruppi contenenti ossigeno.

Anche il segnale registrato dall'IR accoppiato alla TGA mostra la presenza di azoto all'interno della struttura del CMA1. L'analisi TPD indica che sulla superficie del CMA1 sono presenti molti meno gruppi funzionali contenenti ossigeno rispetto al CM2, infatti sia i segnali relativi alle specie che liberano CO che quelle che liberano CO₂ sono molto meno intensi. In entrambi i campioni i gruppi funzionali più presenti sembrano essere gli eteri e i fenoli.

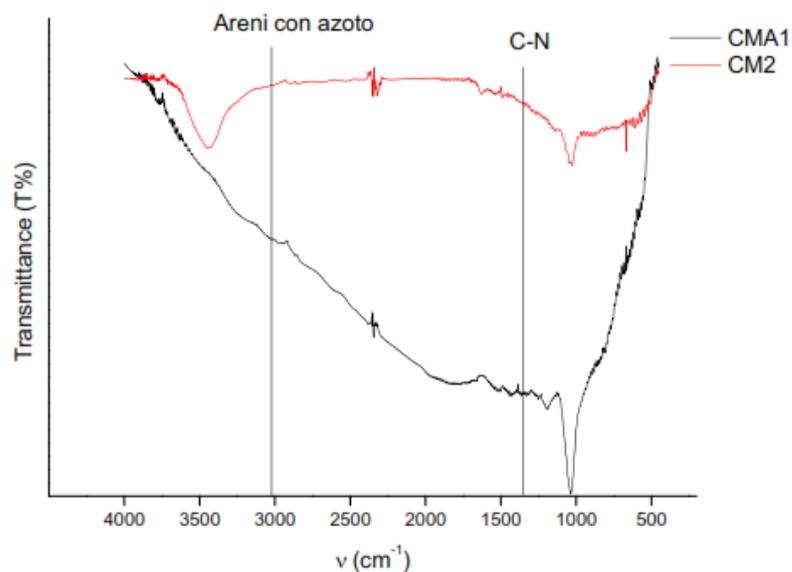


Figura 4-32: Confronto tra gli spettri IR dei campioni CM2 (rosso) e CMA1 (nero).

4.3 Effetto della variazione dei rapporti tra i diversi reagenti della sintesi

Durante le varie sintesi sono stati studiati gli effetti delle variazioni dei rapporti tra alcuni reagenti del precursore del carbone. In particolare si è studiato l'effetto della variazione dei seguenti rapporti:

- Floroglucinolo/gliossale;
- Catalizzatore/floroglucinolo.

4.3.1 Rapporto tra floroglucinolo e gliossale

Il rapporto tra floroglucinolo e gliossale è fondamentale per le proprietà del polimero che si forma dalla reticolazione. Se il rapporto è maggiore di 1 si ha la formazione di novolacche termoplastiche, non utili al fine di ottenere un carbone con porosità definita. Se il rapporto floroglucinolo/gliossale viene diminuito (da 0,8 a 0,67), come nel caso del CMA1 rispetto al CM2, lo spessore delle pareti aumenta¹². Infatti, la distanza tra i centri dei pori del CMA1 (110,6Å) risulta maggiore rispetto a quella tra i pori del CM2 (101,6Å). Non è stato possibile definire la dimensione esatta dei pori di CMA1 e quindi quella delle pareti, ma assumendo che il diametro dei pori sia circa uguale a quello dei pori del CM2, si può vedere l'aumento dello spessore della parete.

4.3.2 Rapporto tra catalizzatore e precursore

La variazione del rapporto tra il catalizzatore e il floroglucinolo è stata studiata sintetizzando un campione con la tipologia di sintesi Mayes (catalizzata da acido) con rapporto acido/floroglucinolo maggiore. Il rapporto è stato aumentato da 1,5 a 2, portando alla formazione del carbone CM3 con una resa in carbonio del 30%. Questo campione è stato caratterizzato strutturalmente e chimicamente con diverse tecniche.

I dati ottenuti dall'analisi porosimetrica sono riportati in Tabella 4-11.

	CM2	CM3
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	$A_{tot}= 728$	$A_{tot}= 612$
	$A_{micropori}= 545$	$A_{micropori}= 434$
	$A_{mesopori}= 183$	$A_{mesopori}= 178$
Volume dei pori (cm³/g)	$V_{tot}= 0,720$	$V_{tot}= 0,598$
	$V_{micropori}= 0,224$	$V_{micropori}= 0,181$
	$V_{mesopori}= 0,499$	$V_{mesopori}= 0,422$
Diametro medio pori (Å)	$D_{tot}= 40$	$D_{tot}= 39$
	$D_{mesopori}= 104$	$D_{mesopori}= 87$
	$D_{micropori}= 6,9$	$D_{micropori}= 7,5$
Diametro del massimo della distribuzione dei pori (Å)	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 125$	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 91 \text{ e } 105$
	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 118$	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 92$
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	95-148	80-140
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,63-0,88	0,45-0,85

Tabella 4-11: Analisi porosimetrica del campione CM3 confrontati con il campione CM2.

Il CM3 presenta un'area superficiale inferiore a quella del CM2, ma una frazione maggiore di questa area è data da mesopori (circa 29%). Le dimensioni dei

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

mesopori del CM3 sono minori, ma il diametro medio dei micropori risulta essere maggiore.

L'aggiunta di HCl ha quindi in parte un effetto di rigonfiamento, aumentando le dimensioni dei micropori e portando a una maggior quantità percentuale di mesopori. La presenza di due massimi nel modello DFT suggerisce una sorta di doppia struttura porosa, con due diversi diametri per la maggior parte dei pori. Il campione CM3 ha inoltre un intervallo di distribuzione dei pori, calcolato con il modello DFT, più grande di quello del CM2. Questo dato può essere interpretato come un maggior disordine nella struttura porosa del materiale formato con una maggior quantità di acido. Ciò può essere dovuto alla formazione più rapida del precursore con il templante a causa della maggior quantità di catalizzatore. La velocità elevata di aggregazione potrebbe aver impedito la formazione di una struttura più ordinata.

La diffrazione a raggi X a bassi angoli del campione CM3 (Figura 4-33) ha mostrato una struttura molto simile a quella del CM2, ma con il riflesso principale (100) spostato verso 2θ più bassi.

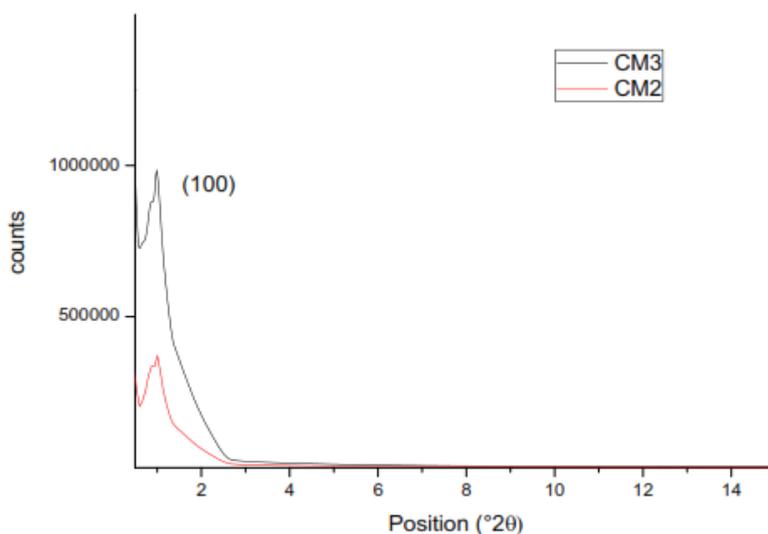


Figura 4-33: Confronto dei diffrattogrammi ottenuti a bassi angoli relativi ai campioni CM2 e CM3.

I dati relativi all'analisi XRD sono riportati in Tabella 4-12.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	d(100) [\AA]	a_0 (2r) [\AA]
CM2	1,006	88,0	102
CM3	0,986	89,5	103

Tabella 4-12: Analisi XRD a bassi angoli sui campioni CM3.

Il CM3 ha quindi una distanza media tra i centri dei pori maggiore rispetto a quella del CM2 (101,6 \AA), considerando la struttura come esagonale.

Dai dati ottenuti mediante diffrattometria a raggi X e analisi porosimetrica è stato calcolato lo spessore della parete che risulta essere di 64 \AA se considero il diametro medio dei pori.

La caratterizzazione del materiale con i raggi X ad angoli medi (20 - $90^{\circ}2\theta$) indica le dimensioni dei cristalli e la distanza tra i piani di tipo grafittico all'interno del materiale. Come il diffrattogramma del CM2, il diffrattogramma del CM3 (Figura 4-34) presenta i caratteristici tre picchi (002), (10) e (11).

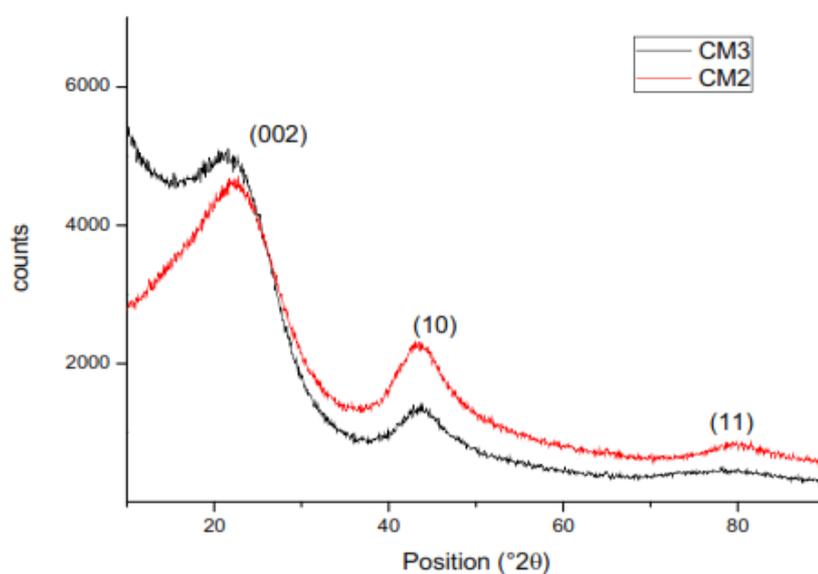


Figura 4-34: Confronto dei diffrattogrammi ottenuti ad angoli medi dei campioni CM2 e CM3.

I dati ottenuti dalla rielaborazione del diffrattogramma, come spiegato precedentemente, sono riportati in Tabella 4-13.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	d(002) [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
CM2	22,5	3,94	9	20	18
CM3	22,7	3,91	23	26	16

Tabella 4-13: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per il campione CM3.

I risultati mostrano che la struttura turbostratica del CM3 è costituita da cristalli con un L_c maggiore e un L_a , probabilmente, minore rispetto a quelli del CM2. Inoltre, la distribuzione delle distanze tra i piani del carbone turbostratico sembra minore rispetto a quella del CM2, visto che si ha un lieve spostamento del riflesso verso angoli $^{\circ}2\theta$ maggiori.

Lo spettro Raman si presenta come lo spettro del campione CM2. Il rapporto tra I_D e I_G è molto simile a quello del CM2. Il CM3 ha un rapporto di 0,94, mentre il CM2 di 0,97. La posizione del picco è leggermente spostata verso numeri d'onda più alti (1595 cm^{-1}). I dati mostrano comunque che si tratta di un materiale intermedio tra la struttura di grafite nanocristallina e il carbone amorfo, con una percentuale di carbonio sp^3 circa del 15%. I dati TGA confermano la somiglianza tra i due campioni in quanto le temperature di inizio e fine combustione del CM3 sono rispettivamente 480 e 630°C , esattamente come quelle del CM2. Il massimo di combustione si ha intorno ai 610°C , molto vicino al massimo del CM2 che è a 600°C .

Dal punto di vista strutturale si può quindi dire che l'utilizzo di un maggior rapporto HCl/floroglucinolo porta ad un aumento delle dimensioni dei micropori e a un mantenimento della quantità di mesopori. Inoltre, influisce sulla struttura porosa portando a un maggior disordine e alla formazione di due diverse strutture. Per quanto riguarda il resto della caratterizzazione strutturale del materiale, non si notano particolari differenze con il campione tradizionale CM2.

Lo spettro IR registrato durante la combustione risulta lo stesso per i campioni CM2 e CM3, indicando quindi che entrambi i materiali hanno uno scheletro

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

composto per la maggior parte da carbonio e senza azoto o altri elementi ad esclusione di ossigeno e idrogeno.

Lo spettro IR mostra invece qualche differenza. L'analisi del campione CM3 (Figura 4-35) evidenzia la presenza dei seguenti picchi:

- 3300 cm^{-1} circa: fenoli;
- 2666 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 2550 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1540 cm^{-1} circa: areni e carbonili;
- 1100-1150 cm^{-1} circa: fenoli;
- 1000-1050 cm^{-1} circa: eteri ed epossidi.

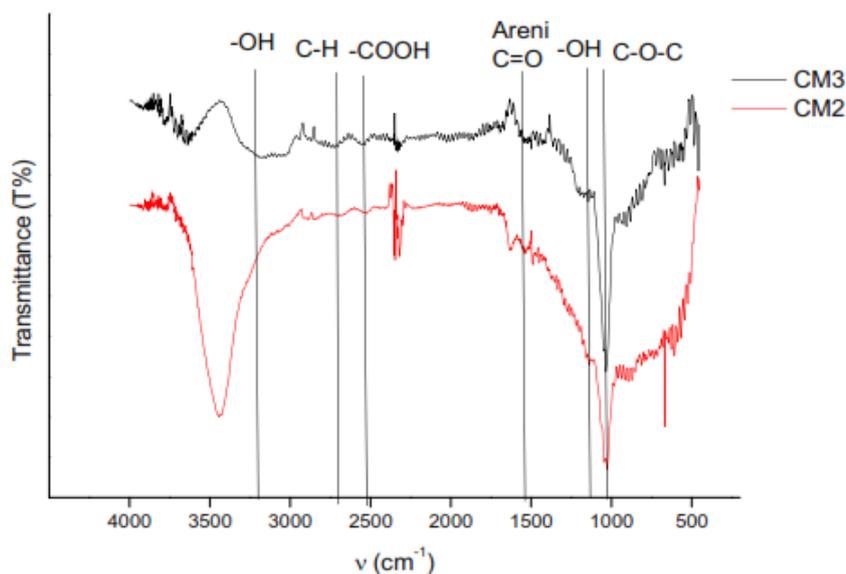


Figura 4-35: Confronto tra lo spettro IR del campione CM3 e del campione CM2.

Nota: Il campione CM3 ha in corrispondenza delle bande dell'acqua (3400 e 1600 cm^{-1}) una transmittanza maggiore rispetto alla linea di base dovuta alla sottrazione del background costituito da KBr saturo di acqua, mentre nel CM2 le bande dell'acqua sono ben visibili.

I gruppi funzionali rilevati con l'analisi IR sono uguali in entrambi i campioni. I segnali del CM3 sembrano però essere più intensi, facendo supporre una maggior quantità di gruppi contenenti ossigeno rispetto al semplice CM2.

In conclusione, si può dire che gli effetti principali dell'aggiunta di HCl come catalizzatore durante la sintesi si hanno sulla struttura porosa, come spiegato precedentemente, e in parte sulla quantità di gruppi funzionali presenti all'interno del campione.

4.4 Effetto di agenti di rigonfiamento

È riportato in letteratura che l'aggiunta di idrocarburi con una catena di circa 10 atomi di carbonio porta ad un aumento della dimensione dei pori¹³. Si è quindi inserito durante la sintesi il decano insieme al template F-127, con rapporto F-127/decano pari a 0,0455. Il campione ottenuto da questa sintesi è stato chiamato CM4. La resa nel carbone CM4 in termini di atomi di carbonio effettivamente utilizzati per produrre carbone è circa del 23%.

I dati ottenuti dall'analisi porosimetrica del campione CM4 sono riportati in Tabella 4-14.

	CM2	CM4
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	$A_{tot}= 728$	$A_{tot}= 637$
	$A_{micropori}= 545$	$A_{micropori}= 456$
	$A_{mesopori}= 183$	$A_{mesopori}= 181$
Volume dei pori (cm³/g)	$V_{tot}= 0,720$	$V_{tot}= 0,680$
	$V_{micropori}= 0,224$	$V_{micropori}= 0,190$
	$V_{mesopori}= 0,499$	$V_{mesopori}= 0,496$
Diametro medio pori (Å)	$D_{tot}= 40$	$D_{tot}= 43$
	$D_{mesopori}= 104$	$D_{mesopori}= 100$
	$D_{micropori}= 6,9$	$D_{micropori}= 7,5$
Diametro del massimo della distribuzione dei pori (Å)	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 125$	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 116$
	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 118$	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 108$
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	95-148	80-150
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,63-0,88	0,65-0,85

Tabella 4-14: Analisi porosimetrica del campione CM4 confrontato con il campione CM2.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I dati ottenuti dall'analisi dell'isoterma di adsorbimento del campione CM4 indicano che l'area superficiale è minore rispetto a quella ottenuta con la sintesi catalizzata da acido classica. Tuttavia, una frazione maggiore dell'area superficiale (28,4%) è data dai mesopori. Questi hanno un diametro leggermente inferiore rispetto a quelli del CM2, ma i micropori presentano un diametro maggiore, come nel caso del CM3. La distribuzione dei diametri dei mesopori risulta più varia nel caso del CM4, ma non presenta il doppio massimo nel grafico DFT, tipico del CM3. Quindi, il decano ha effettivamente un effetto di rigonfiamento dei pori, ma allo stesso tempo aumenta in parte il disordine della struttura porosa.

L'analisi XRD a bassi angoli sul campione CM4 ha rilevato una struttura come quella del CM2 (esagonale), con un riflesso più o meno allo stesso 2θ .

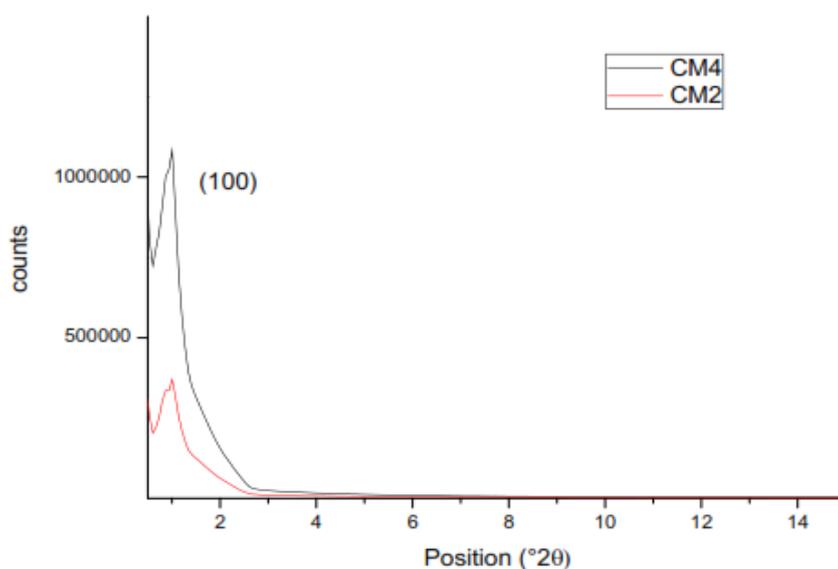


Figura 4-36: Confronto tra diffrattogrammi registrati ad angoli bassi relativi ai campioni CM2 e CM4.

Dalla posizione del riflesso (100) è stata calcolata la distanza media tra i centri di due pori (Tabella 4-15). I dati mostrano che il CM4 non presenta particolari differenze rispetto al CM2.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	d(100) [\AA]	a_0 (2r) [\AA]
CM2	1,01	88,0	102
CM4	1,00	88,2	102

Tabella 4-15: Dati ottenuti dall'analisi XRD a bassi angoli sul CM4.

Dai dati ottenuti dall'analisi XRD e porosimetrica si è calcolato lo spessore delle pareti della struttura porosa che risulta pari a 59 \AA . Questo valore risulta essere leggermente inferiore a quello del campione CM2 e decisamente minore rispetto a quello ottenuto per il CM3.

L'analisi XRD ad angoli medi mostra un diffrattogramma tipico dei carboni attivi caratterizzato dai riflessi (002), (10) e (11), riportato con il diffrattogramma del CM2 per confronto in Figura 4-37. I riflessi generati dal CM4 sono più intensi rispetto a quelli del CM2, suggerendo la presenza di una fase più ordinata.

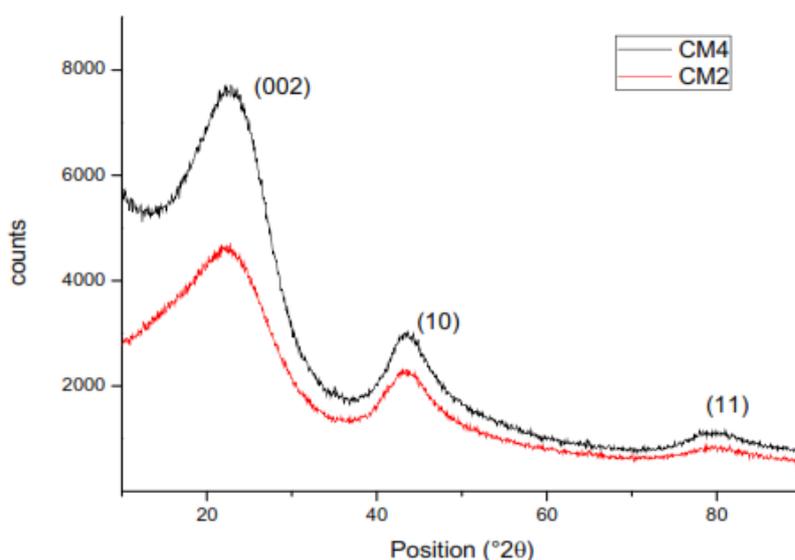


Figura 4-37: Confronto tra il diffrattogramma ad angoli medi dei campioni CM2 e CM4.

L'analisi del diffrattogramma ha portato a definire le dimensioni dei cristalli di carbone e a definire se si tratta di una struttura ordinata turbostratica o grafiteca (Tabella 4-16). Si tratta, come per il CM2, di un carbone turbostratico, ma con i piani più vicini tra loro e con dei cristalli leggermente più grandi di quelli del carbone tradizionale. Anche l'elaborazione dei dati ottenuti dalla diffrazione

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

indicano la presenza di una struttura turbostratica più ordinata di quella che si ottiene senza l'aggiunta di decano.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	d(002) [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
CM2	22,5	3,94	9	20	18
CM4	22,7	3,85	10	23	19

Tabella 4-16: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per il campione CM4.

Lo spettro Raman indica che si tratta di un carbone con una struttura intermedia tra i nanocristalli di grafite e il carbone amorfo, come il CM2. La percentuale di carbonio sp^3 presente all'interno del campione è ricavabile dal rapporto ID/IG e dalla posizione del picco G riportati in Tabella 4-17. La percentuale di sp^3 risulta sempre intorno al 15% come per il campione CM2.

Campione	Id/Ig	Posizione picco G (cm^{-1})
CM2	0,97	1590
CM4	0,97	1595

Tabella 4-17: Analisi dello spettro Raman del campione CM4.

La combustione effettuata con TGA avviene tra i 500 e i 650°C con un massimo intorno a 610°C. Le temperature sono più alte di quelle a cui si osserva la combustione del CM2, quindi probabilmente la struttura è maggiormente cristallina, come indica anche l'analisi ai raggi X ad angoli medi.

Anche l'analisi IR associata alla TGA mostra che la composizione dei due campioni risulta simile.

L'analisi IR (Figura 4-38) mostra molti dei gruppi funzionali che si trovano anche nel campione semplice CM2:

- 3050 cm^{-1} circa: areni.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

- 2830 cm^{-1} circa: fenoli;
- 2600 cm^{-1} circa: legame C-H;
- 2500 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1350 cm^{-1} circa: fenoli;
- 1250 cm^{-1} circa: eteri;
- 1100 cm^{-1} circa: fenoli;
- 1000-1050 cm^{-1} circa: eteri ed epossidi;
- 850 cm^{-1} circa: aromatici.

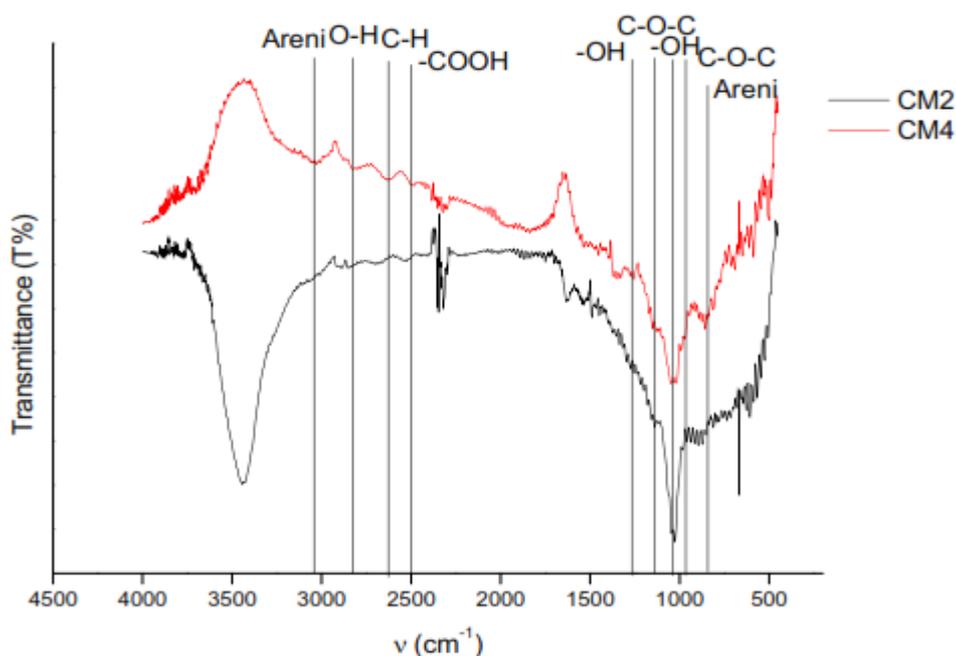


Figura 4-38: Spettro IR del campione CM4 (rosso) confrontato con il campione CM2 (nero).

In conclusione, l'aggiunta di decano influisce sulla struttura porosa aumentando le dimensioni dei micropori e aumentando la percentuale di mesopori. Viene incrementato però il disordine dei pori, e la distribuzione dei diametri dei mesopori rilevati con il modello DFT. La struttura carboniosa turbostratica, risulta invece più ordinata con l'utilizzo di decano durante la sintesi. L'aggiunta dell'agente di rigonfiamento non ha invece nessuna influenza sulla composizione e sui gruppi funzionali del carbone.

4.5 Effetto del tempo di curing

L'influenza del tempo di curing è stata studiata sui campioni in cui la resina è stata mescolata con i solventi di lavaggio etanolo e THF. I diversi materiali ottenuti in questo modo sono stati reticolati termicamente con diversi tempi: 15, 24 e 36 ore. Le resine così ottenute sono state chiamate rispettivamente Resina5, Resina6 e Resina7. Queste sono state pirolizzate a 850°C per 2 ore in atmosfera di azoto con una rampa di 3°C/min portando alla formazione dei rispettivi carboni CM5, CM6 e CM7. La resa, in termini di atomi di carbonio utilizzati per ottenere carbone è del 40%.

I campioni sono stati studiati mediante analisi porosimetrica sfruttando l'adsorbimento e il desorbimento di N₂. I dati sono riportati in Tabella 4-18.

	CM5	CM6	CM7
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	A _{tot} = 768	A _{tot} = 1040	A _{tot} = 697
	A _{micropori} = 534	A _{micropori} = 741	A _{micropori} = 529
	A _{mesopori} = 234	A _{mesopori} = 299	A _{mesopori} = 168
Volume dei pori (cm³/g)	V _{tot} = 0,726	V _{tot} = 1,030	V _{tot} = 0,585
	V _{micropori} = 0,223	V _{micropori} = 0,308	V _{micropori} = 0,218
	V _{mesopori} = 0,510	V _{mesopori} = 0,734	V _{mesopori} = 0,370
Diametro medio pori (Å)	D _{tot} = 38	D _{tot} = 40	D _{tot} = 34
	D _{mesopori} = 79	D _{mesopori} = 87	D _{mesopori} = 82
	D _{micropori} = 7,5	D _{micropori} = 7,4	D _{micropori} = 6,9
Diametro massimo mesopori (Å)	D _{max} (Modello DFT)= 90	D _{max} (Modello DFT)= 90	D _{max} (Modello DFT)= 91 e 105
	D _{max} (Modello BJH)= 84	D _{max} (Modello BJH)= 85	D _{max} (Modello BJH)= 89
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	80-100	80-110	80-140
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,6-0,8	0,6-0,85	0,45-0,85

Tabella 4-18: Analisi porosimetrica del campione CM5, CM6 e CM7.

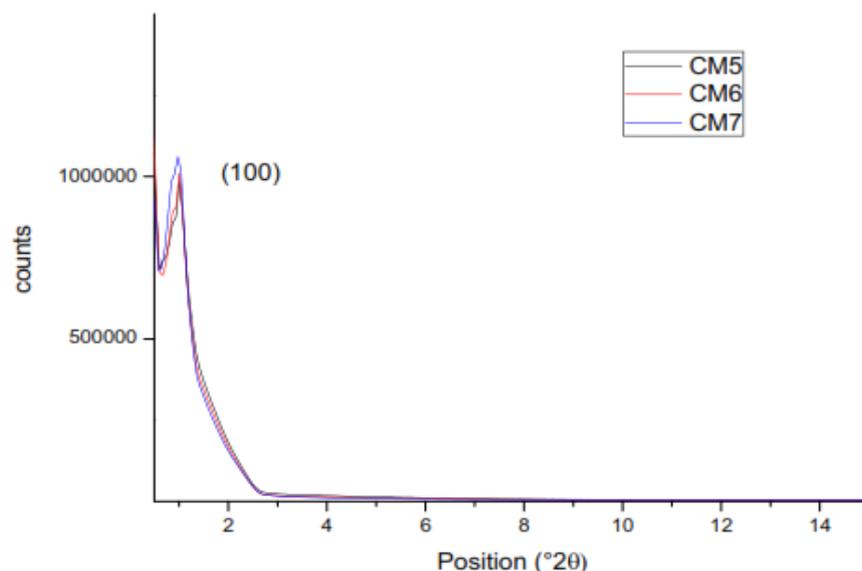


Figura 4-39: Diffratogramma a bassi angoli dei campioni CM5, CM6 e CM7.

I tre campioni mostrano un'elevata area superficiale. In particolare, il CM6 presenta un'elevata area superficiale che può essere dovuta alla presenza di una piccola quantità di aria nel flusso di N₂ durante la pirolisi¹ o al diverso trattamento combinato di agitazione dei solventi di lavaggio e del curing di 24 ore. La percentuale di area superficiale legata ai mesopori diminuisce all'aumentare del tempo di curing: 30% per il CM5, 28% per il CM6 e 24% per il CM7. Il diametro dei pori, invece, non subisce significative variazioni al variare del tempo di curing. L'unica differenza si vede nella distribuzione DFT delle dimensioni dei mesopori. Infatti, il CM7 presenta due massimi: 91 Å, come il CM5 e il CM6, e 105 Å. Anche l'isoterma di adsorbimento e desorbimento mostra un'isteresi in due parti, indicando una doppia struttura mesoporosa.

L'analisi a raggi X a bassi angoli dei tre campioni (Figura 4-39) indica la presenza di mesopori, con una struttura esagonale, come quella del CM2.

Dalla posizione dei picchi è possibile risalire alla separazione dei piani (100) e geometricamente alla distanza tra i centri di due pori vicini. Il risultato dell'elaborazione dei dati ottenuti dal diffratogramma è riportato in Tabella 4-19. I tre carboni sono molto simili tra loro, anche se il CM7 mostra una distanza tra i pori maggiore rispetto agli altri.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	d(100) [Å]	a_0 (2r) [Å]
CM5	1,003	88,0	101,6
CM6	1,003	88,0	101,6
CM7	0,974	90,6	104,7

Tabella 4-19: Dati ottenuti dall'analisi XRD a bassi angoli sui campioni CM5, CM6 e CM7.

Combinando i dati ottenuti dall'analisi porosimetrica e dai raggi X a bassi angoli è possibile calcolare le dimensioni delle pareti tra i pori. Il CM5 ha delle pareti di 65 Å, il CM6 di 62 Å e il CM7 di 71 Å. Il CM5 e il CM7 risultano entrambi più resistenti, grazie allo spessore delle pareti maggiore, rispetto al CM6.

L'analisi TEM sul campione CM7 ha mostrato un elevato grado di ordine dei mesopori. È infatti possibile vedere la disposizione esagonale dei pori e la presenza dei canali porosi (Figura 4-40). Dalle immagini TEM è stato calcolato il diametro dei pori e lo spessore delle pareti. I pori e i canali hanno un diametro di circa 70 Å, mentre le pareti hanno uno spessore di 40-50 Å.

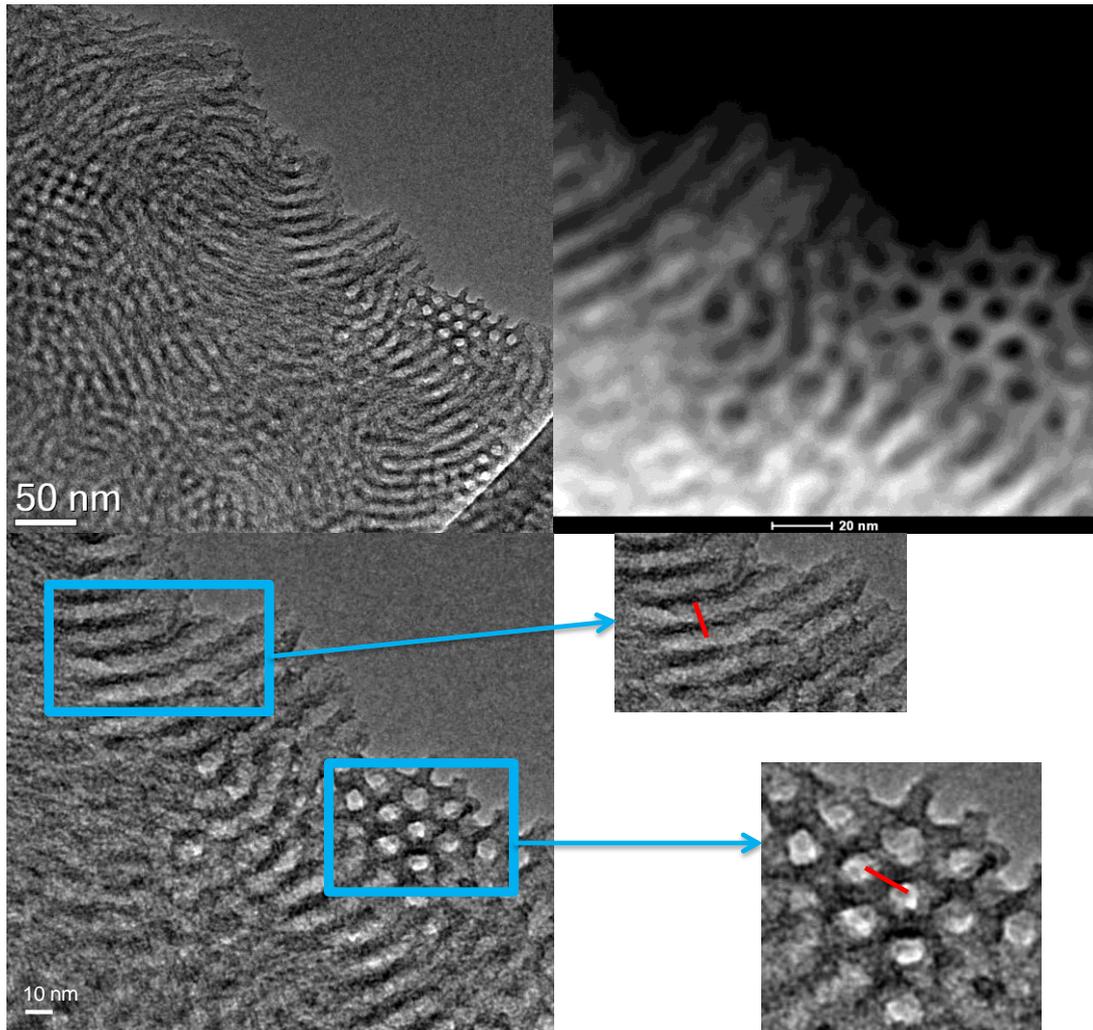


Figura 4-40: Immagini TEM e STEM del campione CM7.

L'aumento del tempo di curing porta quindi ad un aumento dell'ordine dei pori¹⁴, visibile anche al TEM.

L'analisi XRD ad angoli medi ha portato a identificare la presenza di una fase cristallina, turbostratica o grafitica. Il CM5, CM6 e CM7 hanno tutti oltre alla struttura amorfa, una struttura cristallina individuata dai riflessi (002), (10) e (11), come si vede in Figura 4-41.

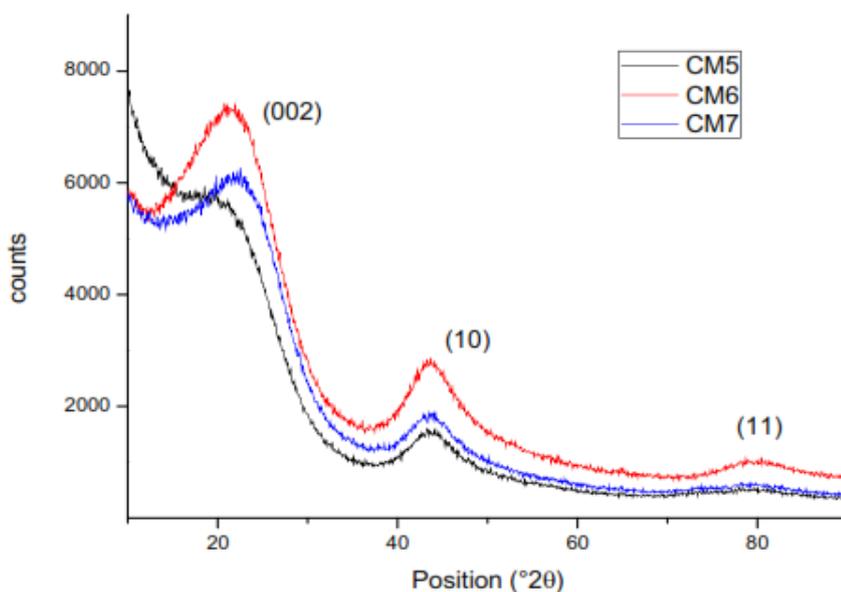


Figura 4-41: Diffrattogramma ad angoli medi dei campioni CM5, CM6 e CM7.

I tre carboni mostrano tutti la presenza di carbone turbostratico, in quanto il valore $d(002)$ è maggiore di $3,44 \text{ \AA}$. I parametri di cella e i valori di $d(002)$ sono riportati in Tabella 4-20.

I campioni mostrano un aumento dell'ordine con l'aumento dei tempi di curing. Infatti, la posizione del riflesso (002) si sposta verso $^{\circ}2\theta$ maggiori indicando una maggiore regolarità nelle distanze tra i piani di carbonio turbostratico. La distanza tra questi piani diminuisce, aumentando l'impaccamento all'aumentare del tempo

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	$d(002)$ [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
CM5	22,0	4,03	10	22	10
CM6	22,2	4,00	10	22	17
CM7	23,1	3,85	10	25	14

Tabella 4-20: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per i campioni CM5, CM6 e CM7.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

di curing. Parallelamente le dimensioni dei cristalli (L_a) aumentano passando da 15 a 36 ore.

L'analisi Raman non mostra particolari differenze tra i campioni. Nello spettro sono presenti i picchi G, D e una banda quasi unica intorno costituita dai picchi 2D, 2D' e D+D'. Si tratta quindi di carboni intermedi tra la grafite nano cristallina e il carbone amorfo, con una percentuale di carbonio sp^3 intorno al 15%. I dati relativi alla posizione del picco G e al rapporto I_D/I_G sono riportati in Tabella 4-21.

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm^{-1})
CM5	0,97	1597
CM6	0,96	1597
CM7	0,96	1597

Tabella 4-21: Dati ottenuti dall'analisi dello spettro Raman dei campioni CM5, CM6 e CM7.

Le temperature di combustione ottenute dall'analisi TGA mostrano che i campioni CM5, CM6 e CM7 sono molto simili tra loro. Infatti, il CM5 brucia tra 490 e 630°C con un massimo a 610°C, il CM6 tra i 480 e i 630°C, con un massimo a 600°C e il CM7 tra i 500 e i 630°C, con il massimo a 600°C. Dal punto di vista della quantità di materiale amorfo e cristallino i carboni ottenuti per miscelazione sembrano molto simili tra loro e al CM2.

I campioni sono stati caratterizzati anche dal punto di vista chimico, in modo tale da conoscere la composizione. La combustione è stata seguita con l'FT-IR che ha mostrato la composizione dei gas di combustione costituiti da CO e CO₂. Questo indica che i campioni CM5, CM6 e CM7 sono costituiti per la maggior parte da carbonio e oltre a questo possono contenere idrogeno e ossigeno.

L'analisi FT-IR sul campione in polvere ha confermato i dati ottenuti dall'analisi dei gas di combustione. Gli spettri IR, mostrati in Figura 4-42, mostrano i seguenti picchi:

- 3300 cm^{-1} circa: fenoli;
- 3030 cm^{-1} circa: areni;
- 2650-2700 cm^{-1} circa: legami C-H;

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

- 2500 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1400 cm^{-1} circa: legami C-H, fenoli e carbonili;
- 1100-1150 cm^{-1} circa: fenoli;
- 1000-1050 cm^{-1} circa: eteri ed epossidi;
- 850 cm^{-1} circa: areni.

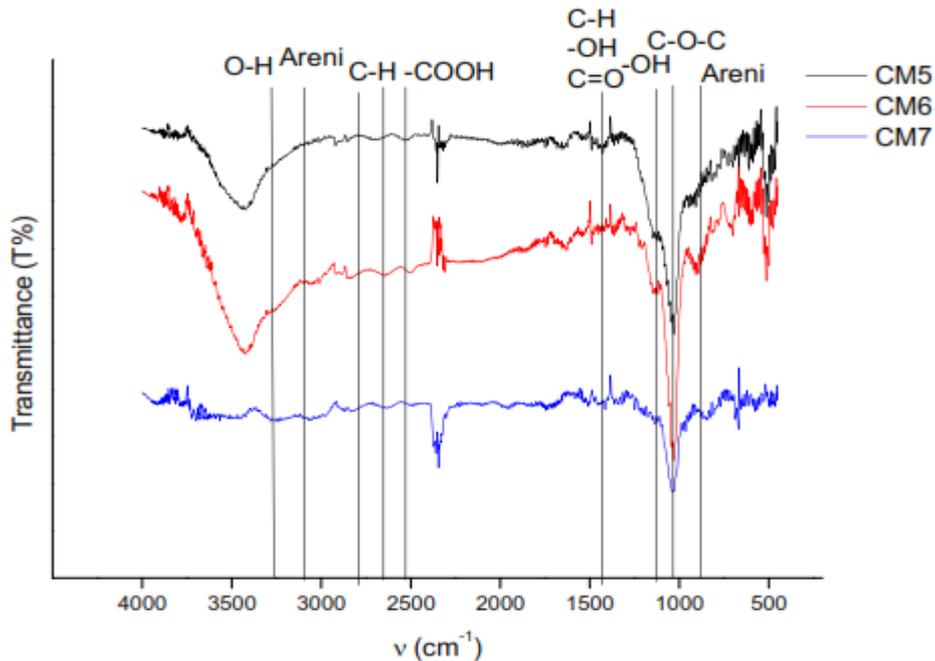


Figura 4-42: Spettri IR dei campioni CM5, CM6 e CM7.

In conclusione, il tempo di curing influenza principalmente la struttura porosa del campione, mentre la composizione rimane praticamente la stessa. In particolare, l'aumento del tempo di curing aumenta l'ordine della struttura porosa, anche se diminuisce la mesoporosità del materiale. Inoltre, la struttura turbostratica del campione risulta sempre più ordinata all'aumentare del tempo di curing, come dimostra l'aumentare delle dimensioni dei cristalli e la minore variazione della distanza tra i piani di carbonio turbostratico rivelata dai raggi X.

4.6 Effetto della temperatura di pirolisi e della velocità di riscaldamento

Con lo scopo di verificare l'effetto della temperatura di pirolisi sono state effettuate prove fino a 600 e 850°C a 3°C/min. Invece per comprendere quale fosse l'influenza della velocità di riscaldamento sono state condotte pirolisi fino a 600°C riscaldando a 2, 3, 6 e 10°C/min.

4.6.1 Effetto della temperatura di pirolisi

Lo studio dell'effetto della temperatura di pirolisi sul carbone ottenuto è stato eseguito su entrambe le tipologie di sintesi per verificare se vi siano differenze. La velocità di riscaldamento utilizzata è stata 3°C/min. La pirolisi della resina è stata effettuata all'interno dello strumento TGA, studiando con la spettroscopia IR i gas sviluppati, al fine di capirne il meccanismo.

Sintesi catalizzata da acido

Per comprendere l'effetto della temperatura di pirolisi sui carboni ottenuti dalla sintesi con acido sono stati caratterizzati e posti a confronto i campioni CM2 e CM2b, pirolizzati rispettivamente a 850°C e 600°C, entrambi a 3°C/min. Prima di procedere con il confronto si riporta lo studio del meccanismo di pirolisi, tramite analisi TGA-IR effettuato sulla Resina2, come illustrato nel capitolo "Parte Sperimentale".

Il termogramma ottenuto è mostrato in Figura 4-43, con gli spettri IR registrati in corrispondenza delle perdite di peso.

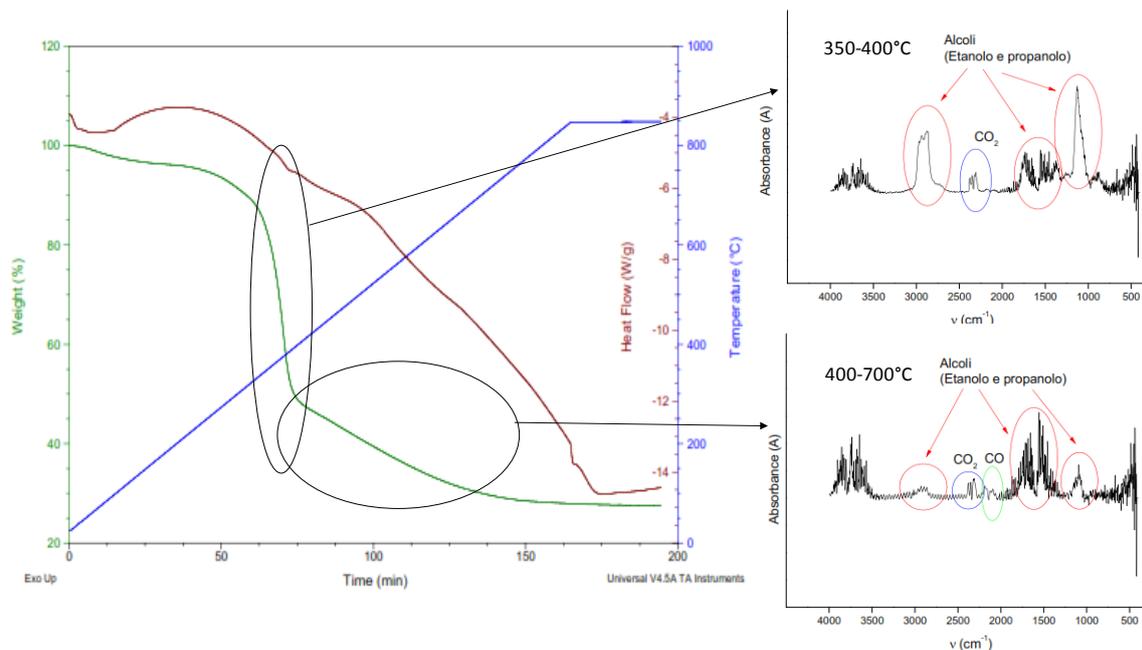


Figura 4-43: Termogramma della pirolisi della Resina2 e IR dei gas prodotti.

Il termogramma mostra una prima perdita di peso significativa tra i 350 e i 400°C, che corrisponde alla temperatura di decomposizione del templante e per la quale l'IR ha registrato la presenza di etanolo. Questa molecola è dovuta alla decomposizione termica del templante PEO-PPO-PEO, che tramite un meccanismo di decomposizione radicalico¹⁵, porta alla formazione di alcoli a corta catena, in particolare di propanolo e etanolo. La presenza di etanolo può essere legata anche alle interazioni tra il solvente e il templante che può portare l'etanolo a inserirsi all'interfaccia tra la parte idrofilica e la parte idrofobica fungendo da agente di rigonfiamento¹⁶. Durante la perdita di peso tra i 400 e i 700°C, molto minore rispetto alla prima, avviene la decomposizione del precursore fenolico e in parte ancora del templante. La decomposizione del precursore porta alla formazione di CO e CO₂, mentre la presenza di piccole quantità di alcoli sembra indicare che la decomposizione del templante continua in parte anche a temperature superiori ai 400°C. L'analisi termogravimetrica mostra quindi che la carbonizzazione completa della Resina2 si ha solo a temperature superiori ai 700°C.

Il campione CM2b ottenuto riscaldando la Resina2 a 3°C/min fino a 600°C è stato caratterizzato strutturalmente e chimicamente mediante analisi porosimetrica,

XRD ad angoli bassi e medi, spettroscopia Raman, analisi termogravimetrica (TGA) accoppiata alla spettroscopia IR, spettroscopia IR del solido e analisi TPD.

L'analisi porosimetrica è stata eseguita al fine di ricavare l'area superficiale, la dimensione e la distribuzione dei pori. I dati ottenuti dall'analisi delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto sono riportati in Tabella 4-22 e posti a confronto con il campione pirolizzato a 850°C (CM2).

	CM2	CM2b
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	A _{tot} = 728	A _{tot} = 733
	A _{micropori} = 545	A _{micropori} = 535
	A _{mesopori} = 183	A _{mesopori} = 198
Volume dei pori (cm³/g)	V _{tot} = 0,720	V _{tot} = 0,729
	V _{micropori} = 0,224	V _{micropori} = 0,222
	V _{mesopori} = 0,499	V _{mesopori} = 0,510
Diametro medio pori (Å)	D _{tot} = 40	D _{tot} = 40
	D _{mesopori} = 104	D _{mesopori} = 99
	D _{micropori} = 6,9	D _{micropori} = 7,5
Diametro della maggior parte dei mesopori (Å)	D _{max} (Modello DFT)= 125	D _{max} (Modello DFT)= 114
	D _{max} (Modello BJH)= 118	D _{max} (Modello BJH)= 84
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	95-148	90-146
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,63-0,88	0,65-0,91

Tabella 4-22: Analisi porosimetrica del campione CM2b confrontato con il campione CM2.

Il carbone CM2b ha un'area superficiale molto simile a quella del CM2. La percentuale di area superficiale dovuta ai mesopori per il CM2b è del 28%, leggermente maggiore al CM2. Il diametro dei micropori risulta di poco maggiore di quello del CM2, mentre quello dei mesopori risulta leggermente minore.

L'ampiezza della base del picco del DFT è più larga per il campione CM2b rispetto al CM2, indicando un maggior intervallo nelle dimensioni dei pori.

Il campione CM2b è stato studiato mediante diffrazione a raggi X a bassi angoli e dal diffrattogramma ottenuto è possibile risalire alla tipologia di struttura porosa e per via geometrica alla distanza tra due pori vicini. Il diffrattogramma mostrato in Figura 4-44 insieme a quello del CM2, mostra che i due campioni sono molto simili tra loro e possiedono probabilmente la stessa struttura porosa esagonale.

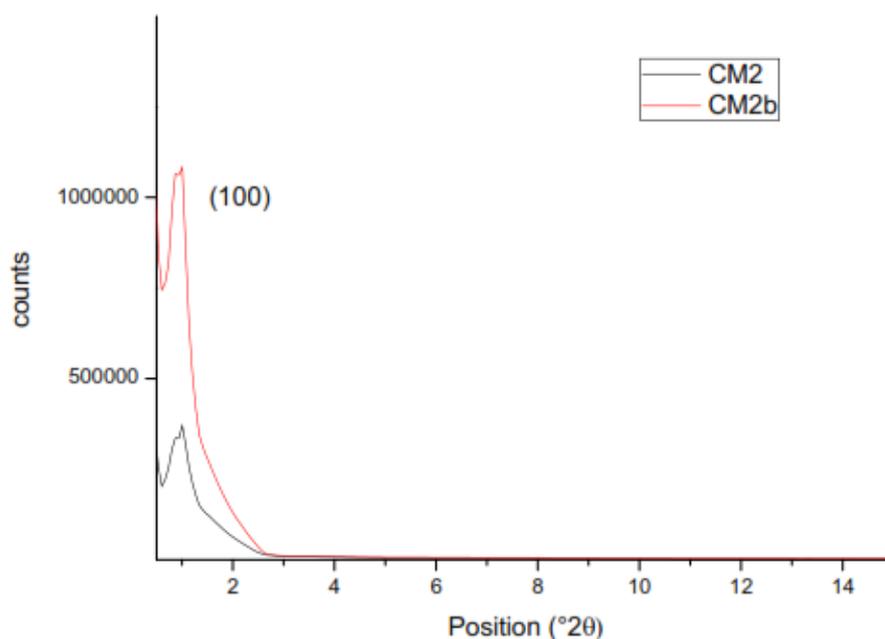


Figura 4-44: Diffrattogramma del carbone CM2b a bassi angoli confrontato con il carbone CM2.

I dati ottenuti dall'elaborazione del diffrattogramma, in particolare dalla posizione del riflesso (100), sono riportati in Tabella 4-23. Dalla distanza a_0 e dal diametro dei pori calcolato mediante l'analisi porosimetrica è possibile risalire allo spessore delle pareti, che risulta essere di 61 Å considerando il diametro medio totale. Lo spessore della parete risulta quindi leggermente maggiore rispetto a quella del CM2.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	d(100) [\AA]	$a_0(2r)$ [\AA]
CM2	1,01	88,0	102
CM2b	1,01	88,0	102

Tabella 4-23: Dati ottenuti dall'analisi XRD a bassi angoli sul campione CM2b.

L'analisi XRD ad angoli medi permette di identificare la tipologia di struttura ordinata del carbone CM2b, analizzando i riflessi (002), (10) e (11). Il diffrattogramma del carbone CM2b è riportato in Figura 4-45, insieme a quello del carbone CM2 per confronto.

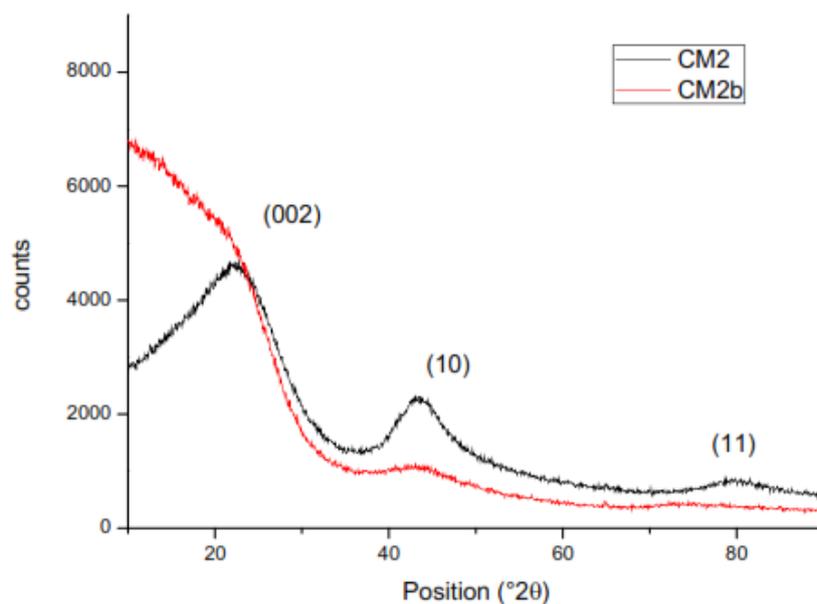


Figura 4-45: Diffrattogramma ad angoli medi del campione CM2b confrontato con il campione CM2.

Il diffrattogramma del CM2b presenta riflessi meno definiti di quelli del CM2, indicando una struttura carboniosa meno definita, probabilmente dovuta alla presenza di residui di precursore.

Le dimensioni dei cristalli di carbone grafítico o turbostratico e il d(002) sono riportati in Tabella 4-24.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	d(002) [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
CM2	22,5	3,94	9	20	18
CM2b	21,7	4,10	9	18	15

Tabella 4-24: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per il campione CM2 confrontati con quelli del campione CM2.

La posizione del riflesso (002) indica che il carbone CM2b è caratterizzato da una maggiore variazione della distanza tra i piani grafenici rispetto al CM2. Si osserva quindi un aumento del disordine. Anche il CM2b ha una struttura ordinata costituita da carbone turbostratico, in quanto la distanza tra i piani (d(002)) risulta molto maggiore rispetto a quella limite della grafite (3,44 \AA). Per il CM2b questa distanza è ancora più grande rispetto al CM2, indicando quindi un aumento ulteriore del disordine. Le dimensioni dei cristalli di carbone turbostratico sono di poco inferiori rispetto a quelle del CM2.

Il campione CM2b è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia Raman, al fine di capire l'arrangiamento degli atomi di carbonio presenti nella struttura. Lo spettro risulta diverso rispetto a quello del CM2, come si vede in Figura 4-46. I segnali sono molto più definiti e sono quindi più definiti i picchi intorno a 3000 cm^{-1} . In ogni caso, lo spettro Raman del CM2b è tipico di materiali carboniosi intermedi tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo (a-C), quindi con un contenuto di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 dallo 0 al 20%.

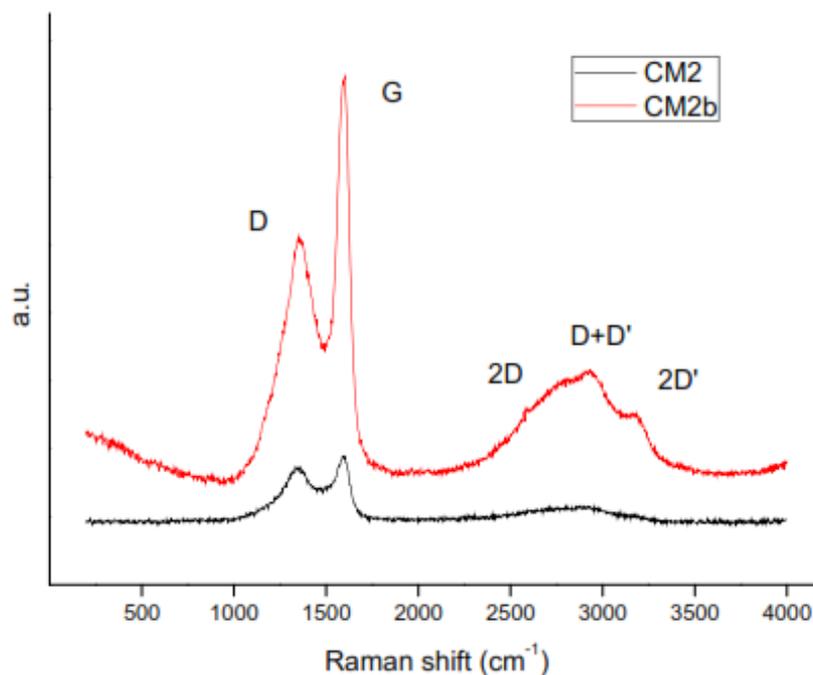


Figura 4-46: Spettri Raman del carbone CM2b e CM2.

L'analisi dello spettro è stata effettuata come per il CM2 e tutti gli altri campioni, calcolando il rapporto I_D/I_G e la posizione della banda G (Tabella 4-25) al fine di valutare approssimativamente la quantità di carbonio sp^3 all'interno della struttura.

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm^{-1})
CM2	0,97	1590
CM2b	0,76	1597

Tabella 4-25: Dati ottenuti dall'analisi dello spettro Raman del campione CM2b confrontato con i quelli relativi al CM2.

Dal rapporto I_D/I_G , in base alla relazione proposta da Ferrari e Robertson⁶, si deduce che la percentuale di carbonio sp^3 all'interno della struttura deve essere più elevato rispetto al CM2, quindi intorno al 20%. Il carbone CM2b risulta quindi diverso dal CM2 per quanto riguarda l'ibridizzazione degli atomi di carbonio che lo compongono. Questo può essere dovuto a una carbonizzazione parziale del precursore e quindi a residui organici all'interno del materiale.

La combustione del CM2b, studiata mediante analisi termogravimetrica, conferma i dati ottenuti con la spettroscopia Raman. Infatti, il CM2b brucia a temperature

inferiori rispetto al CM2, indicando quindi un minor grado di carbonizzazione, grafittizzazione ed ordine all'interno della struttura. L'intervallo di temperatura a cui si ha la combustione del CM2b è infatti dai 410 ai 560°C con un massimo intorno a 500°C, mentre per il CM2 è dai 480 ai 630°C con un massimo intorno ai 600°C.

L'IR del CM2b mostra numerosi picchi, più intensi rispetto a quelli del CM2 (Figura 4-47). Questi sono dovuti per la maggior parte a residui del precursore, che non è completamente carbonizzato.

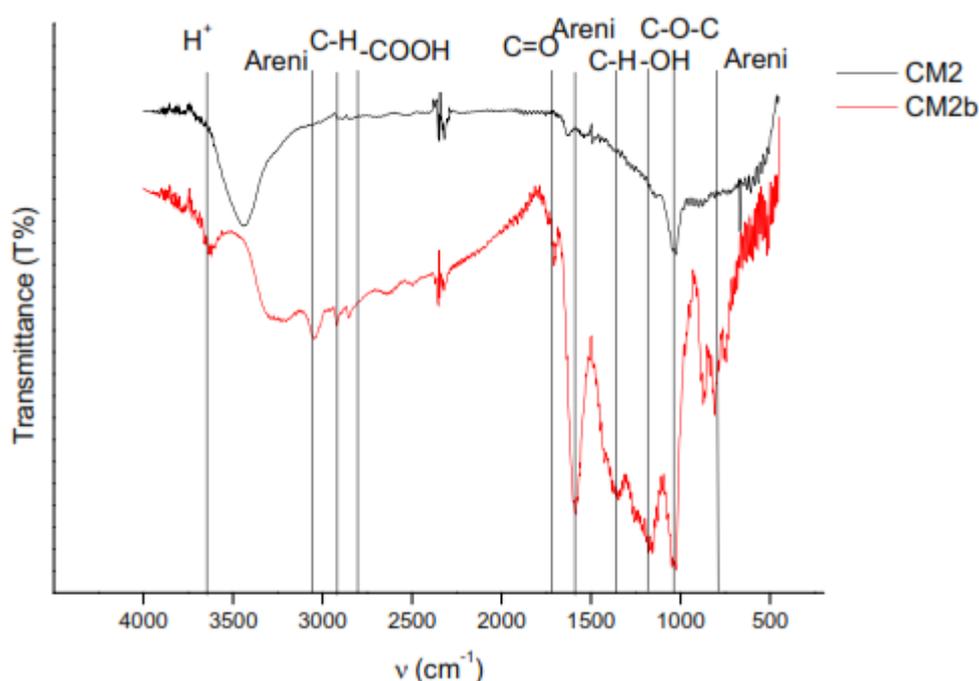


Figura 4-47: Spettro IR del carbone CM2b confrontato con il CM2.

I picchi visibili all'IR sono:

- 3640 cm^{-1} circa: acqua coordinata con legami idrogeno a protoni acidi¹⁰;
- 3030 cm^{-1} circa: areni;
- 2900 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 2850 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1700 cm^{-1} circa: carbonili;
- 1590 cm^{-1} circa: areni;
- 1350 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 1000-1200 cm^{-1} circa: fenoli ed eteri;

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

- 800 cm⁻¹ circa: areni.

La spettroscopia IR conferma quindi i dati ottenuti mediante le tecniche di caratterizzazione e lo studio della pirolisi con TGA. La carbonizzazione a 600°C non è completa e il carbone contiene ancora parte del precursore fenolico.

Gli spettri IR dei gas di combustione del CM2b confermano che il materiale è costituito principalmente da carbonio, idrogeno e ossigeno, in quanto mostrano solo CO e CO₂.

Il CM2b è stato caratterizzato anche mediante TPD al fine di studiare la presenza di gruppi superficiali. Dall'elaborazione del segnale TCD accoppiato con lo spettrometro di massa (TPD-MS) si deduce che i gruppi funzionali presenti sulla superficie sono:

- Fenoli e idrochinoni: desorbimento di H₂O intorno a 300°C e di CO intorno a 600°C;
- Anidridi: desorbimento di CO e CO₂ intorno a 500°C;

I segnali registrati dallo spettrometro per i gas liberati durante l'analisi TPD sono riportati in Figura 4-48.

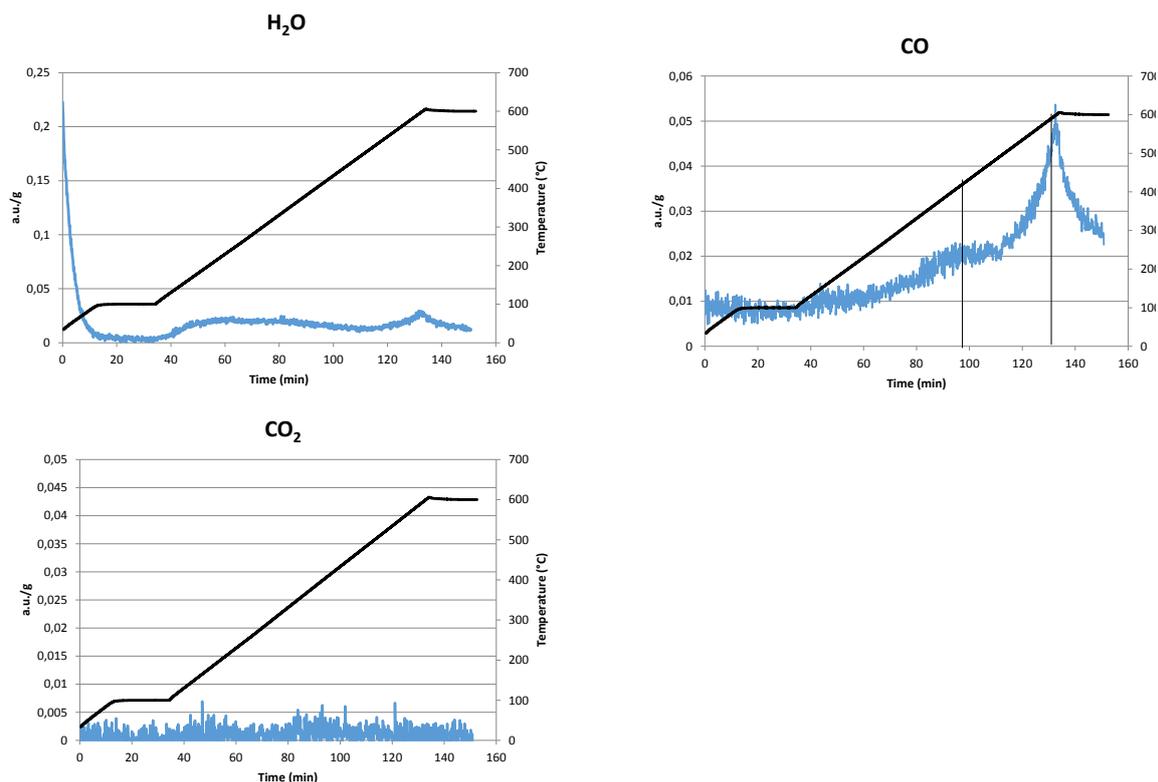


Figura 4-48: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2b.

Dai dati ottenuti mediante analisi TPD e analisi IR si può dedurre che i gruppi funzionali più presenti sono eteri e fenoli, seguiti da anidridi. Oltre a questi gruppi sono presenti atomi di carbonio, vicini ad atomi di idrogeno, non incorporati nella struttura carboniosa, che portano al desorbimento di metano ad elevate temperature. Anche l'analisi TPD conferma che il campione CM2b è costituito principalmente da carbonio, e i gruppi funzionali presenti sono gruppi a base di ossigeno.

In conclusione, la temperatura di pirolisi influisce sia sulla struttura che sulla composizione del carbone ottenuto. Il CM2b presenta infatti una struttura carboniosa più disordinata, come dimostrano i raggi X ad angoli medi, la spettroscopia Raman e la TGA. La struttura porosa risulta all'incirca uguale a quella del CM2. La composizione del materiale CM2b è invece molto diversa da quella del CM2 in quanto non è solo carbone, ma contiene anche una parte di precursore fenolico.

Sintesi catalizzata da base

Per comprendere l'effetto della temperatura di pirolisi sui carboni ottenuti dalla sintesi con base sono stati caratterizzati e posti a confronto i campioni CMA1 e il CMA1a, pirolizzati rispettivamente a 850°C e 600°C, entrambi a 3°C/min. Prima di procedere con il confronto si riporta lo studio del meccanismo di pirolisi, tramite analisi TGA-IR effettuato sulla ResinaA1, come illustrato nel capitolo "Parte Sperimentale".

Il termogramma (Figura 4-49) mostra una prima perdita di peso tra i 350 e i 400°C. Questa corrisponde alla temperatura di decomposizione del templante. Successivamente avviene una perdita di peso continua fino a 750°C che probabilmente corrisponde alla decomposizione del precursore fenolico e in parte ancora del templante. L'analisi termogravimetrica mostra quindi che la carbonizzazione completa della ResinaA1 si ha solo a temperature superiori ai 750°C.

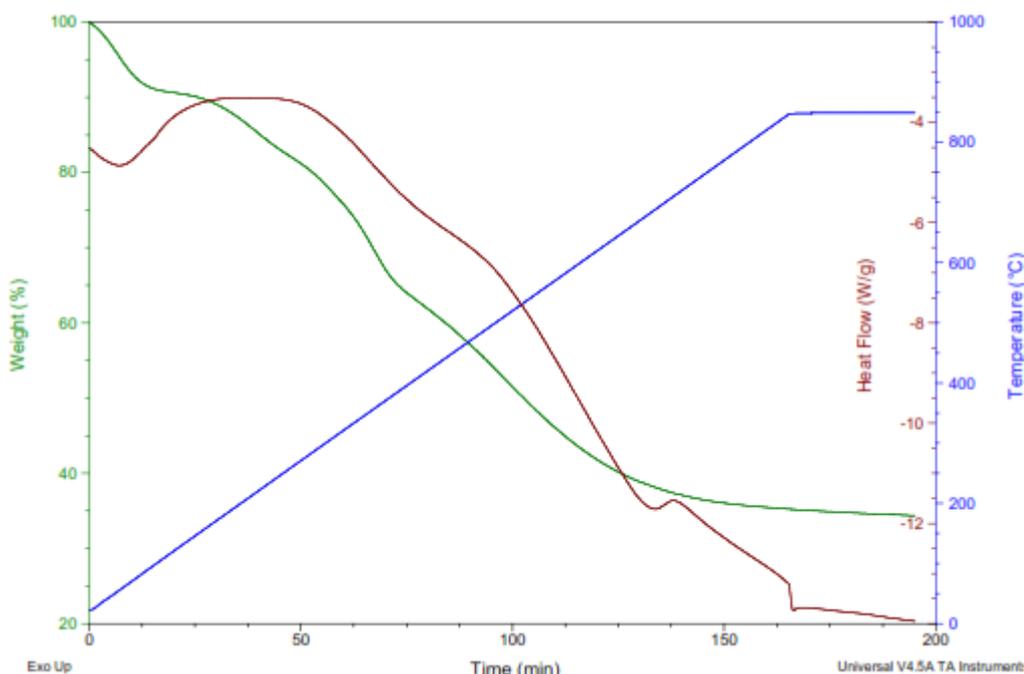


Figura 4-49: Termogramma della pirolisi della Resina2 e IR dei gas prodotti.

Il campione CMA1a ottenuto scaldando la ResinaA1 a 3°C/min fino a 600°C è stato caratterizzato strutturalmente e chimicamente mediante analisi porosimetrica, XRD ad angoli bassi e medi, spettroscopia Raman, analisi

termogravimetrica (TGA) accoppiata alla spettroscopia IR, spettroscopia IR del solido e analisi TPD.

L'analisi porosimetrica è stata eseguita al fine di ricavare l'area superficiale, la dimensione e la distribuzione dei pori. I dati ottenuti dall'analisi delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto sono riportati in Tabella 4-26 e posti a confronto con il campione pirolizzato a 850°C (CMA1).

	CMA1	CMA1a
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	$A_{tot}= 675$	$A_{tot}= 904$
	$A_{micropori}= 657$	$A_{micropori}= 857$
	$A_{mesopori}= 18$	$A_{mesopori}= 47$
Volume dei pori (cm³/g)	$V_{tot}= 0,302$	$V_{tot}= 0,385$
	$V_{micropori}= 0,252$	$V_{micropori}= 0,334$
	$V_{mesopori}= 0,059$	$V_{mesopori}= 0,050$
Diametro medio pori (Å)	$D_{tot}= 18$	$D_{tot}= 17$
	-	$D_{mesopori}= 50$
	$D_{micropori}= 5,8$	$D_{micropori}= 5,8$
Diametro della maggior parte dei pori (Å)	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 5$	$D_{max}(\text{Modello DFT})= 5$
	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 72$	$D_{max}(\text{Modello BJH})= 40$
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	0-17	0-25

Tabella 4-26: Analisi porosimetrica del campione CMA1a confrontato con il campione CMA1.

Il carbone CMA1a ha un'area superficiale molto maggiore rispetto a quella del CMA1. Questo può essere dovuto all'ingresso di aria all'interno del pirolizzatore o al minor collasso della struttura, grazie al fatto che non vengono raggiunte temperature elevate durante la pirolisi. La percentuale di area superficiale dovuta ai mesopori per il CMA1a è del 5%, leggermente maggiore rispetto alla percentuale del CMA1 (2,6%), ma comunque trascurabile. Il diametro dei

micropori risulta uguale a quello del CMA1, mentre quello dei pochi mesopori presenti risulta leggermente minore.

Il campione è stato studiato mediante diffrattometria a raggi X a bassi angoli. Dal diffrattogramma ottenuto è possibile risalire alla struttura porosa e per via geometrica alla distanza tra due pori vicini. Il diffrattogramma mostrato in Figura 4-50 insieme a quello del CMA1, mostra che i due campioni sono molto simili tra loro e possiedono probabilmente la stessa struttura porosa cubica con simmetria $Im\bar{3}m$.

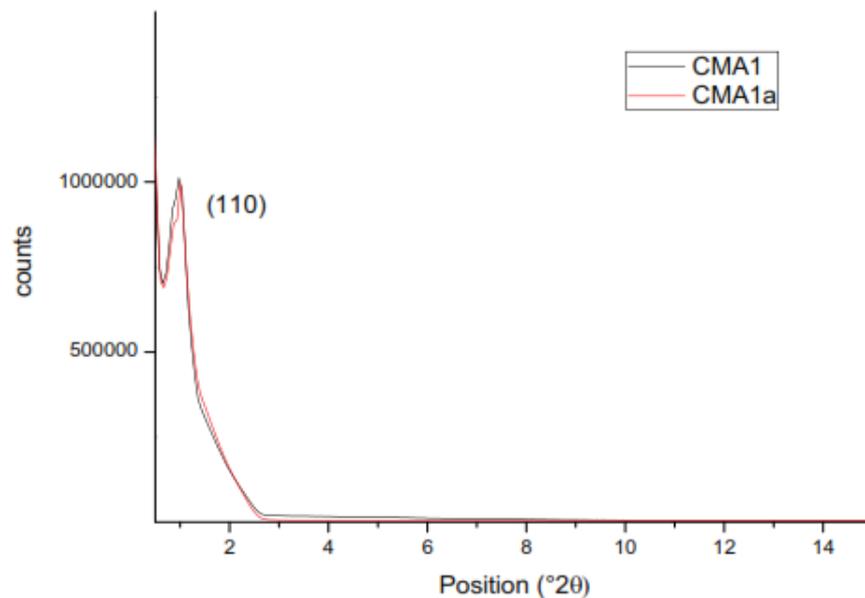


Figura 4-50: Diffrattogramma del carbone CMA1a a bassi angoli confrontato con il carbone CMA1.

I dati ottenuti dall'elaborazione del diffrattogramma, in particolare dalla posizione del riflesso (110), sono riportati in Tabella 4-27. Dalla distanza a e dal diametro dei pori calcolato mediante l'analisi porosimetrica è possibile risalire allo spessore delle pareti, che risulta di 67 Å considerando il diametro medio dei mesopori. Lo spessore della parete può non essere un dato preciso in quanto potrebbe esserci una struttura mesoporosa non rilevata dall'analisi porosimetrica in quanto costituita da pori chiusi.

Campione	(110) [$^{\circ}2\theta$]	d(110) [Å]	a [Å]	2r [Å]
CMA1	0,977	90,3	127,8	110,6
CMA1a	1,006	87,8	124,1	107,5

Tabella 4-27: dati dell'analisi XRD a bassi angoli sui campioni CMA1a confrontati con quelli relativi al CMA1.

L'analisi XRD ad angoli medi permette di identificare la tipologia di struttura ordinata del carbone CMA1a, analizzando i riflessi (002), (10) e (11). Il diffrattogramma del carbone CMA1a è riportato in Figura 4-51, insieme a quello del carbone CMA1 per confronto.

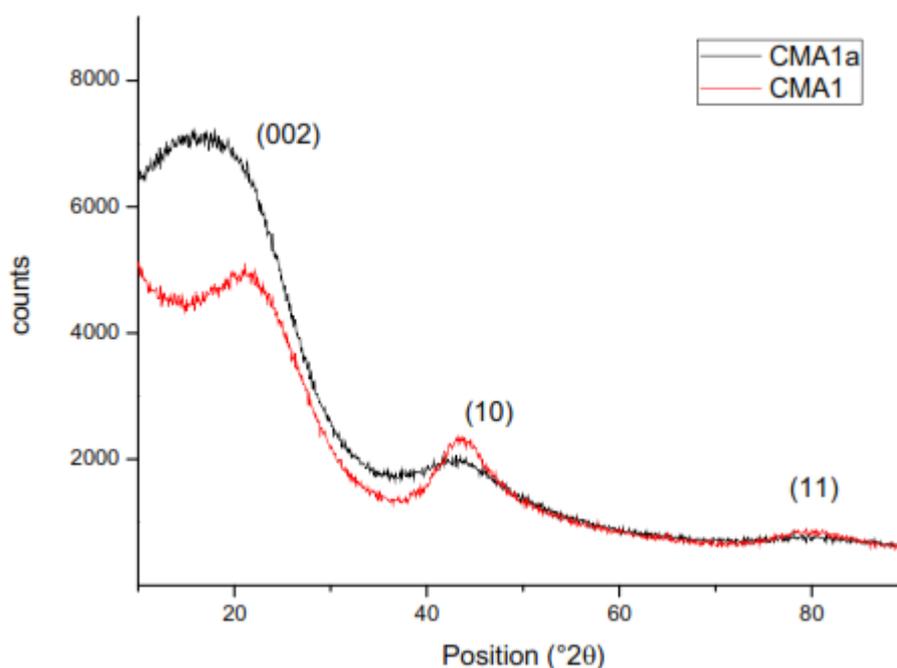


Figura 4-51: Diffrattogramma ad angoli medi del campione CMA1a confrontato con il CMA1.

Il diffrattogramma del CMA1a presenta riflessi meno definiti di quelli del CMA1, indicando possibili residui di precursore e quindi una struttura carboniosa meno definita.

Le dimensioni dei cristalli di carbone grafiteo o turbostratico e il d(002) sono riportati in Tabella 4-28.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	d(002) [Å]	L_c [Å]	L_a (Warren) [Å]	L_a (Diamond) [Å]
CMA1	22,2	4,00	11	22	15
CMA1a	20,2	4,40	7	18	13

Tabella 4-28: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffrattogrammi ad angoli medi per il campione CMA1a posti a confronto con quelli del CMA1.

La posizione del riflesso (002) indica che il carbone CMA1a è caratterizzato da una maggiore variazione della distanza tra i piani grafenici rispetto al CMA1. Si osserva quindi un aumento del disordine. Anche il CMA1a ha una struttura ordinata costituita da carbone turbostratico, in quanto la distanza tra i piani ($d(002)$) risulta molto maggiore rispetto a quella limite della grafite (3,44 Å). Per il CMA1a questa distanza è ancora più grande rispetto al CMA1, indicando quindi un aumento ulteriore del disordine per la parte turbostratica. Le dimensioni dei cristalli di carbone turbostratico sono di poco inferiori rispetto a quelle del CMA1. I dati registrati tramite diffrazione a raggi X ad angoli medi sono quindi molto simili per i campioni CM2b e CMA1a, mostrando un comportamento comune alle due sintesi.

Il campione CMA1a è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia Raman, al fine di capire l'arrangiamento degli atomi di carbonio presenti nella struttura. Lo spettro risulta diverso rispetto a quello del CMA1, come si vede in Figura 4-52. I segnali sono molto più definiti e in particolare i picchi intorno a 3000 cm^{-1} . In ogni caso, lo spettro Raman del CMA1a è tipico di materiali carboniosi intermedi tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo (a-C), quindi con un contenuto di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 dallo 0 al 20%.

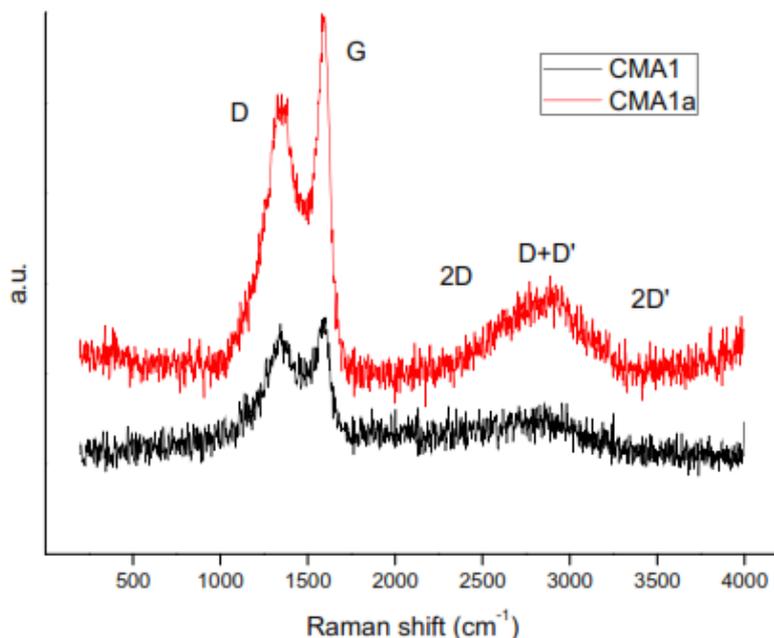


Figura 4-52: Spettri Raman del carbone CMA1a e CMA1.

L'analisi dello spettro è stata effettuata come per il CMA1 e tutti gli altri campioni, calcolando il rapporto I_D/I_G e la posizione della banda G (Tabella 4-29) al fine di valutare approssimativamente la quantità di carbonio sp^3 all'interno della struttura.

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm^{-1})
CMA1	0,97	1595
CMA1a	0,88	1597

Tabella 4-29: Dati ottenuti dall'analisi dello spettro Raman del campione CMA1a posti a confronto con quelli del CMA1.

La percentuale di carbonio sp^3 all'interno della struttura deve essere più elevato rispetto al CMA1, quindi intorno al 18%. Il carbone CMA1a risulta quindi diverso dal CMA1 per quanto riguarda l'ibridizzazione degli atomi di carbonio che lo compongono, come si riscontra per il CM2b e il CM2, ma la percentuale di carbonio sp^3 contenuto in questo materiale è intermedia tra quella del CM2b e quella del CMA1.

La combustione del CMA1a, studiata mediante analisi termogravimetrica, conferma i dati ottenuti con la spettroscopia Raman. Infatti, il CMA1a brucia a temperature inferiori rispetto al CMA1, indicando quindi un minor grado di

carbonizzazione, grafitizzazione ed ordine all'interno della struttura. L'intervallo di temperatura a cui avviene la combustione del CMA1a è infatti dai 380 ai 570°C con un massimo intorno a 480°C, mentre per il CMA1 è tra i 480 e 620°C con un massimo intorno a 580°C.

Come nel caso del CM2 e del CMA1, il CMA1a ha una temperatura di combustione inferiore a quella del corrispondente carbone non contenente azoto (il CM2b), probabilmente a causa del fatto che l'azoto impedisce la formazione di una struttura con lo stesso ordine di quella costituita da solo carbonio.

L'IR del CMA1a mostra numerosi picchi, più intensi rispetto a quelli del CMA1 (Figura 4-53). Questi sono dovuti per la maggior parte a residui del precursore, che non è completamente carbonizzato.

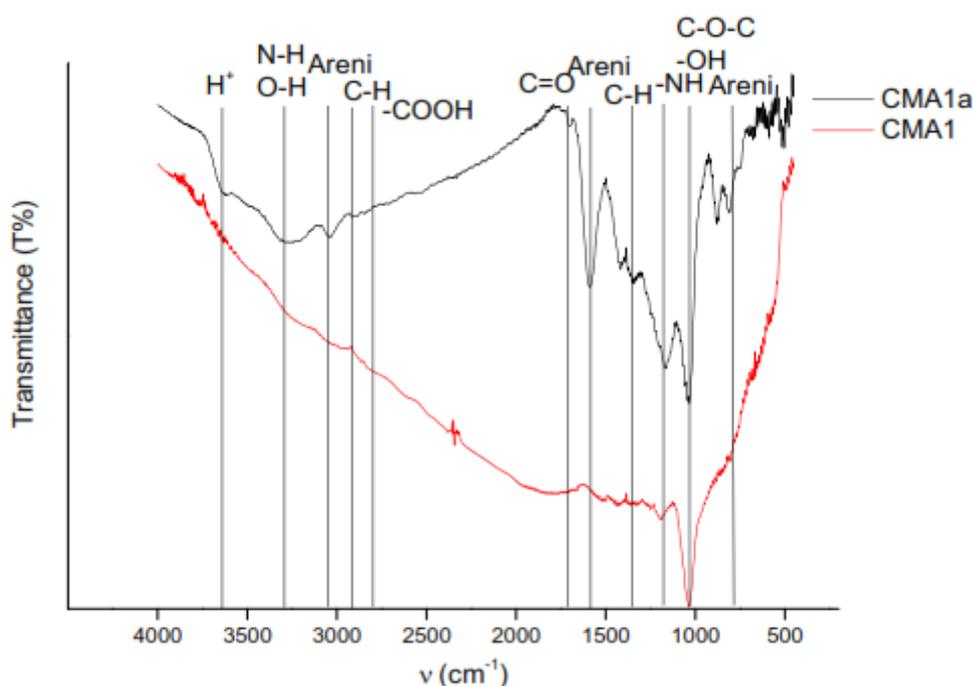


Figura 4-53: Spettro IR del carbone CM2b confrontato con il CM2.

I picchi visibili all'IR sono:

- 3640 cm^{-1} circa: acqua coordinata con legami idrogeno a protoni acidi¹⁰;
- 3250 cm^{-1} circa: fenoli o ammine;
- 3050 cm^{-1} circa: areni semplici o contenenti azoto;
- 2900 cm^{-1} circa: legami C-H;

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

- 2850 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1700 cm^{-1} circa: carbonili;
- 1590 cm^{-1} circa: areni o ammidi secondarie;
- 1430 cm^{-1} circa: anelli aromatici contenenti azoto o solo carbonio;
- 1350 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 1250 cm^{-1} circa: ammine alifatiche o aromatiche;
- 1000-1200 cm^{-1} circa: fenoli ed eteri;
- 800 cm^{-1} circa: areni.

La spettroscopia IR conferma quindi i dati ottenuti mediante le tecniche di caratterizzazione e lo studio della pirolisi con la TGA. La carbonizzazione a 600°C non è completa e il CMA1a contiene ancora parte del precursore fenolico.

In conclusione, la temperatura di pirolisi influisce sia sulla struttura che sulla composizione del carbone ottenuto, come per la sintesi di carbone catalizzata da acido. Il CMA1a presenta infatti una struttura carboniosa più disordinata e una struttura porosa quasi invariata rispetto a quella del CMA1. La composizione del materiale CMA1a è invece molto diversa da quella del CMA1 in quanto non è costituito solo da carbone, ma contiene anche una parte di precursore fenolico.

4.6.2 Effetto della velocità di riscaldamento

L'effetto della velocità di riscaldamento è stato studiato sui carboni ottenuti per catalisi acida a partire dalla Resina2. Le velocità di rampa studiate sono state 2, 3, 6 e 10°C/min. I campioni ottenuti sono stati rispettivamente CM2a, CM2b, CM2c e CM2d; essi sono stati caratterizzati strutturalmente e chimicamente.

L'analisi porosimetrica è stata eseguita al fine di verificare la relazione tra la velocità di riscaldamento e l'area superficiale, la dimensione e la distribuzione dei pori. I dati ottenuti dall'analisi delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto per i campioni CM2b e CM2d, studiati in quanto pirolizzati con rampe di riscaldamento molto diverse tra loro, sono riportati in Tabella 4-30.

	CM2b	CM2d
Area superficiale (modello BET) (m²/g)	A _{tot} = 733	A _{tot} = 662
	A _{micropori} = 535	A _{micropori} = 476
	A _{mesopori} = 198	A _{mesopori} = 186
Volume dei pori (cm³/g)	V _{tot} = 0,729	V _{tot} = 0,977
	V _{micropori} = 0,222	V _{micropori} = 0,198
	V _{mesopori} = 0,510	V _{mesopori} = 0,784
Diametro medio pori (Å)	D _{tot} = 40	D _{tot} = 59
	D _{mesopori} = 99	D _{mesopori} = 163
	D _{micropori} = 7,5	D _{micropori} = 7,6
Diametro della maggior parte dei mesopori (Å)	D _{max} (Modello DFT)= 114	D _{max} (Modello DFT)= 171 e 198
	D _{max} (Modello BJH)= 84	D _{max} (Modello BJH)= 179
Intervallo distribuzione dei pori (modello DFT) (Å)	90-146	140-220
Ampiezza di isteresi (p/p°)	0,65-0,91	0,75-0,90

Tabella 4-30: Analisi porosimetrica del campione CM2d confrontato con il campione CM2b.

Il carbone CM2d ha un'area superficiale più bassa rispetto a quella del CM2b probabilmente per un collasso di parte della struttura causato dall'elevata velocità di riscaldamento. La percentuale di area superficiale dovuta ai mesopori per il CM2d è del 28%, esattamente come per il CM2b. Il diametro dei mesopori risulta però maggiore per il campione CM2d, ma la base del picco DFT è più larga rispetto a quella del campione CM2b, indicando una maggior disomogeneità dei pori.

I campioni ottenuti a 600°C sono stati studiati mediante diffrazione a raggi X a bassi angoli. Dallo studio dei diffrattogrammi è possibile risalire alla struttura porosa e per via geometrica alla distanza tra due pori vicini. Il diffrattogramma mostrato in Figura 4-54, mostra che i campioni sono molto simili tra loro e possiedono probabilmente la stessa struttura porosa esagonale.

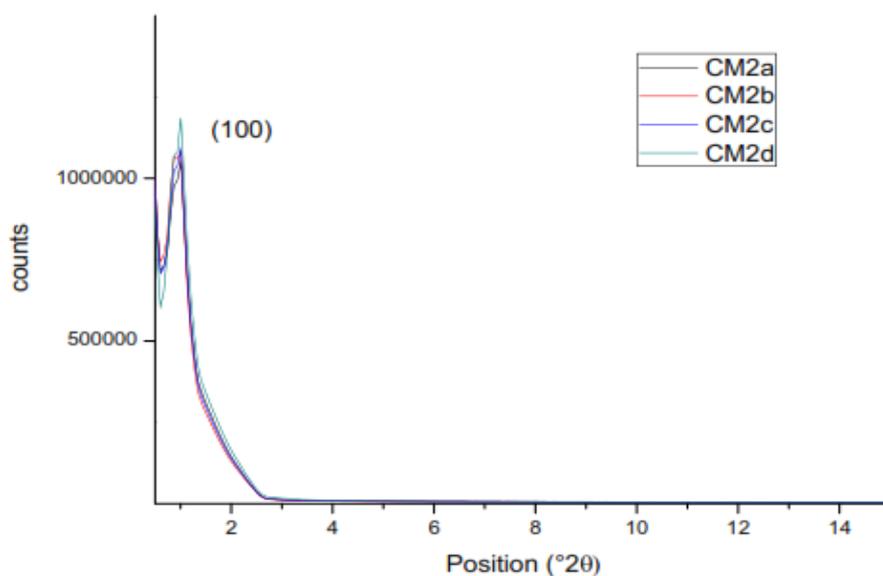


Figura 4-54: Diffrattogramma a bassi angoli dei carboni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d.

I dati ottenuti dall'elaborazione dei diffrattogrammi, in particolare dalla posizione del riflesso (100), sono riportati in Tabella 4-31.

Campione	(100) [$^{\circ}2\theta$]	d(100) [\AA]	a_0 (2r) [\AA]
CM2a	1,006	87,8	101,4
CM2b	1,006	87,8	101,4
CM2c	1,006	87,8	101,4
CM2d	1,008	87,6	101,1

Tabella 4-31: Dati ottenuti dall'analisi XRD a bassi angoli sui campioni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d.

Dalla distanza a_0 e dal diametro dei pori calcolato mediante l'analisi porosimetrica è possibile risalire allo spessore delle pareti dei pori del carbone CM2d, che risulta essere di 42 \AA considerando il diametro medio totale. Lo spessore della parete risulta quindi minore rispetto a quella del CM2b.

L'analisi XRD ad angoli medi permette di identificare la tipologia di struttura ordinata dei carboni pirolizzati a 600 $^{\circ}\text{C}$, analizzando i riflessi (002), (10) e (11). I

diffattogrammi dei carboni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d sono riportati in Figura 4-55. Tutti i diffattogrammi presentano dei riflessi poco definiti, indicando quindi un possibile residuo di precursore e quindi una struttura carboniosa meno definita.

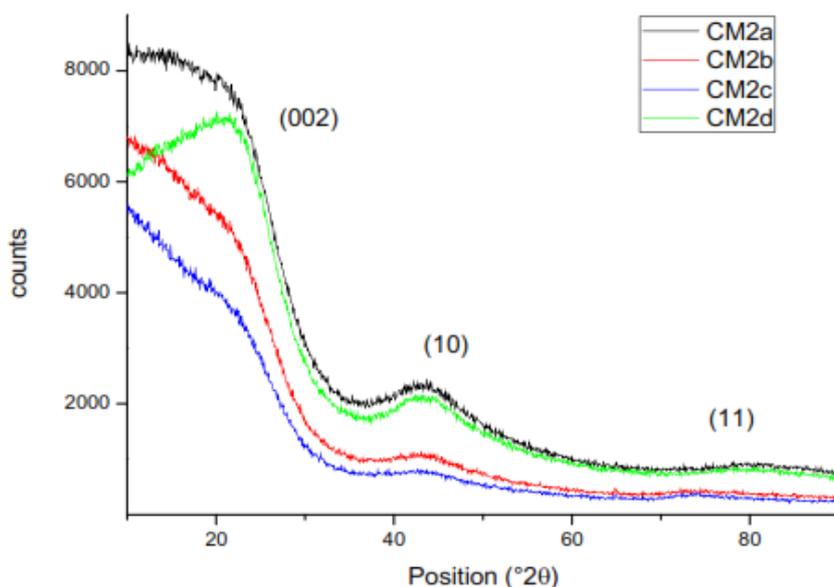


Figura 4-55: Diffattogrammi ad angoli medi dei campione CM2a, CM2b, CM2c, CM2d.

Le dimensioni dei cristalli di carbone grafítico o turbostratico e il $d(002)$ sono riportati in Tabella 4-32.

Campione	Posizione (002) [$^{\circ}2\theta$]	$d(002)$ [\AA]	L_c [\AA]	L_a (Warren) [\AA]	L_a (Diamond) [\AA]
CM2a	22,1	4,01	8	17	14
CM2b	21,7	4,10	9	18	15
CM2c	22,2	4,00	11	20	25
CM2d	22,1	4,01	9	18	12

Tabella 4-32: Parametri di cella e d-spacing calcolati dai diffattogrammi ad angoli medi per i campioni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d

La posizione del riflesso (002) indica che i carboni sono tutti di tipo turbostratico e che la maggiore variazione delle distanze tra i piani di carbonio turbostratici si ha per il carbone CM2b, che sembra essere il piú disordinato. Anche la distanza

media tra i piani risulta maggiore per il CM2b che per gli altri carboni. Le dimensioni dei cristalli di carbone turbostratico seguono un andamento diverso rispetto alla distanza tra i piani di carbone turbostratico. Il carbone con i cristalli più grandi sembra essere il CM2c, anche se i valori L_a possono essere poco accurati a causa del fatto che il valore deve essere intorno al limite di utilizzo di entrambe le formule (20 Å). Il carbone con i cristalli più piccoli è il CM2d, in cui probabilmente la crescita dei cristalli è stata limitata a causa dell'elevata velocità utilizzata per la pirolisi.

I campioni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia Raman, al fine di capire l'arrangiamento degli atomi di carbonio presenti nelle strutture. Gli spettri sono molto simili tra loro e si presentano come quello del CM2b (Figura 4-46). Lo spettro Raman è quindi tipico di materiali carboniosi intermedi tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo (a-C), quindi con un contenuto di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 dallo 0 al 20%.

L'analisi dello spettro è stata effettuata come per gli altri campioni, calcolando il rapporto I_D/I_G e la posizione della banda G (Tabella 4-33) al fine di valutare approssimativamente la quantità di carbonio sp^3 all'interno della struttura.

Campione	I_D/I_G	Posizione picco G (cm^{-1})
CM2a	0,78	1595
CM2b	0,76	1597
CM2c	0,76	1597
CM2d	0,81	1597

Tabella 4-33: Analisi dello spettro Raman dei campioni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d.

Dal rapporto I_D/I_G , in base alla relazione proposta da Ferrari e Robertson⁶, si deduce che la percentuale di carbonio sp^3 all'interno della struttura deve essere più elevato rispetto al CM2, quindi intorno al 20%. Il carbone CM2d risulta diverso dagli altri per quanto riguarda l'ibridizzazione degli atomi di carbonio che lo compongono, e mostra una percentuale di carbonio sp^3 minore. Probabilmente l'elevata velocità di riscaldamento porta ad una maggior formazione di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 .

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

La combustione dei carboni pirolizzati a 600°C, studiata mediante analisi termogravimetrica, conferma i dati ottenuti con la spettroscopia Raman. I carboni bruciano a temperature inferiori rispetto al CM2, indicando quindi un minor grado di carbonizzazione, grafitizzazione ed ordine all'interno della struttura. L'intervallo di temperatura a cui avviene la combustione del CM2a e del CM2c è infatti dai 380 ai 550°C con un massimo intorno a 500°C, mentre i CM2b e CM2d bruciano tra i 400 e i 560°C con un massimo intorno a 510°C. Non ci sono quindi grosse differenze tra i campioni, anche se il CM2b e il CM2d mostrano un maggior carattere grafítico rispetto al CM2a e al CM2d.

Le analisi IR di CM2a, CM2b, CM2c e CM2d mostrano numerosi picchi, più intensi rispetto a quelli del CM2 (Figura 4-56). Questi sono dovuti per la maggior parte a residui del precursore, che non è completamente carbonizzato. I picchi visibili all'IR sono:

- 3640 cm^{-1} circa: acqua coordinata con legami idrogeno a protoni acidi;
- 3030 cm^{-1} circa: areni;
- 2900 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 2850 cm^{-1} circa: acidi carbossilici;
- 1700 cm^{-1} circa: carbonili;
- 1590 cm^{-1} circa: areni;
- 1350 cm^{-1} circa: legami C-H;
- 1000-1200 cm^{-1} circa: fenoli ed eteri;
- 800 cm^{-1} circa: areni.

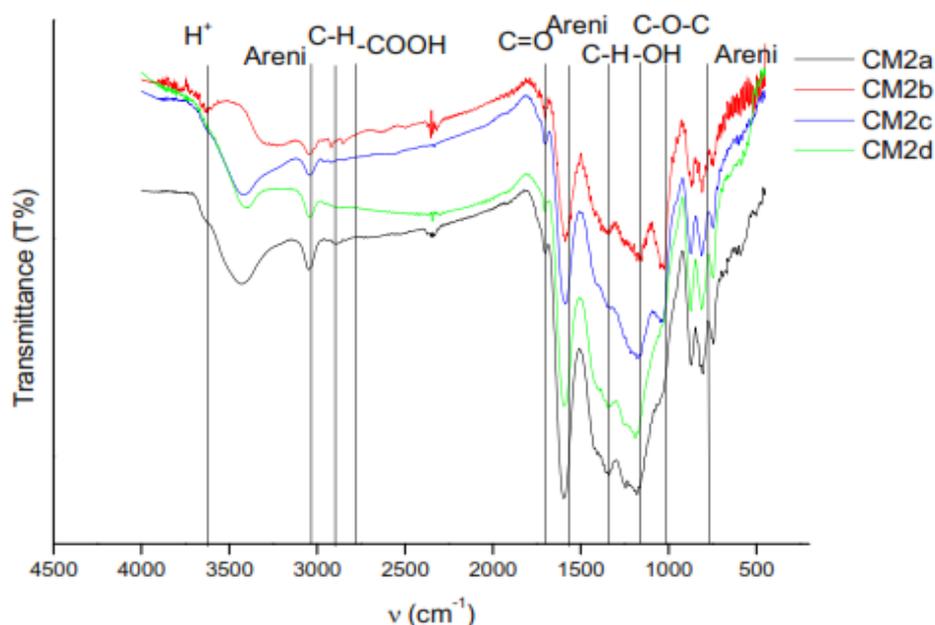


Figura 4-56: Spettro IR dei carboni CM2a, CM2b, CM2c e CM2d.

La spettroscopia IR conferma quindi i dati ottenuti mediante le tecniche di caratterizzazione e lo studio della pirolisi con la TGA. La carbonizzazione a 600°C non è completa e il carbone contiene ancora parte del precursore fenolico. In questo caso, la velocità di rampa non ha alcuna influenza sulla composizione del campione.

In conclusione, la velocità di rampa ha una leggera influenza su alcuni aspetti della struttura dei materiali. In particolare, l'aumento della velocità di rampa influenza negativamente l'area superficiale e la dimensione dei cristalli di carbone turbostratico che diminuiscono. Ha invece un effetto positivo sulle dimensioni medie dei mesopori presenti.

4.7 Effetto dei trattamenti di ossidazione

I materiali a base di carbone trovano un numero sempre maggiore di applicazioni in catalisi sia come supporti che come fasi attive. La loro attività è legata alle proprietà strutturali e ai gruppi chimici superficiali. La natura e la concentrazione dei gruppi funzionali superficiali possono essere modificati con appositi trattamenti in fase liquida o gas in seguito alla sintesi⁹. Con lo scopo di variare la concentrazione e la natura dei gruppi superficiali dei carboni sintetizzati, si è

deciso di effettuare dei trattamenti di ossidazione che dovrebbero portare alla formazione di gruppi funzionali a base di ossigeno.

I trattamenti di ossidazione sono stati eseguiti con diversi agenti ossidanti sia in fase liquida, con acido nitrico e acqua ossigenata, che in fase gassosa, con protossido di azoto. L'acido nitrico ha un potenziale di riduzione standard di 0,80 V, l'acqua ossigenata 1,77 V in condizioni acide e di 0,88 V in condizioni basiche¹⁷ e il protossido di azoto di 1,77 V in condizioni acide. L'acido nitrico è utilizzato diluito, ma a temperatura superiore alla temperatura ambiente, quindi il suo potenziale di riduzione potrebbe essere aumentato. L'acqua ossigenata è utilizzata in ambiente neutro e in presenza di materiali porosi, come i carboni attivi, tende a decomporre¹⁸⁻¹⁹, quindi il potenziale di riduzione potrebbe essere notevolmente ridotto nelle condizioni di reazione. Il protossido è invece usato diluito in atmosfera inerte, quindi in ambiente neutro e in flusso, quindi anche se si utilizza a temperature elevate (400°C) il potenziale potrebbe essere inferiore.

Il trattamenti sono stati eseguiti su diversi carboni, al fine di valutare le differenze non solo tra i trattamenti, ma anche tra i diversi campioni. I carboni trattati sono stati caratterizzati per verificare gli effetti sulla struttura, sulla composizione e sui gruppi superficiali.

4.7.1 Trattamenti con acido nitrico

L'acido nitrico è stato utilizzato per l'ossidazione della superficie dei carboni CM2, CM2b e CMA1. I carboni CM2 e CM2b sono ottenuti dalla sintesi Mayes classica e pirolizzati a temperature diverse, rispettivamente 850°C e 600°C, mentre il CMA1 è stato ottenuto dalla sintesi Hao classica e pirolizzato a 850°C. I materiali sono stati caratterizzati con l'utilizzo della spettroscopia Raman, dell'analisi termogravimetrica (TGA), della spettroscopia IR e dell'analisi di desorbimento in temperatura programmata abbinata allo spettrometro di massa (TPD-MS).

Gli spettri IR dei materiali trattati con acido nitrico sono riportati in Figura 4-57.

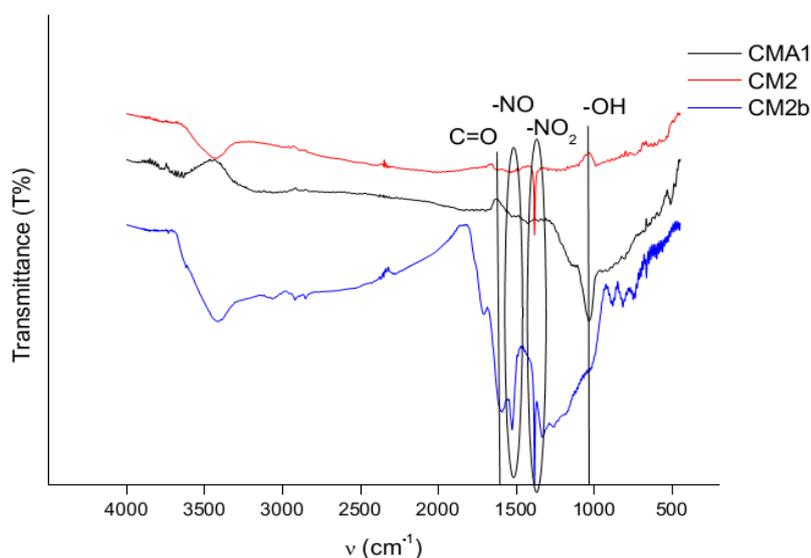


Figura 4-57: Spettri IR dei campioni CMA1, CM2 e CM2b trattati con HNO_3 .

Gli spettri IR mostrano notevoli differenze tra le tre tipologie di carbone e tra i carboni trattati e quelli tal quali. Il CM2 e il CM2b lavati con acido nitrico mostrano i picchi caratteristici dei nitro gruppi ($-\text{NO}_2$), ben visibili nello spettro a 1380 cm^{-1} . A 1530 cm^{-1} nello spettro del CM2b vi è un picco relativo alla presenza di $-\text{NO}$ e $-\text{NO}_2$, la sua presenza può essere collegata ai gruppi $-\text{NO}$ non presenti nel campione CM2_ HNO_3 , anche se il secondo picco relativo a questi gruppi non è visibile probabilmente perché coperto dalle numerose bande fenoliche e di altri gruppi presenti intorno a 1100 cm^{-1} . Al contrario il CMA1_ HNO_3 non presenta nessun segnale relativo a questi gruppi. Tutti i carboni ossidati non presentano i picchi dei C-H intorno a $2600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Questo può essere dovuto ad una ossidazione di questi atomi di carbonio, infatti in tutti i casi, aumenta l'intensità delle bande corrispondenti alla presenza di atomi di carbonio ossidati: carbonili ($1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), fenoli (1100 cm^{-1}) e acidi carbossilici ($2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$). L'aumento del segnale intorno ai 1100 cm^{-1} può essere dovuto anche all'inserimento di azoto sotto forma di ammine sulla superficie dei carboni ad opera dell'acido nitrico.

La differenza maggiore tra i tre carboni trattati con acido nitrico si nota per i carboni senza azoto ottenuti dalla sintesi Mayes classica e il CMA1 da sintesi Hao classica. Quest'ultimo risulta infatti molto meno influenzato dal trattamento rispetto agli altri, come dimostrato dall'assenza dei picchi relativi ai gruppi $-\text{NO}_2$ e il minore aumento delle intensità delle bande relative ai gruppi funzionali ossidati.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

L'aumento dell'intensità delle bande intorno a 1000 cm^{-1} nello spettro del CMA1 potrebbe essere legato alla presenza di:

- fenoli ed eteri ottenuti dall'ossidazione della superficie da parte dell'acido nitrico o già presenti sulla superficie del carbone non trattato;
- gruppi funzionali amminici, i quali derivano dalle ammine utilizzate per la sintesi del campione stesso;
- di alcoli che derivano dalla reazione degli stessi gruppi amminici con HNO_3 . Infatti l'acido nitrico reagisce con le ammine primarie portando alla formazione degli alcoli corrispondenti e di N_2 , con le ammine secondarie formando le nitroso ammine, mentre non reagisce con le ammine terziarie.

La decomposizione termica dei gruppi funzionali è stata studiata per tutti e tre i campioni tramite analisi TPD-MS.

Il CM2 lavato con HNO_3 (CM2_ HNO_3) durante l'analisi TPD libera gas (H_2O , CO , CO_2 , NO , NH_3) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-58, dove è posto a confronto con il campione CM2 tal quale.

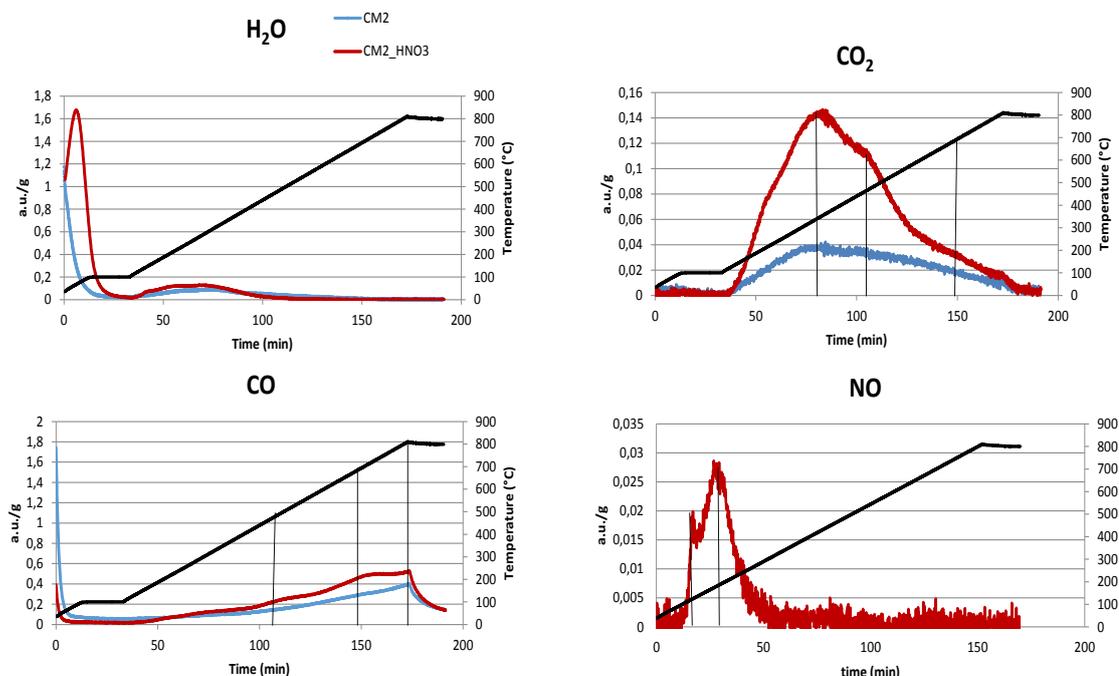


Figura 4-58: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2_ HNO_3 (rosso) confrontato con il CM2 (blu).

I grafici dello spettrometro di massa del campione trattato mostrano quantità più elevate di CO e CO₂ liberate durante il riscaldamento, insieme a NO, presente solo sul campione trattato CM2_HNO₃. Quest'ultimo deriva dalla decomposizione di nitro gruppi presenti sulla superficie. La decomposizione del nitrogruppo dovrebbe portare alla formazione di NO e O₂, ma la presenza di quest'ultimo non è stata rilevata. Ciò può essere dovuto all'ossidazione da parte dell'ossigeno della superficie del carbone che porta quindi alla produzione dei gas CO e CO₂. In particolare, i segnali mostrano un aumento di acidi carbossilici (CO₂ intorno a 350°C), anidridi (CO₂ e CO intorno a 500°C) e fenoli (CO intorno a 700°C). Oltre a questi gruppi funzionali, con il trattamento di ossidazione sono aumentati i lattoni (CO₂ intorno a 700°C) e i carbonili (CO intorno a 800°C) rispetto al CM2 tal quale.

I dati ottenuti dall'analisi TPD-MS confermano quindi quelli forniti dalla spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti azoto (-NO₂) assenti nel campione CM2, e l'aumento di gruppi funzionali contenenti ossigeno come gli acidi carbossilici, fenoli, anidridi e carbonili.

Il CM2b lavato con HNO₃ durante l'analisi TPD ha liberato gas (H₂O, CO, CO₂ e NO) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-59 posto a confronto con il CM2b tal quale.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

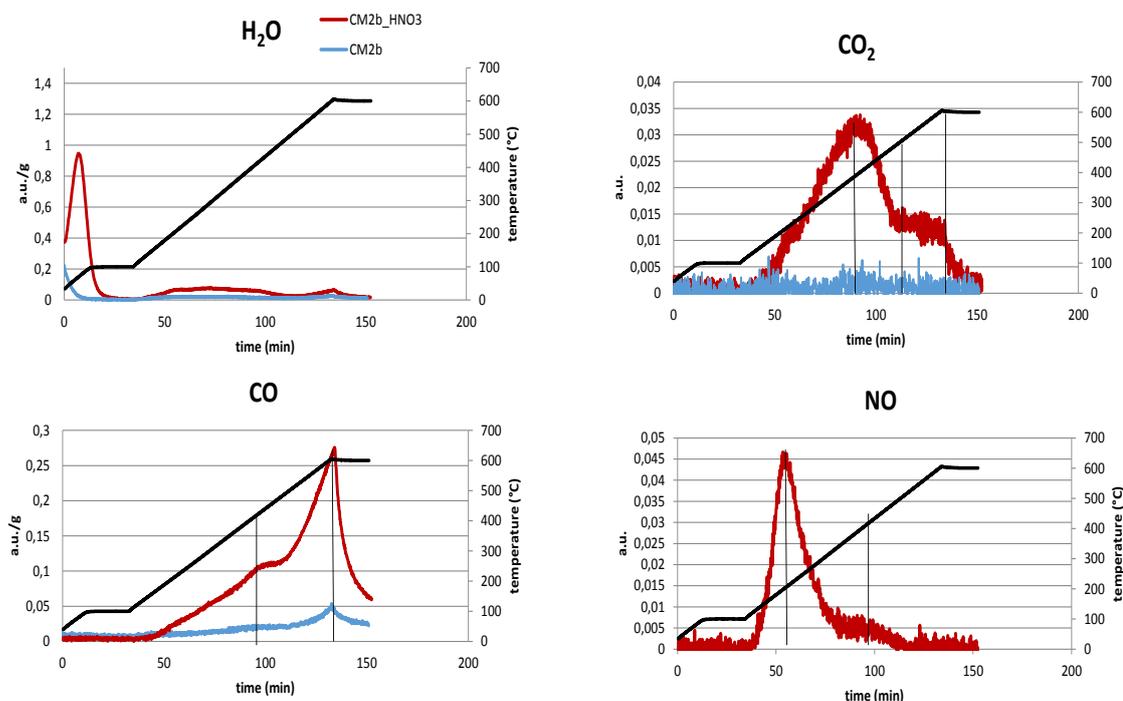


Figura 4-59: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2b_HNO3 (rosso) e CM2b (blu).

Gli spettri di massa mostrano quantità più elevate di CO, CO₂ e CH₄ rispetto al CM2b tal quale, liberate durante il riscaldamento, insieme a NO presente solo nel campione trattato. Il gas NO deriva dalla decomposizione di nitro gruppi presenti sulla superficie, generati dal trattamento con HNO₃. In particolare, i segnali mostrano un aumento di acidi carbossilici (CO₂ intorno a 350°C), anidridi (CO₂ intorno a 500°C e CO intorno a 500°C) e fenoli (CO intorno a 600°C) rispetto al CM2b non trattato.

I dati ottenuti dall'analisi TPD confermano quindi quelli forniti dalla spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti azoto (-NO₂, ammine) assenti nel campione CM2b, e l'aumento di gruppi funzionali contenenti ossigeno come gli acidi carbossilici, fenoli, anidridi e carbonili rispetto al carbone tal quale.

Il CMA1 lavato con HNO₃ durante l'analisi TPD libera gas (H₂O, CO, CO₂ e NO) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-60, confrontato con il carbone CMA1 tal quale.

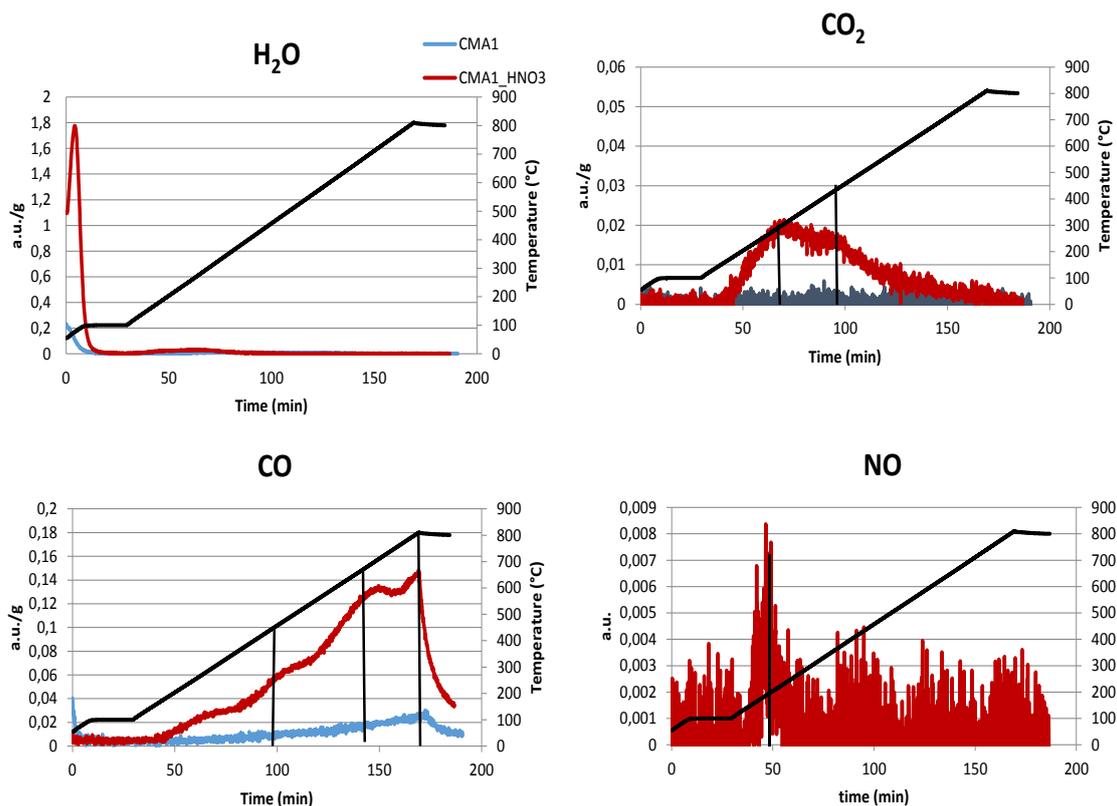


Figura 4-60: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CMA1_HNO3 (rosso) e del campione CMA1 (blu).

Gli spettri di massa mostrano quantità più elevate di CO, CO₂ e H₂O rispetto al CMA1 non trattato liberati durante il riscaldamento, insieme a piccolissime quantità di NO che invece non è presente nel carbone non trattato. Quest'ultimo infatti deriva dalla decomposizione di ammine e nitro gruppi presenti sulla superficie, generati dal trattamento con HNO₃. In particolare, i segnali mostrano un aumento di acidi carbossilici (CO₂ intorno a 350°C), anidridi (CO₂ intorno a 500°C e CO intorno a 500°C), fenoli (CO intorno a 600°C) e carbonili (CO intorno a 800°C) rispetto al carbone non trattato.

I dati ottenuti dall'analisi TPD confermano quelli forniti dalla spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti azoto, in particolare ammine, forse assenti nel carbone non trattato CMA1, e l'aumento di gruppi funzionali contenenti ossigeno come gli acidi carbossilici, fenoli, anidridi e carbonili. L'assenza di gruppi amminici sul carbone CMA1 sembra confermare che le ammine presenti o i gruppi contenenti azoto nel campione si trovino incorporati nella struttura carboniosa e sulla superficie, come mostra anche la combustione del materiale studiata con la TGA.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I carboni trattati sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman con lo scopo di verificare se il lavaggio con acido nitrico abbia influenza sulla struttura del materiale. Gli spettri Raman si presentano allo stesso modo di quelli dei campioni non trattati, mostrando quindi che la struttura del carbone rimane di tipo intermedio tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo non tetraedrico. I dati ottenuti dall'elaborazione dello spettro Raman sono riportati in Tabella 4-34.

Campione	I _D /I _G	Posizione picco G (cm ⁻¹)
CM2	0,97	1590
CM2b	0,76	1597
CMA1	0,97	1595
CM2_HNO₃	0,93	1592
CM2b_HNO₃	0,84	1590
CMA1_HNO₃	0,96	1595

Tabella 4-34: Analisi dello spettro Raman dei campioni CMA1, CM2 e CM2b trattati con HNO₃ confrontati con i campioni non trattati.

I rapporti tra le intensità delle bande D e G e la posizione del picco G mostrano che non vi sono grosse differenze tra i campioni CM2 e CMA1 non trattati e quelli trattati. Si nota solamente un leggero calo del rapporto I_D/I_G rispetto ai carboni CM2 e CMA1 non trattati che potrebbe essere legato a una parziale distruzione della struttura ordinata del materiale generando un aumento degli atomi di carbonio sp³. Per il carbone CM2b l'analisi Raman mostra delle differenze maggiori e con un andamento opposto rispetto ai campioni appena considerati. Infatti, il CM2b ossidato con HNO₃ ha un rapporto I_D/I_G molto maggiore rispetto al carbone non trattato. Tale variazione può essere dovuta a una riduzione del materiale non carbonioso, cioè i residui dei precursori che per la temperatura di pirolisi minore rispetto al CM2 e al CMA1 sono rimasti nel carbone CM2b e che durante il trattamento con HNO₃ potrebbero essersi ossidati e degradati portando a una diminuzione di atomi di carbonio sp³.

I risultati ottenuti con la spettroscopia Raman sono confermati dall'analisi di combustione studiata con la TGA sui campioni CM2 e CM2b lavati con acido nitrico. Il CM2_HNO₃ ha un intervallo di combustione compreso tra i 450 e i 650°C

con un massimo intorno a 600°C, quindi molto simile al CM2 (con un intervallo di combustione tra i 480-630°C e il massimo intorno a 600°C). Invece, il CM2b trattato con acido nitrico ha un intervallo di temperatura di combustione tra i 390 e i 620°C con un massimo intorno a 500°C. La temperatura di fine combustione è più alta di quella del CM2b non trattato (560°C) indicando quindi un aumento della struttura ordinata in seguito al trattamento ossidante.

Lo spettrometro IR accoppiato alla TGA non ha registrato la presenza di quantità di azoto significative durante la combustione dei campioni CM2 e CM2b trattati con HNO₃, soprattutto ad alte temperature, come si è rilevato invece per il CMA1. Questo indicherebbe ancora che i gruppi contenenti azoto attraverso il trattamento con acido nitrico effettuato sui carboni ottenuti da catalisi acida (sintesi Mayes) sono diversi da quelli ottenuti utilizzando le ammine come catalizzatore per la sintesi sia per la posizione sulla superficie del carbone che per natura chimica. Per il campione CMA1 durante la combustione viene sviluppato NO₂ ad alte temperature e quindi si tratta probabilmente di azoto incluso nella struttura carboniosa.

In conclusione, il trattamento con acido nitrico porta alla ossidazione della superficie del materiale carbonioso, anche se in modo diverso a seconda del carbone utilizzato. In particolare, i carboni contenenti azoto (CMA1) sono meno influenzati dal trattamento rispetto a quelli semplici ottenuti per catalisi acida. Comunque su tutti i materiali sono stati creati gruppi funzionali contenenti ossigeno, di diversi tipi sia con un basso grado di ossidazione (fenoli) che con un alto grado di ossidazione (acidi carbossilici). Il trattamento non influenza molto la struttura carboniosa dei materiali pirolizzati a 850°C, ma influenza invece la struttura di quelli pirolizzati a 600°C portandoli ad essere più simili ai primi.

4.7.2 Trattamenti con acqua ossigenata

L'acqua ossigenata è stata utilizzata per l'ossidazione della superficie dei carboni CM2, CM2b e CMA1. I materiali sono stati caratterizzati con l'utilizzo della spettroscopia Raman, dell'analisi termogravimetrica (TGA), della spettroscopia IR e dell'analisi TPD-MS.

Gli spettri IR dei materiali trattati con acqua ossigenata sono riportati in Figura 4-61.

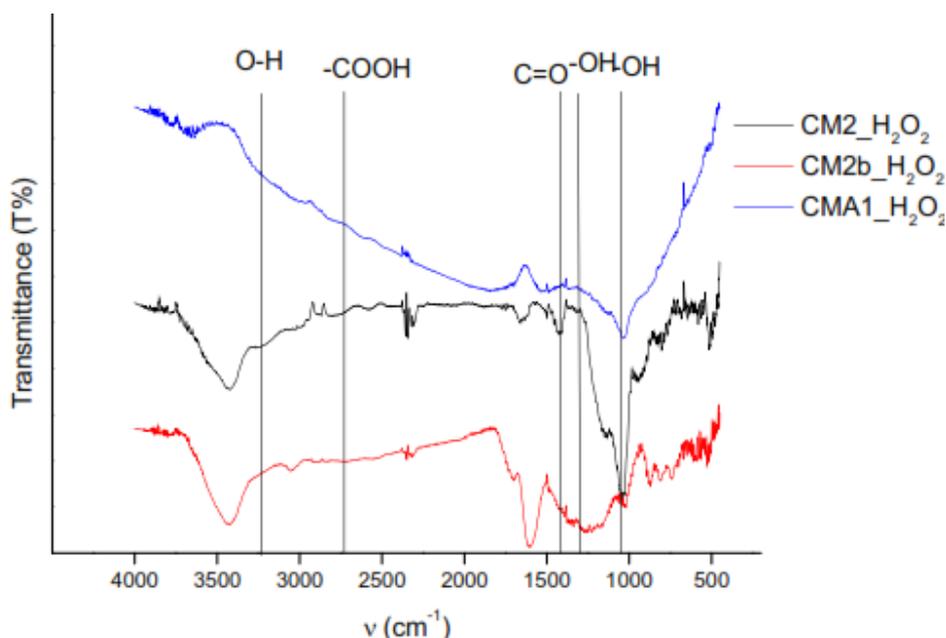


Figura 4-61: Spettri IR dei campioni CMA1, CM2 e CM2b trattati con H₂O₂.

Gli spettri mostrano notevoli differenze tra le tre tipologie di carbone e tra i carboni trattati e quelli tal quali. Tutti i carboni ossidati con H₂O₂ mostrano bande relative ai gruppi fenolici ed eteri (1000-1100 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹). Sono anche presenti i segnali relativi agli acidi carbossilici (2700-2800 cm⁻¹) e ai carbonili (1400-1500 cm⁻¹). Questo indica la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie dei carboni trattati con H₂O₂, in particolare di gruppi ossidati di facile formazione come i fenoli e gli eteri. Anche i campioni tal quali, mostrano le stesse tipologie di gruppi, anche se probabilmente in quantità diverse.

La decomposizione termica dei gruppi funzionali è stata studiata per tutti e tre i campioni mediante analisi TPD e spettrometria di massa.

Il CM2 lavato con H₂O₂ durante l'analisi TPD ha liberato gas (H₂O, CO e CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-62 posti a confronto con il carbone CM2 tal quale.

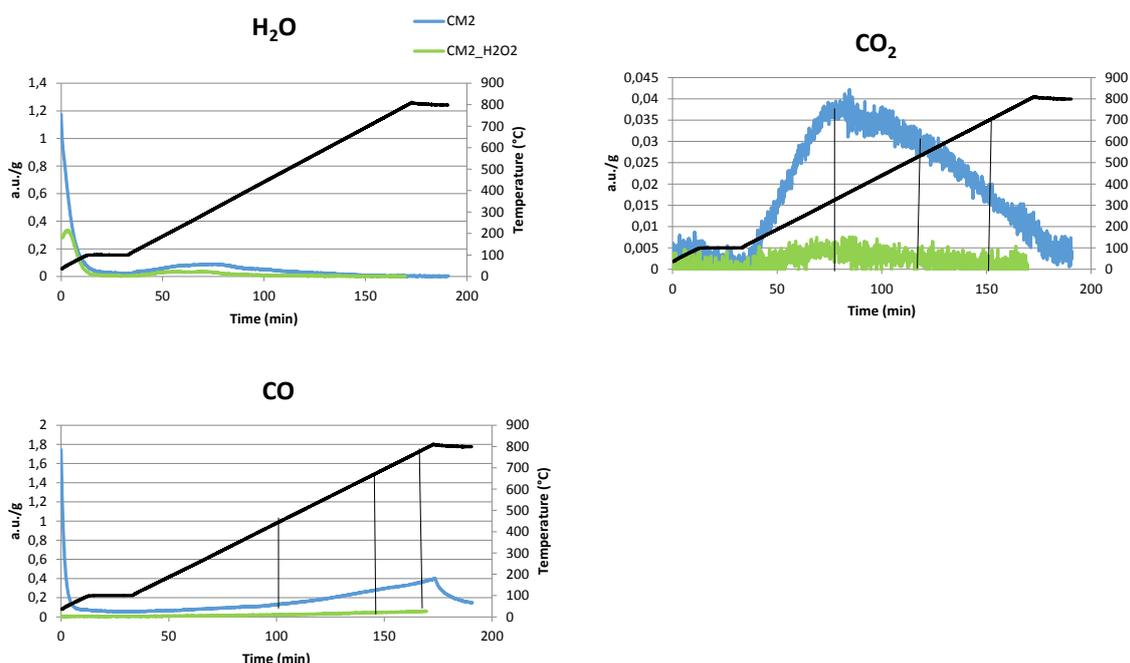


Figura 4-62: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2_H₂O₂ (verde) confrontato con CM2 (blu).

I segnali registrati dallo spettrometro di massa mostrano quantità minori di CO e CO₂ liberati durante il riscaldamento da parte del campione CM2_H₂O₂ rispetto al CM2. Questo può essere dovuto al fatto che il carbone CM2 tal quale non attivi la formazione di radicali •OH. La formazione di tali radicali, che ossidano il carbone, sarebbe inibita dall'elevata presenza di gruppi ossigenati sulla superficie del campione considerato. Tali gruppi risultano essere elettronegativi e riducono la carica negativa sulla superficie del carbone che è invece necessaria per attivare l'acqua ossigenata e portare alla formazione del radicale •OH²⁰. Poiché l'agente ossidante sembra non essere stato attivato il trattamento è risultato essere un lavaggio che potrebbe aver rimosso parte dei gruppi funzionali presenti sulla superficie.

I dati ottenuti dall'analisi TPD indicano quindi che i gruppi funzionali presenti sul CM2_H₂O₂ sono pochissimi. La tipologia di queste poche funzionalità indicate dalle spettroscopia IR (Figura 4-61) è costituita soprattutto da gruppi funzionali con un basso grado di ossidazione come i fenoli e gli eteri.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

Il CM2b lavato con H₂O₂ durante l'analisi TPD libera gas (H₂O, CO, CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-63 a confronto con il campione CM2b tal quale.

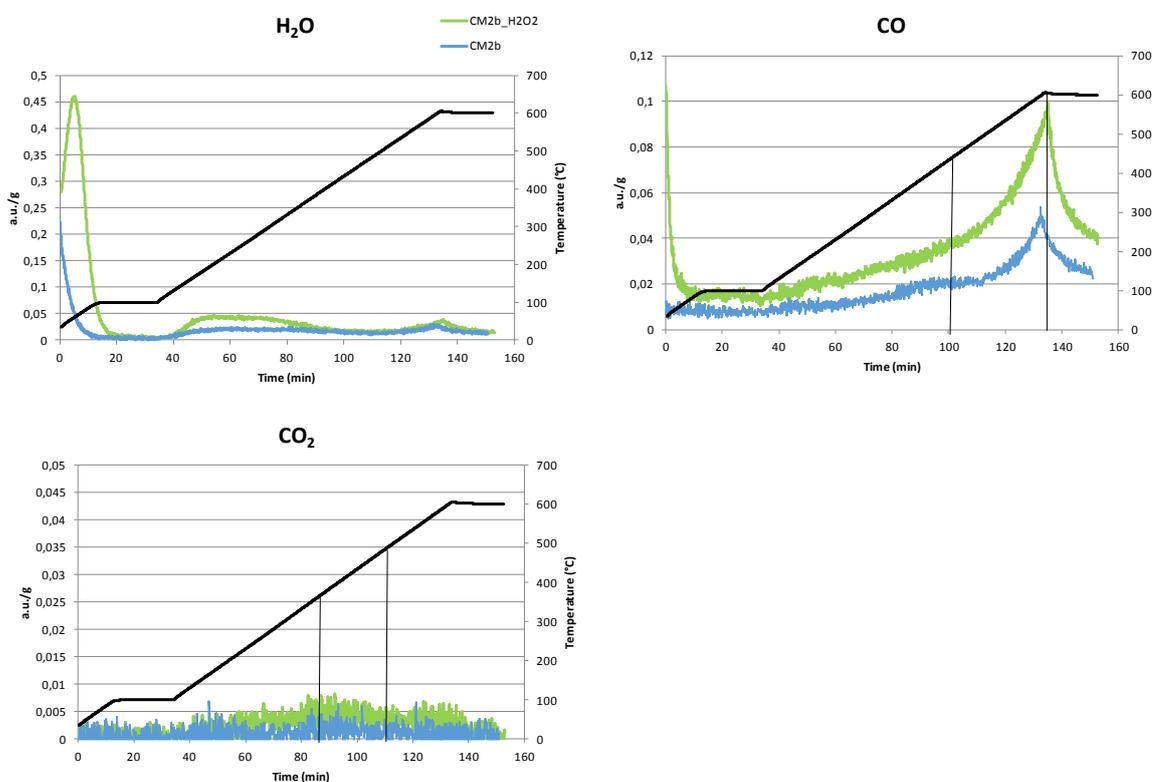


Figura 4-63: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2b_H₂O₂ (verde) confrontati con quelli del CM2b (blu).

Gli spettri di massa mostrano quantità più elevate di CO e di CO₂ liberate durante il riscaldamento rispetto a quelle campione CM2b tal quale. In particolare, i segnali mostrano un aumento di fenoli (CO intorno a 600°C) e anidridi (CO₂ intorno a 500°C e CO intorno a 500°C). Si nota anche un lieve aumento del segnale della CO₂ intorno a 350°C dovuto ad un aumento degli acidi carbossilici sulla superficie del campione CM2b_H₂O₂ rispetto a quelli presenti sulla superficie del CM2b tal quale.

I dati ottenuti dal TPD confermano quindi i dati ottenuti con la spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno come fenoli, anidridi e acidi carbossilici sulla superficie del campione CM2b_H₂O₂. I gruppi funzionali maggiormente formati sembrano comunque i fenoli.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

Il campione CMA1 lavato con H₂O₂ durante l'analisi TPD libera gas (H₂O, CO, CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-64 e confrontato con il CMA1.

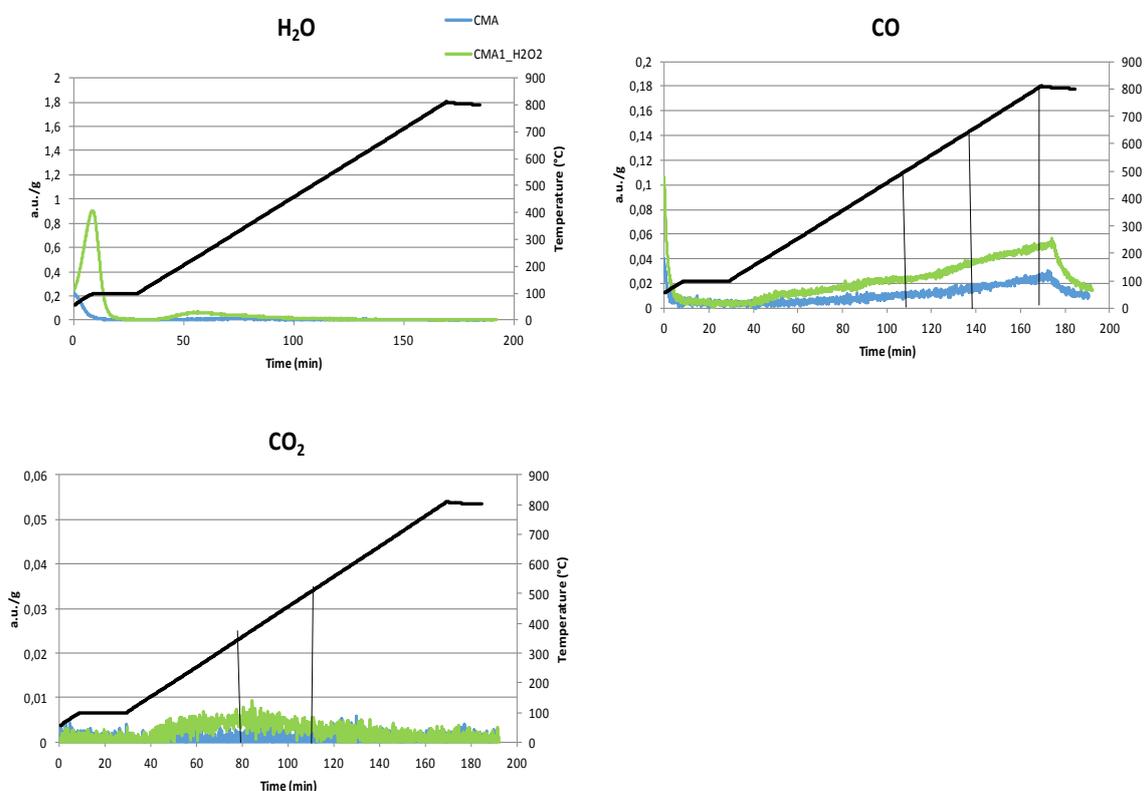


Figura 4-64: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CMA1_H₂O₂ (verde) e del campione CMA1 (blu).

Gli spettri di massa mostrano quantità più elevate di CO e di CO₂ liberate durante il riscaldamento del CMA1_H₂O₂ rispetto a CMA1. In particolare, i segnali mostrano un aumento di fenoli (CO intorno a 600°C), anidridi (CO₂ intorno a 500°C e CO intorno a 500°C) e carbonili ed eteri (CO intorno a 800°C) rispetto al campione CMA1 non trattato. Si nota anche un lieve aumento del segnale della CO₂ intorno a 350°C dovuto ad un aumento degli acidi carbossilici sulla superficie.

I dati ottenuti dal TPD confermano quindi i dati ottenuti con la spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno come fenoli, anidridi, acidi carbossilici e carbonili tipo chetoni sul campione CMA1_H₂O₂. I gruppi funzionali maggiormente creati sembrano comunque i fenoli e gli eteri.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I carboni trattati sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman con lo scopo di verificare se il lavaggio con acqua ossigenata abbia un'influenza sulla struttura del materiale. Gli spettri Raman si presentano simili a quelli dei campioni non trattati, mostrando quindi che la struttura del carbone rimane di tipo intermedio tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo non tetraedrico. I dati ottenuti dall'elaborazione dello spettro Raman sono riportati in Tabella 4-35.

Campione	I _D /I _G	Posizione picco G (cm ⁻¹)
CM2	0,97	1590
CM2b	0,76	1597
CMA1	0,97	1595
CM2_H₂O₂	0,95	1596
CM2b_H₂O₂	0,79	1595
CMA1_H₂O₂	0,96	1592

Tabella 4-35: Analisi dello spettro Raman dei campioni CM2, CM2b e CMA1 trattati con H₂O₂ confrontati con i campioni non trattati.

I rapporti tra le intensità delle bande D e G e la posizione del picco G mostrano che non vi sono grosse differenze tra i campioni non trattati e quelli trattati. Si nota solamente un leggero calo del rapporto I_D/I_G nei campioni CM2 e CMA1 trattati rispetto a quelli tal quali che potrebbe essere legato a una parziale distruzione della struttura ordinata del materiale che porta anche ad un aumento degli atomi di carbonio sp³. Per il carbone CM2b l'andamento è opposto rispetto ai precedenti campioni. Infatti, il CM2b ossidato con H₂O₂ ha un rapporto I_D/I_G di poco maggiore rispetto al carbone non trattato. Tale variazione può essere dovuta a una riduzione del materiale non carbonioso, cioè i residui dei precursori, che per la temperatura di pirolisi inferiore rispetto a quella del CM2 e del CMA1, sono rimasti nel carbone CM2b e durante il trattamento con H₂O₂ potrebbero essersi ossidati e degradati, riducendo la quantità di carbonio sp³ presente nel campione.

I risultati ottenuti con la spettroscopia Raman sono confermati dall'analisi di combustione studiata con la TGA e seguita con la spettroscopia IR sui campioni CM2 e CM2b lavati con acqua ossigenata. Il CM2_H₂O₂ ha un intervallo di

combustione compreso tra i 460 e i 640°C con un massimo intorno a 600°C, quindi molto simile al CM2 (con un intervallo di combustione tra i 480-630°C e il massimo intorno a 600°C). Il CM2b trattato con acqua ossigenata ha un intervallo di temperatura di combustione tra i 400 e i 560°C con un massimo intorno a 500°C, esattamente come il CM2b non trattato.

In conclusione, il trattamento con acqua ossigenata porta all'ossidazione della superficie del materiale carbonioso per i carboni CM2b e CMA1. In particolare, si nota la formazione di maggiori quantità di fenoli, eteri e piccole quantità di acidi carbossilici e anidridi. Il trattamento risulta quindi abbastanza blando, portando alla formazione di gruppi funzionali con un basso grado di ossidazione. Il CM2 reagisce in modo diverso con l'acqua ossigenata che sembra non ossidare la superficie a causa della presenza di grandi quantità di gruppi funzionali elettronaccettori sulla superficie, che possono inibire l'attivazione dell'agente ossidante stesso rendendo quindi il trattamento un lavaggio. Il trattamento con acqua ossigenata sembrerebbe quindi estremamente condizionato dai gruppi funzionali già presenti sulla superficie del materiale e non influenza in modo evidente la struttura carboniosa dei materiali, come dimostrano le analisi Raman e la TGA.

Effetto di un agente stabilizzante dell'acqua ossigenata sull'ossidazione del carbone

Per incrementare l'ossidazione della superficie del carbone CM2 trattato con acqua ossigenata si è utilizzato etere etilico come stabilizzante nella soluzione in modo da aumentare la stabilità dell'acqua ossigenata e quindi il grado di ossidazione della superficie del campione¹⁰; si è così ottenuto il campione CM2_H₂O₂_Et₂O che è stato caratterizzato chimicamente e strutturalmente con l'analisi TPD associata alla spettrometria di massa e la spettroscopia Raman.

Il CM2 lavato con H₂O₂ durante l'analisi TPD ha liberato gas (H₂O, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-65 posto a confronto con il CM2 e il CM2_H₂O₂.

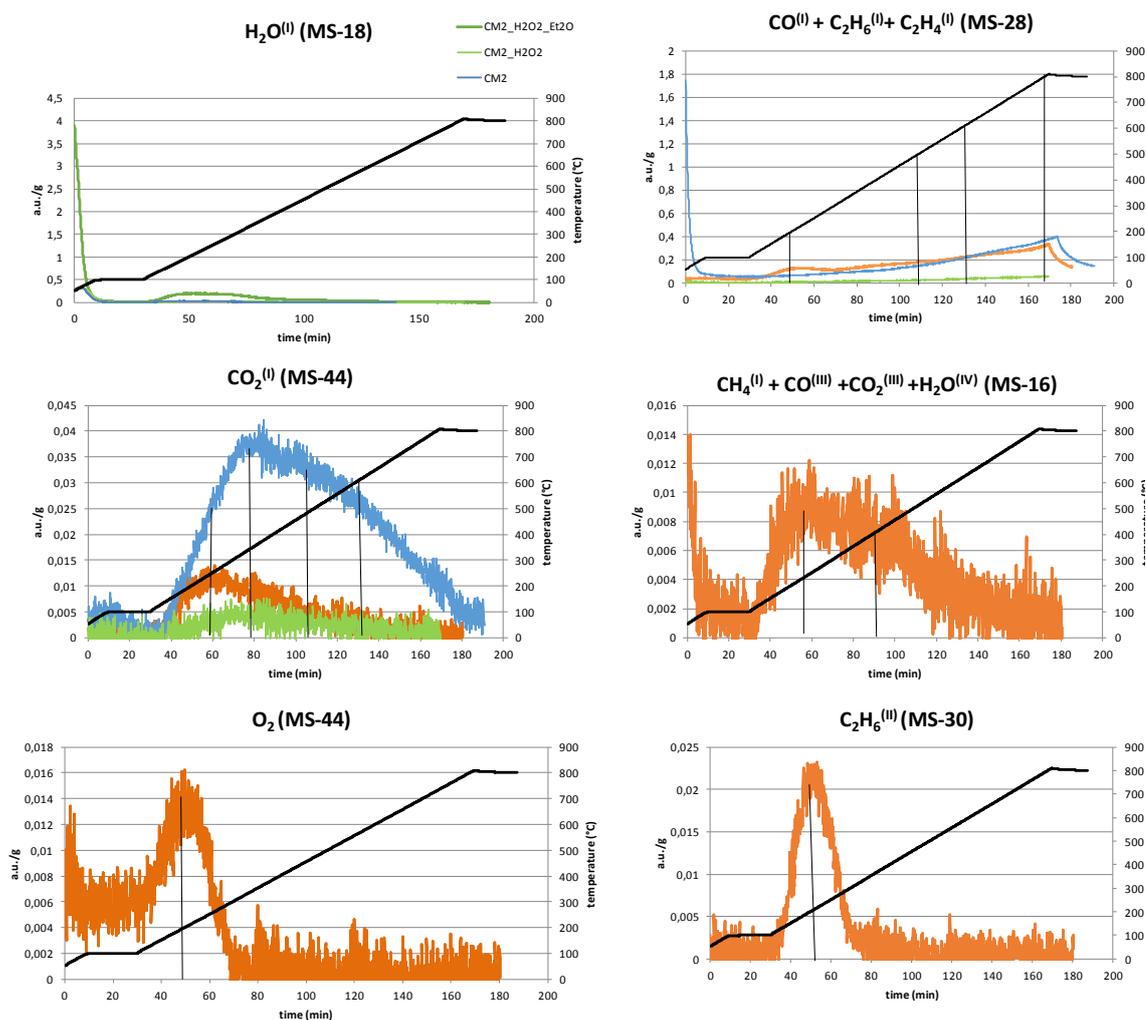


Figura 4-65: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD dei campioni CM2_H2O2_Et2O (arancione), CM2_H2O2 (verde) e CM2 (blu).

Gli spettri di massa mostrano la stessa quantità di CO liberata per i campioni CM2_H2O2_Et2O e CM2, ma minore per il campione CM2_H2O2. La CO2 liberata durante il riscaldamento è invece più alta nel campione non trattato, ma comunque aggiungendo etere etilico durante il trattamento si ottiene una maggior ossidazione della superficie rispetto al solo utilizzo di acqua ossigenata, con formazione di acidi carbossilici (CO2 a 300°C). Il trattamento con acqua ossigenata e etere etilico risulta quindi più efficiente rispetto a quello con sola acqua ossigenata, ma non porta ad un'ossidazione della superficie maggiore rispetto a quella del carbone di partenza. Questo indica che il carbone CM2 non attiva comunque l'acqua

ossigenata, ma la presenza di etere etilico permette la stabilizzazione del reagente che può quindi portare a una debole ossidazione della superficie.

L'etere etilico rimane intrappolato all'interno del materiale, come dimostrano i gas liberati dalla sua decomposizione: etano, etilene, metano, ossido di carbonio e ossigeno²¹. Normalmente la decomposizione dell'etere etilico avviene tra i 400 e i 500°C, ma è possibile che la presenza del carbone catalizzi la reazione che avviene quindi a temperature inferiori (200°C).

Il carbone trattato è stato analizzato mediante spettroscopia Raman con lo scopo di verificare se il lavaggio con acqua ossigenata in presenza di etere etilico abbiano influenza sulla struttura del materiale. Lo spettro Raman si presenta simile a quelli dei campioni non trattati, mostrando quindi che la struttura del carbone rimane di tipo intermedio tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo non tetraedrico. I dati ottenuti dall'elaborazione dello spettro Raman sono riportati in Tabella 4-36.

Campione	I _D /I _G	Posizione picco G (cm ⁻¹)
CM2	0,97	1590
CM2_H₂O₂	0,95	1596
CM2_ H₂O₂_Et₂O	0,94	1598

Tabella 4-36: Dati ottenuti dall'analisi dello spettro Raman dei campioni CM2, CM2_H₂O₂ e CM2_H₂O₂_Et₂O.

I rapporti tra le intensità delle bande D e G e la posizione del picco G mostrano che non vi sono grosse differenze tra i campioni non trattati e quelli trattati. Si nota solamente un leggero calo del rapporto I_D/I_G nei campioni trattati che potrebbe essere legato a una parziale distruzione della struttura ordinata del materiale che porta anche ad un aumento degli atomi di carbonio sp³.

In conclusione il trattamento con acqua ossigenata in presenza di etere etilico porta ad una maggior ossidazione della superficie del carbone, ma il processo non è attivato dal carbone come succede per il CM2b e il CMA1. L'ossidazione avviene quindi grazie al fatto che l'acqua ossigenata non decompone, a differenza del

trattamento semplice senza l'agente stabilizzante, e riesce quindi a ossidare parzialmente la superficie del carbone.

4.7.3 Trattamenti con protossido di azoto

Il protossido di azoto è stato utilizzato per l'ossidazione della superficie dei carboni CM2, CM2b e CMA1. I materiali sono stati caratterizzati con l'utilizzo della spettroscopia Raman, dell'analisi termogravimetrica (TGA), della spettroscopia IR e dell'analisi TPD-MS.

Gli spettri IR dei materiali trattati con protossido di azoto sono riportati in Figura 4-66.

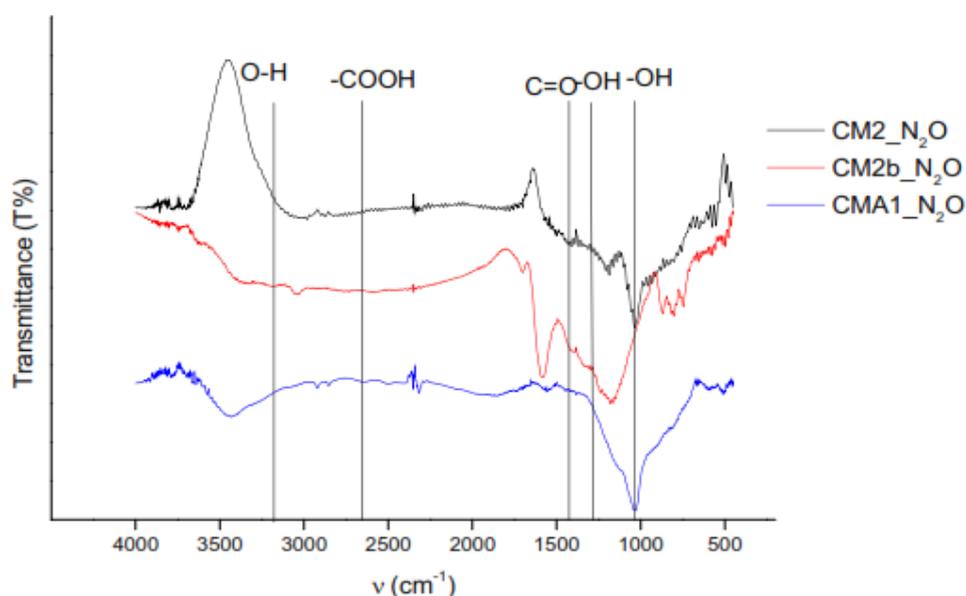


Figura 4-66: Spettri IR dei campioni CMA1, CM2 e CM2b trattati con N₂O.

Gli spettri mostrano delle differenze tra le tre tipologie di carbone e tra i carboni trattati e quelli tal quali. Tutti i carboni trattati con N₂O mostrano bande relative ai gruppi fenolici ed eterici (1000-1180 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹); inoltre sono presenti i segnali relativi agli acidi carbossilici (2700 cm⁻¹) e ai carbonili (1400-1500 cm⁻¹). Questo indica la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie dei carboni ossidati con N₂O, in particolare di gruppi ossidati di facile formazione come i fenoli e gli eteri. Tali gruppi risultano presenti anche sui carboni non lavati, ma probabilmente in quantità diversa.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

La decomposizione termica dei gruppi funzionali è stata studiata per i tre campioni mediante analisi TPD e spettroscopia di massa.

Il CM2 lavato con N₂O durante l'analisi TPD ha liberato gas (H₂O, CO e CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-67, dove è posto a confronto con il CM2 tal quale.

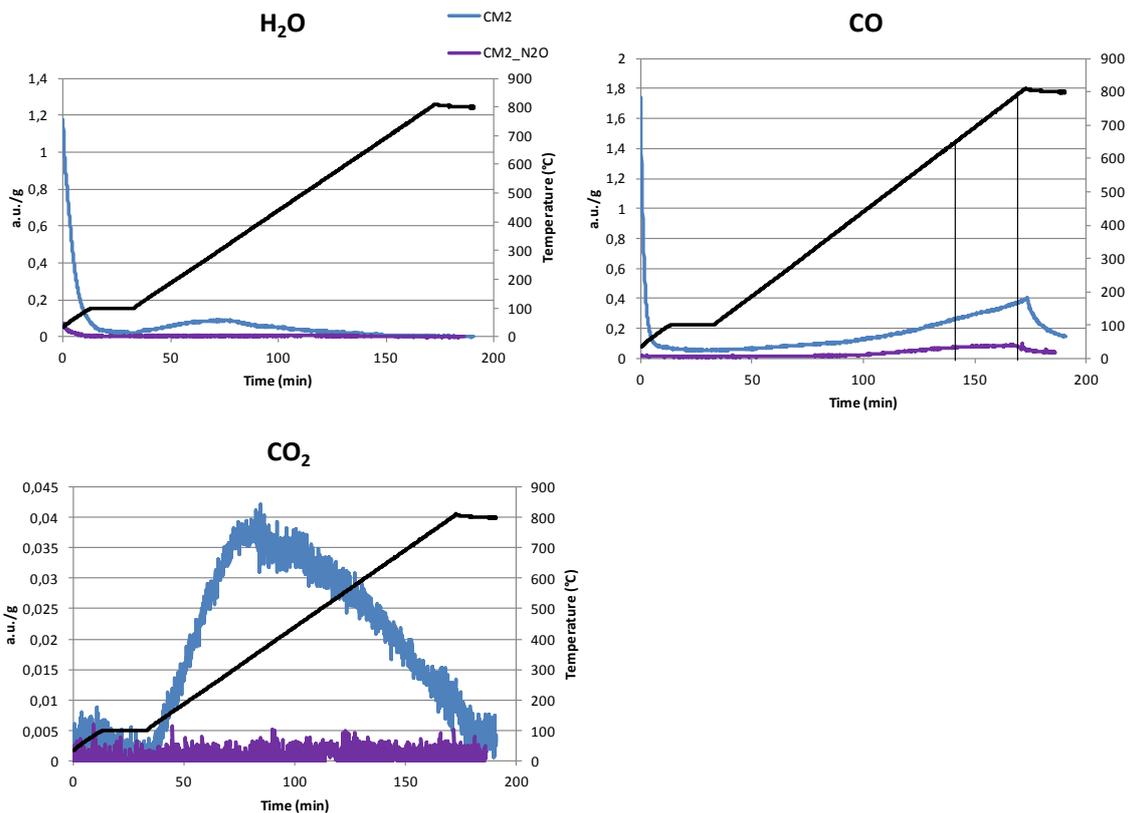


Figura 4-67: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CM2_N₂O (viola) confrontato con il CM2 (blu).

I segnali registrati dallo spettrometro di massa mostrano quantità minori di CO e CO₂ liberate durante il riscaldamento. In particolare, si evidenziano una forte riduzione dell'intensità relativa a tutti i gas liberati durante l'analisi TPD del CM2 lavato con N₂O rispetto a quelli liberati dal CM2 non trattato. Questo può essere dovuto al fatto che i gruppi funzionali creati durante la reazione con N₂O sono instabili, per cui alla temperatura del trattamento (400°C) decompongono portando alla formazione di CO e CO₂. Risulta perciò improbabile vedere la loro decomposizione nell'analisi TPD poiché non sono più presenti sul campione.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I dati ottenuti dal TPD indicano quindi che i gruppi funzionali rilevati dall'IR sono in realtà in concentrazioni bassissime rispetto a quelli presenti sulla superficie del carbone originale.

Il CM2b lavato con N₂O durante l'analisi TPD libera gas (H₂O, CO, CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-68, dove è posto a confronto con il CM2b non trattato.

Gli spettri di massa mostrano quantità minori di CO e di CO₂ liberate durante il riscaldamento fino a 400°C del campione CM2b_N₂O rispetto al CM2b, mentre oltre tale temperatura le quantità di gas liberate dai due campioni, CM2b trattato e non trattato, sono invariate. In particolare, i segnali mostrano che gli unici gruppi funzionali apparentemente presenti sulla superficie del carbone CM2b trattato con N₂O in quantità rilevanti sono i fenoli (CO intorno a 600°C). Probabilmente alcuni dei gruppi funzionali che si formano sulla superficie durante il trattamento di ossidazione non sono abbastanza stabili e vengono quindi eliminati alla temperatura di reazione (400°C).

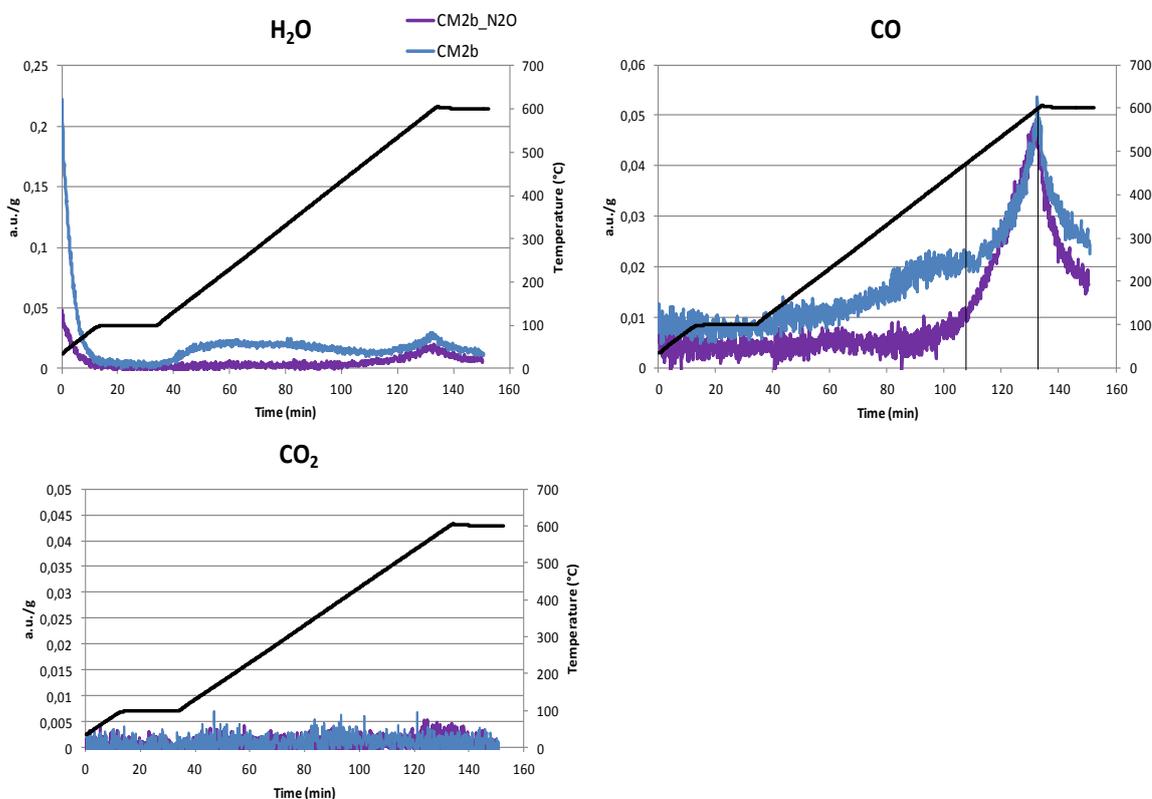


Figura 4-68: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del CM2b_N₂O (viola) confrontato con il CM2b (blu).

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I dati ottenuti dal TPD confermano quindi i dati ottenuti con la spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno come fenoli. Gli altri gruppi funzionali sono in realtà in concentrazioni molto basse sulla superficie del carbone.

Il CMA1 trattato con N₂O durante l'analisi TPD ha liberato gas (H₂O, CO, CO₂) a diverse temperature come mostrato in Figura 4-69, dove si può vedere il confronto con il campione CMA1.

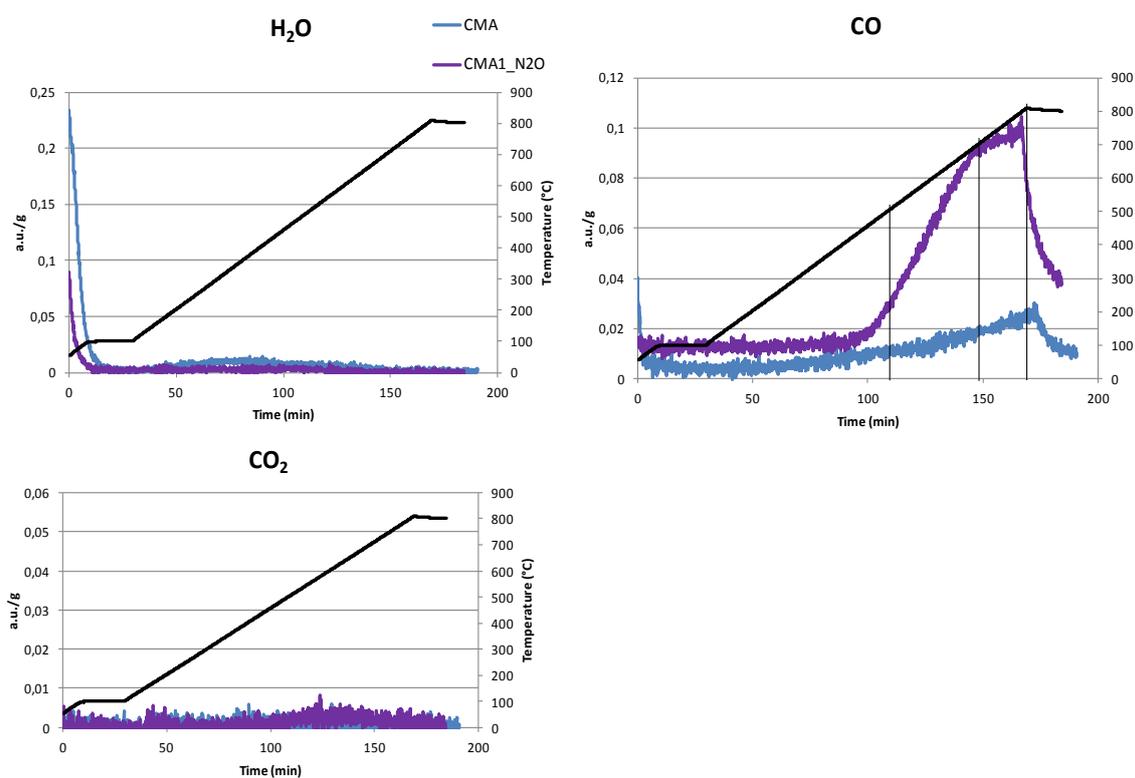


Figura 4-69: Segnali registrati dallo spettrometro di massa durante l'analisi TPD del campione CMA1_N₂O (viola) e del campione CMA1 (blu).

Gli spettri di massa mostrano quantità più elevate di CO e di CO₂ liberate durante il riscaldamento del campione CMA1_N₂O rispetto a quello del CMA1 tal quale. In particolare, i segnali mostrano un aumento nel campione trattato di fenoli (CO intorno a 600°C), carbonili ed eteri (CO intorno a 800°C) e piccole quantità di anidridi (CO₂ e del CO intorno a 500°C). L'ossidazione con protossido di azoto porta quindi alla formazione di gruppi funzionali ossigenati, in particolare di gruppi funzionali con basso grado di ossidazione come fenoli ed eteri.

CAPITOLO 4 – Risultati e discussione

I dati ottenuti dall'analisi TPD confermano quindi i dati ottenuti con la spettroscopia infrarossa, indicando la presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno come fenoli, eteri e carbonili tipo chetoni. I gruppi funzionali maggiormente formati sembrano comunque i fenoli e gli eteri.

I carboni trattati sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman con lo scopo di verificare se il trattamento con protossido di azoto a 400°C abbia influenza sulla struttura del materiale. Gli spettri Raman si presentano simili a quelli dei campioni non trattati, mostrando quindi che la struttura del carbone rimane di tipo intermedio tra la grafite nanocristallina e il carbone amorfo non tetraedrico. I dati ottenuti dall'elaborazione degli spettri Raman sono riportati in Tabella 4-37.

Campione	I _D /I _G	Posizione picco G (cm ⁻¹)
CM2	0,97	1590
CM2b	0,76	1597
CMA1	0,97	1595
CM2_H₂O₂	0,95	1593
CM2b_H₂O₂	0,76	1592
CMA1_H₂O₂	0,98	1588

Tabella 4-37: Analisi dello spettro Raman dei campioni CM2, CM2b e CMA1 trattati con N₂O confrontati con i campioni non trattati.

I rapporti tra le intensità delle bande D e G e la posizione del picco G mostrano che non vi sono grosse differenze tra i campioni non trattati e quelli trattati. Si nota solamente un leggero calo del rapporto I_D/I_G nei campioni CM2 trattato con N₂O che potrebbe essere legato a una lieve distruzione della struttura ordinata del materiale che porta anche ad un aumento degli atomi di carbonio sp³.

I risultati ottenuti con la spettroscopia Raman sono confermati dall'analisi di combustione studiata con la TGA e seguita con l'IR sui campioni CM2 e CM2b trattati con protossido di azoto. Il CM2_N₂O ha un intervallo di combustione compreso tra i 480 e i 630°C con un massimo intorno a 600°C, esattamente come il CM2. Il CM2b trattato con N₂O ha un intervallo di temperatura di combustione tra i 410 e i 560°C con un massimo intorno a 500°C come il CM2b.

In conclusione, il trattamento con protossido di azoto porta all'ossidazione della superficie del materiale carbonioso per il carbone CMA1, ma non per il CM2 e il CM2b. In particolare, si nota che la quantità di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie dei materiali tal quali ha un alta influenza sull'efficienza del trattamento di ossidazione: maggiore è la quantità di gruppi ossigenati sulla superficie del carbone non trattato minore è l'efficienza del trattamento. Inoltre l'efficienza del trattamento è probabilmente determinata anche dalla struttura del materiale. Il trattamento, sul campione CMA1 e in parte sul CM2b, risulta abbastanza blando poiché porta alla formazione di gruppi funzionali di prima ossidazione come fenoli ed eteri. Il trattamento con N_2O , nonostante l'alta temperatura, non influenza la struttura carboniosa dei materiali, come dimostrano le analisi Raman e la TGA.

4.7.4 Confronto tra i trattamenti ossidanti con acido nitrico, acqua ossigenata e protossido di azoto

I tre trattamenti ossidanti risultano molto diversi tra di loro considerando lo stesso campione di carbone.

L'acido nitrico, nonostante in condizioni standard risulti l'ossidante più debole, si è dimostrato il reagente più efficace per la formazione di gruppi funzionali ossigenati sulla superficie del carbone. Questo trattamento ossida tutte le tipologie studiate di carbone, anche se risulta legato ai gruppi funzionali precedentemente presenti sulla superficie, alla struttura e alla cristallinità del carbone. La superficie del carbone viene funzionalizzata con gruppi ossigenati portando il carbone ad avere un elevato grado di ossidazione, come anidridi, acidi carbossilici e lattoni. Oltre a questi gruppi funzionali l'acido nitrico porta alla formazione di gruppi contenenti azoto come gruppi nitro ($-NO_2$) e nitroso ($-NO$) ed ammine.

Il trattamento con acqua ossigenata risulta anch'esso dipendente dalla tipologia e dai gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone sottoposto al trattamento ma in modo più marcato. Infatti, la presenza di gruppi elettronattrattori sulla superficie del materiale impedisce l'attivazione dell'ossidante e perciò la buona riuscita del trattamento. Nonostante ciò, in presenza di un agente stabilizzante per l'acqua ossigenata si è riusciti ad ossidare parzialmente la superficie del campione. Il trattamento con acqua ossigenata risulta meno efficace di quello con

acido nitrico, infatti porta alla formazione di gruppi funzionali con stato di ossidazione minore, come eteri e fenoli ed in minore quantità rispetto. Questo è in contrasto con i potenziali di riduzione dei due agenti ossidanti, ma può essere spiegato dal momento che l'acqua ossigenata tende a decomporre in presenza di carboni attivi e tale processo richiede l'attivazione da parte del carbone stesso che perciò agisce da catalizzatore per la reazione.

Il trattamento in fase gas con protossido di azoto porta all'ossidazione della superficie del materiale solo nel caso del CMA1. Esso non risulta quindi efficace sulle altre tipologie di carbone, probabilmente a causa della diversa struttura e dei gruppi funzionali presenti. Anche nel caso del CMA1 il protossido di azoto risulta meno efficace dell'ossidazione con acido nitrico, ma più efficace di quello con acqua ossigenata.

In conclusione, dal punto di vista dei gruppi funzionali superficiali formati, il trattamento con acido nitrico risulta il migliore, seguito dal protossido di azoto e infine dell'acqua ossigenata.

I tre trattamenti influenzano diversamente l'ordine della struttura carboniosa. Il trattamento con acido nitrico, il più efficace ed aggressivo, ha una elevata influenza sulla struttura del carbone, in particolar modo su quella del CM2b, poiché ossida parte del residuo organico presente nel materiale. L'acqua ossigenata influenza allo stesso modo le strutture dei materiali, ma molto meno rispetto all'acido, essendo il trattamento effettuato a più bassa temperatura e molto meno efficace. Il trattamento in fase gas invece non porta a nessuna variazione strutturale sul materiale.

¹ Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Y. Zhao; *Chem. Mater.* **18**;4447–4464 (2006)

² M. Grun, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi; *Microporous Mesoporous Mater.* **27**; 207 (1999)

³ M. A. Short, P. L. Walker Jr; *Carbon* **1**; 3-9 (1963)

⁴ Z. Q. Li, C. J. Lu, X. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo; *Carbon* **45**; 1686-1695 (2007)

- ⁵ B. E. Warren, *Phys. Rev.* **59**; 693-698 (1941)
- ⁶ A. C. Ferrari, J. Robertson; *Physical Review B* **61**; 14095 – 14107 (2000)
- ⁷ L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari; *Nano Lett.* **11**; 3190- 3196 (2011)
- ⁸ N. P. Wickramaratne, S. D. Huang, V. S. Perera, M. Jaroniec, B. W. Park, M. Gao, G. W. McGimpsey; *Chem. Mater.* **25**; 2803-2811 (2013)
- ⁹ J.L. Figueredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao; *Carbon* **37**; 1379-1389 (1999)
- ¹⁰ V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. Lopez-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro; *Fuel* **73**; 387-394 (1994)
- ¹¹ S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski; *Carbon* **35**; 1799-1810 (1997)
- ¹² P. Gao, A. Wang, X. Wang, T. Zhang; *Chem. Mater.* **20**; 1881–1888 (2008)
- ¹³ F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao; *Chem. Mater.* **18**; 5279-5288 (2006)
- ¹⁴ X. Zhao, A. Wang, J. Yan, G. Sun, L. Sun, T. Zhang; *Chem. Mater.* **22**; 5463–5473 (2010)
- ¹⁵ A. Choukourov, A. Grinevich, O. Polonskyi, J. Hanus, J. Kousal, D. Slavinska, H. Biederman; *J. Phys. Chem. B* **113**; 2984-2989 (2009)
- ¹⁶ S. Tanaka, A. Doi, n. Nakatani, Y. Katayama, Y. Miyake; *Carbon* **47**; 2688-2698 (2009)
- ¹⁷ D. R. Lide; CRC Press, Taylor and Francis Group; *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2006)
- ¹⁸ R. L. Siegrist, M. Crimi, T. J. Simpkin; *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*; Springer; New York; 33-88 (2011)
- ¹⁹ A. Anfruns, E. J. Garcia-Suarez, M. A. Montes-Moran, R. Gonzales-Olmos, M. J. Martin; *Carbon* **77**; 89-98 (2014)

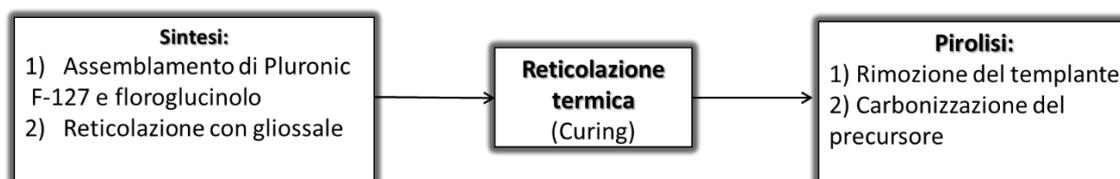
²⁰ V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao; *Journal of Hazardous Materials* **162**; 736-742 (2009)

²¹ D. M. Newitt and M. A. Vernon; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **135**; 307-315 (1932)

5 Conclusioni

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività finalizzate principalmente alla preparazione e alla caratterizzazione di carboni mesoporosi. In particolare, si è cercato di indagare sui fattori che influenzano la struttura e le proprietà superficiali dei materiali sintetizzati, che risultano essere estremamente importanti per numerose applicazioni dei carboni, soprattutto in catalisi. Si è poi cercato di variare la composizione del carbone inserendo azoto in modo da creare un maggior numero di siti attivi basici sul materiale. Infine, si sono utilizzati tre diversi trattamenti post sintesi con il fine di aumentare i gruppi funzionali presenti sulla superficie dei materiali.

La sintesi di carboni porosi è stata eseguita con la metodologia soft-templating. La metodologia soft-templating è un metodo basato sulla replica di un agente templante polimerico che si organizza in micelle attorno alle quali avviene la reticolazione di un precursore polimerico termoindurente. Il templante utilizzato nelle sintesi condotte nel lavoro di tesi è stato il copolimero a blocchi commerciale Pluronic F-127, mentre come polimero termoindurente si è scelta una resina fenolica formata da floroglucinolo e gliossale. La reticolazione è avvenuta per via termica (circa 100°C) durante un processo chiamato “curing”. Precursore e templante sono stati poi pirolizzati ad elevate temperature per rimuovere in un primo momento l’agente templante e successivamente carbonizzare il precursore. Lo schema di preparazione utilizzato è riportato di seguito.



Si è sintetizzato un carbone mesoporoso, mediante una sintesi classica catalizzata da acido cloridrico (Mayes). Il polimero ottenuto è stato reticolato per via termica e pirolizzato a 850°C in atmosfera inerte. Il carbone ottenuto presenta un’elevata area superficiale (728 m²/g) e circa il 25% di essa è legata alla presenza di mesopori. La struttura porosa sembra avere una disposizione esagonale, anche se non molto regolare. La struttura del materiale è stata studiata con numerose

tecniche analitiche (XRD, spettroscopia Raman, TGA e TEM). Il materiale è risultato turbostratico, quindi costituito da piani di grafene con un impaccamento non del tutto ordinato, intermedio tra quello dei nanocristalli di grafite puri e il carbone amorfo puro. Il materiale è composto principalmente da carbonio, senza la presenza di consistenti quantità di altri elementi all'interno della struttura, come hanno dimostrato la spettroscopia IR sul campione in polvere e sui gas di combustione.

L'ottimizzazione della sintesi ha incluso lo studio di diversi parametri:

- variazione dei rapporti tra i reagenti per verificarne l'influenza sulla struttura del materiale,
- tempo di curing per studiarne l'influenza sull'ordine dei pori,
- aggiunta di agenti di rigonfiamento per verificare la possibilità di variare la percentuale e le dimensioni dei mesopori,
- temperatura e rampa di pirolisi per comprenderne l'effetto sulla struttura e la composizione del materiale.

Le numerose caratterizzazioni effettuate sui carboni prodotti hanno dimostrato che i parametri che influenzano di più la struttura e la composizione del materiale sono il tempo di curing e la temperatura di pirolisi.

La variazione del tempo di curing è risultata particolarmente importante per l'ordine dei mesopori. L'allungamento dei tempi di curing da 15 a 24 e a 36 ore porta ad un aumento dell'ordine dei pori del materiale. Infatti, il carbone reticolato termicamente per 36 ore ha avuto un tempo maggiore per assumere una struttura ordinata e renderla più stabile. Tale trattamento permette al carbone di mantenere un elevato grado di ordine con disposizione esagonale dei pori anche dopo il trattamento di pirolisi ad alta temperatura come è chiaramente visibile anche nelle immagini TEM.

La temperatura di pirolisi è il parametro che più influenza la struttura e la composizione del carbone. La resina ottenuta dalla sintesi Mayes è stata pirolizzata anche a 600°C. Il carbone è stato caratterizzato strutturalmente mostrando che la struttura carboniosa è meno ordinata rispetto a quella del carbone corrispondente pirolizzato a 850°C. Infatti, lo spettro Raman ha mostrato

un rapporto tra le intensità della banda D e della banda G minore, indice di una maggior quantità di carboni sp^3 nella struttura carboniosa e più difetti. Anche il termogramma e il diffrattogramma hanno mostrato che si tratta di una struttura carboniosa turbostratica più disordinata rispetto a quella del corrispondente carbone ottenuto a 850°C . Inoltre la composizione del materiale risulta diversa, infatti, il materiale ottenuto a basse temperature mostra un residuo del precursore polimerico, non completamente carbonizzato. Probabilmente è proprio la presenza di questa frazione organica che porta alla variazione delle proprietà chimiche e strutturali del materiale.

Si è voluto inserito l'azoto all'interno della struttura carboniosa, con il fine di creare un maggior numero di funzionalità superficiali di tipo basico. La sintesi prevede una prima fase di assemblamento di templante e floroglucinolo, e una successiva reticolazione del floroglucinolo con gliossale catalizzata da etilendiammina (sintesi Hao). Questo ultimo passaggio permette di ottenere una emulsione che viene sigillata in autoclave per il processo di reticolazione termica. Il trattamento di curing è stato effettuato a 90°C in stufa per 4 ore. Il monolita che si ottiene in seguito al trattamento di curing, è stato essiccato a e in seguito pirolizzato a 850°C . Il materiale carbonioso ottenuto ha un'elevata area superficiale ($675\text{ m}^2/\text{g}$), ma è formato da micropori. La percentuale di mespori è infatti trascurabile. L'azoto riduce l'ordine della struttura carboniosa, come dimostrato dalle analisi Raman e XRD. L'analisi della composizione del materiale, effettuata con la spettroscopia IR sia sul materiale tal quale che sui gas di combustione, ha dimostrato la presenza di azoto all'interno della struttura. Lo studio eseguito sulla temperatura di pirolisi per la sintesi Mayes è stato eseguito anche per la sintesi finalizzata all'introduzione di azoto (Hao) ottenendo risultati simili.

Con lo scopo di variare la concentrazione e la natura dei gruppi superficiali dei carboni sintetizzati, si sono effettuati dei trattamenti di ossidazione per formare nuovi gruppi funzionali. I carboni sintetizzati infatti non mostrano la presenza di grandi quantità di gruppi funzionali sulla superficie. I trattamenti di ossidazione sono stati eseguiti con diversi agenti ossidanti sia in fase liquida, con acido nitrico e acqua ossigenata, che in fase gassosa, con protossido di azoto. I trattamenti sono stati eseguiti su diversi carboni, al fine di valutare le differenze non solo tra i trattamenti, ma anche tra i diversi campioni. I carboni trattati sono stati

caratterizzati per verificare gli effetti sulla struttura, sulla composizione e sui gruppi superficiali.

L'acido nitrico, nonostante in condizioni standard risulti l'ossidante più debole, si è dimostrato il reagente più efficace per la formazione di gruppi funzionali ossigenati sulla superficie del carbone. Questo trattamento ossida tutte le tipologie studiate di carbone, anche se il grado di ossidazione ottenuto risulta legato ai gruppi funzionali precedentemente presenti sulla superficie, alla struttura e alla cristallinità del carbone. La superficie del carbone viene funzionalizzata con gruppi ossigenati di vario tipo, come anidridi, acidi carbossilici e lattoni. Oltre a questi gruppi funzionali l'acido nitrico porta alla formazione di gruppi contenenti azoto come gruppi nitro (-NO₂) e nitroso (-NO) e ammine.

L'efficacia del trattamento con acqua ossigenata risulta anch'essa dipendente dalla tipologia e dai gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone sottoposto al trattamento ma in modo più marcato. Infatti, la presenza di gruppi elettron-attrattori sulla superficie del materiale impedisce l'attivazione dell'ossidante e perciò la buona riuscita del trattamento come si nota nel campione da sintesi Mayes pirolizzato a 850°C (CM2). Nonostante ciò, in presenza di un agente stabilizzante per l'acqua ossigenata si è riusciti ad ossidare parzialmente la superficie del campione. Il trattamento con acqua ossigenata è risultato meno efficace di quello con acido nitrico, infatti porta alla formazione di gruppi funzionali con stato di ossidazione minore, come eteri e fenoli ed in minore quantità rispetto all'acido nitrico. Questo è in contraddizione con i potenziali di riduzione dei due agenti ossidanti, ma può essere spiegato dal momento che l'acqua ossigenata tende a decomporsi in presenza di carboni attivi e tale processo richiede l'attivazione da parte del carbone stesso che perciò agisce da catalizzatore per la reazione.

Il trattamento in fase gas con protossido di azoto ha portato all'ossidazione della superficie del materiale solo nel caso del campione contenente azoto e pirolizzato a 850°C (CMA1). Esso non risulta quindi efficace sulle altre tipologie di carbone, probabilmente a causa della diversa struttura e dei gruppi funzionali presenti. Anche nel caso del CMA1 il protossido di azoto risulta meno efficace dell'ossidazione con acido nitrico, ma più efficace di quello con acqua ossigenata.

Capitolo 5 - Conclusioni

Quindi, dal punto di vista dei gruppi funzionali superficiali formati, il trattamento con acido nitrico risulta il migliore, seguito dal protossido di azoto e infine dall'acqua ossigenata.

I tre trattamenti influenzano diversamente l'ordine della struttura carboniosa. Il trattamento con acido nitrico, il più efficace ed aggressivo, ha una elevata influenza sulla struttura del carbone, in particolar modo su quella del campione da sintesi Mayes e pirolizzato a 600°C (CM2b), poiché ossida parte del residuo organico presente nel materiale. L'acqua ossigenata influenza allo stesso modo le strutture dei materiali, ma molto meno rispetto all'acido, essendo il trattamento effettuato a più bassa temperatura e molto meno efficace. Il trattamento in fase gas invece non porta a nessuna variazione strutturale sul materiale.

In futuro saranno necessarie prove catalitiche in reazioni modello con lo scopo di confermare le proprietà chimiche e strutturali dei carboni sintetizzati e verificare l'influenza dei gruppi funzionali e delle altre caratteristiche sull'attività catalitica di questi sistemi.