



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali per la produzione intensificata di
idrogeno: sintesi di catalizzatori, sorbenti di
CO₂ e produzione di membrane per la
separazione di gas

F. Bozza, R. Chierchia, M.L. Grilli, N. Lisi, I. Luisetto, M.R. Mancini, D.
Mirabile Gattia, E. Serra, G. Vanga, S. Stendardo

Report RdS/PTR2019/078

MATERIALI PER LA PRODUZIONE INTENSIFICATA DI IDROGENO: SINTESI DI CATALIZZATORI, SORBENTI DI CO₂ E PRODUZIONE DI MEMBRANE PER LA SEPARAZIONE DI GAS

Autori: F. Bozza, R. Chierchia, M.L. Grilli, N. Lisi, I. Luisetto, M.R. Mancini, D. Mirabile Gattia, E. Serra, G. Vanga S. Stendardo
(ENEA)

Con il contributo di: A. Agostini, A. Assettati, G. Calchetti, S. Cassani, C. Carbone, A. Di Nardo, G. Guidi, C. Mungiguerra, A.C. Violante, F. Zaza
(ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA3.9 - Materiali per la produzione intensificata di idrogeno: sintesi di catalizzatori, sorbenti di CO₂ e produzione di membrane per la separazione di gas

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package (LA3.8-3.17, LA3.29): Stefano Stendardo

Indice

SOMMARIO ESECUTIVO.....	4
1 INTRODUZIONE GENERALE	8
2 MATERIALI COMBINATI A BASE DI CALCIO PER CATTURA DELLA CO ₂	11
2.1 INTRODUZIONE	11
2.2 SINTESI DI MATERIALI COMBINATI CATALIZZATORI-SORBENTI RU/CAO-CAZRO ₃	11
2.3 SINTESI DEL SORBENTE CAO/ CA ₁₂ AL ₁₄ O ₃₃	12
2.4 PREPARAZIONE MISCELA FE/CAO/CA ₁₂ AL ₁₄ O ₃₃	12
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI-SORBENTI RU/CAO-CAZRO ₃	12
2.6 ATTIVITÀ CATALITICA PER LA REAZIONE SE-SMR.	13
2.7 RISULTATI E DISCUSSIONI	13
2.7.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica del sistema combinato Ru/CaO-CaZrO₃</i>	13
2.7.2 <i>Caratterizzazione chimico-fisica del sistema combinato sorbente/catalizzatore a base di ferro</i>	16
2.7.2.1 Analisi BET, BJH ed isoterme di assorbimento e desorbimento di N ₂	16
2.7.2.2 Valutazione dell'effetto delle interazioni tra le fasi del Fe e CaO	18
2.7.2.3 Analisi tessiturali mediante XRD (X-ray Diffraction) delle fasi costituenti e SEM	19
2.7.3 <i>Cattura della CO₂ in cicli di carbonatazione/calcinazione</i>	21
2.7.3.1 Studio sperimentale sulla stabilità sorbente CaO-CaZrO ₃ in condizioni severe di rigenerazione	21
2.7.3.2 Modello cinetico per la carbonatazione in condizioni <i>mild</i> e severe	22
2.7.3.3 Analisi SEM sui campioni di CaO-CaZrO ₃ ciclati	23
2.7.3.4 Cinetica della cattura CO ₂ mediante il sistema catalitico Ru/CaO-CaZrO ₃	24
2.7.3.5 Cattura multi-ciclica della CO ₂ mediante materiale combinato a base di ferro.....	26
2.7.4 <i>Processo di produzione di H₂ intensificato mediante cattura della CO₂</i>	27
2.8 CONCLUSIONI SUI MATERIALI COMBINATI PER LA CATTURA DI CO ₂	29
2.9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	30
3 ANALISI CRITICA ED OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO NELLA PRODUZIONE DI MEMBRANE MULTI-LAYER PEROVSKITE-CERIA.....	32
3.1 INTRODUZIONE SULLE MEMBRANE PEROVSKITICHE	32
3.2 PREPARAZIONE DI UNA MEMBRANA CILINDRICA PER LA SEPARAZIONE DI OSSIGENO A SUPPORTO METALLICO.....	33
3.2.1 <i>Preparazione di un interlayer poroso di LSFC via Deposizione Elettroforetica: ottimizzazione dei parametri di deposizione</i>	34
3.2.1.1 Ottimizzazione della fase liquida disperdente delle polveri di LSFC	34
3.2.1.2 Ottimizzazione delle condizioni di deposizione EPD.....	35
3.3 PREPARAZIONE DI UN FILM DENSO DI Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} MEDIANTE SPUTTERING A RADIOFREQUENZA SU SUBSTRATO PLANARE E CILINDRICO.....	40
3.3.1 <i>Ottimizzazione della deposizione su substrato planare</i>	40
3.3.2 <i>Ottimizzazione della deposizione su substrato cilindrico</i>	43
3.4 CONCLUSIONI	46
3.5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	46
4 CARATTERIZZAZIONE E FABBRICAZIONE DI MEMBRANE A BASE DI GO PER LA SEPARAZIONE DI GAS.....	48
4.1 INTRODUZIONE SULLE MEMBRANE A BASE DI GRAFENE OSSIDO (GO)	48
4.2 PREPARAZIONE DI MEMBRANE SUPPORTATA A BASE DI GO	48
4.2.1 <i>Sintesi e Caratterizzazione dell'ossido di grafene (GO)</i> :.....	48
4.2.2 <i>Preparazione di soluzioni per la produzione di membrana di GO</i>	50
4.2.3 <i>Produzione di membrane a base di (GO)</i>	52
4.3 TEST DI PERMEAZIONE DEI GAS	58
4.4 CONCLUSIONI	61
4.5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	62

Sommario esecutivo

Questo rapporto presenta i principali risultati ottenuti nella LA3.9 con particolare riferimento alla sintesi, caratterizzazione e test funzionali di: (i) materiali combinati sorbenti/catalizzatori per la cattura di CO₂ e la produzione di H₂ e (ii) membrane per la produzione di O₂ da fornire in processi di rigenerazione del materiale sorbente di CO₂ esausto e per la purificazione dell'idrogeno. Dopo una breve introduzione sulla produzione di H₂ da processi intensificati mediante cattura della CO₂ con sorbenti solidi (SE-SMR: *Sorption Enhanced Steam Methane Reforming*; SEG: *Sorption Enhanced Gasification*), il capitolo 2 mostra le campagne sperimentali effettuate per testare le prestazioni di due classi di materiali sorbenti a base di calcio. In particolare è stato studiato un materiale combinato sorbente/catalizzatore in cui la fase catalitica Ru viene supportata su sorbenti per la cattura della CO₂ costituiti da CaO e CaO-CaZrO₃. La seconda tipologia di materiale combinato ha utilizzato il Fe come agente catalizzante supportato su una matrice di CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Di seguito un breve sommario dei principali risultati ottenuti. Nel capitolo 3 vengono riportati i risultati principali nell'ottimizzazione di processi di fabbricazione di membrane per la separazione di O₂ dall'aria, mentre nel capitolo 4, vengono riportate le attività di ricerca per la produzione di membrane composite costituite da ossido di grafene (GO) depositato su scaffold ceramico e i primi test di permeabilità per i gas H₂, He, N₂, CO₂, O₂ condotti a temperatura ambiente.

La parte restante del sommario riporta un breve saggio dei principali risultati ottenuti.

Materiali combinati Ru/CaO-CaZrO₃ per la cattura di CO₂ ed il reforming del metano (capitolo 2) – La matrice CaO-CaZrO₃ è stata ampiamente caratterizzata durante l'annualità precedente.

Materiale sorbente CaO-CaZrO₃ - È stato completato lo studio della stabilità chimica del materiale CCZ40 (40% CaO, 60%CaZrO₃) iniziato nell'annualità precedente, sottoponendo tale materiale non solo a condizioni di rigenerazione mild (100% Argon) come fatto nell'annualità precedente ma anche in condizioni severe (80% di CO₂, 20% Ar). La rigenerazione quindi è stata condotta in forte presenza di CO₂ che potrebbe causare sinterizzazione dei grani di CaO ad alta temperatura. Il valore di cattura della CO₂ è uguale a quello ottenuto in condizioni mild e cioè 0,30 g CO₂/g sorbente se nel computo della CO₂ catturata si considera anche quella in fase di riscaldamento da 650 °C alla temperatura di rigenerazione. Se limitiamo la cattura della CO₂ alla sola isoterma di 650 °C il valore di assorbimento è di 0,26 g CO₂/g sorbente con una riduzione di circa il 13%.

Materiale combinato sorbente/catalizzatore Ru/CaO-CaZrO₃ – Per quanto riguarda invece la sua funzionalizzazione con un catalizzatore per il reforming del metano, il materiale combinato sorbente/catalizzatore Ru/CaO-CaZrO₃ è stato sintetizzato quest'anno mediante il metodo di complessazione con acido citrico. La scelta della fase catalitica è ricaduta su un metallo PGM (Platinum Group Metal, PGM), il rutenio (Ru) perché diversamente dai metalli di transizione come Ni e Co, questo è cataliticamente attivo anche con una bassa frazione in peso, ed è altamente resistente alla formazione di residui carboniosi. I materiali combinati catalizzatori-sorbenti sono stati preparati con una composizione dell'1,5% in peso di Ru supportato da: (i) CaO o (ii) su una matrice solida costituita dall'80% in peso di CaO e il rimanente 20% dalla perovskite CaZrO₃ e sono stati denominati rispettivamente RC e RC80Z. La perovskite CaZrO₃ è stata selezionata come matrice di supporto sia per la fase sorbente (CaO) che per quella catalitica (Ru) per evitare la sinterizzazione dei rispettivi grani durante il processo SE-SMR, favorendone, quindi, l'impiego in diversi cicli di cattura della CO₂ e contemporaneamente la produzione di H₂ e successiva rigenerazione a temperatura non inferiore a 850 °C. I materiali combinati sono stati, inizialmente caratterizzati con diverse tecniche chimico-fisiche (XRD, BET, H₂TPR, TG-DTA, XPS e FE-SEM). Dalla campagna sperimentale condotta in bilancia termo-gravimetrica si vede come per il primo ciclo di cattura della CO₂, la frazione di CaO presente nel campione RC80Z che viene convertita in CaCO₃ è del 55% mentre per il campione RC questa si ferma a circa 33%. Questo dimostra anche l'effetto positivo che il supporto di perovskite ha nell'aumentare la quantità di CaO utilizzata nella cattura della CO₂. I cicli successivi di cattura della CO₂ mostrano un indice di auto-attivazione (*self activation*) di circa il 9% registrando un incremento della massa del campione RC80Z, fino a valori di 60% dopo il 20° ciclo. Tale fenomeno è assente nel campione RC in cui l'incremento in massa diminuisce costantemente raggiungendo il valore di 25% alla fine del 20° ciclo. Tale valore corrisponde ad

una disattivazione pari a circa il 40% delle prestazioni iniziali. Sulla base dei risultati osservati, il materiale combinato catalizzatore-sorbente che è stato scelto per verificarne le prestazioni catalitiche per il SE-SMR è stato il campione RC80Z. Il processo di produzione intensificato (o potenziato) mediante processo SE-SMR è stato condotto in un micro reattore con un reattore plug flow. Il reforming è stato condotto a 650 °C ed una GHSV di 20000 cm³h⁻¹g⁻¹, con rigenerazione del sorbente condotta a 850 °C. Il comportamento del sistema catalitico è in linea con quanto riportato in letteratura per i processi intensificati di produzione di H₂. La concentrazione di CO, durante la fase di pre-breakthrough è risultata estremamente bassa, confermando la buona selettività del reforming. Inoltre, la concentrazione di CO₂, che in base al limitato quantitativo di CO sarebbe dovuta essere elevata (reazione di water gas shift: CO+H₂O→CO₂+H₂), è stata invece estremamente bassa, minore dell'1%, confermando, quindi, l'efficacia della cattura della CO₂ da parte del CaO (CaO+CO₂→CaCO₃) nella fase di pre-breakthrough. L'utilizzo di tale materiale sorbente/catalizzatore in un processo intensificato (SE-SMR) per la produzione di H₂ porta la concentrazione di questo gas a valori di circa il 70% su base secca. Esaurita la capacità sorbente, la concentrazione di H₂ si abbassa a circa il 50%.

Materiali combinati Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ per la cattura di CO₂ (capitolo 2) – Per la cattura della CO₂ si usano sorbenti a base di CaO a causa della loro elevata stabilità nella carbonatazione e calcinazione (rigenerazione). La nostra attenzione si sta focalizzando nell'utilizzare come fase inerte la mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) un ossido di calcio-alluminio e come metallo catalizzatore il ferro.

Nella precedente annualità è stato preparato un materiale bifunzionale sorbente e catalizzatore, Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ attraverso un procedimento basato su un approccio a più fasi. Il primo step è stato la preparazione di mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) con il metodo di miscelazione a umido, successivamente tale ossido veniva utilizzato per la preparazione del sorbente a base di CaO (CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃) a diverse concentrazioni 50/50% e 30/70% w/w, quest'ultimo usato come supporto per la preparazione finale del composto CSCM (*Combined Catalyst and Sorbent Material*) avente simultaneamente capacità sorbente per la CO₂ e catalitiche per il processo di SE-SMR (Sorption Enhanced Steam Methane Reforming). Il composto CSCM ossia Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è stato ottenuto tramite mescolamento meccanico e trattamento termico a 900°C con Fe₂O₃. In questo lavoro invece è stato sviluppato un materiale combinato, sorbente-catalizzatore, Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃, con una sintesi ad umido (*wet impregnation*), utilizzando come precursore del metallo ferro acetato: [Fe (C₂H₃O₂)₂] denotato con la sigla FeAc.

Per la sintesi del sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è stato usato CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ in rapporto 50/50% w/w. Il metodo utilizzato per preparare CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è stato ottimizzato introducendo un passaggio nuovo (un'idratazione del materiale) rispetto alla sintesi dello scorso anno che ha portato ad un incremento nell'area superficiale e della sua capacità sorbente. Il composto CSCM (Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃) usato come sorbente per la CO₂ e catalizzatore in processi intensificati (e.g. SEG) è stato successivamente caratterizzato attraverso le seguenti tecniche XRD, SEM, BET, BJH, TG-DTG. Il valore dell'area superficiale ottenuto per il sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è stato 31,84 m²/g, un ordine di grandezza superiore rispetto al valore ottenuto nell'annualità precedente (7,46 m²/g). L'area superficiale specifica del materiale sorbente funzionalizzato con ferro: Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ si riduce a 24,98 m²/g. Come era prevedibile la presenza di ferro sulla superficie diminuisce il valore dell'area superficiale ma comunque i valori restano abbastanza alti. Si è avuto un incremento nei valori di assorbimento di CO₂: per il composto sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ si passa da un valore pari a 0,317 gCO₂/gsorb nei primi cicli, ad un valore di 0,28 al 50° ciclo (contro un valore di 0,2 gCO₂/gsorb per il sorbente sintetizzato nella precedente annualità). Si nota una buona stabilità chimica del materiale fino a 50 cicli dovuta alla fase degli alluminati di calcio che stabilizza visibilmente la capacità di assorbimento del CaO. La fase mayenite, quindi, svolge un ruolo disperdente e riduce l'agglomerazione delle particelle di CaO durante i cicli di assorbimento e desorbimento. Per quanto riguarda il composto CSCM sorbente-catalizzatore Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ l'assorbimento di CO₂ si riduce di circa del 50% (0,28 gCO₂/gsorb ai primi cicli fino a 0,124 gCO₂/gsorb per il 50° ciclo) rispetto al solo sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ma rimane comunque un buon valore per la promozione di processi intensificati per la produzione di idrogeno.

Il materiale combinato Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è stato testato per la produzione di H₂ da CH₄ e la simultanea cattura della CO₂. La concentrazione di H₂ su base secca è risultata inferiore rispetto a quella ottenuta con il rutenio (60% per il materiale a base di ferro contro il 70% del materiale a base di rutenio) disattivandosi al

secondo ciclo di produzione. Un potenziale utilizzo di questo materiale rimane comunque il reforming di tar da biomassa che risultano essere più reattivi rispetto al metano.

Analisi critica ed ottimizzazione dei parametri di processo nella fabbricazione di membrane multilayer perovskite-ceria per la separazione di O₂ dall'aria (capitolo 3) - Il capitolo 3 ha come obiettivo uno studio sperimentale sull'ottimizzazione dei parametri di processo utilizzati per la deposizione di materiali multilayer perovskite-ceria per applicazione in moduli di membrane per la separazione di ossigeno necessario per la rigenerazione di sorbenti di CO₂ in processi ossi-combustivi.

La fase attiva che abbiamo utilizzato come membrana di O₂ è un film denso di Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (Samaria-doped Ceria, SDC) depositato mediante sputtering reattivo a radiofrequenza. Un interlayer poroso di perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} (LSFC, ossidi di Lantanio, Stronzio, Ferro Cobalto) è stato depositato mediante elettroforesi (EPD) allo scopo di ridurre le porosità del supporto cilindrico metallico. Generalmente, infatti, i substrati metallici commerciali presentano una porosità piuttosto elevata rispetto allo spessore del film denso ottenuto per sputtering, che può variare da poche decine di micron a centinaia di micron. Nel nostro caso, i supporti cilindrici porosi hanno una porosità superiore ai 50 μm, che è stata considerevolmente ridotta a dimensioni inferiori allo spessore del film denso (4,44 μm) attraverso l'interlayer EPD, favorendo così l'aderenza del film denso ottenuto mediante sputtering. I materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista della morfologia mediante microscopio elettronico a scansione FE-SEM, dal punto di vista chimico mediante analisi EDX, e dal punto di vista strutturale mediante diffrazione da raggi X, XRD. Sui film SDC l'analisi ottica mediante spettroscopia UV-Vis-NIR ha consentito la calibrazione dello spessore dei film. La scelta di perovskiti quaternarie a base di La per la deposizione dell'interlayer invece che di Ba è giustificata dalla maggiore resistenza di questo metallo alla formazione di carbonati. La presenza di Ba in atmosfera di CO₂ durante la separazione di O₂ ad opera della membrana, potrebbe formare un guscio di carbonato di bario che inibisce la migrazione dello ione ossigeno attraverso la membrana riducendone, quindi, la permeabilità. Dopo un'estensiva campagna esplorativa, sono state individuate le condizioni ottimali di deposizione dell'interlayer per elettroforesi e sono stati individuati i tempi di sedimentazione e i tempi di deposizione necessari per la formazione di un film privo di difetti (i.e. agglomerati e crepe). Le dimensioni degli agglomerati si riducono con i tempi di sedimentazione, e solo dopo 20 minuti di sedimentazione è possibile ridurre la dimensione media ad un valore inferiore ai 3 μm. Tempi di deposizione di 4 minuti provocano la formazione di crepe nello strato, mentre tempi di deposizione di 1 e 2 minuti permettono la formazione di un interlayer privo di crepe. Questa prima fase di ottimizzazione del film mediante elettroforesi è stata condotta su substrati metallici densi a geometria planare, opportunamente lavorati in modo da ottimizzare l'adesione del film. La deposizione del film denso di SDC mediante sputtering è stata ottimizzata sia su supporti planari densi di vari materiali (vetro, Si, LSFC), sia su supporto cilindrico poroso, utilizzando in quest'ultimo caso un cilindrico costituito da acciaio AISI 316 con pori di dimensione ≥50 μm. I film densi di SDC depositati su interlayer LSFC hanno mostrato una buona aderenza, assenza di difetti e/o crepe, anche dopo annealing ad 800°C per 90 minuti.

Produzione di membrane composite innovative a base di GO per la separazione di O₂ (capitolo 4) – L'obiettivo di questa attività di ricerca è lo sviluppo di una membrana innovativa per la separazione dei gas a bassa temperatura a base carboniosa. In particolare in questo anno di attività il lavoro sperimentale si è concentrato sulla: (a) progettazione di soluzioni di ossido di grafene (GO) idonee ad essere utilizzate per la produzione di una membrana piana composita costituita da un supporto poroso su cui depositare il film di GO; (b) verifica del funzionamento delle membrane prodotte mediante test di permeazione effettuate utilizzando H₂. La membrana è stata ulteriormente testata in altre campagne esplorative per determinarne la permeabilità ai seguenti gas: O₂, He, N₂ e CO₂.

Le caratteristiche principali di una membrana composita sono: l'adesività del film attivo al substrato che deve mantenersi nel tempo, la permeabilità e la selettività dei gas. I parametri che possono influenzare tali caratteristiche sono: (i) *la sintesi del GO (grado di ossidazione della grafite, e la sua esfoliazione)*, (ii) *le caratteristiche chimico-fisiche della soluzione utilizzata per ottenere il film da depositare, (tra le caratteristiche principali ricordiamo: a) la distanza interplanare dei piani reticolari (d), b) le dimensioni e lo*

spessore dei fiocchi di GO), (iii) le proprietà chimico fisiche del supporto e (iv) la tecnica utilizzata per la preparazione della membrana. A tale scopo, la sintesi dell'ossido di grafene è stata eseguita utilizzando una procedura ottimizzata in laboratorio che si basa sul metodo di Hummers modificato. La successiva operazione di purificazione del materiale, molto importante per l'ottenimento di un prodotto di buona qualità, è stata fatta mediante lavaggi con acqua bidistillata utilizzando dopo una prima filtrazione normale sotto vuoto, che ha permesso l'eliminazione di una gran parte degli inquinanti dal prodotto di sintesi, una seconda fase di purificazione condotta avvalendosi di un impianto di micro filtrazione tangenziale progettato in ENEA ottenendo uno slurry di GO. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato mediante tecniche chimico fisiche quali (XRD, TG/DTA, FT-IR, UV-vis e FE-SEM).

Per la produzione di membrane, sono state preparate *soluzioni di GO a diverse concentrazioni* e a diversi tempi di sonicazione, sia partendo dallo slurry purificato, sia partendo da polvere di GO ottenuta dopo essiccazione dello slurry stesso. Come supporto alla membrana, si è scelto di utilizzare un disco di diametro 2,5 cm di materiale ceramico poroso. Per la produzione di membrane, sono state esplorate le tecniche di deposizione del GO: *filtrazione sotto vuoto, spin-coating e drop-casting.*

I primi test di permeazione sulle membrane piane sono stati effettuati utilizzando gas puri H₂, He, O₂, N₂ e CO₂ a temperatura ambiente avendo precedentemente progettato e fatto eseguire una camera di misura in acciaio. Il metodo scelto per la determinazione della permeazione di H₂, He, N₂, CO₂ e O₂ attraverso le membrane è una "gas-phase technique". Il gas viene immesso nel campione tramite un "mass flow controller" che, insieme a un "compact piezo gauge", consente di impostare la pressione su qualsiasi valore compreso tra 1,0 10²-2,0 10⁵ Pa (da 1 mbar a 2 bar). Le misure in questo caso sono state effettuate a temperatura ambiente. I risultati ottenuti relativi alla stabilità della membrana e di permeabilità dei gas ci hanno comunque permesso di fare alcune valutazioni : (i) la concentrazione della soluzione di GO, non deve superare i circa 2 mg/ml per avere una dispersione di GO priva di agglomerati che, se presenti, potrebbero compromettere l'omogeneità del film depositato,(ii) Le tecniche di deposizione che hanno dato i migliori risultati sul substrato ceramico testato, sono quelle per filtrazione sotto vuoto e per drop- casting, (iii) i tempi di sonicazione delle soluzioni influenzano le dimensioni e lo spessore dei fiocchi di GO, facendo variare la distanza interplanare (d) che agisce direttamente sulla selettività di separazione dei gas.

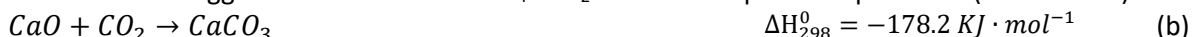
1 Introduzione generale

L'incremento demografico e produttivo di molti paesi sta portando ad un continuo aumento della richiesta energetica. Lo sviluppo di fonti energetiche *carbon-neutral* è necessario per limitare quanto più possibile l'emissione di gas serra, principalmente CO₂, che contribuiscono al riscaldamento globale del pianeta e a cambiamenti climatici con impatti enormi sull'ecosistema. Per il suo basso impatto ambientale e l'assenza di CO₂ emessa durante la sua combustione, l'idrogeno è stato preso in considerazione come vettore energetico per la decarbonizzazione nella la strategia europea (Comunicazione della Commissione UE 773-2018). Le linee guida europee prevedono la diffusione di idrogeno rinnovabile nel lungo periodo (idrogeno verde prodotto attraverso elettrolisi alimentata da fonti rinnovabili o gassificazione della biomassa se conforme ai requisiti di sostenibilità) e idrogeno a basse emissioni di carbonio (anche detto idrogeno blu, ottenuto dal *reforming* del gas naturale e combinato con CCS) nella fase di transizione. Il ruolo dell'idrogeno pulito è in continua crescita soprattutto in determinati settori come in quello dei trasporti oppure negli altri settori, come ad esempio, il settore industriale (soprattutto nei comparti "difficili da abbattere" che richiedono di fornire alte temperature, ad esempio i settori della siderurgia, del cemento, del vetro, della ceramica e della carta) oltre che usato per la produzione di prodotti chimici e nella raffinazione del petrolio. L'idrogeno con una densità energetica tra le più alte (120-140 MJ Kg⁻¹), se comparato con i principali combustibili, è un vettore energetico promettente perché la sua ossidazione genera solamente acqua.

Tuttavia, la sua produzione su larga scala è ancora principalmente condotta con il processo di reforming del metano che è altamente energivoro (reazione a). Come principale sottoprodotto il reforming genera circa 5,5 kg di CO₂ per ogni chilo di H₂ prodotto, impedendone l'impiego come vettore energetico carbon-neutral. Nell'industria petrolchimica la CO₂ viene separata da syngas di carbone o da reforming del metano mediante solventi a base di ammine aumentando ulteriormente l'impatto ambientale dell'intero processo di produzione di H₂. I sorbenti a base di calcio proposti in questo lavoro hanno un impatto ambientale quasi nullo se confrontato con i solventi di cui sopra. Inoltre, una volta esaurita la capacità sorbente, il materiale a base di calcio può essere riusato in diversi processi industriali come, ad esempio, nella produzione di cemento. Non di meno, essendo estremamente endotermico, il reforming è termodinamicamente limitato nelle condizioni generalmente impiegate (800 – 1000 °C).

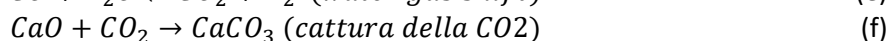
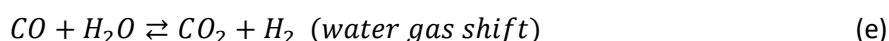
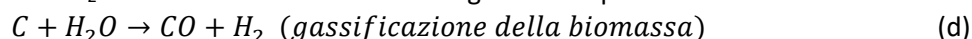


L'impiego di sorbenti a base di calcio (equazione b e c) inoltre consente di andare oltre i limiti termodinamici consentendo una maggiore conversione del CH₄ in H₂ anche a temperature più basse (circa 650 °C).

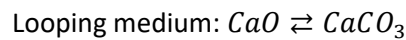
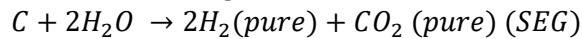


Quindi, è possibile catturare la CO₂ prodotta con un sorbente favorendo anche la resa di idrogeno attraverso il principio di Le Châtelier incrementando l'efficienza complessiva della produzione di H₂ da reforming del metano. Tra i principali sorbenti per catturare CO₂ c'è il CaO, perché la sua reazione con CO₂ convertendosi in CaCO₃ è cineticamente favorita a 650 °C rilasciando calore secondo la reazione esotermica riportata nell'equazione b. Di fatto, il reforming del metano potenziato (o intensificato) dall'assorbimento di CO₂ (SE-SMR) impiegando CaO come sorbente è esotermico (equazione c) e favorito a più bassa temperatura, tipicamente tra 500 e 700 °C, rispetto al reforming convenzionale. Il processo complessivo del SE-SMR è rappresentato in Figura 1 - 1(a). **Nel capitolo 2 si affronterà lo studio sperimentale di un processo intensificato SE-SMR per la produzione di H₂ mediante un materiale combinato sorbente/catalizzatore Ru/CaO-CaZrO₃.**

La Figura 1 - 1(b). mostra invece la produzione di H₂ mediante un altro processo intensificato (o potenziato) basato sulla gassificazione di biomasse. Tale processo noto come SEG (Sorption Enhanced Gasification) prevede un reattore a letto fluido alimentato da biomasse ed una corrente di vapore e se integrato ad un processo di cattura e stoccaggio di CO₂ può dare luogo ad un syngas ad alto contenuto di H₂ e ad una contemporanea rimozione di CO₂ dall'aria. Le reazioni che avvengono in un processo SEG sono:



Sommando le tre reazioni si ottiene la reazione generale intensificata SEG:



Uno dei problemi principali di produzione di H_2 mediante gassificazione è la produzione di molecole pesanti che condensano in punti freddi ostruendo il passaggio del syngas prodotto. Tra le tecnologie di conversione del tar, il reforming catalitico è stato considerato l'approccio più efficace per convertire il catrame in idrocarburi leggeri, H_2 e contenuto di CO. Viene solitamente eseguito a temperature di 600-900 °C. I catalizzatori usati sono quelli a base di Ni, a base di Co, a base di Fe e metalli nobili come quelli a base di Rh, e a base di Pt. In particolare, i catalizzatori a base di Ni hanno un'alta attività e basso costo ma si disattivano velocemente grazie alla deposizione di coke e alla sinterizzazione. **Nel capitolo 2 si affronterà la sintesi e caratterizzazione di un materiale sorbente-catalizzatore, Fe/CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e verrà utilizzato anche per un processo intensificato SE-SMR per la produzione di H_2 da metano.** Le fasi di ferro favoriscono la produzione di H_2 e la fase CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ catturano simultaneamente CO_2 durante diversi cicli di carbonatazione-calcinazione. È stato scelto il ferro metallico anziché il nickel, perché non è tossico, non favorisce la formazione di depositi carboniosi (che disattivano il catalizzatore) e ha un costo competitivo nel mercato industriale.

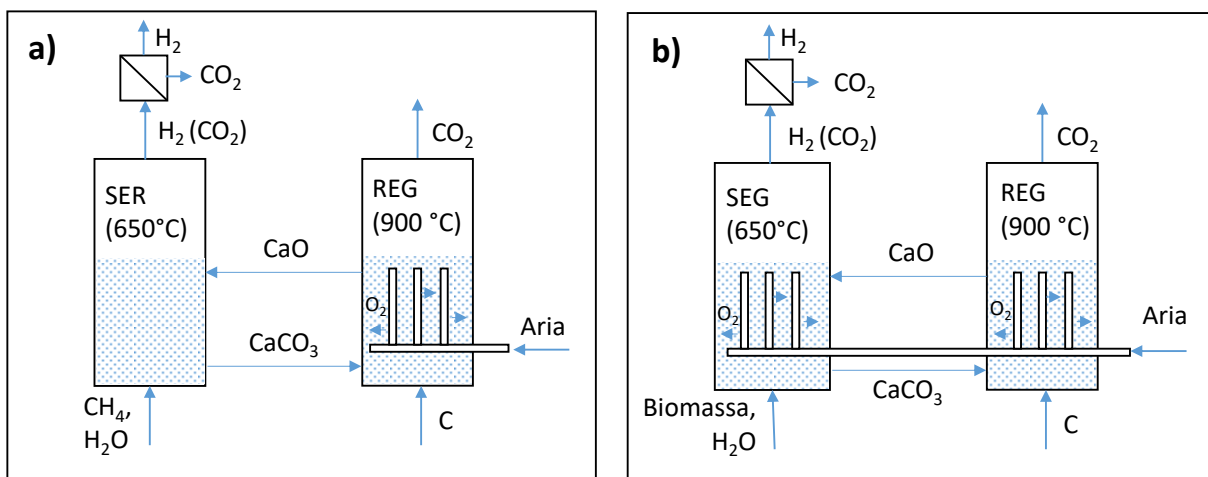


Figura 1 - 1 Schemi di principali processi intensificati per la produzione di H_2 : (a) Enhanced Reforming (SER) per la produzione di idrogeno blu da reforming del metano; (b) Sorption Enhanced Gasification per la produzione di H_2 da gassificazione di biomassa

La Figura 1 - 1 (a-b) mostra come per rendere continuo l'intero processo di produzione intensificata di H_2 (sia da SE-SMR che da SEG), sia necessario rigenerare il sorbente decomponendo il $CaCO_3$ in CaO liberando quindi il CO_2 . Tale processo avviene in un reattore a letto fluido denominato REG in cui il sorbente esausto viene portato da una temperatura di circa 650 °C (uscita dal processo intensificato) a temperature non inferiori a 900 °C in cui viene fluidizzato mediante corrente di CO_2 e decomposto in CaO. La CO_2 così liberata viene avviata a stoccaggio o riutilizzo. Per la calcinazione del sorbente esausto con la tecnologia *oxy-fuel combustion*, si vedrà nel capitolo 3 come le membrane più adatte per la separazione in situ di O_2 all'interno del reattore REG siano del tipo OTM (*Oxygen Transport Membrane*). Tali membrane sono costituite da materiale ceramico non poroso capace di far fluire ioni O^{2-} ed elettroni in direzione opposta, come rappresentato in Figura 1 - 2. Quando un gas reattivo, come il metano necessario al processo combustivo, è presente sul lato permeato (*sweep gas*), questo aiuta ad aumentare il gradiente di potenziale chimico attraverso la membrana, consumando l'ossigeno permeato e mantenendo elevata la temperatura; di conseguenza la velocità di permeazione dell'ossigeno migliora. La CO_2 liberata dal processo combustivo e dalla rigenerazione del sorbente sulla morfologia, stabilità e prestazione della membrana a conduzione mista ionico-elettronica (MIEC) potrebbe avere un effetto negativo sulla prestazione della membrana perovskitica.

Infatti, nella struttura perovskitica di tipo ABO_3 , i metalli alcalino terrosi nel sito A come Ba e Sr sono inclini a reagire con la CO_2 per formare uno strato di carbonato. Ad accompagnare la formazione di carbonato è la comparsa delle fasi di ossido metallico come CoO e Fe_3O_4 .

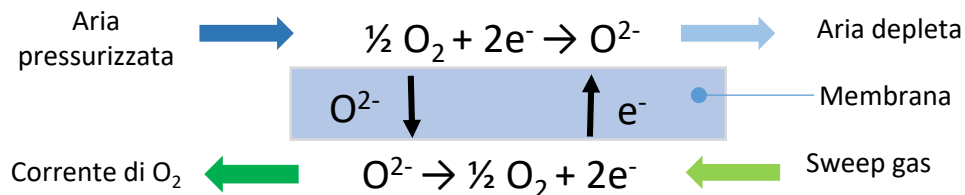


Figura 1 - 2 Schema di funzionamento di una membrana a conduzione mista ionica elettronica per la separazione di O_2 contenuto nell'aria

Per evitare, l'insorgenza di questi fenomeni nel capitolo 3 si è analizzata la fabbricazione di membrane OTM di tipo LSCF (Lantanio Stronzio, Cobalto Ferro), più stabili e resistenti in ambienti reattivi. Tali membrane potrebbero essere impiegate anche nel processo SEG per fornire O_2 durante la produzione di syngas. La gassificazione, infatti, è un processo endotermico ed è necessario un apporto di energia mediante la combustione di parte della biomassa con ossigeno.

Inoltre, **nel capitolo 4, si studierà una classe di membrane per la separazione e purificazione a più bassa temperatura del gas prodotto mediante processi SEG e SE-SMR** (vedi Figura 1 - 1 (a-b)). In particolare verrà presa in considerazione una classe innovativa di membrane composite costituite da uno *scaffold* poroso di materiale ceramico e di un film di materiale attivo a base di grafene ossido. Tali membrane verranno caratterizzate in termini di permeazione ai seguenti gas: H_2 , He, N_2 e CO_2 , O_2 per un suo utilizzo nella separazione di H_2 prodotto da altre specie gassose.

2 Materiali combinati a base di calcio per cattura della CO₂

Autori: I. Luisetto, N. Lisi, R. Chierchia, E. Serra, S. Stendardo (sintesi, caratterizzazione e test catalitici su materiale Ru/CaO-CaZrO₃)

Autori: G. Vanga, D. Mirabile Gattia (sintesi, caratterizzazione su materiale Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃)

2.1 Introduzione

Nell'introduzione generale si è visto come per rendere possibile la produzione intensificata di H₂ sia necessario avere un sorbente di CO₂ a base di calcio in grado di reagire con il CO₂ ad una temperatura di circa 650 °C e di avere elevata stabilità chimica durante la sua rigenerazione a temperatura non inferiore a 900 °C. Tale processo è noto come *Calcium Looping* (CaL). Oltre ai vantaggi dal punto di vista termodinamico a cui si è fatto cenno sopra, il processo CaL rispetto al processo con solventi liquidi ha il vantaggio di essere un processo intrinsecamente circolare. Diversamente dalla tecnologia a scrubbing liquido in cui il solvente esausto deve essere smaltito in discarica come rifiuto speciale, il sorbente a base di calcio una volta esaurita la propria capacità sorbente può essere avviato a diversi cicli produttivi. Uno dei settori produttivi che potrebbe beneficiare da un tale processo di decarbonizzazione è l'industria del cemento e dell'acciaio. In questi settori si fa largo uso di minerali a base di calcio. Nell'industria del cemento il carbonato di calcio o la dolomite entrambi di origine naturali sono le materie prime, insieme ad altri minerali, per la produzione del clinker che sta alla base del cemento. Il riuso di materiali sorbenti di CO₂ potrebbe quindi rendere economicamente interessante la decarbonizzazione di questi settori altrimenti difficili da "abbattere" dal punto di vista delle emissioni. Tuttavia le reazioni di carbonatazione e calcinazione non sono reversibili e si assiste ad una riduzione delle prestazioni del materiale. La reazione di carbonatazione avviene mediante due processi in serie. La prima fase riguarda la rapida reazione superficiale tra la CO₂ e l'ossido di calcio che si trasforma gradualmente in CaCO₃, la seconda fase è governata dalla lenta diffusione della CO₂ attraverso lo strato di CaCO₃. La prima fase termina quando i pori attraverso cui la CO₂ diffonde si riempiono di CaCO₃ che ha un volume molare doppio rispetto al CaO. A causa dell'insorgenza di questo strato di carbonato, l'intero processo di cattura della CO₂ inizia ad essere governato anche dalla diffusione della CO₂. Le prestazioni del materiale tendono a diminuire fino a raggiungere un plateau. Da questo momento in poi, il processo è governato dalla sola diffusione di CO₂ all'interno della particella ed il materiale può considerarsi esaurito. A questo punto è necessario che il materiale venga rigenerato mediante un processo di calcinazione a circa 900 °C. L'elevata temperatura e la presenza di CO₂, durante la rigenerazione, potrebbero portare il sorbente verso un processo di sinterizzazione dei grani di CaO e del catalizzatore. A causa di questo processo si potrebbe assistere, durante i successivi cicli di cattura di CO₂, ad una progressiva riduzione della prestazione del materiale in termini di cattura della CO₂ [1] e quindi anche di produzione di H₂. Tale fenomeno di riduzione delle prestazioni di cattura è più marcato in materiali di origine naturale [1]. Per tale motivo, nell'ultimo decennio sono state dedicate intense attività di ricerca allo sviluppo di sorbenti sintetici a base di CaO a causa della loro elevata reattività rispetto alla CO₂, cinetica di carbonatazione/calcinazione rapida, buona stabilità ciclica e costi di produzione relativamente bassi. Su questa nuova classe di sorbenti sintetici a base di CaO la comunità scientifica ha concentrato i propri sforzi per selezionare una classe di materiale resistente al fenomeno della sinterizzazione. In particolare sono stati formulati nuovi supporti (e.g. Al₂O₃, MgO, La₂O₃ e ZrO₂) che, essendo inerti, agiscono come distanziatori tra le particelle di CaO, riducendone l'agglomerazione e quindi la sinterizzazione durante il loro utilizzo in processi ciclici di cattura della CO₂ [2]. Per quanto riguarda la scelta della fase catalitica, molti dei metalli di transizione generalmente impiegati per il reforming del metano (e.g. Ni, Co) sono poco attivi a queste temperature più basse (~650°C), e sono facilmente disattivati in seguito alla formazione di residui carboniosi che avviene durante la reazione di reforming del metano [3] [4]. Inoltre è necessario impiegare un quantitativo di catalizzatore non trascurabile, tra il 10 e il 20 % in peso, limitando la capacità di assorbimento di CO₂ per unità di massa [5]. In questa annualità sono stati presi in considerazione i seguenti metalli Fe e Ru.

2.2 Sintesi di materiali combinati catalizzatori-sorbenti Ru/CaO-CaZrO₃.

Catalizzatori eterogenei basati su metalli appartenenti al gruppo del platino (e.g. Ru, Pd, Pt) risultano attivi in questo intervallo di temperatura anche se impiegati in bassa quantità (anche < 1% in peso) e resistono alla formazione di residui carboniosi [6] [7]. Per studiare le prestazioni nel processo SE-SMR con catalizzatori-sorbenti innovativi, abbiamo quindi scelto il Ru come elemento cataliticamente attivo per il reforming del

metano. Il rutenio (Ru) è stato scelto perché ha un costo comparabile ai più tradizionali metalli di transizione Ni e Co ma è attivo alle più basse temperature tipiche del processo SE-SMR (600-700 °C) anche se addizionato in bassa percentuale. I materiali combinati catalizzatori-sorbenti sono stati preparati con una composizione dell'1,5% in peso di Ru supportato da: (i) CaO o (ii) su una matrice solida costituita dall'80% in peso di CaO e il rimanente 20% dalla perovskite CaZrO_3 e sono stati denominati rispettivamente RC e RC80Z. Per la sintesi si è adottato il metodo di complessazione dei metalli con acido citrico: i reagenti $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e il complessante acido citrico, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sono stati disciolti con una minima quantità di H_2O formando una soluzione concentrata. Sotto costante agitazione la temperatura della soluzione è stata portata a 80 °C per ottenere un gel viscoso. La temperatura è stata aumentata a 250 °C per innescare una debole combustione, producendo un solido pulverulento che poi è stato calcinato in un forno a muffola a 800 °C per 5 ore.

2.3 Sintesi del sorbente $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Il metodo utilizzato per preparare il sorbente $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ è una modifica del metodo precedentemente descritto nel report della prima annualità del presente piano triennale [8]. La percentuale di ossido di calcio (al 50% in peso) viene aggiunta a $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e preparata con la metodologia descritta in [8]. La principale differenza è che dopo che il solido è stato essiccato e calcinato a 900 °C per 3 ore a 10°/min veniva effettuata una idratazione del materiale seguita da un'ulteriore calcinazione a 500°C.

2.4 Preparazione miscela $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Il materiale $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ usato come supporto è stato CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ in rapporto 50/50% w/w. E' stata pesata un'aliquota di campione di FeAc ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$) tale da ottenere nel composto finale ($\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) una concentrazione del metallo del 10% e posta in una beuta con 20 ml di H_2O distillata deionizzata (18,2 M Ω) con il composto $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. La soluzione veniva poi agitata (3 rpm) per circa 2 ore, successivamente veniva messa in un bagno a ultrasuoni a $T=60^\circ\text{C}$ per tre ore e lo slurry ottenuto veniva messo ad essiccare su piastra riscaldante a $\sim 110^\circ\text{C}$ per tutta la notte. Al materiale ottenuto, uno strato solido, si è effettuato un trattamento termico a 500°C per 3 ore per produrre in maniera controllata gli ossidi e successivamente effettuato un trattamento di calcinazione a 750°C per 4 ore.

2.5 Caratterizzazione dei catalizzatori-sorbenti $\text{Ru}/\text{CaO}-\text{CaZrO}_3$.

Le fasi cristalline sono state caratterizzate con la diffrazione a raggi X (XRD) usando lo strumento Rigaku Miniflex nell'intervallo 2θ tra 10-80°. Le proprietà tessiturali sono state ottenute acquisendo le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196 °C con un apparato ASAP 2020 (Micromeritics). Prima dell'analisi i campioni sono stati degassati a 350 °C per 4 ore. L'area della superficie specifica è stata determinata con il metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET) nell'intervallo lineare di pressione relativa (p/p^0) di 0.03-0.3. Le distribuzioni della dimensione dei pori sono state calcolate con il metodo Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Il volume totale dei pori è stato stimato alla pressione relativa p/p^0 di 0,95. La composizione chimica della superficie è stata analizzata mediante la spettroscopia fotoelettronica dei livelli di core a raggi X (XPS) con lo strumento VG Excalab MKII. Per aumentare il rapporto segnale rumore i campioni sono stati pressati per formare delle sottili pasticche ed inserite nella precamera di analisi che è stata successivamente degasata in alto vuoto per 24 ore. La riduzione a temperatura programmata (TPR) dei materiali combinati catalizzatori-sorbenti è stata condotta con uno strumento Autochem 2950 HP (Micromeritics) equipaggiato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Il campione (200 mg) è stato introdotto in un reattore ad U in acciaio AISI 316L mantenuto in flusso di 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ con una miscela riducente costituita dal 5% H_2 in Ar, la temperatura è stata quindi portata fino a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C min^{-1} . L'analisi morfologica è stata eseguita con un microscopio elettronico a scansione con sorgente di elettroni a emissione di campo (FEG-SEM) LEO 1530 (ZEISS). Prima dell'analisi i campioni sono stati dispersi con alcool isopropilico mediante un bagno ad ultrasuoni e depositati su un film di grafite. L'analisi della cattura di CO_2 dei materiali combinati catalizzatori-sorbenti è stata effettuata con una termo-microbilancia TGA/DSC1 Star System (Mettler Toledo). Una quantità di campione (~ 10 mg) è stata posta in un crogiolo (30 μl) di allumina. Prima del test di carbonatazione, il campione è stato pretrattato con un flusso di N_2 di 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ fino a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 50 °C min^{-1} e tenuto in isoterma per 5 minuti al fine di rimuovere tutte

le impurità e la CO₂ e l'umidità adsorbita. La capacità di cattura di CO₂ è stata analizzata flussando una miscela costituita da 70 cm³ min⁻¹ di CO₂ e 30 cm³ min⁻¹ di N₂ per 10 minuti a 600 °C seguita dalla fase di calcinazione con un flusso di N₂ di 100 cm³ min⁻¹ fino a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 50 °C min⁻¹ e tenuto in isoterma per 5 minuti. Le prestazioni e la stabilità dei catalizzatori-sorbenti sono state valutate attraverso 20 cicli di carbonatazione-calcinazione. La capacità ciclica di cattura di CO₂ è stata calcolata con la formula (1) dove m_{min} è la massa iniziale e m_{max} è la massa dopo carbonatazione nell'ennesimo ciclo (*i*); la conversione di CaO è stata calcolata con la formula (2), in cui M_{CaO} e M_{CO₂} sono le masse molari di CaO e CO₂ rispettivamente, con η si indica la percentuale in peso di CaO.

$$CO_2 \text{ uptake } (C_i) = \frac{m_{max,i} - m_{min,i}}{m_{min,i}} \quad (1)$$

$$CaO \text{ conversion } (X_i\%) = \frac{C_i \times M_{CaO}}{\eta \times M_{CO_2}} \times 100 \quad (2)$$

2.6 Attività catalitica per la reazione SE-SMR.

L'attività catalitica per la reazione SE-SMR è stata condotta con un sistema PID Eng & Tech Microactivity-Reference System (Micromeritics) schematizzato in Figura 2 - 1. È stato impiegato un reattore a letto fisso in acciaio AISI 316L (d., ½ ") collegato a tre controllori di flusso di massa per i gas in ingresso e da una pompa per l'ingresso di H₂O. Il flusso di CH₄, 10 cm³min⁻¹, era introdotto insieme ad una corrente di N₂, 90 cm³min⁻¹, la miscela reattiva era costituita dal rapporto molare CH₄:H₂O = 3. Un quantitativo in massa di 0,3 grammi di catalizzatore-sorbente è stato caricato nel reattore per avere una velocità spaziale normalizzata per massa (gas hourly space velocity, GHSV) su base secca pari a 20000 cm³h⁻¹g⁻¹. Il flusso in uscita dal reattore è stato inviato a un condensatore per rimuovere l'acqua e quindi analizzato in continuo utilizzando un sistema Advance Optima 2000 (ABB), dotato di tre rilevatori: conducibilità termica, cella elettrochimica e infrarossi, per il monitoraggio della concentrazione di H₂, CH₄, CO e CO₂ nel gas secco in uscita. I catalizzatori-sorbenti sono stati attivati a 800 °C per 1 ora, facendo fluire una miscela costituita da 30 cm³min⁻¹ H₂ e 70 cm³min⁻¹ di N₂.

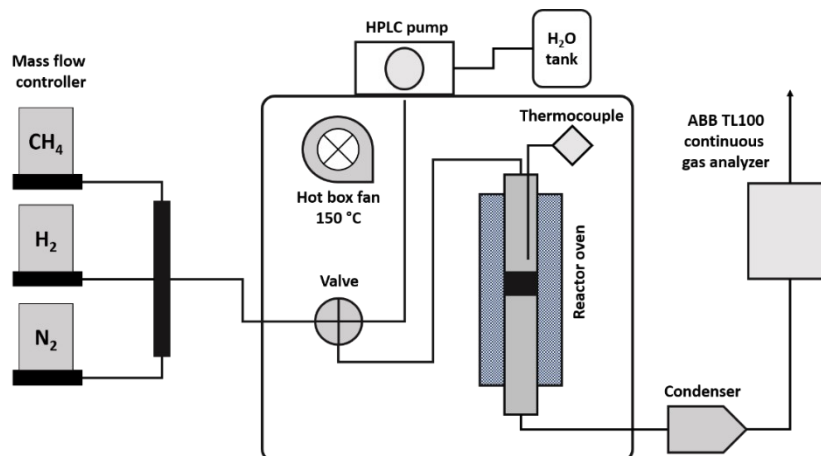


Figura 2 - 1 Schema del reattore impiegato per la reazione SESR.

2.7 Risultati e discussioni

2.7.1 Caratterizzazione chimico-fisica del sistema combinato Ru/CaO-CaZrO₃.

Gli spettri XRD dei sistemi RC e RC80Z sono riportati in Figura 2 - 2. Il campione RC mostrava picchi a 32,4°, 37,6°, 54,0°, 64,3°, 67,5° e 80,0° assegnati ai piani reticolari (111), (200), (220), (311), (222), e (400) di CaO (JCPDS n. 37-1497), con gruppo spaziale Fm-3m, con la dimensione media dei cristalliti, calcolata mediante l'equazione di Scherrer, di 38 nm. Anche il campione RC80Z aveva i picchi di diffrazione della fase CaO con una dimensione media dei cristalliti di 41 nm, quindi molto simile a quella del campione RC. Inoltre, erano presenti dei picchi poco intensi a 31,6°, 45,3°, 51,0°, 55,8°, 56,8°, 65,9° e 75,0° che sono stati assegnati ai

piani reticolari (121), (202), (222), (123), (321), (242) e (161) della perovskite CaZrO_3 (JCPDS n. 35-0790) con struttura ortorombica e gruppo spaziale $Pcmn$, la dimensione media dei cristalliti di questa fase non è stata determinata perché i picchi non erano chiaramente risolti. In entrambi i campioni non erano presenti picchi di RuO_2 (vedi Figura 2 - 2). Le isoterme di assorbimento e desorbimento di N_2 dei campioni RC e RC80Z sono riportate in Figura 2 - 3 e le principali proprietà tessiturali sono compilate in Tabella 2 - 1. Entrambi i campioni mostravano un andamento classificabile di tipo II corrispondente a materiali con macro-pori. Il campione RC80Z aveva una maggiore area superficiale ($22,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) rispetto al campione RC ($11,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) indicando che l'aggiunta di zirconio nella sintesi migliorava le caratteristiche tessiturali del catalizzatore-sorbente, fondamentali per una maggiore attività catalitica e per migliorare la capacità sorbente in più cicli. La caratterizzazione morfologica dei campioni RC e RC80Z è riportata in Figura 2 - 4. Il campione RC mostra particelle aggregate con dimensioni di $224 \pm 67 \text{ nm}$ di CaO . Il campione RC80Z è costituito da particelle con una distribuzione bimodale, alcune con una morfologia sferica con dimensioni di $30 \pm 7 \text{ nm}$, dovute alla perovskite CaZrO_3 , e particelle con dimensioni di $267 \pm 7 \text{ nm}$ attribuibili a CaO . È importante notare come nel campione RC le particelle di CaO , apparentemente di dimensioni minori di quelle presenti nel campione RC80Z, erano morfologicamente sinterizzate, invece nel campione RC80Z le particelle di CaO erano rivestite da quelle di CaZrO_3 , risultando disaggregate tra loro.

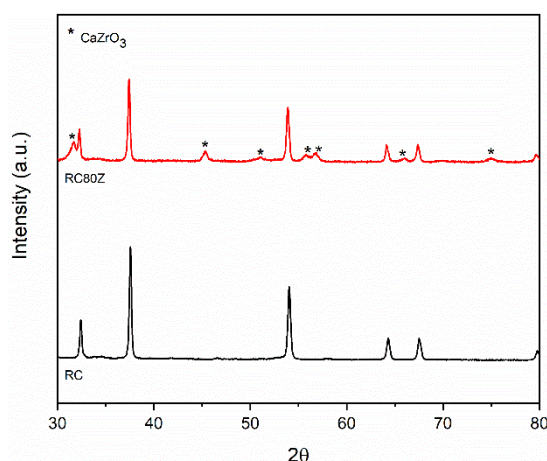


Figura 2 - 2 Spettri XRD dei catalizzatori sorbenti calcinati a $800 \text{ }^\circ\text{C}$

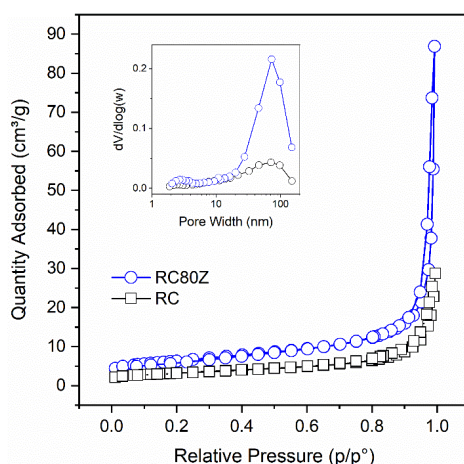


Figura 2 - 3 Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 e distribuzione della dimensione dei pori (nel riquadro della figura) dei campioni RC (\square) e RC80Z (\circ).

La composizione della superficie dei sistemi RC e RC80Z è stata analizzata mediante la spettroscopia XPS. Per entrambi i catalizzatori-sorbenti sono state osservate diverse bande sovrapposte nella regione $\text{C}1s$, dovute alla contaminazione da carbonio e alla formazione di carbonati sulla superficie. Questi picchi

impedivano di determinare univocamente le caratteristiche del picco Ru3d, per cui la caratterizzazione si è focalizzata sugli elementi O1s, Ca2p e Zr3d come riportato in Figura 2 - 5.

Tabella 2 - 1 Proprietà tessiturali.

	Area superficiale (m ² g ⁻¹)	Volume dei pori (cm ³ g ⁻¹)
RC	11,2	0,043
RC80Z	22,3	0,132

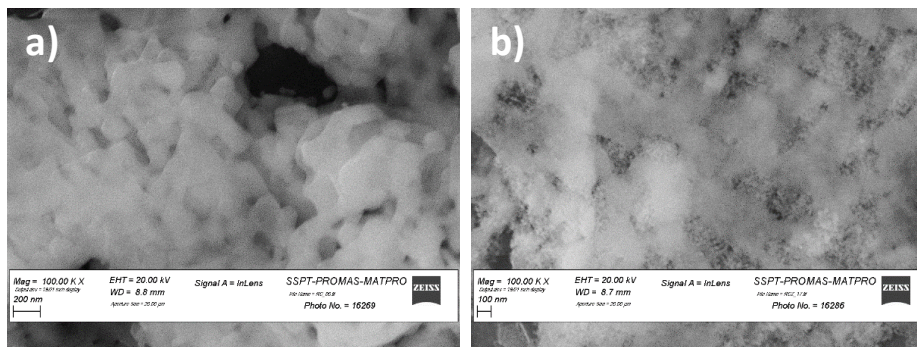


Figura 2 - 4 Immagini FE-SEM dei catalizzatori-sorbenti RC (a) e RC80Z (b).

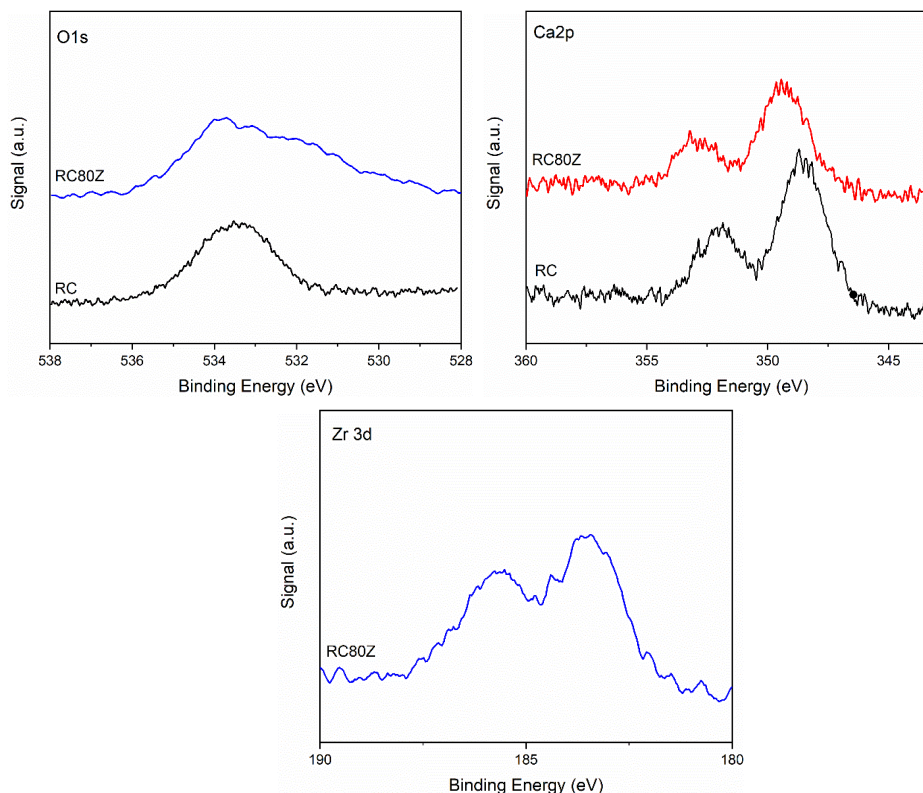


Figura 2 - 5 Spettri XPS dei campioni RC e RC80Z per gli elementi O1s, Ca2p e Zr3d

Il profilo O1s del campione RC presentava un picco con un massimo a 533 eV assegnato all'ossigeno di superficie del CaO. Il profilo O1s del campione RC80Z era costituito da un picco intenso a 534 eV con una spalla a 532 eV, attribuiti all'ossigeno di superficie nelle fasi CaO e CaZrO₃, rispettivamente [9]. Il profilo Ca2p dei campioni RC e RC80Z mostrava un picco intenso a ~352 eV (Ca2p_{3/2}) ed uno di minore intensità a circa ~348 eV (Ca2p_{1/2}). Nel campione RC80Z la fase CaZrO₃ rendeva questi picchi meno intensi, rispetto al

campione RC. Lo zirconio era rilevato nella regione Zr3d da due bande sovrapposte a 185 eV (Zr3d_{5/2}) e 183 (Zr3d_{5/2} spin-orbita). I profili H₂-TPR dei catalizzatori-sorbenti sono illustrati in Figura 2 - 6. Il campione RC presentava un debole consumo di H₂ a partire da 150 °C che cresceva gradualmente per raggiungere il massimo a 320 °C (picco α), la riduzione terminava repentinamente per poi aumentare nuovamente formando due intensi picchi sovrapposti con massimo a 523 e 572 °C (picchi β e γ), rispettivamente. Il campione RC80Z mostrava un profilo simile, tuttavia era molto più marcato il consumo a bassa temperatura con un picco ben distinto a 192 °C (picco α). A circa 400 °C era presente un picco con un segnale in negativo attribuibile al desorbimento da carbonati [10]. All'aumentare della temperatura era evidente un picco intenso con un massimo a 518 °C (picchi β). In accordo con la letteratura il picco α riscontrato a bassa temperatura è stato assegnato alla riduzione di RuO₂+2H₂→Ru+2H₂O distribuito sulla superficie, ma non interagente con l'ossido CaO o la miscela CaO-CaZrO₃ [11]. Il picchi β e γ sono invece dovuti alla riduzione di specie Ru fortemente interagenti, o in soluzione solida con gli ossidi di supporto [7].

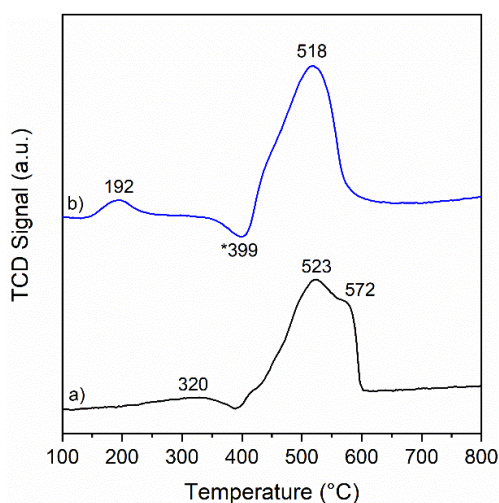


Figura 2 - 6 Profili H₂-TPR dei catalizzatori-sorbenti RC (a) e RC80Z (b) tra 100 e 800 °C.

2.7.2 Caratterizzazione chimico-fisica del sistema combinato sorbente/catalizzatore a base di ferro

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata attraverso XRD, SEM, BET, BJH, H₂-TPR per poterne valutare la struttura interna in termini di area superficiale, formazione di fasi cristalline e formazioni di cluster di sorbente e catalizzatore. La capacità sorbente del materiale CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ viene valutata attraverso analisi termogravimetrica con una TGA della Mettler-Toledo.

2.7.2.1 Analisi BET, BJH ed isoterme di assorbimento e desorbimento di N₂

L'analisi BET, che prende il nome dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller, è la principale tecnica di analisi che permette di misurare l'area superficiale (m²/g) di un solido ed il volume e distribuzione dei diametri dei pori con opportuni metodi e algoritmi di calcolo. Essa è una tecnica non distruttiva del campione e si basa sull'adsorbimento fisico di azoto come gas inerte. Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell'N₂ (77K), si determina il raggiungimento del "monostato statistico", cioè la condizione per la quale l'isoterma equivale al ricoprimento di un solo strato di atomi. Lo strumento utilizzato per esaminare i nostri campioni è il modello "Micromeritics ASAP 2020" nel quale c'è una prima fase di degassaggio del campione a 300°C sotto vuoto per almeno 3 ore prima dell'analisi. Le isoterme di assorbimento/desorbimento di N₂, per il campione, CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ed Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sono riportate rispettivamente in Figura 2 - 7 e Figura 2 - 8 e mostrano isoterme combinazione di tipo classico di tipo II (associato ai macropori) e di tipo IV associata ai mesopori in accordo alla classificazione data da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [12].

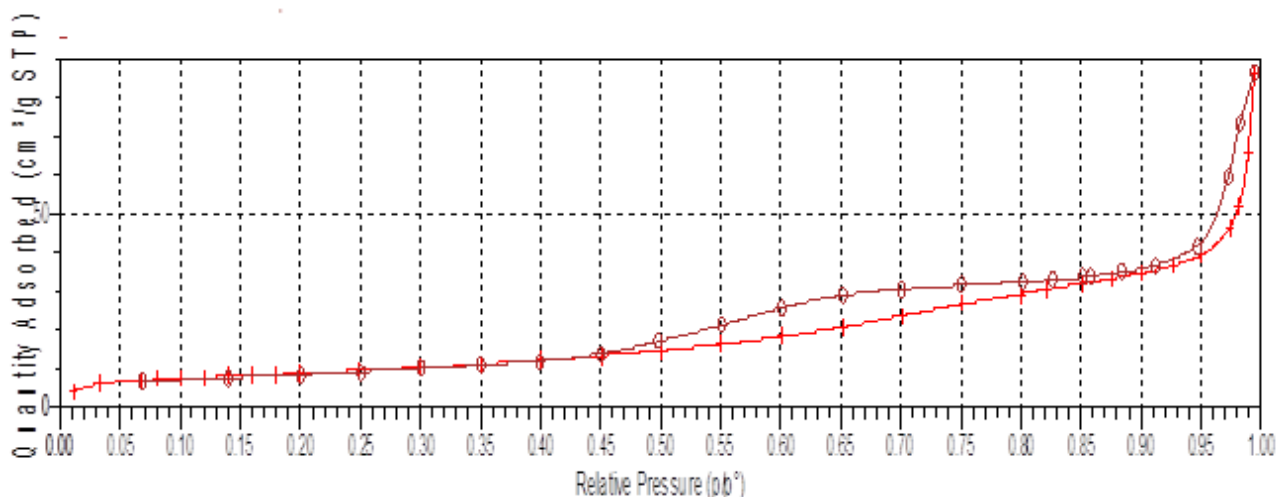


Figura 2 - 7 Isotherme di assorbimento (+) e desorbimento (o) di N₂ per il campione CaO/ Ca₁₂Al₁₄O₃₃

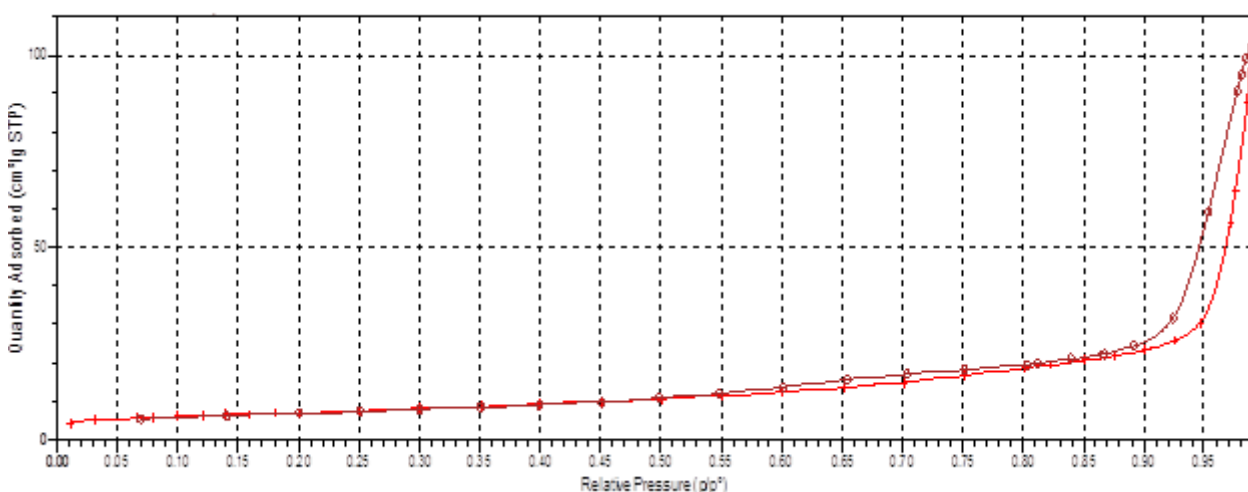


Figura 2 - 8 isoterme di assorbimento (+) e desorbimento (o) di N₂ per il campione Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

L'isoterma di tipo IV la quale denota materiale mesoporoso nella parte iniziale risulta del tutto simile a quella dell'isoterma di tipo II mentre, a più alti valori di pressione relativa, è presente la caratteristica isteresi che è associata alla condensazione capillare che avviene nei mesopori. La forma di tale isteresi varia notevolmente a seconda della forma dei pori. L'isteresi associata è di tipo H1 nel range di $p/p^{\circ}=0.07-1.0$. L'assorbimento della CO₂ può essere influenzato sia dal valore di area superficiale che dalla distribuzione dei pori. Abbiamo ottenuto valori di area superficiale migliori vedi Tabella 2 - 2: per il sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ pari a 31,84 m²/g rispetto ai 7,46 m²/g della precedente sintesi [8] e per il composto Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ pari a 24,98 m²/g. Sicuramente l'utilizzo del precursore acetato per quanto riguarda il ferro, porta ad una struttura ricca di pori dovuta ai processi di decomposizione dell'acetato.

Tabella 2 - 2 Valori di area superficiale BET (m²/g), Single point, t-Plot e BJH dei campioni analizzati

Materiale	BET surface area	Single point surface area at $p/p^{\circ}=0.299881540$:	t-Plot Micropore Area:	t-Plot External Surface Area:	BJH Adsorption cumulative surface area of pores	BJH Desorption cumulative surface area of pores
CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	31,8354	31,3146	2,7863	29,0491	40,624	51,5472
Fe/CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	24,9806	24,6532	3,1854	21,7952	27,801	31,1183

La distribuzione dei pori calcolata usando il metodo BJH è mostrata in Figura 2 - 9, la curva per il composto bifunzionale, Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃, mostra due picchi, il primo piccolo va da 2 nm a 9 nm ed il secondo picco, slargato, va nella regione mesoporo-macroporo da 17 nm a 143 nm, con un valore medio BJH di 25 nm. Per quanto riguarda il composto CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ abbiamo due picchi rappresentativi della distribuzione che vanno da 2 nm a 10 nm e il secondo nella regione mesoporo-macroporo da 10 nm a 134 nm, con un valore medio BJH di 16,9 nm.

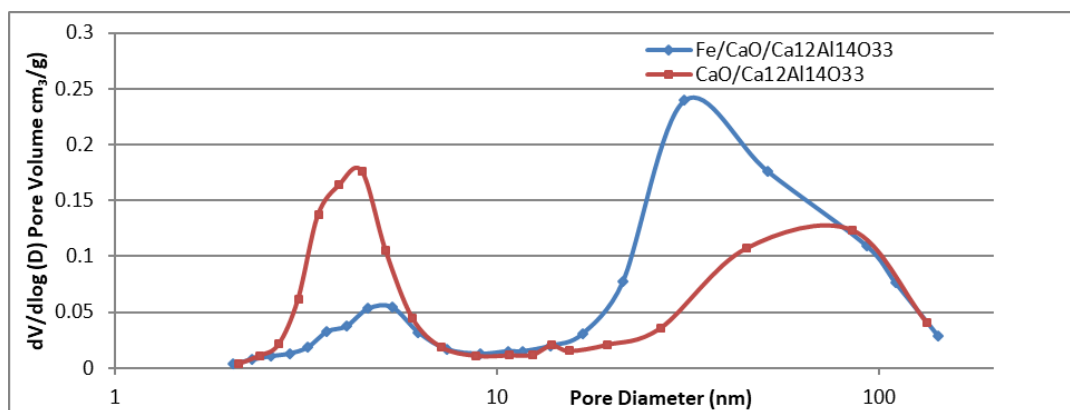
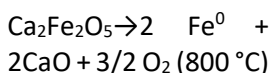


Figura 2 - 9 Distribuzione dei pori (BJH) del campione CaO/ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e del campione Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

2.7.2.2 Valutazione dell'effetto delle interazioni tra le fasi del Fe e CaO



Per valutare l'effetto delle interazioni tra le fasi del Fe e CaO, sono state eseguite anche misure di riduzione a temperatura programmata (TPR-H₂). La riducibilità dei materiali CSCM (campione Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃) è stata effettuata con miscela di gas riduttiva (idrogeno al 5% in Ar) mediante un apparecchio AutoChem2950 utilizzando 100 mg di campione con una rampa di temperatura crescente (15°C/min) da temperatura ambiente fino a 800°C. Il rivelatore di conducibilità termica (TCD) consente la determinazione del consumo di idrogeno e quindi la correlazione dei picchi di riduzione delle specie presenti del metallo. Il profilo TPR per il composto catalizzatore-sorbente Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ è rappresentato in **Figura 2 - 10**. Il composto preparato per impregnazione conferma, come mostra l'analisi XRD, la presenza delle fasi di ferro principali Ca₂Fe₂O₅ e Fe₂O₃. Ad alte temperature tra 800 e 900 °C si ha la riduzione del Fe³⁺ a Fe⁰ (fase dell'ossido misto calcio-ferro brownillerite). Si osserva anche un picco di riduzione a 600°C associato alla riduzione di Fe₂O₃. I picchi negativi che si hanno a -123°C, -264°C, -411°C sono dovuti alla presenza di carbonati, non avendo effettuato la loro decomposizione prima della riduzione.

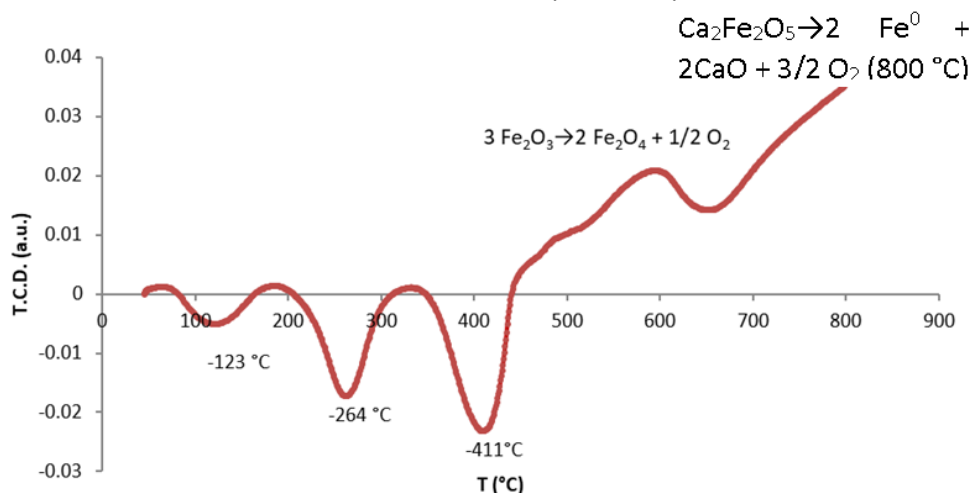


Figura 2 - 10 Profilo H₂-TPR per il campione Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃

2.7.2.3 Analisi tessiturali mediante XRD (X-ray Diffraction) delle fasi costituenti e SEM

L'analisi mediante XRD è stata effettuata con un diffrattometro di raggi X della SmartLab Rigaku con monocromatore nel fascio diffratto operante a 40kV e 30 mA. L'analisi XRD per il sorbente $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ riportata in Figura 2 - 11 mostra la presenza delle seguenti fasi: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 , CaCO_3 (sotto forma di Vaterite).

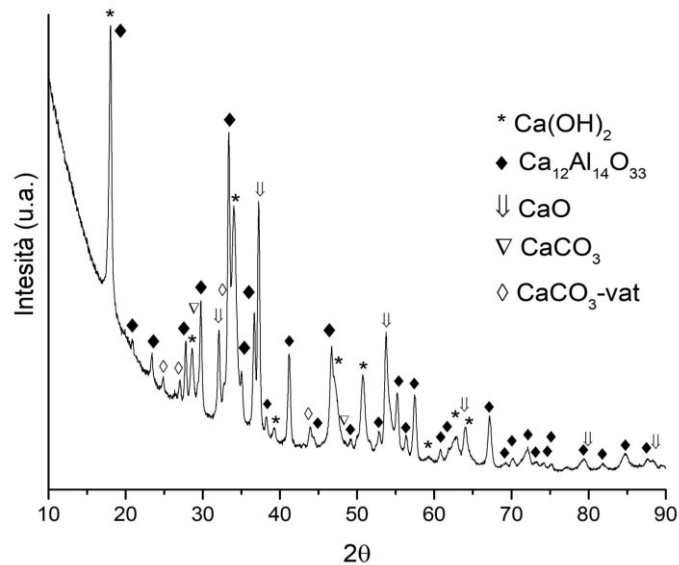


Figura 2 - 11 Analisi XRD del campione $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

La quantitativa effettuata sul campione ha fornito i seguenti valori: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ =47,5%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ =24,2%, CaCO_3 =6.1%, CaCO_3 (sotto forma di Vaterite)= 9,1%, CaO =13,1%. Inserendo nella fase di sintesi del sorbente un passaggio di idratazione abbiamo che si ha la conversione di parte del CaO a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il campione trattato a 750°C contiene principalmente: CaO , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 (vaterite) e Fe_2O_3 (come riportato in Figura 2 - 12).

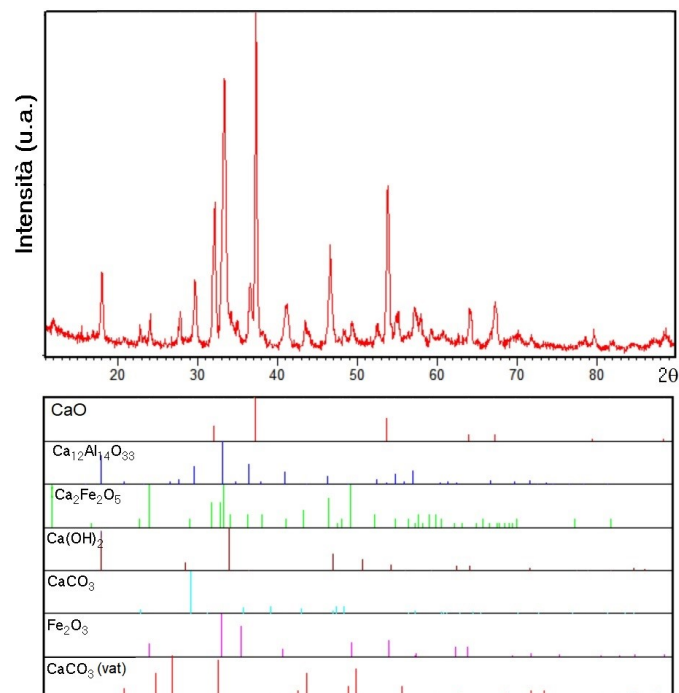


Figura 2 - 12 Analisi XRD del campione $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ dopo trattamento termico a 750°C

Il Fe sembra essere presente sotto forma di $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e Fe_2O_3 . Le specie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 presenti sono dovute all'assorbimento di H_2O e CO_2 dall'atmosfera. Non sono presenti fasi miste tra ferro e alluminio. L'uso di acetato di ferro come precursore del metallo anziché nitrato di ferro evita la forte interazione tra Fe e CaO [13]; quindi si ottiene la formazione della specie Fe_2O_3 e della fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (non predominante). In base a questi risultati possiamo affermare che l'utilizzo dell'acetato di ferro favorisce la stabilizzazione dei cristalliti di CaO.

In Figura 2 - 13 sono riportati gli spettri dei due campioni: in rosso il campione trattato a 500°C e in blu con trattamento di calcinazione a 750°C , temperatura, quest'ultima scelta per evitare sintering del materiale che si avrebbe salendo su a 900°C .

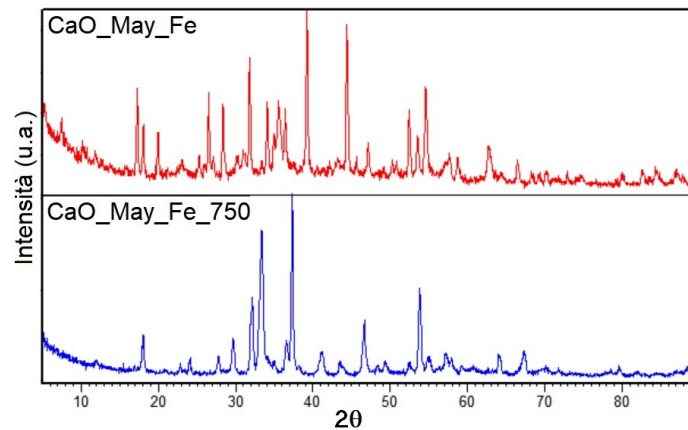


Figura 2 - 13 Analisi XRD del campione $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: (a) trattato a 500°C (spettro rosso); (b) dopo trattamento termico a 750°C (spettro blu)

Il campione (spettro rosso) di partenza (trattato a 500°C) presenta principalmente $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ (Katoite), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Poi sono presenti i precursori usati per la deposizione del Fe: Acetati idrati di Calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Gli ossidi di ferro soprattutto durante la sintesi per via liquida potrebbero presentarsi nella forma ossi-idrossidi (ossidi di ferro idrati), sia in forma anidra che idrata. Tra questi per esempio la goethite. La strumentazione utilizzata per la Microscopia Elettronica a Scansione è un modello EVO MA15 della ZEISS operante a 20 kV con acquisizione delle immagini mediante detector degli elettroni secondari e retro diffusi. Dalle immagini SEM riportate in Figura 2 - 14 è possibile principalmente affermare che è visibile una riduzione della dimensione delle particelle tra il campione $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ trattato a 500°C e quello trattato a 750°C . Questa riduzione è dovuta alla decomposizione degli ossi-idrossidi (ossidi di ferro idrati) nonché acetati idrati di calcio presenti nel campione trattato a 500°C visto l'analisi XRD.

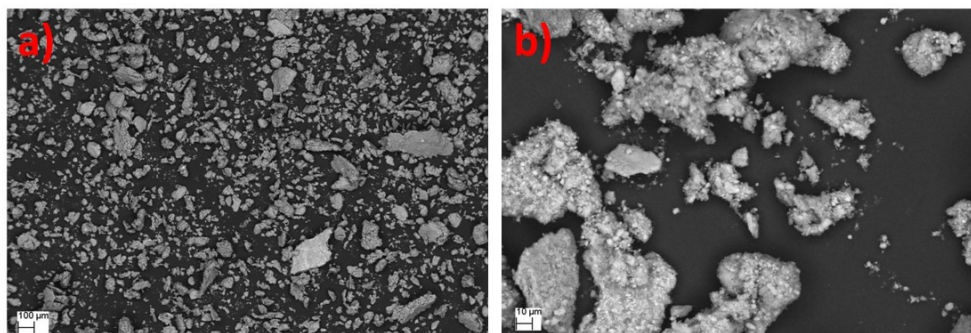


Figura 2 - 14 Immagini SEM del campione (a) $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ trattato a 750°C e (b) $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ trattato a 500°C

2.7.3 Cattura della CO₂ in cicli di carbonatazione/calcinazione

In questa sezione vengono riportati i test di cattura di CO₂ mediante cicli nella bilancia termo-gravimetrica sopra descritta.

2.7.3.1 Studio sperimentale sulla stabilità sorbente CaO-CaZrO₃ in condizioni severe di rigenerazione

Data la promettente stabilità del campione CCZ40 (40% CaO su 60% CaZrO₃) riscontrata nel precedente piano triennale in condizioni *mild* (rigenerazione in solo argon), questo materiale è stato testato anche in condizioni severe (80% CO₂, 20% Ar). I principali parametri della campagna sperimentale in condizioni mild e severe sono riportati sotto:

- condizioni mild (effettuata nell'annualità precedente): la carbonatazione avviene a 650 °C per 20 minuti in 20 vol% di CO₂ in Ar (flusso di CO₂ di 20 cm³ min⁻¹ e flusso di Ar di 80 cm³min⁻¹) seguita dalla fase di calcinazione sotto il 100% di gas Ar scorrere per 20 minuti a 900 °C. Tutte le procedure di riscaldamento e raffreddamento dell'esperimento sono effettuate con un flusso Ar di 100 cm³/min con una velocità di riscaldamento o raffreddamento di 10 °C min⁻¹;
- in condizioni severe la carbonatazione avviene a 650 °C per 20 minuti in 20 vol% CO₂ in Ar (flusso CO₂ di 20 cm³ min⁻¹ e flusso Ar di 80 cm³min⁻¹) seguita dalla fase di calcinazione sotto 80 vol% CO₂ (flusso di CO₂ di 80 cm₃ min⁻¹ e flusso Ar di 20 cm³ min⁻¹) per 20 minuti a 900 °C. Dopo la fase di calcinazione, le procedure di raffreddamento dell'esperimento sono state effettuate in un flusso di Ar di 100 cm³/min con una velocità di raffreddamento di 10 °C min⁻¹.

In Figura 2 - 15 è riportato un confronto tra il primo e l'ultimo ciclo di carbonatazione osservato dall'analisi TG. La reazione di carbonatazione a 650 °C mostra un tipico profilo a due fasi, ovvero un rapido aumento di peso, dopo pochi minuti, attribuito alla reazione gas - solido, seguita da un aumento di peso molto più lento a causa della resistenza alla diffusione del gas CO₂ per raggiungere CaO attraverso il guscio CaCO₃ così formato. Rispetto alle condizioni mild è stato osservato solo un piccolo aumento della fase controllata dalla diffusione con il numero di cicli. Durante la rampa di temperatura in Ar, tutti i cicli hanno mostrato una rapida diminuzione del peso che si è conclusa a circa 780 °C.

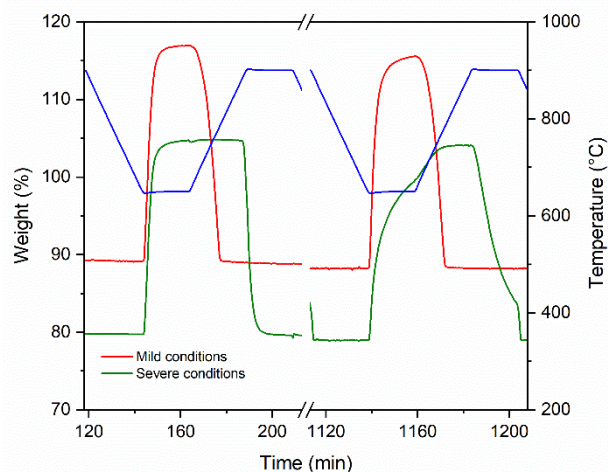


Figura 2 - 15 Profili TGA rispetto al tempo dell'assorbente CCZ40 in condizioni lievi (linea rossa) e in condizioni gravi (linea verde) per il primo e l'ultimo ciclo

Nelle isoterme a 650 °C, il primo ciclo in condizioni severe ha mostrato un aumento di peso molto simile a quello riscontrato in condizioni *mild*, con un rapido aumento della massa di CaCO₃. Contrariamente a quanto osservato nell'annualità precedente, la presenza di un'elevata pressione parziale di CO₂ durante la rampa di temperatura ha evitato la decomposizione di CaCO₃, e la massa è rimasta costante fino a circa 890 °C; quando ha raggiunto i 900 °C, si è verificata la rapida calcinazione CaCO₃ → CaO + CO₂, accompagnata da una diminuzione di massa. Tuttavia, l'ultimo ciclo ha mostrato una tendenza significativamente diversa

mostrando come i fenomeni diffusivi iniziano a controllare l'intero processo di cattura di CO₂. Nella rampa di temperatura da 650 °C alla temperatura di calcinazione, la formazione di CaCO₃ è nuovamente aumentata rapidamente, perché cinematicamente favorita, ed il campione registra un ulteriore aumento di peso. La cattura di CO₂ e la corrispondente conversione di CaO (%) durante 12 cicli in condizioni severe sono riportati nella Figura 2 - 16. Limitando il calcolo delle prestazioni del materiale alla sola quantità di CO₂ catturata alla fine dell'isoterma a 650 °C la cattura della CO₂ per unità di massa è stata di circa 0,3 g CO₂ per ogni grammo di sorbente uguale al valore ottenuto nell'annualità precedente. Tale valore tende a diminuire dal 4° ciclo: l'assorbimento di CO₂ raggiunge un valore di 0,26 grammi di CO₂ per grammo di sorbente con una riduzione di circa il 13%. Si nota che se nel calcolo delle prestazioni si considera anche la CO₂ catturata durante la rampa di riscaldamento (quindi oltre l'isoterma a 650 °C) le prestazioni tendono a stabilizzarsi nuovamente al valore di circa 0,3 g CO₂/g sorbente.

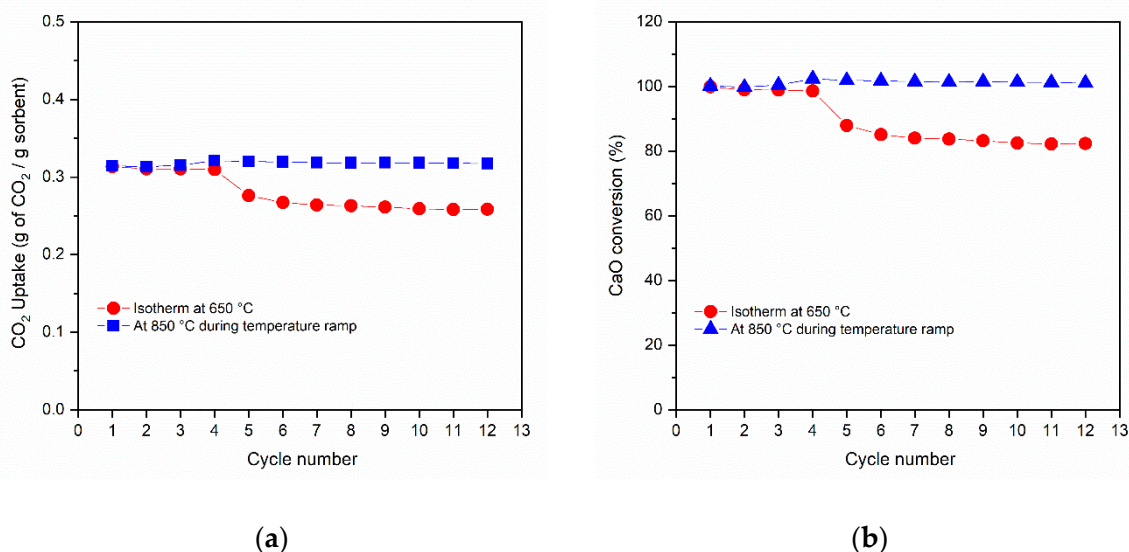


Figura 2 - 16 Test di stabilità e prestazioni del campione CCZ40 in condizioni severe che mostrano l'assorbimento di CO₂ su 12 cicli (a) e la conversione CaO calcolata (b) nell'isoterma a 650 °C (rosso) e ad 850 °C durante la rampa di temperatura fino a 900 °C (blu).

2.7.3.2 Modello cinetico per la carbonatazione in condizioni *mild* e severe

La reazione gas-solido durante la cattura della CO₂ con il sorbente CCZ40 è stata analizzata secondo il modello a grano sferico con nucleo contraente (*shrinking core*) descritto nell'equazione (3) nella sua forma derivata e nell'equazione (4) nella sua forma integrale. La variabile X è la conversione di CaO in CaCO₃ e r⁰ è la velocità di reazione del modello cinetico adottato. Quando la reazione è in regime cinetico, gli effetti di diffusione sono trascurabili e l'equazione (1) è rappresentata da una linea retta con pendenza r⁰:

$$\frac{dX}{dt(1-X)^{2/3}} = 3r^0 \quad (3)$$

$$\left[1 - (1-X)^{1/3}\right] = r^0 \times t \quad (4)$$

Per la prima e l'ultima fase di carbonatazione in condizioni *mild* e severe sono riportate nella Figura 2 - 17 le curve $\left[1 - (1-X)^{1/3}\right]$ rispetto al tempo. All'inizio degli esperimenti, il campione solido può essere considerato come un agglomerato di particelle porose che reagiscono in assenza di effetti di diffusione sia extra-particellare che intra-particellare. Come previsto nel primo ciclo, è stata ottenuta una velocità di reazione r⁰ molto simile operando in condizioni *mild* e severe, pari a 0,12 e 0,13 min⁻¹ rispettivamente. Dopo 12 cicli in condizioni lievi, la velocità di reazione non diminuiva rimanendo pari a ~0,12 min⁻¹. Viceversa, il funzionamento in condizioni severe ha comportato una significativa diminuzione della velocità di reazione r⁰

a $0,06 \text{ min}^{-1}$. Il comportamento lineare della carbonatazione si mantiene nei primi tre minuti quando il sorbente viene rigenerato in condizioni severe. Man mano che la carbonatazione procede, il reagente solido viene rivestito da uno strato di carbonato non poroso. L'anidride carbonica viene trasportata tramite la diffusione allo stato solido e il processo complessivo viene quindi controllato dal processo di diffusione, più lento, e la velocità diminuisce progressivamente.

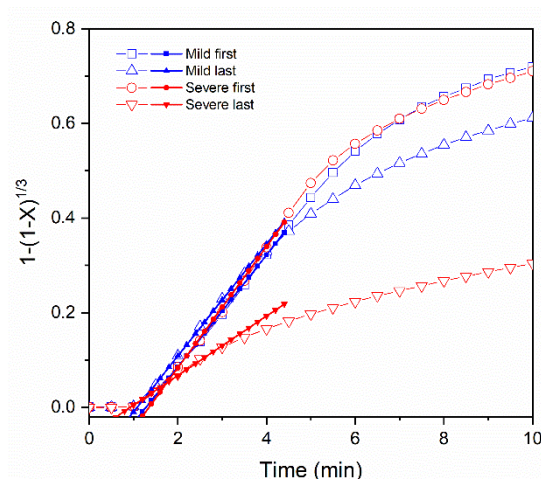
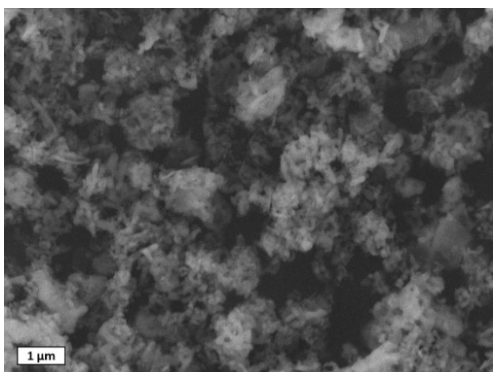


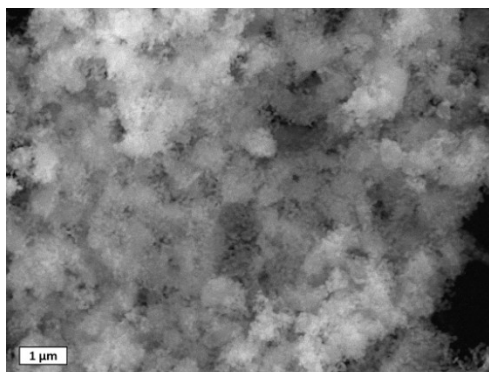
Figura 2 - 17 Curve cinetiche della carbonatazione della fase CaO del sorbente CCZ40 per il primo e l'ultimo ciclo in condizioni miti (blu) e in condizioni severe (rosso) e la corrispondente estrazione della pendenza secondo il modello di grano.3
Caratterizzazione SEM

2.7.3.3 Analisi SEM sui campioni di CaO-CaZrO₃ ciclati

La morfologia caratteristica dei sorbenti utilizzati è stata osservata mediante immagini SEM, ed i principali risultati sono riportati in Figura 2 - 18. Il campione CZ (solo zirconato di calcio), dopo i cicli di cattura e rilascio di CO₂ mostra particelle aggregate di forma allungata e planare. La lunghezza media è di $371 \pm 129 \text{ nm}$. I campioni CCZ (con ossido di calcio in eccesso rispetto allo zirconato di calcio), dopo i cicli di cattura e rilascio, sono costituiti da particelle di CaZrO₃ sferiche la cui quantità diminuisce all'aumentare del contenuto di CaO. Le particelle sono principalmente legate a quelle di CaO nei campioni CCZ60 e CCZ80, mentre molte particelle sono anche disperse e separate da quelle di CaO nel campione CCZ40, che ha la maggiore quantità di CaZrO₃. Dopo i cicli di cattura sono presenti particelle di CaO molto più grandi di forma sferica o tetragonale. La dimensione media delle particelle di CaO e CaZrO₃ misurata dopo i cicli dei campioni CCZ è riportata nella Figura 2 - 19. La dimensione delle particelle di CaZrO₃ ha un minimo per le particelle del campione CCZ60 ($51 \pm 9 \text{ nm}$) e valori maggiori per gli altri campioni: CCZ40 ($79 \pm 16 \text{ nm}$), CCZ60 e CCZ80 ($66 \pm 14 \text{ nm}$). Mentre, le particelle di CaO in eccesso sono significativamente più grandi e crescono proporzionalmente al contenuto di Ca, essendo $525 \pm 101 < 588 \pm 166 < 604 \pm 137 \text{ nm}$ nei campioni CCZ40, CCZ60 e CCZ80, rispettivamente.



(a)



(b)

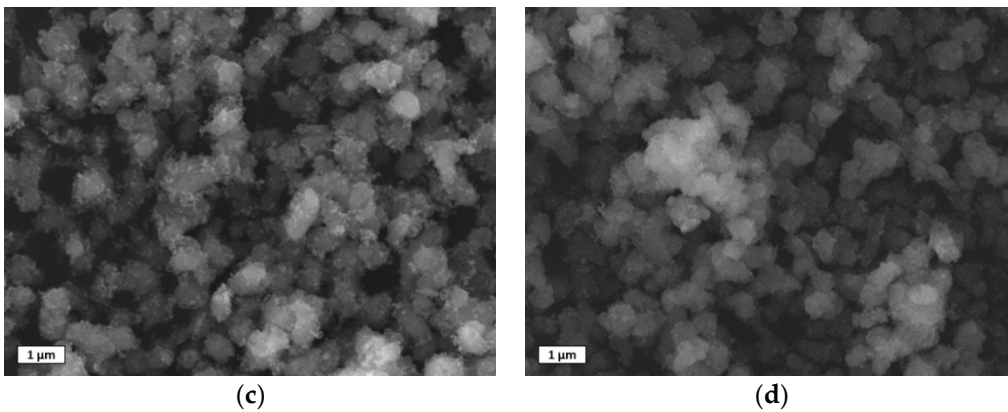


Figura 2 - 18 Immagini SEM dei campioni utilizzati: (a) CZ, (b) CCZ40, (c) CCZ60 e (d) CCZ80.

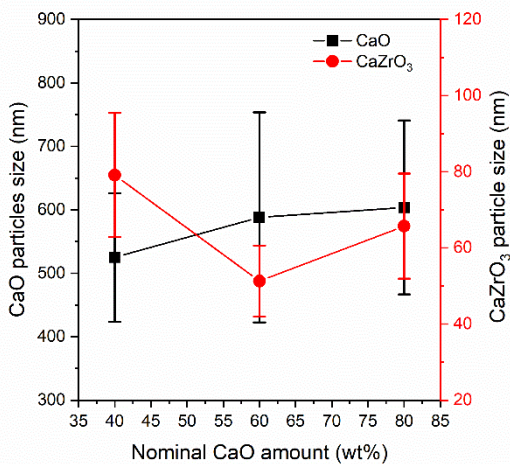


Figura 2 - 19 Dimensione media delle particelle CaO e CaZrO₃ misurate mediante SEM dopo cicli TG-DTA dei campioni CCZ.

2.7.3.4 Cinetica della cattura CO₂ mediante il sistema catalitico Ru/CaO-CaZrO₃.

Nell’annualità precedente, si è dimostrato che il campione CCZ80 (80% CaO su 20% CaZrO₃) ha una maggiore prestazione in termini di cattura della CO₂ per unità di sorbente se confrontato con i campioni CCZ40 e CCZ60. Per tale motivo si è scelto di funzionalizzare tale campione con il rutenio come metallo per il reforming del metano e la produzione di H₂. Inoltre, un maggiore contenuto di calcio favorisce un periodo prolungato durante il quale avviene la produzione di H₂ intensificata mediante cattura di CO₂. Questo materiale è stato confrontato con il campione senza la fase disperdente del CaZrO₃ (denominato RC: Rutenio-Calcio). In

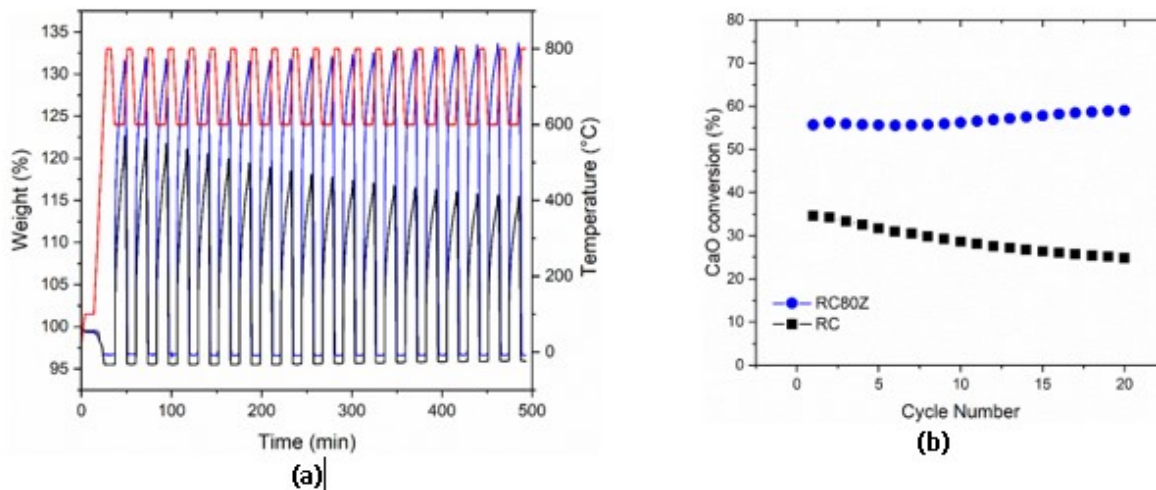


Figura 2 - 20(a) è riportato l'andamento della percentuale in peso e della conversione del CaO a CaCO₃ durante i cicli di cattura della CO₂ e rigenerazione del sorbente esausto e rilascio a 800°C. Le condizioni operative sono riportate nella sezione 2.2. È stata condotta una campagna preliminare per valutare i fenomeni di "galleggiamento" (i.e. *buoyancy effect*) sul crogiolo vuoto. Le variazioni di peso registrate in questo modo vengono, quindi, successivamente, sottratte dalle misure ottenute durante la cattura e la rigenerazione del campione del materiale combinato sorbente catalizzatore. Completata questa prima caratterizzazione del sistema, si passa al caricamento del campione per determinarne le prestazioni in termini di quantità di aumento percentuale del materiale dovuto all'assorbimento della CO₂. La reazione gas-solido tra il sorbente CaO e il CO₂ segue una prima fase di nucleazione in cui la concentrazione della CO₂ cresce al disopra di un valore detto concentrazione di equilibrio del sistema CaO-CO₂-CaCO₃. Superato questo valore si innesca l'assorbimento della CO₂ e quindi la conversione del CaO in CaCO₃. La velocità di conversione cresce fino a raggiungere un massimo. In queste condizioni la diffusione della CO₂ all'interno del sistema RC80Z può considerarsi trascurabile e l'intero processo è controllato dalla sola reazione chimica. In questa fase è evidente una perdita in peso dovuta alla reazione CaCO₃→CaO+CO₂. La presenza di CaCO₃ è in accordo con le caratterizzazioni XPS, e H₂-TPR (picco negativo rilevato a circa 400 °C). Nel primo ciclo di cattura era presente un intenso picco con un rapido incremento del peso dovuto alla carbonatazione. Aumentando il grado di conversione, la velocità di reazione tende, una volta raggiunto il proprio massimo, a diminuire. Questa è una fase di transizione in cui la reazione gas solido è controllata non solo dalla cinetica di reazione ma intervengono altri fenomeni a contribuire nella velocità di conversione. La formazione di uno strato di carbonato inibisce la diffusione della CO₂ attraverso la particella di materiale combinato rallentando di fatto l'intero processo di cattura. A questo punto si passa alla terza e ultima fase in cui l'intero processo di cattura della CO₂ è controllato dalla diffusione di questa molecola attraverso il sistema carbonatato ed il processo può, di fatto, considerarsi completato. Come mostrato in

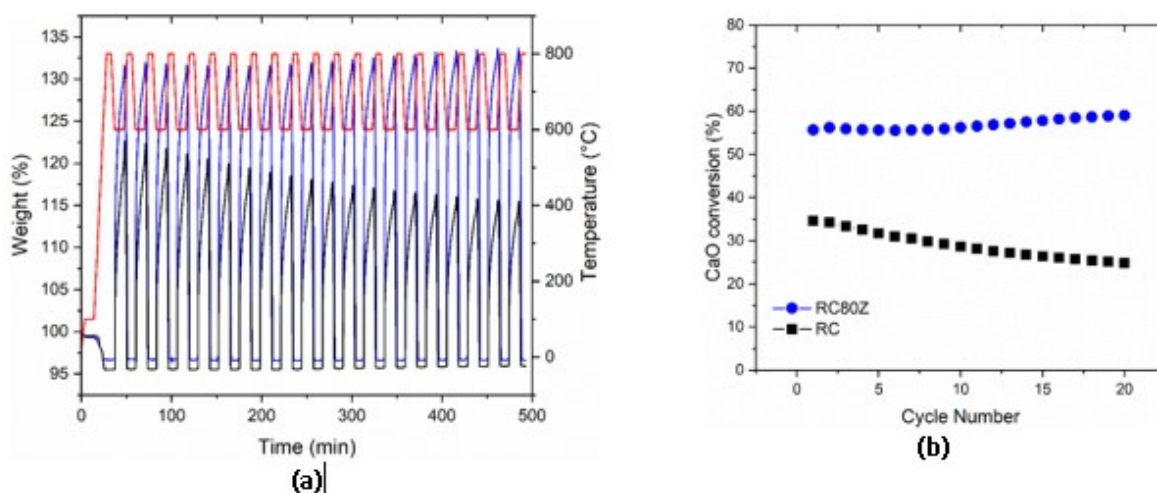


Figura 2 - 20(a) tale processo viene ripetuto per 20 cicli sia per il campione RC80Z che per il campione RC. Dal confronto si vede l'eccellente prestazione del primo campione se confrontato con le prestazioni del materiale RC che tende a diminuire all'aumentare del numero di cicli. La stabilità chimica dei materiali viene quantificata mediante l'equazione 2 e riportata in

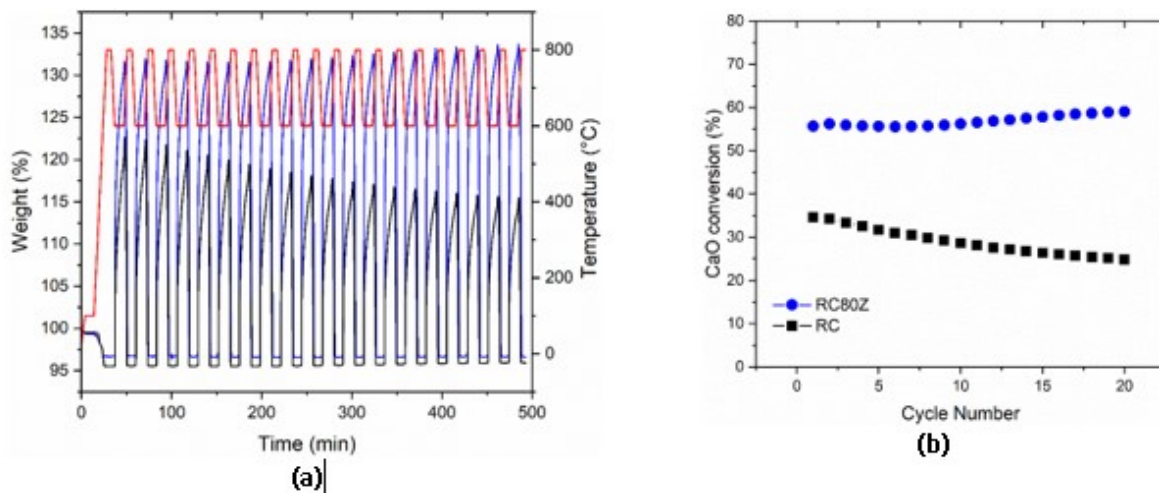


Figura 2 - 20(b). Si vede come per il primo ciclo di cattura della CO₂, la frazione di CaO convertita in CaCO₃ è del 55% per RC80Z mentre per il campione RC questa si ferma a circa 33%, pur essendo in questo secondo campione una massa di CaO molto più elevata.

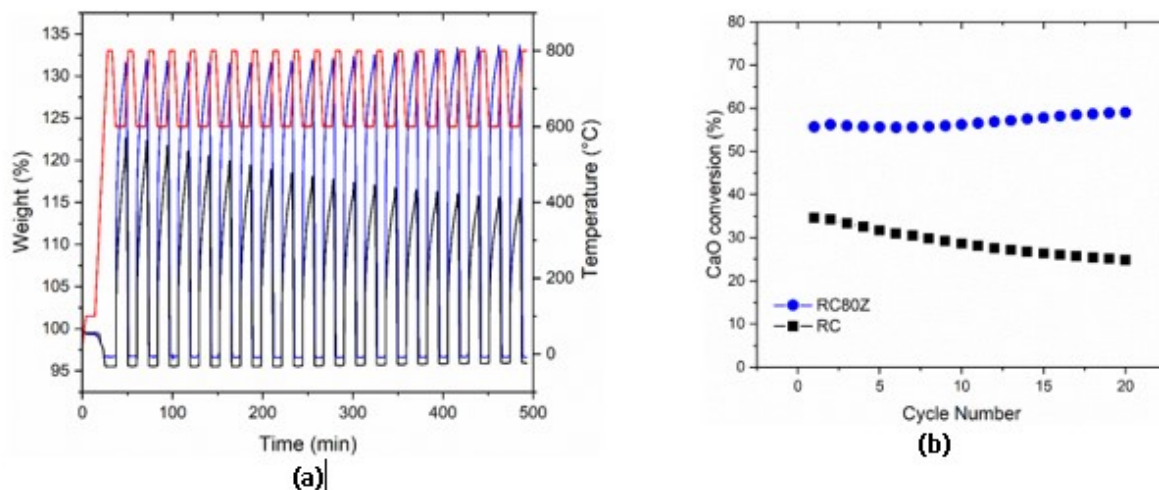


Figura 2 - 20 Cattura della CO₂ in 20 cicli. Variazione del peso in funzione della temperatura (a), conversione di CaO in CaCO₃ calcolata in ogni intervallo di carbonatazione condotto a 600 °C con una miscela 70% CO₂ in N₂ (b).

Questo confronto dimostra anche l'effetto positivo che il supporto di perovskite ha nell'aumentare la quantità di CaO utilizzata nella cattura della CO₂. La presenza di inerti come zirconati di calcio consente, infatti, un maggiore afflusso della CO₂ fino al cuore della particella inibendo, o per lo meno rallentando, fenomeni di occlusione di pori dovuti al maggiore volume molare del CaCO₃ rispetto al CaO ($Z=V_{CaCO_3}/V_{CaO}=2.18$). Nei cicli successivi le isoterme di carbonatazione a 600 °C mostravano un incremento della massa crescente per RC80Z, raggiungendo il valore di 60% dopo il 20° ciclo aumentandone le prestazioni rispetto al primo ciclo di circa il 9%. Tale fenomeno, detto di auto attivazione (*self-activation*), è dovuto probabilmente alla maggiore esposizione di grani CaO dovuta a fratture nella matrice del materiale causate da cicli di espansione e contrazione che il materiale subisce durante la cattura e la successiva rigenerazione. Tale fenomeno è assente nel campione RC in cui l'incremento in massa diminuisce costantemente raggiungendo il valore di 25% alla fine del 20° ciclo. Tale valore corrisponde ad una disattivazione pari a circa il 40% delle prestazioni iniziale. Sulla base dei risultati osservati, il materiale combinato catalizzatore-sorbente che è stato scelto per verificarne le prestazioni catalitiche per il SE-SMR è stato il campione RC80Z.

La cinetica della reazione gas-solido per la carbonatazione di CaO è stata studiata impiegando l'espressione del "modello a grani" descritto nell'Equazione (3) nella sua forma derivata e nell'Equazione (4) nella sua forma integrale riportate nella sezione 2.7.3.2.

Le curve $\left[1 - (1 - X)^{1/3}\right]$ per il primo e l'ultimo ciclo di carbonatazione dei campioni RC e RC80Z, sono riportate nella Figura 2 - 21 rispetto al tempo. Nel primo ciclo, il campione solido può essere considerato come un agglomerato di grani non porosi che reagisce in assenza di effetti di diffusione sia extra-particellare che intra-particellare. La velocità di reazione è di $0,45 \text{ min}^{-1}$ per il sistema RC mentre per il sistema con zirconio (RC80Z) tale velocità sale al valore di $0,63 \text{ min}^{-1}$. Questo miglioramento, come mostrato dalle caratterizzazioni, FE-SEM e BET, è dovuta alla presenza trascurabile di particelle sinterizzate di CaO e alla maggiore area specifica, nel campione RC80Z (Figura 2 - 4 (b)) se confrontato con il campione RC (Figura 2 - 4 (b)). Nel campione RC, la velocità di reazione r_0 diminuiva progressivamente raggiungendo un valore di $0,38 \text{ min}^{-1}$ all'ultimo ciclo, indicando che al proseguire della carbonatazione, il CaO veniva rivestito da uno strato di CaCO_3 non poroso e la carbonatazione veniva controllata dalla diffusione più lenta. Viceversa, la velocità di reazione r_0 del campione RC80Z cresceva fino a $0,93 \text{ min}^{-1}$, in accordo con un effetto di auto attivazione (*self-activation*). L'effetto della fase CaZrO_3 è di limitare la resistenza alla diffusione della CO_2 aumentando progressivamente l'interazione gas-solido anche nel nucleo interno della particella di CaO.

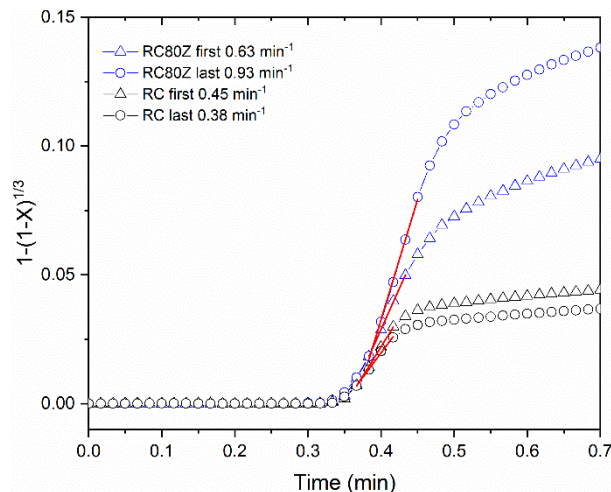


Figura 2 - 21 Curve cinetiche di carbonatazione del catalizzatore-sorbente RC e RC80Z per il primo e l'ultimo ciclo (20°)

2.7.3.5 Cattura multi-ciclica della CO₂ mediante materiale combinato a base di ferro.

Il campione posto in TGA è stato sottoposto ad un programma come illustrato in Tabella 2 - 3. La massa del campione è stata posta in un crogiolo cilindrico di allumina aperto (30 μl), con quantità di campione impiegate nell'analisi di ~7 mg. L'azoto è stato usato come gas di spurgo a 30 ml min^{-1} a protezione della termobilancia. Le correzioni del bianco erano effettuate per minimizzare l'effetto di galleggiamento e per ottenere valori accurati. La temperatura, il tempo di reazione e il flusso di gas erano controllati automaticamente dal software STARe (versione 12.0). La capacità di assorbimento della CO_2 era espressa in $\text{gCO}_2/\text{g}_{\text{sorbente}}$ calcinato, che è stato calcolato come definito nell'equazione (2). I risultati ottenuti vengono rappresentati in Figura 2 - 22 dove si riporta l'assorbimento della CO_2 misurata per i campioni $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Si nota una buona stabilità chimica del materiale fino a 50 cicli. La fase degli alluminati di calcio stabilizza visibilmente la capacità di assorbimento del CaO. La fase mayenite svolge un ruolo disperdente e riduce l'agglomerazione delle particelle di CaO durante i cicli di assorbimento e desorbimento. Questo è riportato in letteratura da diversi autori [14] [15] [16] [17] [18]. Come si può notare sempre dalla Figura 2 - 22 il ferro diminuisce l'assorbimento della CO_2 . Questo comportamento è imputabile alla formazione della fase brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Quest'ultima fase è presente ed era stata già trovata in uno studio fatto in precedenza [13], soprattutto quando si impiegano metodi di sintesi per impregnazione, contrariamente a quanto trovato per la miscela meccanica [8] nella quale era presente in piccolissime tracce.

La presenza di questa fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ limita la quantità di CaO disponibile per la cattura della CO_2 . C'è da aggiungere che la scelta del precursore del metallo influenza la cattura della CO_2 nel composto CSCM e quindi di conseguenza si ripercuote sulla performance del materiale sorbente-catalizzatore. In [13] si dimostra come utilizzando il precursore acetato di ferro (II) si ottiene una riduzione della capacità sorbente inferiore (perché è inferiore la formazione della fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) rispetto all'utilizzo del nitrato di ferro come precursore. I valori termo gravimetrici del solo sorbente sono molto vicini al valore teorico perché la diffusione esterna è limitata. In presenza di ferro, l'effetto della mayenite è ancora visibile (come agente disperdente, capace di ridurre l'agglomerazione delle particelle dell'ossido di calcio) tuttavia abbiamo riscontrato che il ferro aumenta i fenomeni di agglomerazione delle particelle, dovuta alla formazione, seppur minore, della fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Come si nota dal grafico in Figura 2 - 22 l'assorbimento di CO_2 per il sorbente $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ raggiunge nei primi cicli un valore pari a $0,317 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$. Nell'annualità precedente il materiale ha raggiunto un valore massimo nei primi cicli pari a $0,2 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$. Le prestazioni del materiale durante la cattura multiciclica di CO_2 si riduce dal valore di $0,317$ ad un valore di $0,280$ al 50° ciclo $\text{gCO}_2/\text{gsorb}$. Nell'annualità precedente il valore dell'assorbimento al 50° ciclo si riduceva invece a $0,170$. Per quanto riguarda il composto CSCM sorbente-catalizzatore $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ l'assorbimento di CO_2 si riduce di circa il 50% rispetto al solo sorbente ($0,28 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$ ai primi cicli fino a $0,124 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$ per il 50° ciclo) ma rimane comunque un buon valore per la promozione di processi di reforming intensificati. Molto probabilmente la formazione di fasi miste Ferro e Calcio è stata ridotta grazie alla sintesi portata avanti in questa annualità e questo ha portato ad un miglioramento nell'assorbimento di CO_2 per il composto CSCM $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Tabella 2 - 3 Condizioni per lo studio di assorbimento e desorbimento di CO_2 in TGA

Segmento	Temperatura [°C]	Velocità di riscaldamento	Flusso (mL min^{-1})
1	35	5 min	50N_2
2	35-900	$50^\circ\text{C min}^{-1}$	50N_2
3	900	30 min	60N_2
4	900-600	$-50^\circ\text{C min}^{-1}$	50N_2
5	600	30 min	$70\text{CO}_2 + 30\text{N}_2$
6	600-900	$50^\circ\text{C min}^{-1}$	50N_2
3	900	30 min	60N_2

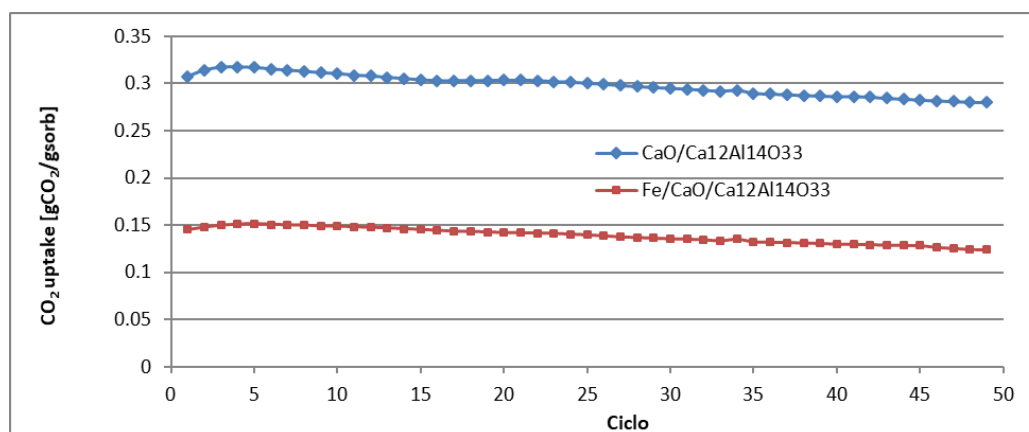


Figura 2 - 22 Assorbimento della CO_2 misurata per i campioni $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ed il campione $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ in condizioni descritte nella Tabella 2 - 3

2.7.4 Processo di produzione di H_2 intensificato mediante cattura della CO_2

Nel processo di produzione intensificato (o potenziato) mediante la cattura della CO_2 si propone l'integrazione di una fase sorbente di CO_2 per aumentare la produzione di H_2 riducendo l'uso del catalizzatore e portando alla semplificazione del processo. Tale processo è stato originariamente proposto in reattori a letto fluido a pressione ambiente utilizzando materiali naturali a base di calcio come sorbenti di CO_2 . I processi di produzione di H_2 intensificati mediante un sorbente di CO_2 prevedono un andamento solitamente diviso

in tre fasi: una prima fase detta di pre-breakthrough, a cui segue una curva di breakthrough che si conclude in una fase di post-breakthrough. Queste tre fasi vengono individuate nello studio dell'attività catalitica per il processo SE-SMR del sistema RC80Z come riportato in Figura 2 - 23. Nel primo ciclo della durata complessiva di 45 min, la produzione di H₂ è inizialmente molto elevata raggiungendo un massimo del 70% (vedi Figura 2 - 23(b)). In questa prima fase, nota come pre-breakthrough, la produzione di H₂ raggiunge un massimo e la conversione del CH₄ in H₂ è superiore a quella imposta dalla termodinamica secondo i valori di pressione e temperatura. La produzione intensificata dell'H₂ è possibile grazie al principio di Le Chatelier: sottraendo la CO₂ durante la reazione di reforming del metano che, come detto, è una reazione equilibrio controllata, la conversione dei prodotti (in questo caso CH₄ e H₂O) viene intensificata. La concentrazione di CO è risultata estremamente bassa, confermando la buona selettività del reforming. Inoltre, la concentrazione di CO₂, che in base al limitato quantitativo di CO avrebbe dovuto essere elevata (reazione di water gas shift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), è invece estremamente bassa, minore dell'1% (Figura 2 - 23(a)), confermando, quindi, l'efficacia della cattura della CO₂ da parte del CaO ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$) nella fase di pre-breakthrough. All'aumentare del tempo si è osservata una diminuzione progressiva della concentrazione di H₂ fino a raggiungere il 50% (vedi Figura 2 - 23(b)). In questa fase di transizione, nota come breakthrough, la fase sorbente inizia a convertirsi in CaCO₃, inibendo ulteriore cattura della CO₂. In questo modo la produzione intensificata dovuta alla cattura simultanea della CO₂ inizia a ridursi e a portarsi ai valori che sono imposti dalla termodinamica a quella temperatura e pressione. Le resistenze alla diffusione della CO₂ crescono e si riflettono quindi in un aumento di CH₄ e CO₂. Questa tendenza per CH₄ e CO₂, viene riportata in Figura 2 - 23 confermando che la maggior parte del CaO ha catturato la CO₂ generata convertendosi in CaCO₃. A questa fase intermedia di breakthrough, segue una terza e conclusiva fase detta di post-breakthrough in cui il sistema catalitico opera principalmente entro i limiti più bassi del processo di reforming convenzionale. Il raggiungimento di condizioni stazionarie a valle della fase di breakthrough risulta più evidente nel successivo secondo ciclo in cui il gas riformato non ha mostrato elevate variazioni nella sua composizione.

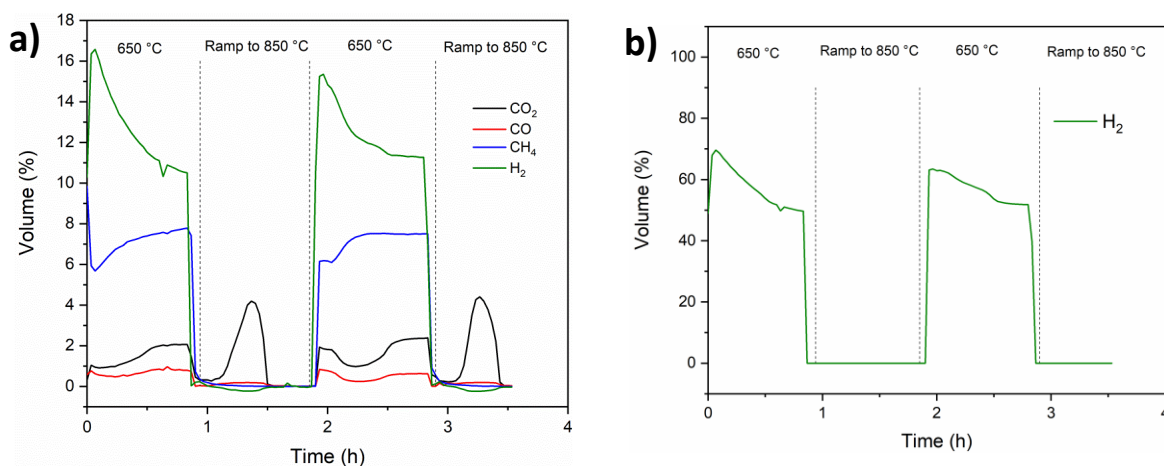


Figura 2 - 23 Curva di breakthrough dell'attività di RC80Z per la reazione SE-SMR condotta a 650 °C e la riattivazione del catalizzatore-sorbente in flusso di inerte fino a 850 °C il processo è stato condotto in continuo per due cicli. (a) Set completo di curve breakthrough; (b) curva di breakthrough di H₂ su base secca in assenza di N₂.

Per verificare la stabilità del sistema RC80Z è stata condotta una rigenerazione tra il primo ed il secondo ciclo attraverso la reazione di calcinazione $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. A questo scopo la temperatura del reattore è stata portata ad 850 °C in un flusso di N₂, in assenza di atmosfera riducente. Il materiale sorbente esausto (CaCO₃) inizia a decomporsi in CaO mentre la concentrazione di CO₂ inizia ad aumentare raggiungendo un massimo a circa 800 °C per poi annullarsi. In questo caso il processo di rigenerazione segue un comportamento simile a quello registrato durante la cattura della CO₂. Si ha una prima fase di nucleazione in cui il materiale scaldandosi vede una concentrazione della CO₂ a livelli inferiori rispetto alla concentrazione di equilibrio del sistema CaO-CaCO₃-CO₂. Raggiunta la concentrazione di equilibrio, il CaCO₃ inizia a decomporsi in CaO e CO₂ e la concentrazione in uscita dal reattore inizia a crescere come mostrato in Figura 2 - 23(a). Tale reazione

prosegue secondo un modello a nucleo contraente (*shrinking core*) e la velocità di conversione di CaCO_3 in CaO inizia a crescere raggiungendo un massimo. Successivamente, la velocità di conversione del materiale combinato tende a diminuire raggiungendo un valore nullo e quindi il processo di rigenerazione può ritenersi completato. Tale affermazione è corroborata dalla Figura 2 - 23 che riporta valori nulli della CO_2 dopo circa 8 minuti dal raggiungimento del massimo della concentrazione di CO_2 . Il sistema RC80Z può ritenersi pertanto completamente rigenerato ed il carbonato di calcio decomposto in CaO . Il successivo ciclo di reforming del metano potenziato inizia da una seconda immissione della miscela reattiva (i.e. CH_4 e H_2O) che produce nuovamente un'elevata concentrazione di H_2 e una bassa concentrazione di CO_2 che poi torna a crescere in un tempo di 20 minuti in seguito alla completa carbonatazione del sorbente (seconda curva di breakthrough). Il campione RC80Z è stato nuovamente rigenerato come fatto nel primo ciclo: da notare che la quantità di CO_2 rimossa è molto simile (area simile dei picchi), confermando l'eccellente proprietà di RC80Z come catalizzatore-sorbente, in accordo con i cicli di cattura e rilascio di CO_2 rilevati con la tecnica termogravimetrica (TG).

La metodologia adottata nei test catalitici per il materiale $\text{Ru}/\text{CaO}/\text{CaZrO}_3$ è stata utilizzata per testare il materiale combinato $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Come mostrato in Figura 2 - 24, la concentrazione dell'idrogeno è più bassa (poco meno di 60% su base secco) nel primo ciclo con successiva disattivazione del materiale al secondo ciclo. Per tale motivo si raccomanda l'uso di $\text{Ru}/\text{CaO}-\text{CaZrO}_3$ per processi SE-SMR mentre il materiale $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ può essere utilizzato in un processo SEG come materiale sorbente catalitico per il reforming di tar da biomassa (e.g. toluene) per il quale l'energia di attivazione è più bassa rispetto al reforming del metano.

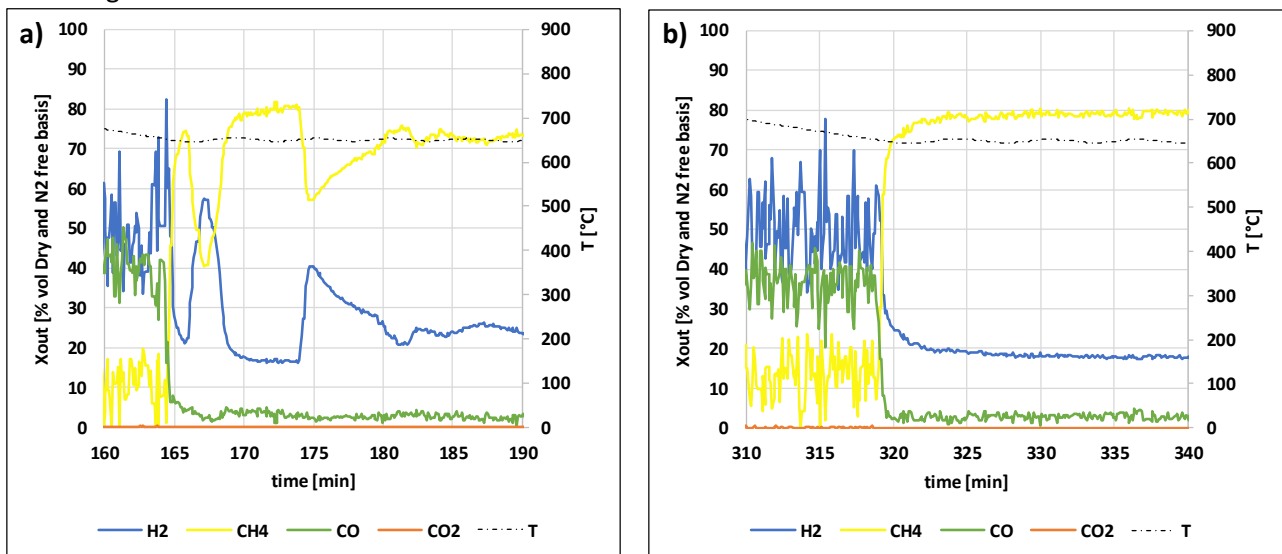


Figura 2 - 24 Test catalitici per il materiale $\text{Fe}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: (a) l'idrogeno raggiunge un valore di 60% su base secca durante il primo ciclo, (b) disattivazione del materiale al secondo ciclo

2.8 Conclusioni sui materiali combinati per la cattura di CO_2

Materiali sorbenti $\text{CaO}-\text{CaZrO}_3$ per la cattura di CO_2 – Durante l'annualità precedente è stato dimostrato come dopo 12 cicli si cattura con rigenerazione *mild*, il sorbente più stabile fosse quello con il 40% in peso di CaO (CCZ40), che manteneva una conversione di CaO in CaCO_3 quasi del 100% e un assorbimento di CO_2 di $0,31 \text{ g CO}_2 / \text{g sorbente}$. In questa seconda annualità è stato verificato che il campione CCZ40 continua ad avere una buona stabilità anche operando in condizioni severe (calcinazione in atmosfera con l'85% di CO_2 e 15% di N_2). La cattura di CO_2 è diminuita da $0,31 \text{ g CO}_2 / \text{g sorbente}$ a $0,26 \text{ g CO}_2 / \text{g sorbente}$. Questo risultato conferma la trascurabile resistenza alla diffusione della CO_2 in tutta la particella e il buon contatto gas-solido anche nel nucleo interno della particella sorbente. Le immagini SEM del sorbente mostrano aggregati di CaO micrometrici più grandi circondati da particelle di CaZrO_3 nanometriche. La migliore stabilità è stata attribuita al corretto equilibrio tra CaO , il componente attivo e le nanoparticelle CaZrO_3 . L'analisi tessiturale mostrata dalle immagini al SEM ha corroborato l'adozione del modello sferico a nucleo contraente per

l'interpretazione della conversione di CaO in CaCO₃. Una velocità di reazione massima di 0,12–0,13 min⁻¹ è stata valutata durante la carbonatazione della particella a più cicli sia in condizioni *mild* che in condizioni severe. Nel caso di rigenerazione in condizioni severe la velocità di reazione valutata al 12° ciclo è diminuita a 0,06 min⁻¹.

Materiali combinati Ru/CaO-CaZrO₃ per la cattura di CO₂ e la produzione di H₂- L'ossido di calcio è stato scelto come sorbente di CO₂ ed è combinato con il rutenio sulla stessa matrice al 20% di perovskiti (i.e. zirconati di calcio, CaZrO₃). Tale materiale è stato denominato RC80Z. Per studiare l'effetto del supporto sulle prestazioni del materiale, è stato sintetizzato un ulteriore materiale combinato Ca/Ru in cui il rutenio viene depositato direttamente sul sorbente di CO₂. Il materiale così sintetizzato è stato denominato RC. Tali materiali sono stati sintetizzati mediante il metodo di complessazione con acido citrico e sottoposti ad una preliminare campagna di 20 cicli di cattura della CO₂ e rigenerazione. Il sistema RC80Z, che promosso dalla perovskite CaZrO₃, presentava una maggiore stabilità, senza nessuna degradazione nelle prestazioni. Si è osservato un indice di auto attivazione (*self-activation*) di circa il 9% alla fine del 20° ciclo. L'analisi tessiturale ha suggerito che la maggiore capacità sorbente è dovuta all'elevata area superficiale. L'analisi FE-SEM evidenziava che le particelle di CaO sono rivestite da una fase di CaZrO₃ che serve da stabilizzante, limitando la sinterizzazione del CaO. La riduzione di RuO₂ avviene a bassa temperatura, indicando una facile riattivazione del catalizzatore-sorbente nei cicli di SE-SMR già a temperature di circa 650 °C. Il materiale migliore dal punto di vista della stabilità chimica è stato sottoposto ad una campagna di test catalitici in un micro reattore. Le prestazioni catalitiche hanno evidenziato un'eccellente resa di H₂ del sistema RC80Z ed una produzione di H₂ superiore a quello imposta dalla termodinamica a quella temperatura e pressione. Durante la rigenerazione del sistema combinato, successiva alla produzione di H₂ è stato rilevato un completo rilascio di CO₂ precedentemente catturata. Il secondo ciclo di produzione di H₂ e rigenerazione del materiale ha evidenziato un successivo rilascio della stessa quantità di CO₂. In questo rapporto è stata dimostrata la produzione intensificata di H₂ mediante reforming del metano e simultanea cattura della CO₂. Test sperimentali hanno dimostrato l'effetto sinergico della cattura della CO₂ in processi intensificati di produzione di H₂ (SE-SMR). In particolare è stata misurata una concentrazione di H₂ da gas riformato di circa il 70% su base secca. Esaurita la capacità sorbente a causa della trasformazione di CaO in CaCO₃, le prestazioni del processo diminuiscono e la concentrazione di H₂ si abbassa di circa 20 punti percentuali.

Materiali combinati Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ per la cattura di CO₂. Nella sintesi del sorbente CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃, con percentuale 50/50% w/w è stata introdotta un'idratazione del materiale che ha portato a valori di area superficiale di un'unità superiore rispetto alla sintesi svolta nella precedente annualità, con conseguente incremento della capacità di assorbimento della CO₂, fondamentale, come ampiamente detto, per il suo impiego nei processi SEG. Inoltre abbiamo ottenuto una buona stabilità chimica del materiale fino a 50 cicli grazie alla presenza dell'alluminato di calcio sintetizzato (Ca₁₂Al₁₄O₃₃). L'uso di acetato di ferro, come precursore del metallo, nella sintesi ad umido, anziché nitrato di ferro evita la forte interazione tra Fe e CaO con la riduzione della formazione di fasi miste Ferro e Calcio e questo si ripercuote in un miglioramento nell'assorbimento di CO₂ per il composto CSCM Fe/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. La percentuale del metallo utilizzata è stata del 10%, le specie formate sono state Fe₂O₃ e la fase Ca₂Fe₂O₅ confermate dall'analisi XRD e anche dalle analisi di H₂-TPR. In base a questi risultati possiamo affermare che l'utilizzo dell'acetato di ferro favorisce la stabilizzazione dei cristalliti di CaO e porta ad una struttura ricca di pori dovuta ai processi di decomposizione dell'acetato.

Durante i test catalitici, la concentrazione dell'idrogeno è stata del 60% su base secca nel primo ciclo con successiva disattivazione del materiale al secondo ciclo. Per tale motivo si raccomanda l'uso di tali materiali in un processo SEG come materiale sorbente catalitico per il reforming di tar da biomassa (e.g. toluene) per il quale l'energia di attivazione è più bassa rispetto al reforming del metano.

2.9 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Krödel, A. Landuyt, P. Abdala e C. Müller, *ChemSusChem*, vol. 13, pp. 6259-6272, 2020.
- [2] S. Stendardo, L. Andersen e C. Herce, *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, pp. 383-394, 2013,.

- [3] Z. Hou, J. Gao, V. Guo, D. Liang, H. Lou e X. Zheng, *Journal of Catalysis*, vol. 250, pp. 331-34, 2007.
- [4] V. Bychkov, Y. Tyulenin, V. Firsova, E. Shafranovsky, A. Gorenberg e V. Korchak, *Applied Catalysis A: General*, vol. 453, pp. 71-79, 2013.
- [5] C. Zhao, Z. Zhou, Z. Cheng e X. Fang, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, pp. 16-26, 2016.
- [6] H.-C. Hsieh, Y.-S. Chen, S.-F. Weng, Y.-P. Hsieh e C.-S. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 19291-19303, 2020.
- [7] V. Kim, P. Abdala, D. Hosseini, A. Armutlulu, T. Margossian, C. Copéret e C. Müller, *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, pp. 5745-5756., 2019.
- [8] G. Vanga, D. Mirabile Gattia e S. Stendardo, *ENEA - Rds/PTR2019/068*.
- [9] V. Koirala, K. Gunugunuri, S. Pratsinis e P. Smirniotis, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 24804-24812., 2011.
- [10] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quemere, G. Sauvion e O. Touret, «*Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*,» vol. 87, pp. 1601-1609., 1991.
- [11] D. Wang, J. Huang, V. Liu, V. Xu, X. Fang, V. Liu, V. Xie e V. Wang, *Catalysis Today*, vol. 339, pp. 220-232., 2020.
- [12] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol e K. Sing, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, p. 1051–1069., 2015.
- [13] G. Vanga e S. Stendardo, *Rds/PAR2015/217*.
- [14] Z.-S. Li, N.-S. Cai, Y.-Y. Huang e H.-J. Han, *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 1447-1452, 2005.
- [15] S. Kazi, A. Aranda, J. Meyer e J. Mastin, *Energy Procedia*, vol. 63, p. 2207 – 2215 , 2014.
- [16] C. Martavaltzi e A. Lemonidou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, p. 9537–9543 , 2008.
- [17] H. Radfarnia e A. Sayari, *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, p. 913–920 , 2015.
- [18] C. Martavaltzi e A. Lemonidou, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, p. 119–127 , 2008.
- [19] H. Stančin, H. Mikulčić, V. Wang e N. Duić, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 128, p. 109927, 2020.

3 Analisi critica ed ottimizzazione dei parametri di processo nella produzione di membrane multi-layer perovskite-ceria

Autori: M.L. Grilli, F. Bozza, E. Serra, S. Stendardo

3.1 Introduzione sulle membrane perovskitiche

Le membrane per la separazione di ossigeno stanno giocando un ruolo di rilevanza in applicazioni in processi ossi-combustivi per la rigenerazione di sorbenti solidi e la produzione concentrata di CO₂. La produzione di ossigeno dai sistemi a membrana è ancora poco sviluppata perché la maggior parte delle applicazioni industriali richiede una purezza di ossigeno molto elevata, superiore al 90%, ottenibile generalmente mediante tecnologie criogeniche convenzionali [1]. L'ossigeno rappresenta uno dei reagenti fondamentali utilizzati a livello industriale in numerose applicazioni. Tra i metodi impiegati per la produzione dell'ossigeno, la separazione mediante la tecnologia a membrana ha una migliore efficienza energetica perché integrabile in processi ad alta temperatura, ed è compatibile con numerosi sistemi di reazioni industriali [2], inclusa l'ossidazione selettiva dell'etano (SOE), l'accoppiamento ossidativo del metano (OCM) e l'ossidazione parziale del metano (POM) [3]. Membrane di ossigeno possono essere integrate nei processi di ossicombustione e cattura della CO₂, e utilizzate nella conversione termochimica diretta di CO₂ e H₂O in syngas, offrendo così un percorso alternativo per la produzione di syngas [4]. Quest'ultimo processo è stato introdotto a livello industriale da Praxair Inc. [5]. Le membrane di ossigeno vengono inoltre utilizzate per la produzione di aria arricchita di ossigeno (OEA) in industrie chimiche ed affini, industrie mediche, imballaggio alimentare, etc. Per la fabbricazione di membrane permeabili all'ossigeno, sono necessari materiali dotati di conducibilità mista ionica-elettronica (MIEC) [6]. Membrane ceramiche di ossigeno dense hanno ottenuto un interesse crescente negli ultimi decenni sia per la produzione di ossigeno puro, sia per applicazioni in processi di valorizzazione della CO₂ mediante dissociazione in CO e O₂.

In questo lavoro si propone di utilizzare materiali a conduzione mista ionico-elettronica, quali La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} (LSFC) e Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (SDC), per la fabbricazione di membrane da impiegare in processi per la separazione di O₂ dall'aria. L'ossigeno, come riportato nell'introduzione generale, è necessario in processi ossi-combustivi per la rigenerazione ad alta temperatura dei sorbenti studiati nel capitolo 2 del presente rapporto.

Il principio di funzionamento di una membrana densa per separazione dell'ossigeno, mostrato in Figura 3 - 1, si basa sulla presenza di vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino.

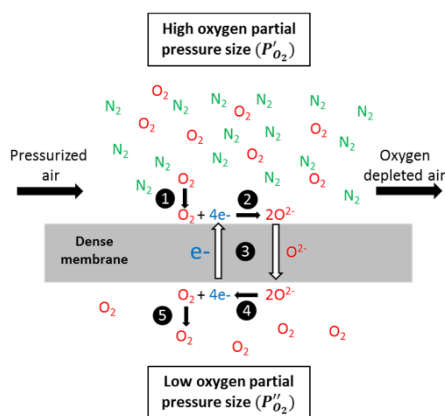


Figura 3 - 1 Schema di funzionamento di una membrana a conduzione mista ionica-elettronica per la separazione di O₂ [7].

L'ossigeno è incorporato o rilasciato all'interno della membrana secondo la reazione:



dove V_O^{··} rappresenta le vacanze di ossigeno ed h[·] le lacune. Poiché la membrana è densa, il movimento degli ioni ossigeno nel reticolo avviene attraverso l'hopping delle vacanze in punti a diverso gradiente di ossigeno,

fenomeno possibile solo a temperature elevate (700-1100°C). La neutralità di carica è assicurata dal passaggio di elettroni. Le perovskiti e le fluoriti sono tra i materiali a conduzione mista ionica ed elettronica più investigati per applicazione nelle membrane di ossigeno [7, 8]. Le perovskiti furono introdotte come membrane per ossigeno nel 1985 da Teraoka e coautori [9]. Nel seguito descriveremo la procedura per la preparazione di una membrana multilayer a separazione di ossigeno costituita interfacciando uno strato spesso poroso di LSFC fabbricato mediante elettroforesi ed uno denso di SDC fabbricato mediante sputtering a radiofrequenza. Lo strato poroso ha lo scopo di ridurre la porosità del supporto cilindro metallico a dimensioni inferiori allo spessore del film denso. Verranno discusse le criticità relative ai processi di deposizione dei materiali e sarà presentato il lavoro sperimentale relativo alla prima fase di preparazione della membrana su supporti metallici. In questa prima fase di studio, per minimizzare i costi, si è scelto di utilizzare come supporto per le membrane dei cilindretti di acciaio AISI 316, a porosità piuttosto elevata ($\geq 50 \mu\text{m}$). Ottimizzato il processo, la tecnologia di produzione sarà applicata a substrati metallici commerciali a porosità ridotta, utilizzando come materiale per le membrane anche film di perovskite LSFC fabbricati mediante sputtering a radiofrequenza.

3.2 Preparazione di una membrana cilindrica per la separazione di ossigeno a supporto metallico

Per il processo di separazione dell'ossigeno sono stati selezionati come materiali per la membrana, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (Samaria-doped Cedia, SDC) e la perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) in quanto posseggono alle temperature operative sia conducibilità elettronica che conducibilità ionica (O^{2-}), caratteristiche necessarie alla permeazione di ossigeno.

Come supporto alla membrana si è scelto di utilizzare un cilindro di acciaio AISI 316 poroso di lunghezza 30 mm, diametro esterno 10 mm, diametro interno 6 mm e porosità maggiore di $50 \mu\text{m}$.

Nella fase di preparazione della membrana, l'utilizzo di un supporto metallico rigido (ovvero già sinterizzato) comporta che tecniche convenzionali di preparazione che richiedono la deposizione e sinterizzazione di polveri (i.e. dip coating, spraying) non possono essere applicate. Il motivo risiede nel fatto che durante la fase di sinterizzazione lo strato di polveri depositate tende a ritirarsi mentre il supporto metallico (già sinterizzato) non si ritira: il contrastante comportamento di questi due strati provoca l'insorgenza di crepe nello strato della membrana e di conseguenza l'inefficacia della membrana a separare l'ossigeno.

Si deve pertanto ricorrere a tecniche di preparazione della membrana che non prevedono la deposizione di polveri, compatibili quindi con la deposizione su un supporto rigido. Tali tecniche prevedono la formazione della membrana tramite deposizione di fasi liquide (sol gel) o per mezzo di condensazione di fasi vapore (*chemical vapor deposition* (CVD) o *physical vapour deposition* (PVD)), tali che non tendono a ritirarsi durante il sintering, evitando così l'insorgenza di crepe.

La tecnica da noi utilizzata è la deposizione fisica da fase vapore, ed in particolare lo sputtering a radiofrequenza, già ampiamente utilizzato presso i laboratori ENEA per la realizzazione di diversi tipi di materiali (i.e. ossidi, metalli, nitruri). Il vantaggio della tecnica, a parte la scalabilità a livello industriale, è l'ottenimento di film di elevata qualità e purezza e densi su qualsiasi tipo di substrato, anche su superfici di grande area. Lo svantaggio è un basso tasso di deposizione, soprattutto per materiali di tipo ceramico, e la difficoltà di ottenere film uniformi su substrati a geometria complessa.

Tutte le tecniche menzionate tra quelle compatibili con un supporto rigido hanno la caratteristica di riuscire a preparare film dello spessore di pochi micron ($1 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$). Questa caratteristica in molti casi può rappresentare un vantaggio (basti pensare alle applicazioni in elettronica o nelle fuel cells), non è però adeguata ad ottenere film privi di difetti nella diretta deposizione su di un substrato poroso avente pori di dimensioni molto maggiori dello spessore del film (pori maggiori di $5 \mu\text{m}$).

Nel nostro caso i substrati metallici in dotazione hanno una porosità maggiore di $50 \mu\text{m}$: bisogna pertanto depositare uno o più interstrati porosi – ovvero posti tra il supporto metallico e la membrana - capaci di chiudere la porosità del substrato ed aventi pori di dimensione compatibile con lo spessore della membrana. Lo strato poroso è preparato con la tecnica Deposizione Elettroforetica (EPD). La strategia è quella di depositare sul substrato metallico un interlayer poroso preparato con polveri fini (dimensioni di 300 nm circa) di LSFC, sul quale poi depositare la membrana via PVD, costituita da un film spesso o di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

I risultati riportati in questo studio riguardano le fasi di ottimizzazione della deposizione dei materiali su substrato planare e risultati preliminari della deposizione su supporto cilindrico.

3.2.1 Preparazione di un interlayer poroso di LSFC via Deposizione Elettroforetica: ottimizzazione dei parametri di deposizione

La tecnica utilizzata per la preparazione di un interlayer poroso di LSFC è stata la deposizione elettroforetica, una tecnica di lavorazione colloidale che consente di rivestire con particelle ceramiche, metalliche o polimeriche qualsiasi substrato che abbia una superficie elettricamente conduttiva. L'EPD avviene in una cella elettrochimica in cui uno degli elettrodi è il substrato da rivestire. Le particelle sospese cariche si muovono verso uno degli elettrodi e si depositano quando viene applicato un campo elettrico (vedi Figura 3 - 2).

L'EPD è una tecnica a basso costo e facile da scalare ampiamente utilizzata nelle applicazioni industriali. Permette di realizzare rivestimenti con spessori che vanno da pochi micron a oltre 500 micron su substrati di forma complessa [10].

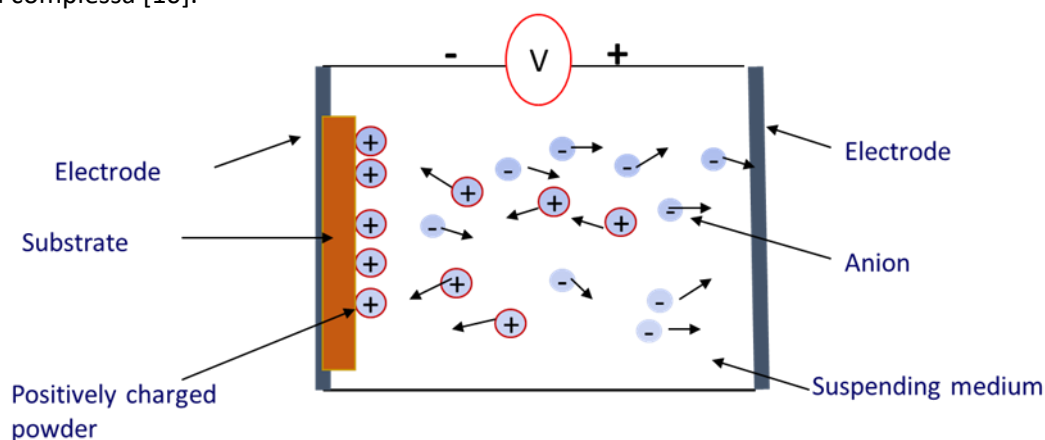


Figura 3 - 2 Illustrazione del processo EPD.

Allo scopo di individuare i parametri di deposizione che assicurino la formazione di un film omogeneo, con assenza di difetti, l'EPD delle polveri di LSFC è stato effettuato su un substrato planare denso di AISI 316; i parametri ottimizzati verranno poi utilizzati nella deposizione sul substrato cilindrico metallico dello stesso materiale.

Le deposizioni sono state effettuate in un bagno elettroforetico del volume di 40 ml circa, in cui gli elettrodi planari sono fissati ad una distanza di 2 cm l'uno dall'altro e la superficie dell'elettrodo da rivestire risulta essere di 8 cm² circa.

Nei successivi paragrafi sarà descritto il processo di ottimizzazione sia della fase liquida disperdente, sia dei parametri di deposizione delle polveri.

3.2.1.1 Ottimizzazione della fase liquida disperdente delle polveri di LSFC

Un aspetto critico nell'applicazione del processo EPD è l'individuazione di una fase liquida opportuna, capace di caricare in superficie le polveri sospese e permettere la deposizione delle polveri all'elettrodo una volta che il campo elettrico viene applicato alla sospensione. È stata selezionata quale fase liquida disperdente una soluzione di acetilacetone, acqua e iodio, in quanto risulta essere efficace per la deposizione e co-deposizione di una molteplice serie di materiali [11, 12]. L'utilizzo di tale soluzione richiede comunque l'ottimizzazione della sua composizione, rispetto soprattutto alla quantità di acqua in soluzione, parametro che risulta particolarmente critico in quanto entro una certa quantità può attivare la deposizione, ma a quantità troppo elevate provoca la coagulazione delle polveri in sospensione, vanificando di conseguenza il processo EPD.

È stato studiato pertanto il comportamento EPD della soluzione a differenti concentrazioni di acqua nella soluzione: la quantità di acqua in soluzione che massimizza la quantità di polvere depositata per EPD è stata ritenuta essere il parametro che maggiormente favorisce il processo. In Figura 3 - 3 sono riportate le quantità di LSFC depositate in funzione della quantità di acqua sciolta in acetilacetone e iodio (2.5 g/l), per due

differenti quantità di LSFC in sospensione (0.375 g/l e 3 g/l). Le deposizioni sono state condotte ad un voltaggio costante di 40 V ed un tempo di 240 secondi.

Tabella 3 - 1 Andamento dell'LSFC depositato via EPD in funzione dell'acqua sciolta in acetilacetone e iodio.

H ₂ O in soluzione (ml/l)	Iodio in soluzione (g/l)	LSFC sospeso (g/l)	LSFC depositato (mg/cm ²)	LSFC sospeso (g/l)	LSFC depositato (mg/cm ²)
0	2.5	0,375	0,448	3,0	3,888
5	2.5	0,375	0,622	3,0	5,208
10	2.5	0,375	0,718	3,0	5,427
15	2.5	0,375	0,683	3,0	4,755
20	2.5	0,375	0,640	3,0	4,536

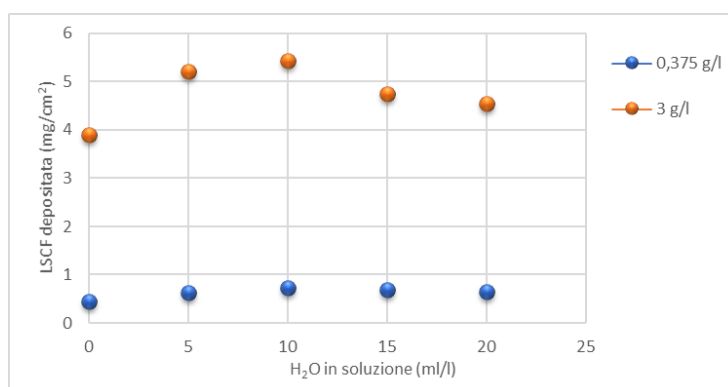


Figura 3 - 3 Andamento dell'LSFC depositato via EPD in funzione dell'acqua sciolta in acetilacetone e iodio.

Come riportato in Tabella 3 - 1 e in Figura 3 - 3, la quantità di acqua di 10 ml/l massimizza l'LSFC depositato per entrambi i casi di 0,375 g/l e 3,0 g/l di LSFC in sospensione. La quantità di 10 ml/l di acqua sciolta in soluzione sarà pertanto utilizzata per le successive deposizioni.

3.2.1.2 Ottimizzazione delle condizioni di deposizione EPD

Al fine di ottenere uno strato di polveri depositato che sia uniforme e privo di difetti sono state analizzate le condizioni di deposizione tali che favoriscano la formazione di uno strato privo di crepe e agglomerati. Le crepe tendono a formarsi quando lo strato è troppo spesso; per controllare lo spessore dello strato è stato ottimizzato il parametro tempo di deposizione in quanto lo spessore dello strato aumenta all'aumentare del tempo di deposizione. Gli agglomerati provenienti dalle polveri in dotazione sono stati macinati. Nel caso in cui la macinazione non sia risultata sufficiente alla rimozione, è stata selezionata la granulometria delle polveri tramite la sedimentazione della sospensione. Si è partito dalla sospensione delle polveri nella soluzione di acetilacetone, iodio e acqua utilizzata per l'EPD, e si è lasciato sedimentare la sospensione per un tempo congruo: le particelle più grosse hanno la tendenza a sedimentare sul fondo della sospensione mentre quelle più piccole restano in sospensione. In questo modo è stato possibile separare la parte natante della sospensione dal sedimento ed utilizzare per il processo EPD solo la parte natante, rimuovendo così dallo strato depositato le polveri con dimensioni più grosse. Dall'analisi dei tempi di sedimentazione è stato possibile selezionare dimensioni delle particelle depositate minori di 5 µm.

In Figura 3 - 4 è riportata la morfologia delle polveri di LSFC tal quali. Le polveri presentano agglomerati delle dimensioni anche maggiori di 100 µm. Tali agglomerati sono stati rimossi in quanto non avrebbero consentito la deposizione di una membrana priva di difetti.

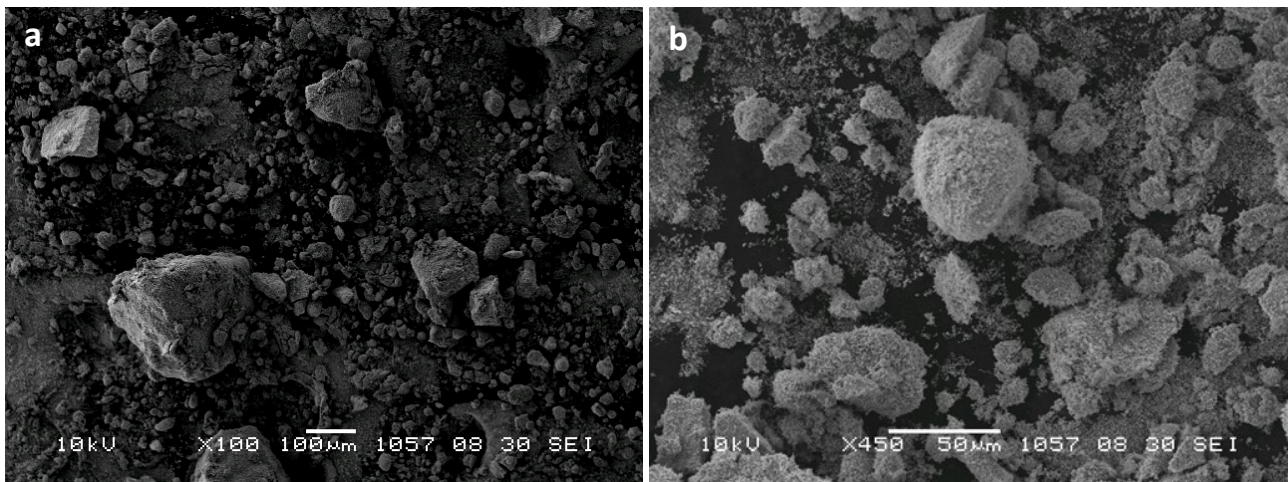


Figura 3 - 4 Micrografie SEM delle polveri di LSCF tal quali a due diversi ingrandimenti.

In Figura 3 - 5 è riportata la morfologia delle polveri macinate in un mulino di agata per 8 ore (a) e dopo una addizionale macinazione manuale in un mortaio di agata (b): nel primo caso la dimensione degli agglomerati risulta minore di 100 μm, mentre dopo addizionale macinazione manuale la dimensione degli agglomerati risulta minore di 15 μm.

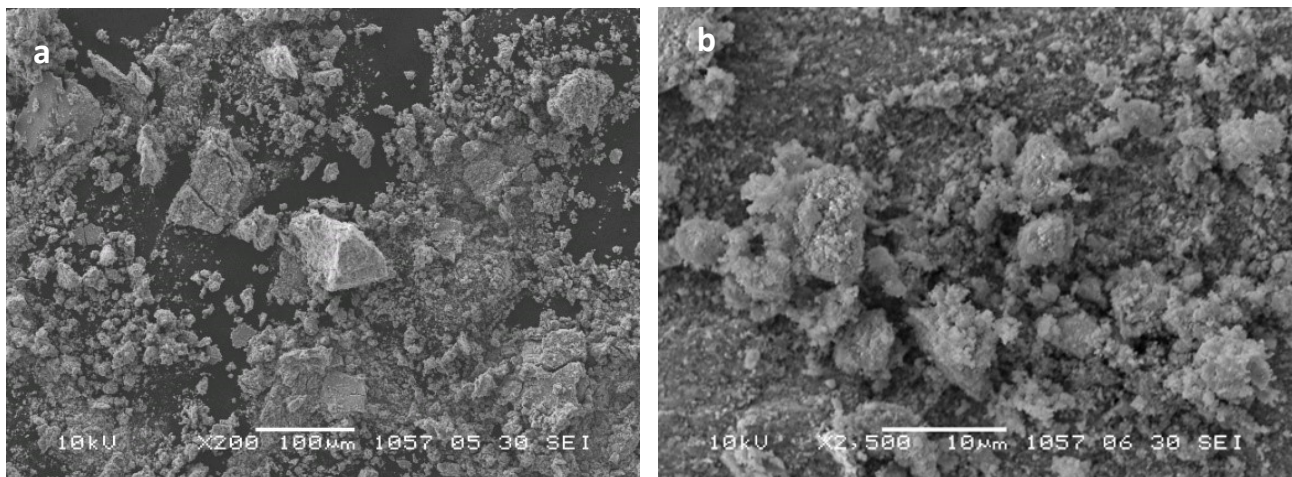


Figura 3 - 5 Micrografie SEM delle polveri macinate in un mulino (a) e dopo addizionale macinazione in un mortaio (b).

Le polveri ottenute dopo macinazione manuale sono state depositate via EPD su un substrato di acciaio AISI 316 planare (voltage 60V, tempo 4 minuti). La Figura 3 - 6 mostra la morfologia delle polveri depositate: anche dopo la deposizione, gli agglomerati con dimensione fino a 15 μm persistono. Agglomerati di tale dimensione non permetterebbero la deposizione di una membrana priva di difetti. Per rimuovere gli agglomerati pertanto si è deciso di eliminare gli agglomerati tramite la sedimentazione della sospensione di polveri. Per determinare il tempo congruo di sedimentazione sono state effettuate varie prove con tempi di sedimentazione compresi tra 2 min e 20 min.

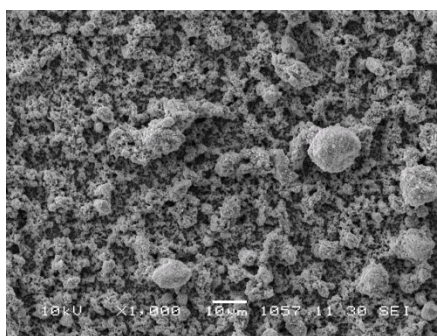


Figura 3 - 6 Micrografia SEM di strato di polveri LSCF macinate in un mortaio di agata depositate via EPD su di un substrato metallico planare.

È stata poi analizzata la morfologia dei rispettivi strati depositati via EPD (Figura 3 - 7 – Figura 3 - 12). Parallelamente ai tempi di sedimentazione, è stato analizzato anche l'effetto di tempi di deposizione sulla morfologia delle deposizioni: negli strati depositati troppo spessi (come conseguenza di tempi di deposizione troppo lunghi) si è verificata l'insorgenza di crepe; sono stati quindi individuati i tempi di deposizione necessari a garantire la formazione di uno strato poroso privo di crepe.

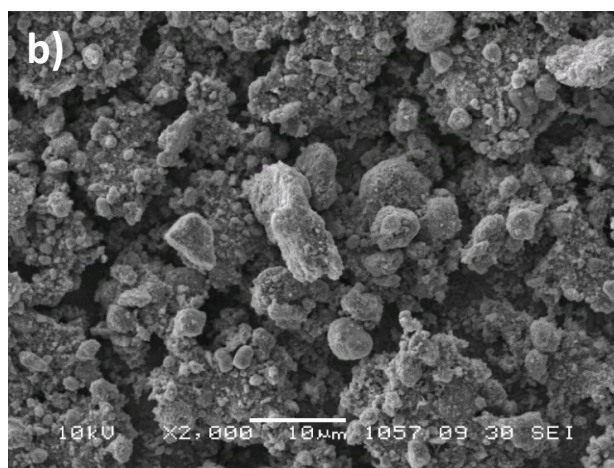
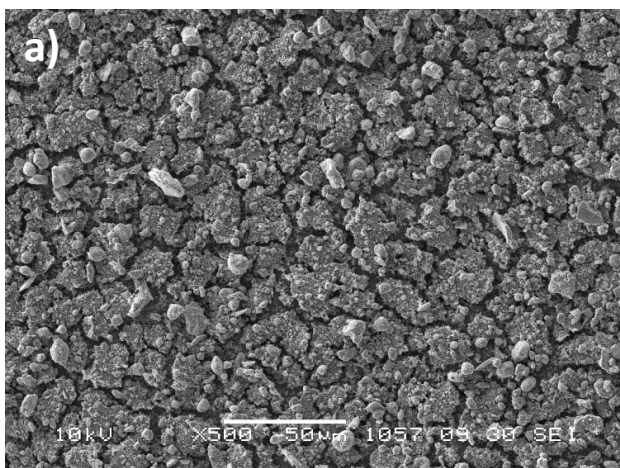


Figura 3 - 7 (a, b) Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 2 min. e per un tempo di deposizione di 4 min.

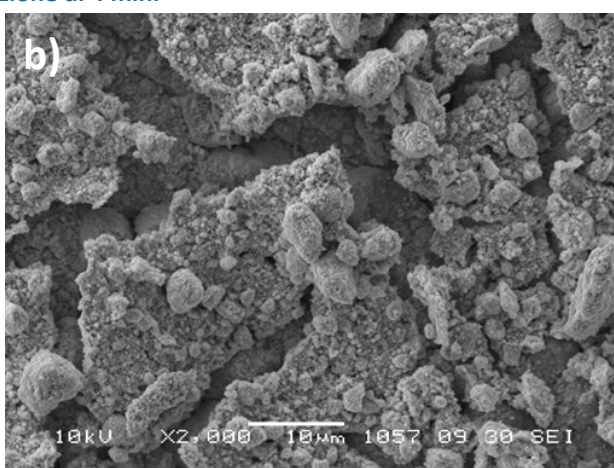
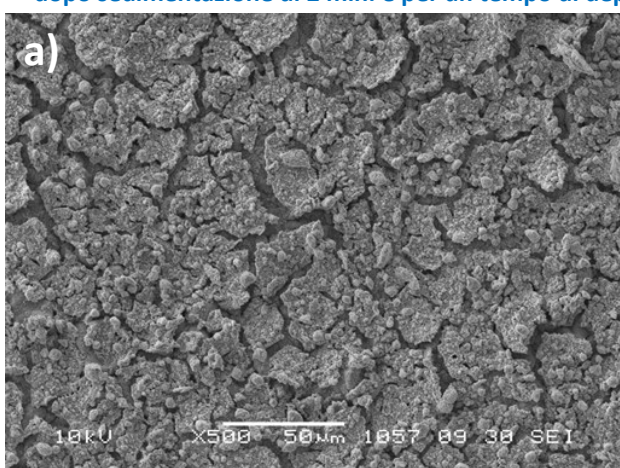


Figura 3 - 8 (a, b) Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 5 min. e per un tempo di deposizione di 4 min

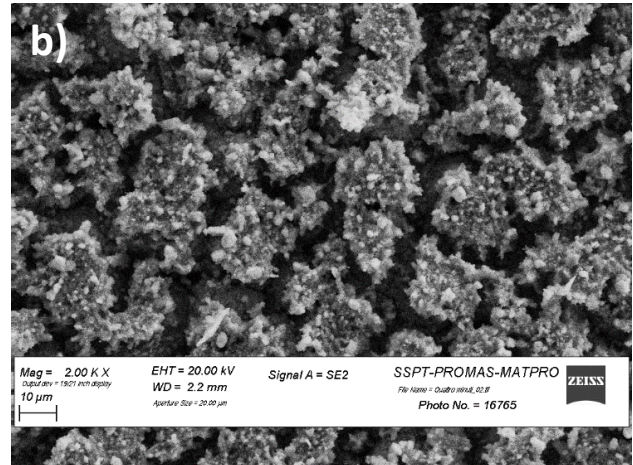
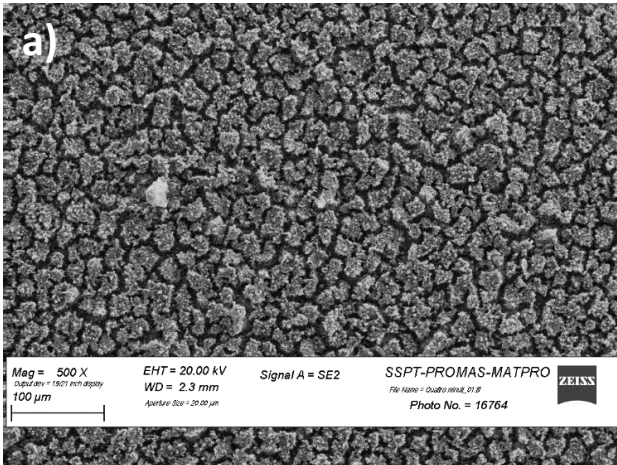


Figura 3 - 9 (a, b) Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 10 min. e per un tempo di deposizione di 4 min.

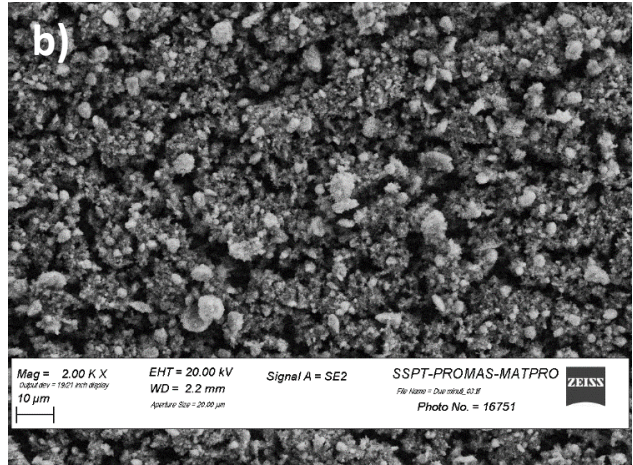
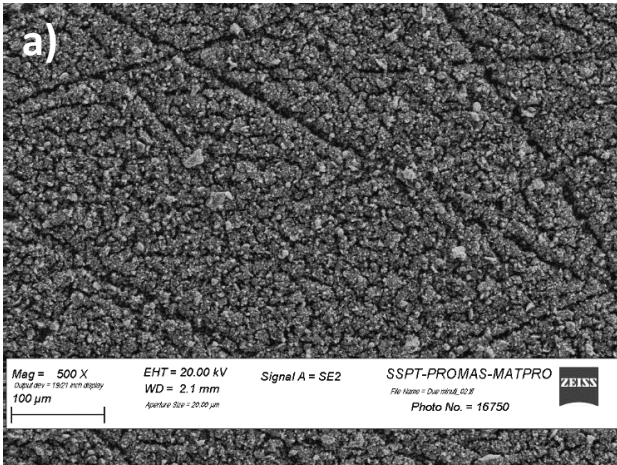


Figura 3 - 10 (a, b) Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 10 min. e per un tempo di deposizione di 2 min.

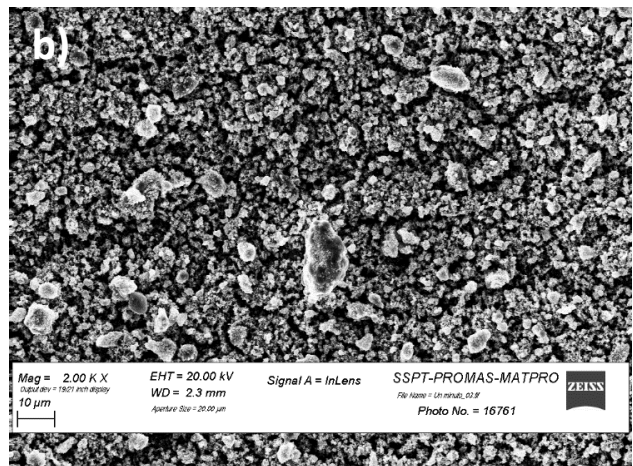
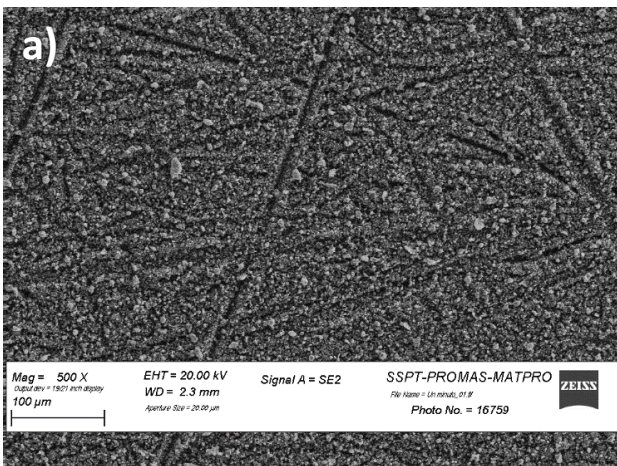


Figura 3 - 11 (a, b) Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 10 min. e per un tempo di deposizione di 1 min.

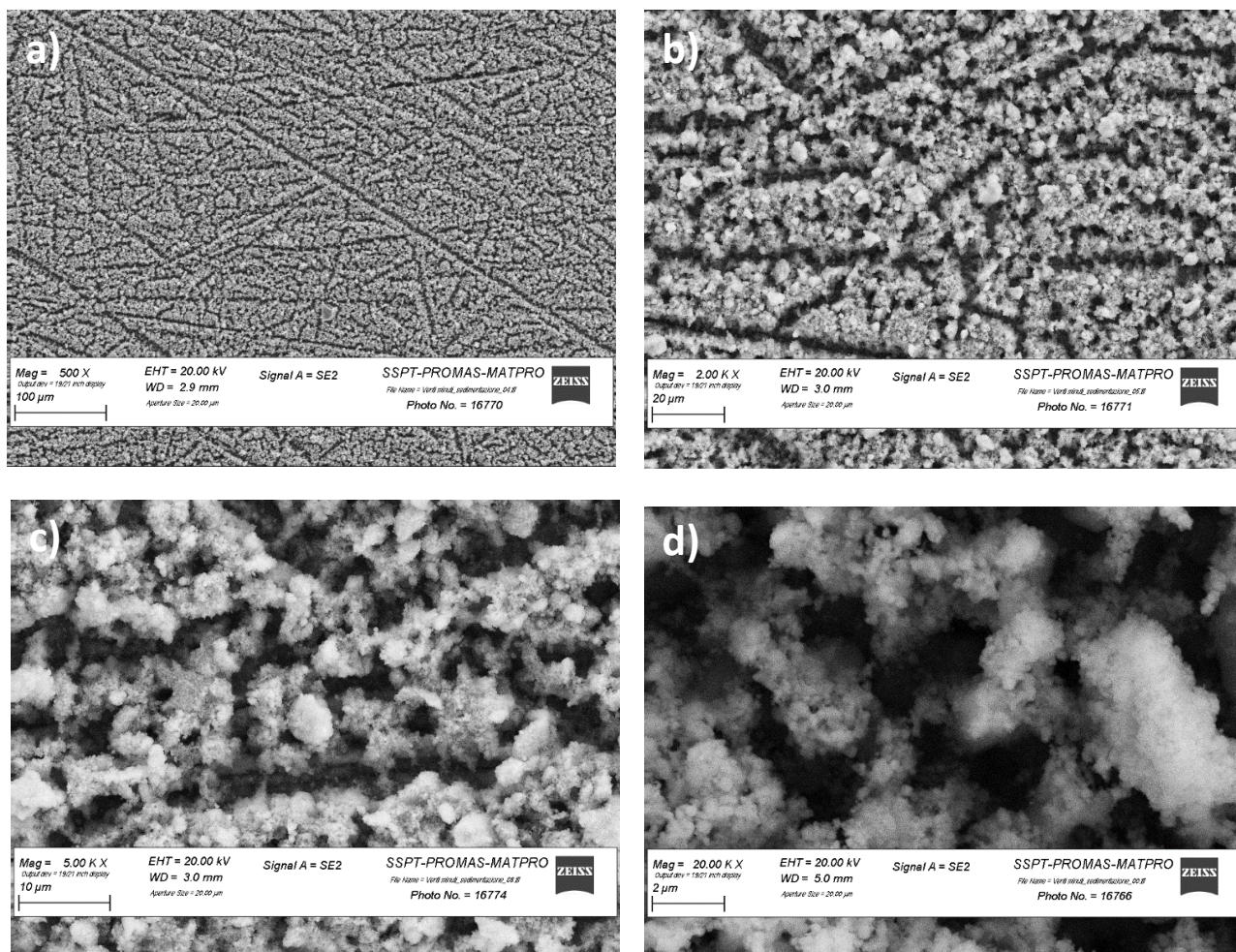


Figura 3 - 12 (a,d). Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di uno strato EPD di polveri di LSCF depositate dopo sedimentazione di 20 min. e per un tempo di deposizione di 2 min

Tabella 3 - 2 Riepilogo delle condizioni EPD utilizzate per la preparazione di un film uniforme.

LSFC sospesa (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo di deposizione (min)	Tempo di sedimentazione (min)	Dimensione agglomerati (µm)	Presenza crepe
3,0	60	4	0	>15	Si
3,0	60	4	2	<10	Si
3,0	60	4	5	< 10	Si
3,0	60	4	10	< 5	Si
3,0	60	2	10	< 5	No
3,0	60	1	10	< 5	No
3,0	60	2	20	< 3	No

In Tabella 3 - 2 sono riportate le condizioni di deposizione atte ad individuare tempi di sedimentazione e tempi di deposizione che permettono la formazione di un film privo di difetti (agglomerati e crepe), mentre dalla Figura 3 - 7 alla Figura 3 - 12 sono riportate le morfologie dei rispettivi strati depositati. Dalle foto SEM è possibile verificare che le dimensioni degli agglomerati si riducono con i tempi di sedimentazione e che solo dopo 20 minuti di sedimentazione è possibile ridurre la dimensione degli agglomerati ad una dimensione inferiore ai 3 µm (Figura 3 - 12). Dalle Figura 3 - 7 alla Figura 3 - 10 si può notare che tempi di deposizione di 4 minuti provocano la formazione di crepe nello strato, mentre a tempi di deposizione di 1 e 2 minuti le crepe non si formano (vedi dalla Figura 3 - 10 alla Figura 3 - 12). Le striature osservabili in queste figure sono riconducibili al substrato metallico e non sono conseguenza del processo di deposizione. Le condizioni di

deposizione pertanto che assicurano uno strato depositato privo di difetti, idoneo alla deposizione di una membrana sono riportate in Tabella 3 - 3.

Tabella 3 - 3 Condizioni EPD ottimizzate per la fabbricazione di uno interstrato di LSCF.

Acqua in acetilacetone (ml/l)	Iodio in acetilacetone (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo sedimentazione (min)	Tempo di deposizione (min)	LSCF in sospensione (g/l)
10	2,5	60	20	4	3

Tali condizioni sono pertanto state scelte per la deposizione dello strato poroso LSCF dell'interlayer utilizzato come supporto alla membrana densa di SDC (Samarium-doped Cera) depositata via sputtering, descritta nel paragrafo seguente.

3.3 Preparazione di un film denso di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ mediante sputtering a radiofrequenza su substrato planare e cilindrico

3.3.1 Ottimizzazione della deposizione su substrato planare

Film densi di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC, samarium-doped ceria) sono stati cresciuti mediante sputtering a radiofrequenza, il cui schema di processo è riportato in Figura 3 - 13.

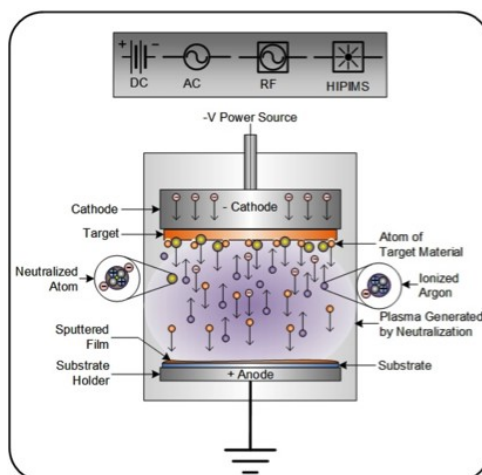


Figura 3 - 13 Schema del processo di sputtering.

Lo sputtering è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un target solido per effetto del bombardamento di particelle energetiche, tipicamente ioni positivi di un gas inerte. Viene innescata una scarica mediante un generatore (e.g. in continua, a radiofrequenza, impulsato) che genera un plasma di particelle cariche che si autosostiene. L'emissione di un atomo del target avviene attraverso lo scambio di momento con la particella incidente (generalmente ioni Ar^+). Gli atomi rimossi dal target attraverso il bombardamento ionico sono principalmente atomi neutri, i quali non risentendo del campo elettrico applicato si andranno a depositare sul substrato. Questo processo è tale che il materiale con cui è realizzato il target passi alla fase gassosa attraverso un processo fisico, e non chimico, e per tale motivo si definisce un processo fisico a fase vapore. La deposizione dei film di SDC è stata effettuata mediante l'impianto di sputtering a radiofrequenza MRC (Material Research Corporation, USA) 8626 mostrato in Figura 3 - 14. Questo impianto è stato ultimamente riprogettato e modificato per effettuare oltre a deposizioni convenzionali di materiali, anche plasma etching e/o attivazione di superfici. La pressione base della camera di deposizione è di circa 7×10^{-5} Pa, e viene garantita da una pompa criogenica.



Figura 3 - 14 Impianto di sputtering MRC 8626 utilizzato per la crescita di film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6}$.

La camera è dotata di due target del diametro di 6 pollici. La pressione di lavoro ($Ar+O_2$) per la deposizione dei film di SDC è stata fissata a 0,53 Pa, il flusso di Ar e ossigeno a 10 sccm ciascuno e la potenza della radiofrequenza a 200 W, come riportato in Tabella 3 - 4. Film di diverso spessore sono stati cresciuti variando il tempo di deposizione. L’ottimizzazione dei parametri di deposizione per la crescita dei film di SDC e la calibrazione della velocità di deposizione è stata effettuata su substrato di vetro BK7, generalmente utilizzato nei nostri laboratori per la deposizione dei film sottili per applicazioni ottiche. Una volta ottimizzato il processo di deposizione su vetro, gli stessi parametri di deposizione, ad eccezione del tempo di sputtering, sono stati utilizzati per la crescita di film di SDC su vari substrati, incluso l’LSCF poroso descritto nel paragrafo precedente.

Tabella 3 - 4 Condizioni di sputtering utilizzate per la fabbricazione di film SDC su vari tipi di substrati planari.

Nome campione	Substrato	Flusso Ar (sccm)	Flusso O_2 (sccm)	Pressione di lavoro (Pa)	Potenza Radiofrequenza (W)	Tempo di deposizione (min)	Spessore (μm)
SDC_1	Vetro BK7	10	10	0.53	200	185	0,555
SDC_2	Vetro BK7	10	10	0.53	200	346	1,038
SDC_3	LSFC/metallo	10	10	0.53	200	370	1,110
SDC_3b	LSFC/metallo	10	10	0.53	200	370+1110	4,440
SDC_4	Si	10	10	0.53	200	430	1,278

La Figura 3 - 15 mostra le curve di trasmittanza dei film SDC_1 e SDC_2 cresciuti su BK7. La misura di trasmittanza è stata effettuata nell’intervallo di lunghezze d’onda 300-2500 nm mediante uno spettrofotometro UV-Vis-NIR PerkinElmer 900. Tramite il fit delle misure spettrofotometriche mediante il software commerciale Optilayer è stato possibile stimare uno spessore del film SDC_1 di circa 555 nm. Dal fit è stata stimata il tasso di deposizione che, nelle condizioni di sputtering utilizzate, risulta pari a 2,41 nm/min. Il tasso di crescita del film di SDC è stato confermato anche effettuando deposizioni di altri film in tempi diversi. Sul film SDC_1 è stata effettuata la caratterizzazione strutturale, morfologica e chimica mediante diffrazione da raggi X, FE-SEM ed EDX, rispettivamente. Il FE-SEM utilizzato, dotato di microanalisi EDX, è uno ZEISS 1530 FE-SEM, ad emissione di campo, mentre il diffrattometro utilizzato è un RIGAKU Smartlab. La Figura 3 - 16 mostra la micrografia SEM di SDC_1, che risulta un film denso con grani di dimensione compresa nell’intervallo 50-100 nm. L’analisi chimica ai raggi X ha confermato la composizione chimica del film e l’assenza di impurezze. La presenza di Si è da attribuire al substrato di vetro. La Figura 3 - 17 mostra lo spettro di diffrazione da raggi X del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6}$ depositato su BK7 (SDC_1). Il diffrattogramma del film mostra tutti i picchi corrispondenti alla struttura cubica della fluorite (Figura 3 - 17(b)).

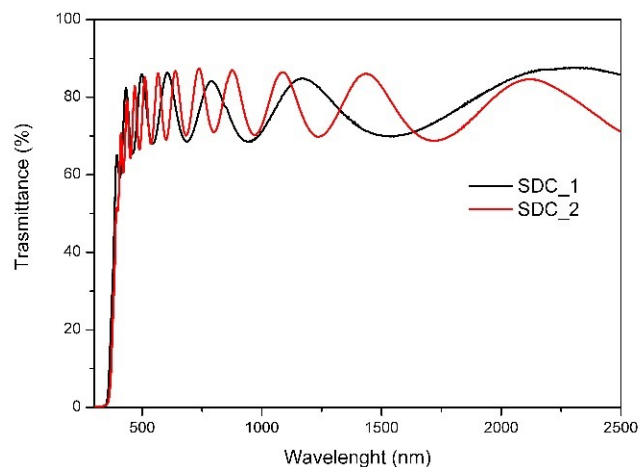


Figura 3 - 15 Trasmittanza dei film di DSC depositati su BK7 (SDC_1 e SDC_2).

Per la deposizione di SDC su perovskite si è deciso di crescere film di spessore piuttosto elevato, circa 4 μm , allo scopo di riempire la porosità del film di perovskite, e la deposizione è stata effettuata in quattro step, ad intervalli di circa 1110 nm per volta, estraendo il campione dalla camera di deposizione allo scopo di controllare la qualità del film, la sua porosità e la sua integrità, cioè che il film non si delaminasse a causa dello stress indotto dallo spessore troppo elevato. Bisogna considerare infatti che lo sputtering è una tecnica di deposizione di film sottili.

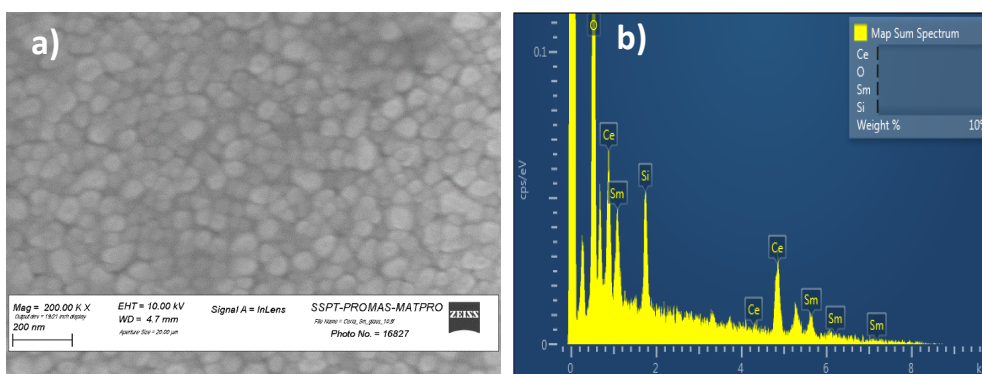


Figura 3 - 16 a) Micrografia SEM e b) spettro EDX del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ su BK7 (SDC_1).

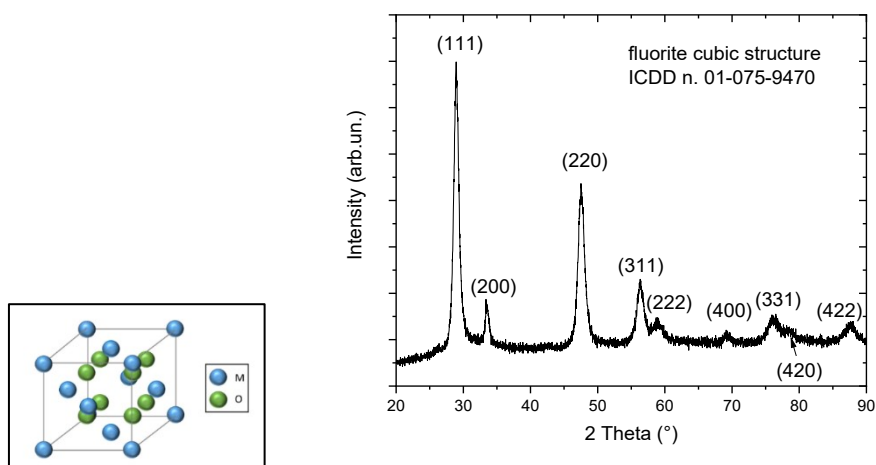


Figura 3 - 17 Spettro di diffrazione da raggi X del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ spesso 555 nm su BK7 (SDC_1); inset) struttura cristallina della fluorite.

La Figura 3 - 18 mostra la micrografia SEM del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ spesso 1110 (SDC_3) nm a due diversi ingrandimenti.

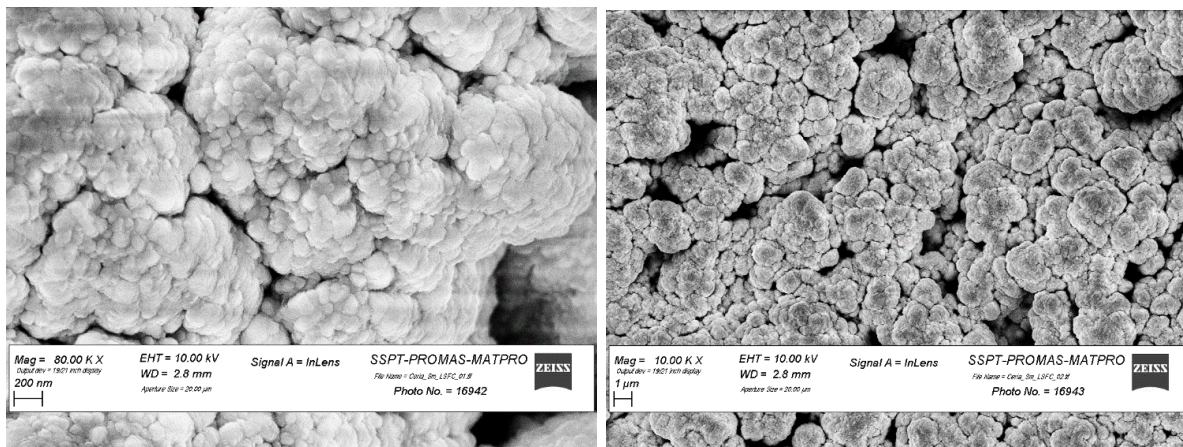


Figura 3 - 18 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ spesso 1,110 micron (SDC_3) depositato su LSFC.

Come si osserva dalle immagini al microscopio elettronico mostrate in Figura 3 - 18, il film è abbastanza denso, però non sufficientemente spesso da ridurre la porosità del film interlayer di LSFC. Dopo l’analisi SEM, il campione è stato quindi reintrodotta in camera di deposizione e su di esso sono stati cresciuti altri 3,33 μ m di materiale. Le micrografie SEM del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ spesso 4,44 μ m (SDC_3b), riportate in Figura 3 - 19, mostrano un film decisamente più denso e compatto, come si osserva paragonando queste immagini a quelle riportate in Figura 3 - 18. Nonostante la porosità della LSFC sia stata notevolmente ridotta, il film di SDC spesso 4,44 μ m mostra ancora delle porosità, alcune di dimensione micrometrica, che probabilmente potrebbero essere ridotte o crescendo ulteriori strati di materiale o effettuando un annealing ad elevata temperatura. Si è optato per questa seconda strada ed è stato effettuato un annealing del campione a 800°C in flusso di Ar (0.2 l/min) per 90 minuti (rampa 4°C/min).

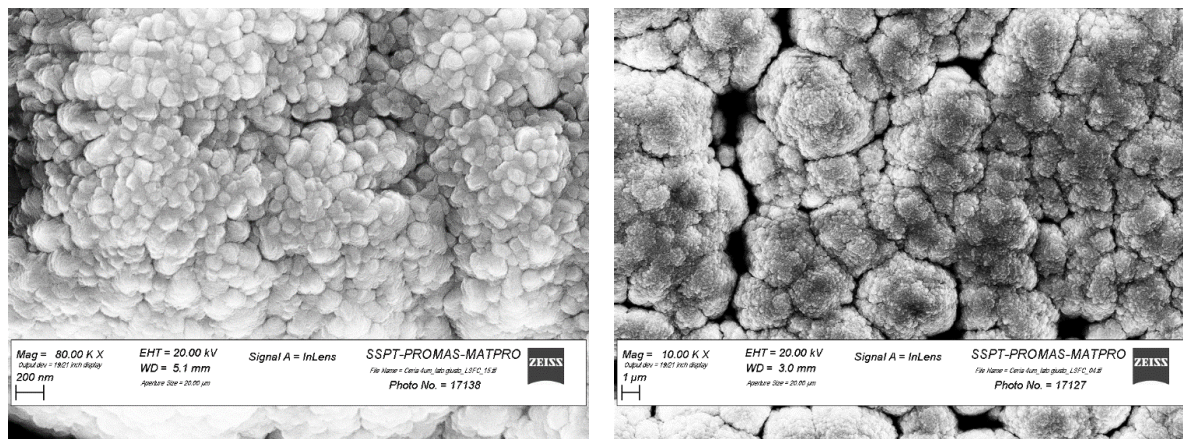


Figura 3 - 19 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ spesso 4,44 (SDC_3b) micron depositato su LSFC.

Le condizioni di annealing utilizzato hanno preservato l’integrità del film e ridotto la sua porosità, come evidente dalle micrografie riportate in Figura 3 - 20, che mostrano il film SDC/LSFC dopo l’annealing.

3.3.2 Ottimizzazione della deposizione su substrato cilindrico

Su substrato cilindrico sono state effettuate delle deposizioni preliminari direttamente su substrato metallico poroso, preventivamente lappato, senza utilizzare l’interlayer di LSFC, al solo scopo di ottimizzare il processo di crescita di SDC su geometria non planare. Ovviamente, la membrana definitiva richiederà un interlayer di LSFC poroso, in grado di ridurre la porosità del supporto cilindrico.

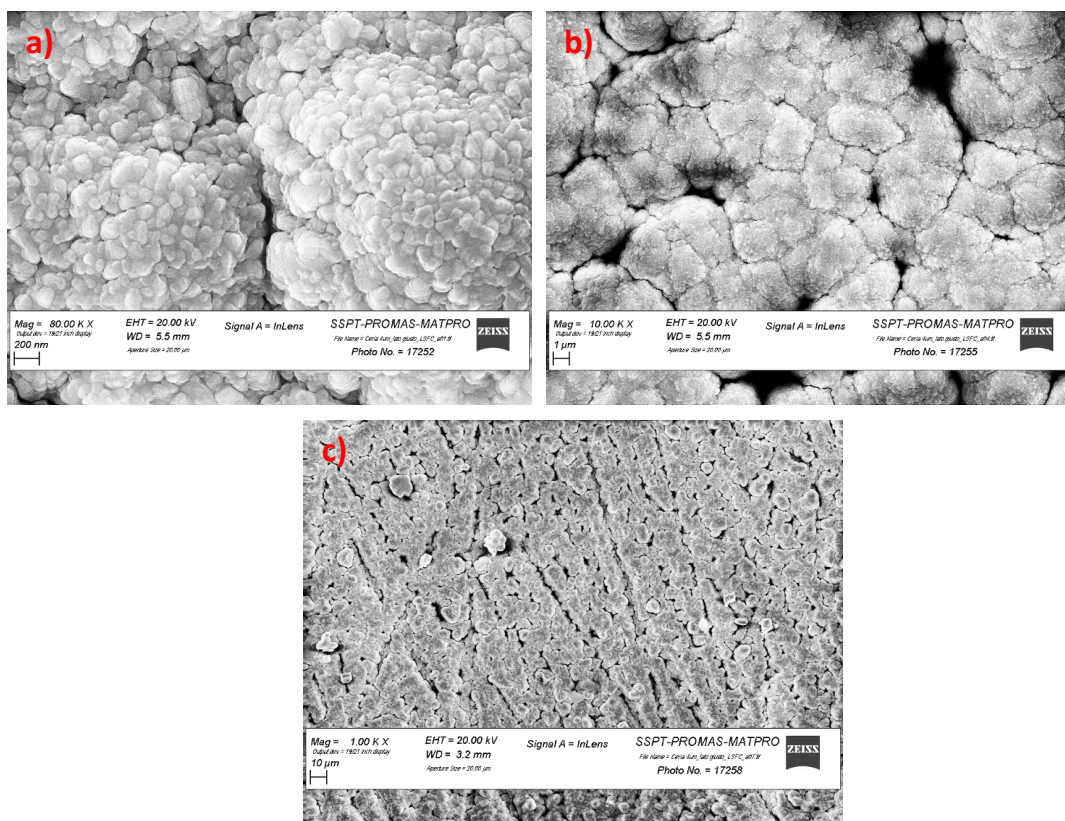


Figura 3 - 20 Micrografie SEM su supporto cilindrico a diversi ingrandimenti del film SDC_3b dopo annealing in Ar a 800°C per 90 minuti.

Per garantire la crescita di un film sufficientemente uniforme anche su substrato cilindrico è stato necessario effettuare la deposizione ruotando il substrato. La deposizione è stata effettuata nelle stesse condizioni utilizzate per la crescita su substrato planare mostrate in Tabella 3 - 4, e per un tempo totale pari a quello utilizzato per il film SDC_3b (1480 min). Anche in questo caso il film ha mostrato una buona adesione al substrato, uniformità ed assenza di difetti macroscopici. La Figura 3 - 21 mostra l'immagine del substrato metallico (a) e del substrato metallico rivestito dal film di SDC (b).

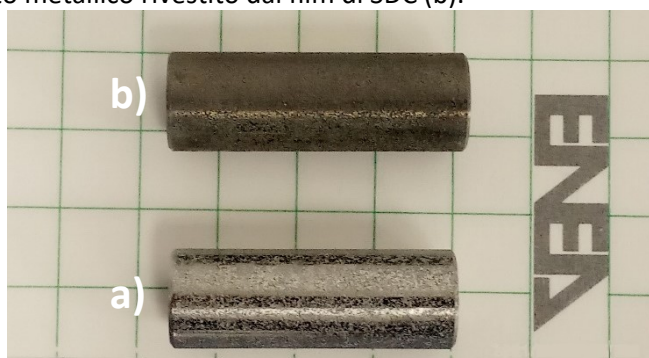


Figura 3 - 21 Immagine del supporto cilindrico poroso: (a) tal quale e (b) rivestito di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6}$.

Queste membrane andranno alloggiare, mediante opportuno supporto (in fase di realizzazione), all'interno del setup sperimentale utilizzato per lo studio della permeazione di membrane, mostrato in Figura 3 - 22. La Figura 3 - 23 mostra le micrografie SEM del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-6}$ depositato su cilindro, ottenute a tre diversi ingrandimenti. Anche in questo caso, si nota un film abbastanza denso costituito da agglomerati di dimensione di qualche centinaia di nm, costituiti da nanoparticelle di dimensioni di svariate decine di nm. La micrografia a più basso ingrandimento (vedi Figura 3 - 23(a)) mette in evidenza la porosità intrinseca del supporto metallico.



Figura 3 - 22 Setup per lo studio della permeazione dei gas [13].

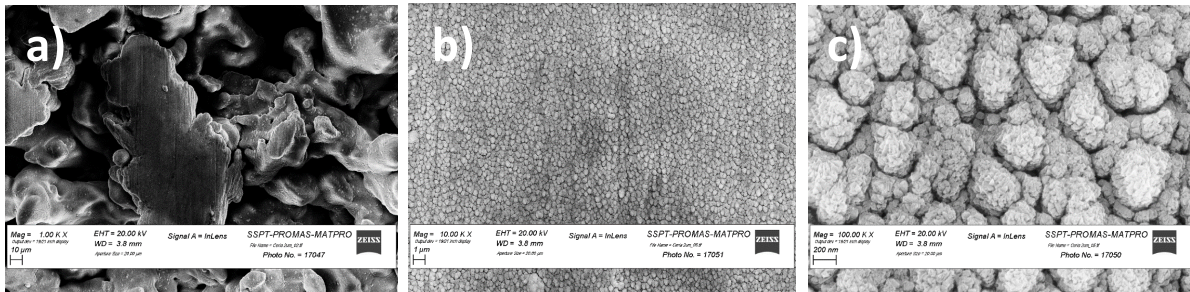


Figura 3 - 23 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ su substrato cilindrico. (a) Ingrandimento 10^3 x; (b) 10^4 x; (c) 10^5 x.

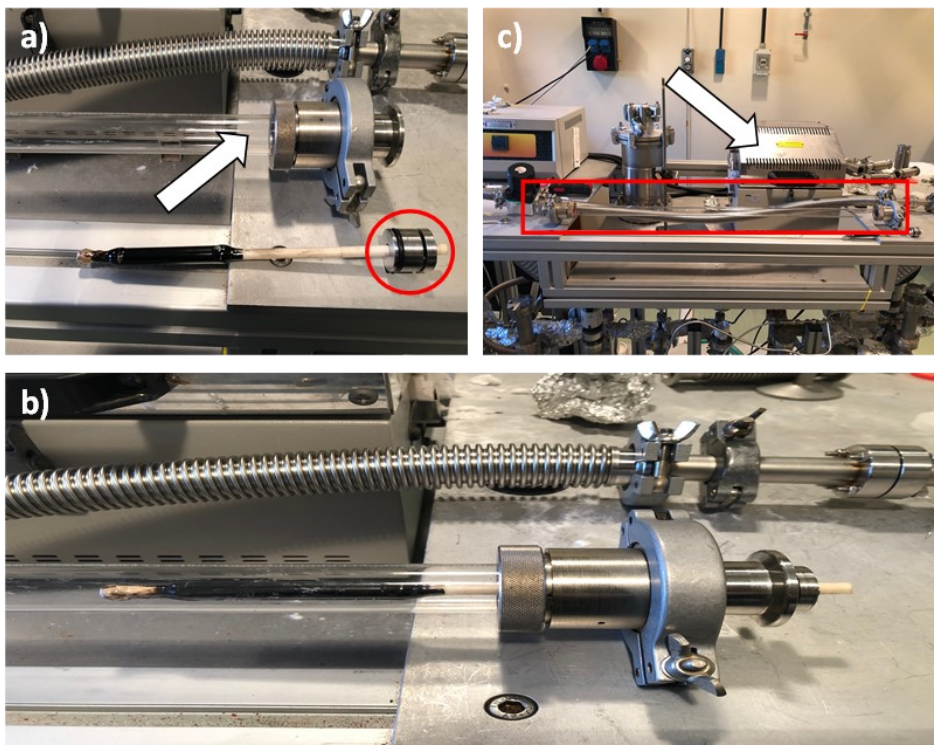


Figura 3 - 24 Realizzazione di un porta-campione per membrane cilindriche: (a) il cerchio mostra il manicotto per l'alloggiamento della membrana cilindrica all'interno della camera di testing indicata dalla freccia; (b) inserimento della membrana all'interno della camera di testing; (c) porta campione per membrane cilindriche (riquadro rosso) e camera per determinare i flussi di gas permeati (indicato dalla freccia).

Infine è stato realizzato un porta-campione per membrane cilindriche come mostrato in Figura 3 - 24(a) in cui viene mostrato il manicotto per l'alloggiamento di un campione di membrane all'interno della camera di testing appositamente realizzate per lo studio dell'ossigeno permeato. La Figura 3 - 24(b) mostra un modulo di membrana inserito nella camera di testing che verrà inserita nella camera indicata in Figura 3 - 24(c). In questo porta campione verrà inserita e caratterizzata una membrana a base di LSFC e SDC, su supporto cilindrico precedentemente descritto e mostrato in Figura 3 - 21.

3.4 Conclusioni

Durante questa annualità sono state condotte attività sperimentali riguardanti l'ottimizzazione dei parametri di crescita di materiali per membrane di ossigeno a base di multilayer perovskite-ceria. Film porosi di LSFC sono stati ottenuti mediante deposizione elettroforetica, e film densi di SDC sono stati cresciuti mediante sputtering a radiofrequenza. La deposizione elettroforetica ha richiesto numerose prove di ottimizzazione della macinazione delle polveri di partenza ed è stata effettuata in via preliminare su supporto planare metallico denso. I parametri ottimali sono: acqua in acetone 10 ml/l, iodio in acetilacetone 2.5 g/l, voltaggio 60V, tempo di sedimentazione 20 minuti, tempo di deposizione 4 minuti, LSFC in sospensione 3 g/l. Per evitare stress legati allo spessore troppo elevato e al mismatch dei materiali, soprattutto ad elevata temperatura, si è deciso di limitare a 4,44 μm lo spessore dei film di SDC cresciuti per sputtering. Tale spessore ha consentito di ridurre notevolmente le porosità del film di LSFC, a dimensioni comunque abbastanza inferiori allo spessore del film. La porosità è stata ulteriormente ridotta mediante annealing a 800°C. Al fine di ottenere film di SDC completamente densi, sarà incrementato lo spessore del film e sarà ottimizzato il processo di annealing. Deposizioni di film di SDC sono state effettuate anche su supporto cilindrico poroso di acciaio AISI 316, in assenza dell'interlayer di LSFC, allo scopo di ottimizzare il processo su geometria più complessa.

3.5 Riferimenti bibliografici

- [1] P. Bernardo, E. Ddrioli, and G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10, 4638–4663, doi.org/10.1021/ie8019032.
- [2] L. Cai, X. Yu Wu, X. Zhu, A. F. Ghoniem, W. Yang, High performance oxygen transport membrane reactors integrated with IGCC for carbon capture, *AIChE Journal*. 2020; 66:e16247, doi.org/10.1002/aic.16247.
- [3] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, Volume 320, Issues 1–2, 2008, Pages 13-41, ISSN 0376-7388, doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [4] M. Riaz and M. A. Butt, Oxygen Transport Membranes and their Role in CO₂ Capture and Syngas Production, *J Membr Sci Technol* 2018, 8:2, doi: 10.4172/2155-9589.100018.
- [5] Christian Friedrich Gottzmann, Ravi Prasad, Earl T. Robinson, Joseph Michael Schwartz, Syngas Production Utilizing An Oxygen Transport Membrane, European Patent, EP1390291A1, Inventors Praxair Technology Inc., 2004.
- [6] Design and Characterization of Nanocomposites Based on Complex Perovskites and Doped Ceria as Advanced Materials for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Membranes, V. Sadykov, T. Kharlamova, L. Batuev, N. Mezentseva, G. Alikina, V. Muzykantov, T. Krieger, S. Pavlova, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, V. Zarubina, V. Rogov, O. Bobrenok, N. Uvarov, J. Kilner, J. Druce, and A. Smirnova, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1098 © 2008 Materials Research Society 1098-HH07-06, doi:10.1557/PROC-1098-HH07-06.
- [7] Arratibel Plazaola, A.; Cruellas Labella, A.; Liu, Y.; Badiola Porras, N.; Pacheco Tanaka, D.A.; Sint Annaland, M.V.; Gallucci, F. Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes (MIEC) for Their Application in Membrane Reactors: A Review. *Processes* 2019, 7, 128, doi.org/10.3390/pr7030128.
- [8] C. Chatzichristodoulou, P. T. Blennow, M. Sjøgaard, P. V. Hendriksen, and M. B. Mogensen, Ceria And Its Use In Solid Oxide Cells And Oxygen Membranes, *Catalytic Science Series, Catalysis by Ceria and Related Materials*, pp. 623-782, 2013, doi.org/10.1142/9781848169647_0012.
- [9] Y. Teraoka, Zhang H.-M., S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides, *CHEMISTRY LETTERS*, pp. 1743-1746, 1985, doi.org/10.1246/cl.1985.1743.

- [10] I. Zhitomirsky, Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects, *Adv. Colloidal interface Sci.* 2002, 97, 279, doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00068-9.
- [11] Bozza, F., Schafbauer, W., Meulenbergh, W. A., & Bonanos, N. (2012). Characterization of $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_4/\text{Ni}$ anode functional layer by electrophoretic deposition in a $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_4$ electrolyte based PCFC. *International journal of hydrogen energy*, 37(9), 8027-8032, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.002.
- [12] Glasscock, J. A., Mikkelsen, L., Persson, Å. H., Pećanac, G., Malzbender, J., Blennow, P., F. Bozza & Hendriksen, P. V. (2013). Porous $\text{Fe}_{21}\text{Cr}_7\text{Al}_1\text{Mo}$. 5Y metal supports for oxygen transport membranes: Thermo-mechanical properties, sintering and corrosion behaviour. *Solid State Ionics*, 242, 33-44, doi.org/10.1016/j.ssi.2013.04.006.
- [13] E. Serra, A. Calza Bini, G. Consoli, L. Pilloni, Hydrogen permeation measurements on alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (1), (January 2005), 15-18, doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00003.x.

4 Caratterizzazione e fabbricazione di membrane a base di GO per la separazione di gas.

Autori: M.R. Mancini, E. Serra, R. Chierchia, S. Stendardo

4.1 Introduzione sulle membrane a base di grafene ossido (GO)

I principali parametri che determinano le prestazioni delle membrane sono: *la permeabilità* che è la capacità della membrana di consentire il trasporto delle molecole di gas e *la selettività* che è la capacità della membrana di consentire selettivamente il trasporto delle molecole di gas desiderate. Tali parametri dipendono dalle caratteristiche chimico fisiche del materiale che costituisce la membrana [1-4]. Diverse sono le tipologie e i tipi di materiali studiati per le membrane [5,6]. Esistono membrane supportate e non su scaffold ceramici, polimerici e metallici porosi e le strutture possono essere piane o tubolari, flessibili o meno. Negli ultimi anni stanno crescendo gli studi sull'uso di membrane a base carboniosa: grafene (G) ed ossido di grafene (GO) [4,7,8,]. I materiali a base di grafene sono promettenti per lo sviluppo di nuove generazioni di membrane, grazie alla loro morfologia bidimensionale (2D) e alle proprietà meccaniche ed eccellenti capacità di formazione di membrane [9-11]. Lo spessore monoatomico dei materiali a base di grafene offre teoricamente la più bassa resistenza al trasporto possibile di una membrana [3]. L'ossido di grafene (GO) è costituito da un monostrato di ossido di grafite (2D), con diversi gruppi funzionali contenenti ossigeno sul piano basale e ai bordi. Lo spessore del monostrato di GO è di circa 1nm, mentre le sue dimensioni laterali possono variare da alcuni nm a diversi micron. La spaziatura interplanare (d) tra gli strati di un film di GO, nella produzione di membrane, può variare in funzione del grado di ossidazione, della purezza del materiale e dei trattamenti termici a cui il materiale è sottoposto. In Figura 4 - 1 è mostrato uno schema di funzionamento di una membrana laminare di GO: a sinistra, sono rappresentati i singoli fogli di ossido di grafene. La spaziatura tra gli strati interplanari (d), insieme allo spessore sottile del materiale garantiscono una buona selettività e permeabilità dei gas rendendo l'ossido di grafene un promettente materiale per le applicazioni di separazioni nei processi industriali. Esso ha potenziali vantaggi per essere impiegato come materiale per membrane data la sua solubilità in acqua e quindi consente una facile trasformazione in film.

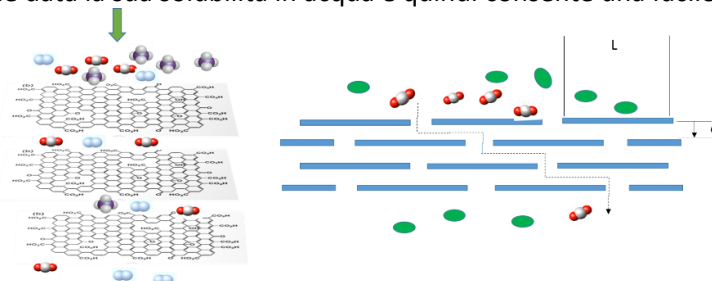


Figura 4 - 1 Schema di funzionamento di una membrana a base di ossido di grafene (GO)

4.2 Preparazione di membrane supportata a base di GO

4.2.1 Sintesi e Caratterizzazione dell'ossido di grafene (GO):

La sintesi dell'ossido di grafene è stata eseguita utilizzando una procedura ottimizzata in laboratorio che si basa sul metodo di Hummers [12] modificato. Brevemente, il processo di ossidazione della grafite per la produzione di GO è stato condotto a partire da grafite Flakes commerciale con l'aggiunta di acido solforico al 96 %. La sospensione ottenuta è stata sonicata in un bagno ad ultrasuoni per un totale di 20 min e quindi lasciata per una notte a temperatura ambiente sotto agitazione. Dopo circa 16 ore, alla sospensione sotto agitazione, è stato aggiunto lentamente (in circa 7 ore) il permanganato di potassio nel rapporto Grafite/ $\text{KMnO}_4 = 0,2$. Lo slurry così ottenuto è stato sonicato per 20 min e poi lasciato a reagire a temperatura ambiente. Trascorse circa 16 ore, al campione ormai ossidato è aggiunta l'acqua distillata nel rapporto: Grafite/ $\text{H}_2\text{O} = 0,007$ seguita dall'acqua ossigenata. L'acqua distillata è stata aggiunta finché non si è osservata più nel campione l'effervescenza dovuta alla produzione di ossigeno e la dispersione prende il colore giallo ambrato tipico della grafite ossidata appena prodotta. L'operazione di purificazione dell'ossido di grafene, è una fase importante poiché da essa si determina il grado di solubilità del GO nell'acqua, la qualità della

funzionalizzazione, la conducibilità, le proprietà meccaniche e infine ma non da trascurare, il costo del materiale. Per aumentare l'efficienza del processo di purificazione riducendo i tempi e la quantità di acqua necessaria per il lavaggio del prodotto, sono state utilizzate due tecniche di filtrazione: inizialmente, è stata eseguita una filtrazione normale sotto vuoto utilizzando una carta da filtro. Tale operazione ha permesso l'eliminazione di una gran parte degli inquinanti dal prodotto di sintesi. La seconda fase di purificazione è consistita nell'avvalersi di un processo di separazione che utilizza l'operazione di microfiltrazione tangenziale. Quest'ultima procedura è stata condotta mediante l'utilizzo di un impianto di micro filtrazione tangenziale progettato in laboratorio, costituito da una pompa peristaltica che invia la dispersione per la separazione dell'ossido di grafene dagli inquinanti (solfati, Mn^{2+} e K^+) all'interno di un filtro costituito da un tubo ceramico microporoso chiamato membrana. All'interno della membrana, la fase liquida permea è raccolta in un contenitore esterno mentre la fase più concentrata ritorna nel contenitore di raccolta per essere nuovamente lavata con nuova acqua distillata. In Figura 4 - 2 sono mostrati i set-up dei due sistemi di filtrazione.

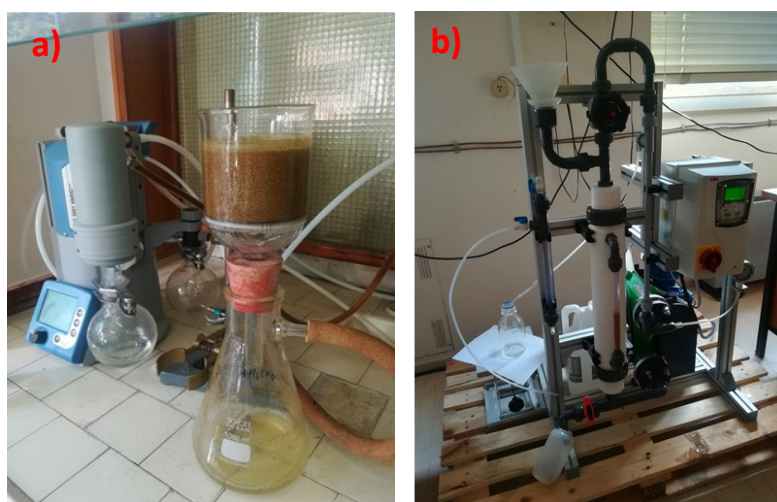


Figura 4 - 2. Set-up di filtrazione: a) filtrazione sotto vuoto, b) impianto di microfiltrazione tangenziale

L'ossido di grafene prodotto è stato caratterizzato mediante tecniche termogravimetriche (TG/DTA) e spettroscopiche (FT-IR e Uv-vis). In Figura 4 - 3, è mostrato il termogramma del GO effettuato in aria alla velocità di riscaldamento di $10^{\circ}C/min$ in cui sulla curva TG, dopo la perdita di peso iniziale dovuta all'acqua assorbita sul campione, sono ben visibili le perdite di peso dovute alla combustione dei gruppi funzionali ($100-300^{\circ}C$) seguita dalla combustione ad anidride carbonica del piano basale ($300-600^{\circ}C$). Sulla curva DTA sono evidenti i due picchi esotermici associati alle combustioni. In Figura 4 - 4 è mostrato invece uno spettro UV vis in cui sono evidenti gli assorbimenti tipici del GO relativi ai legami $C=C$ del piano basale aromatico e del $C=O$ dei gruppi funzionali. Le caratteristiche morfologiche e strutturali dei materiali prodotti, sono state analizzate mediante spettroscopia molecolare SEM utilizzando un SEM modello: ZEISS 1530 FE-SEM, ad emissione di campo e la tecnica di diffrazione XRD (X Ray Diffraction) con un diffrattometro X modello RIGAKU Smartlab. In particolare, con la tecnica di diffrazione XRD, nel caso dei materiali a base carbonio, quale ad esempio grafite e grafite ossidata, è possibile calcolare i parametri che possono influenzare le proprietà della membrana: la distanza interplanare dei piani reticolari (d), le dimensioni (L) e il numero di monostrati di ossido di grafite ($2D$) che costituisce un layer di GO (n), con una certa accuratezza applicando l'equazione di Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}$$

dove:

d_{hkl} = distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l), λ = lunghezza d'onda radiazione incidente, θ = angolo di riflessione (che è uguale all'angolo di incidenza), n = numero intero positivo (nel caso dell'ossido di grafene, n è il numero di monolayer che compongono uno strato di GO). Mentre, utilizzando la formula di Scherrer, è possibile calcolare la dimensione media dei grani cristallini lungo

la normale alla superficie. La relazione che lega la dimensione media dei cristalliti (L) alla larghezza del picco (W), è data dalla formula:

$$L = \frac{K}{W \cos(\theta)}$$

dove: K è il fattore di struttura, (è stato preso 0,92) mentre θ è l'angolo del picco di Bragg considerato. Il numero di Layer di GO può essere calcolato dal rapporto $n=L/d$

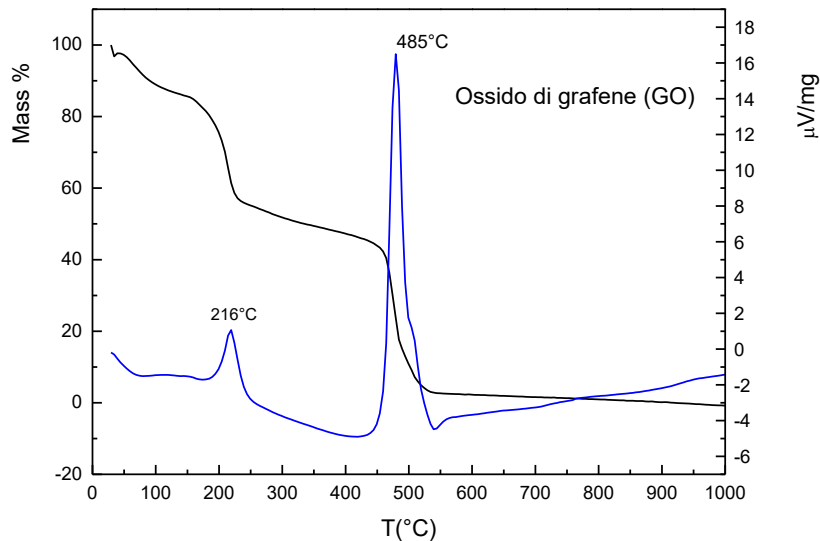


Figura 4 - 3 Curve TG/DTA ottenute sull'ossido di grafene (GO) dopo essiccazione della soluzione purificata

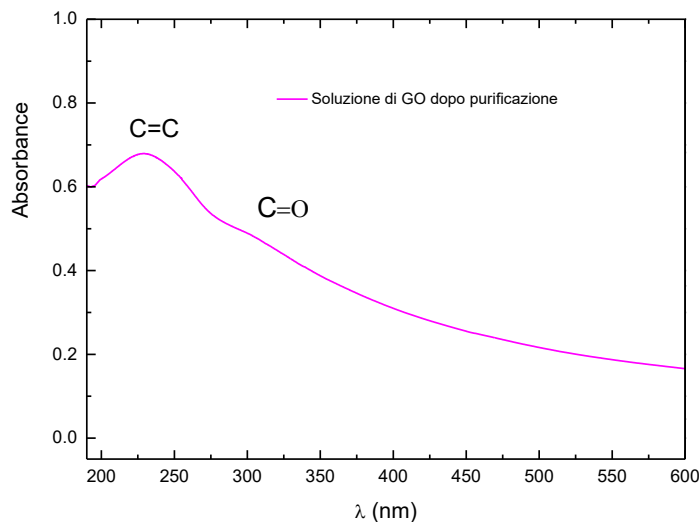


Figura 4 - 4 Curva di assorbanza UV-Vis di GO puro disperso in H₂O

4.2.2 Preparazione di soluzioni per la produzione di membrana di GO

Per la preparazione delle soluzioni di GO sono state utilizzate due procedure; nella prima il GO utilizzato è sotto forma di slurry purificato mentre nella seconda l'ossido di grafene è in polvere.

Procedura a partire da slurry di GO: in questo caso, circa 20 ml di slurry di GO sono stati diluiti in circa 180 ml di H₂O in particolare 5 ml di slurry sono stati messi in 4 provette da 50 ml e portati a volume con acqua distillata. I campioni sono stati quindi centrifugati a 1000 rpm per 30 min. Questa procedura è stata eseguita

su porzioni diverse di grafite ossidata per eliminare eventualmente la grafite non completamente reagita e comunque per rimuovere le particelle più grosse e/o gli aggregati presenti nella dispersione. Dopo la centrifugazione, le sospensioni sono state raccolte e successivamente sonicate.

Procedura a partire da polvere di GO: lo slurry di GO dopo l'operazione di centrifugazione per la separazione di particelle e/o aggregati è stato essiccato in stufa a 50°C per diversi giorni. Successivamente, i foglietti di GO formatosi dopo essiccazione sono stati macinati con palline di zirconia in un mulino vibro compattatore per circa 2h non consecutive e la polvere raccolta è stata poi utilizzata per la preparazione delle soluzioni a concentrazione nota di GO. Per portare in soluzione la polvere di GO, una quantità nota di essa è stata posta in acqua distillata e la dispersione sonicata 2 volte con cicli di 30 min con un programma che alterna tempi di sonicazione con quelli di riposo per evitare l'aumento di temperatura del campione.

Metodo per la determinazione della concentrazione di sospensione di ossido di grafene: la necessità di effettuare l'operazione di centrifugazione su soluzioni ottenute a partire da polvere di GO ha fatto nascere l'esigenza di predisporre un metodo in laboratorio capace di determinare velocemente la concentrazione effettiva delle soluzioni utilizzate nella produzione di membrane. Il metodo scelto si è basato sulla spettroscopia UV-vis e sulla legge di Lambert-Beer secondo cui: l'assorbimento A di una radiazione elettromagnetica monocromatica a lunghezza d'onda λ da parte di una soluzione che contiene N specie chimiche capaci di assorbire a quella lunghezza d'onda è proporzionale alla somma pesata delle loro concentrazioni. Se la soluzione contiene una sola specie in grado di dare assorbimento, la legge di Lambert-Beer diventa scritta in forma semplificata:

$$A = \epsilon_{\lambda} d C$$

A =assorbanza; d=cammino ottico: cm; ϵ_{λ} =coefficiente di estinzione o coefficiente di assorbimento molare della specie alla lunghezza d'onda λ : cm²/mol; C= concentrazione della specie mol/L.

Sperimentalmente, sono state preparate 4 soluzioni di GO a concentrazione nota. In Figura 4 - 5 è mostrato il grafico ottenuto riportando l'assorbimento a 300 nm in funzione della concentrazione delle soluzioni di GO utilizzate. Si è ottenuta una retta passante per l'origine (questo indica che assorbimento e concentrazione sono direttamente proporzionali e che la legge di Lambert-Beer è stata verificata). La pendenza k della retta A=KC è stata determinata con il metodo dei minimi quadrati. Con l'obiettivo di individuare e ottimizzare parametri quali la concentrazione e i tempi di sonicazione, per l'ottenimento di una soluzione che assicura la deposizione di un film con buone caratteristiche di adesività al substrato, permeabilità e selettività dei gas, sono state preparate quattro soluzioni le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 4 - 1.

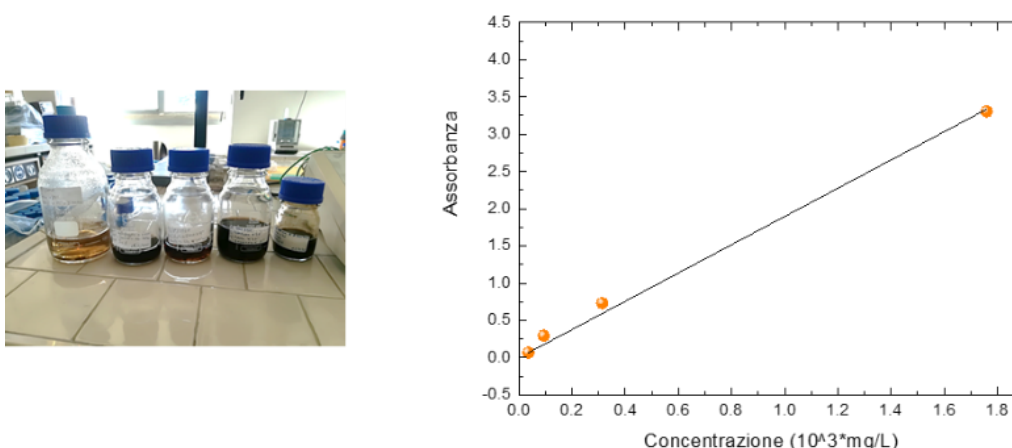


Figura 4 - 5 Retta di taratura per il calcolo della concentrazione delle soluzioni di GO

Tabella 4 - 1 Parametri di: sonicazione, centrifugazione e concentrazione delle soluzioni di GO prodotte. (*) Le soluzioni Sol_1 e Sol_2 sono state prodotte a partire da polvere di GO

Soluzioni di GO	Tempo di sonic.(min)	Velocità - tempo (rpm)-(min)	Conc. (mg/ml)
Sol_1(*)	60	3000 x15	1.75

Sol_2(*)	60	3000x15	0.45
Sol_3	30	5000x15	0.34
Sol_4	30	5000x15	0.093

4.2.3 Produzione di membrane a base di (GO)

Si è scelto di utilizzare come supporto al film di GO, un materiale ceramico poroso. In particolare, i dischi ceramici su cui abbiamo testato preliminarmente la deposizione di GO, sono stati forniti da Redco srl (HT-Ceramgroup) (Terno d'Isola, Bergamo). La Tabella 4 - 2 riporta le principali caratteristiche importanti dei dischi (Alcor).

Tabella 4 - 2 Caratterizzazione del substrato ceramico

Composit	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, Fe ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O, TiO ₂
Colore	grigio
Porosità (volume %)	36,47
Densità apparente (g/cm ³)	1,91
Diametro	25 mm
Spessore	4.05 mm

Prima della deposizione del film di GO, i supporti ceramici hanno subito un trattamento termico a 600°C in aria per 2 h per rimuovere eventuali impurezze in superficie. In Figura 4 - 6 è riportato il risultato dell'analisi XRD effettuato sul supporto ceramico poroso prima della deposizione della membrana di GO. I picchi confermano la presenza degli ossidi misti Al₂O₃, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, CaO, K₂O, TiO₂.

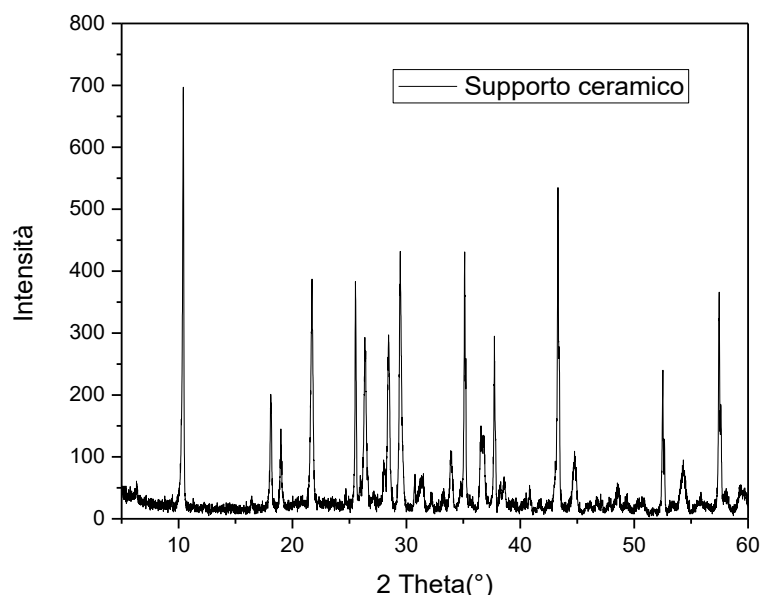


Figura 4 - 6 Spettro di diffrazione X del supporto ceramico poroso caratterizzato in Tabella 4 - 2

In letteratura sono riportati diversi metodi di deposizione di film su supporti solidi. In questo anno di attività, abbiamo sperimentato i metodi per filtrazione sotto vuoto, spin-coating e per drop-casting.

Per filtrazione: con questa tecnica, il cui schema è mostrato in Figura 4 - 7, il film di ossido di grafene è ottenuto mediante la filtrazione di una sua sospensione omogenea su un supporto poroso che può essere di varia natura (ceramico, polimerico o metallico) con l'ottenimento di uno strato omogeneo. Il processo può essere condotto sia mediante aspirazione (*Vacuum filtration*) sia sotto pressione (*Pressure filtration*) e lo spessore

del film ottenuto può essere controllato variando la concentrazione della sospensione di GO e/o il volume della stessa. Noi abbiamo utilizzato la tecnica sotto vuoto (Vacuum filtration)

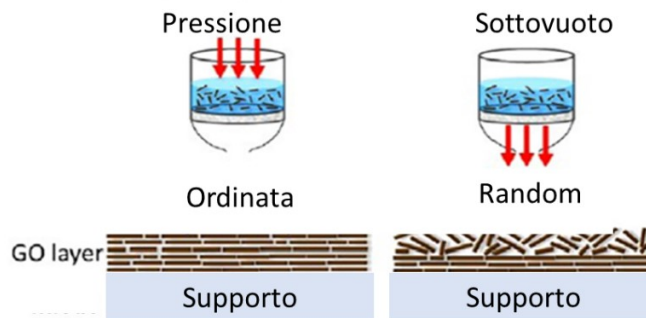


Figura 4 - 7 Schema del metodo di filtrazione sotto vuoto e sotto pressione nella preparazione di membrane di GO.

Per spin-coating: la tecnica dello spin-coating presenta il vantaggio di consentire la produzione di strati di maggiore uniformità e minore spessore rispetto ad altre tecniche. Il suo utilizzo consiste nell'aggiunta di una soluzione di ossido di grafene di concentrazione voluta al substrato in rapida rotazione consentendone una dispersione uniforme sulla superficie stessa ed alla fine del processo il supporto viene essiccato per ottenere la membrana finale. La formazione del film mediante questa tecnica può essere divisa in quattro fasi: a) Deposizione, b) Spin up, c) Spin off, d) Evaporazione come è mostrato in Figura 4 - 8. Inizialmente la fase liquida si deposita sul supporto (a). Nello step di spin up (b) inizia la rotazione a velocità crescente e la forza centrifuga spinge il liquido radialmente verso l'esterno fino al raggiungimento dello step di spin off durante il quale l'eccesso di liquido viene allontanato dal supporto con diminuzione dello spessore del film. Alla fine di questo step la velocità di rotazione diminuisce nel tempo e si ha l'evaporazione del solvente (d). Lo spessore del film ottenuto è funzione della velocità di rotazione (rpm) del supporto e dalle caratteristiche reologiche (viscosità) della soluzione.

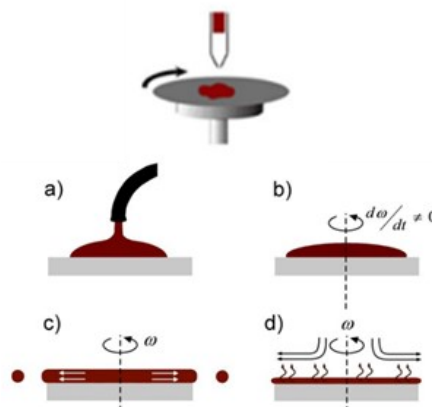


Figura 4 - 8 Stadi di deposizione di un film mediante la tecnica di spin coating: a) Deposizione, b) Spin up, c) Spin off, d)Evaporazione.

Per drop-casting: la tecnica drop-casting il cui schema è riportato in Figura 4 - 9, consiste nel depositare una goccia di soluzione su un substrato. Successivamente si aspetta l'evaporarsi del solvente e la densificazione del film.

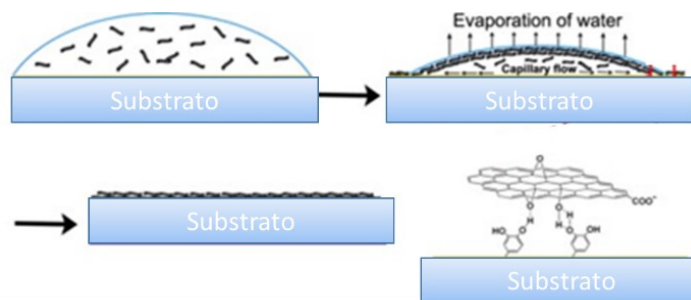


Figura 4 - 9 Schema di deposizione di film con il metodo drop-casting

Preparazione di membrane di GO supportate: l'obiettivo è individuare tra le soluzioni di GO prodotte e i tre metodi di deposizione proposti le procedure con i migliori risultati di adesività al substrato e migliore caratteristiche di permeabilità e separazione dei gas.

In Figura 4 - 10 sono mostrate come esempio solo alcune delle membrane prodotte: il primo disco bianco è l'immagine del substrato ceramico poroso ancora vergine mentre i successivi sono con la deposizione della membrana ottenuta con soluzioni di diverse concentrazioni con la tecnica dello spin-coating (M_2), della filtrazione (M_1) e del drop-casting (M_3).

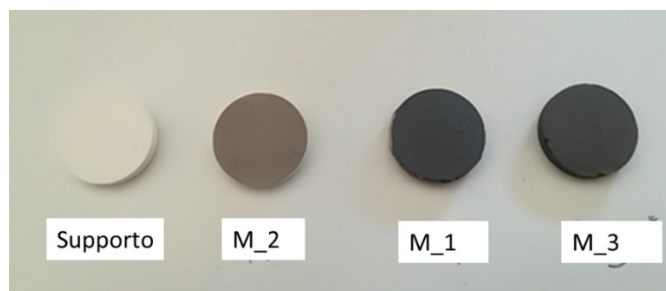


Figura 4 - 10 Foto di alcune membrane prodotte.

Con la tecnica dello spin-coating, essendo le soluzioni poco dense, la quantità di soluzione che veniva persa durante la preparazione della membrana anche a basse velocità era notevole. Per tale motivo, si è potuto testare solo la soluzione Sol_2. Con la tecnica del *drop-casting* sono state fatte diverse prove. Il procedimento adottato è consistito in questo caso nel depositare alcune gocce di soluzione di GO sul substrato ceramico pretrattato termicamente, e dopo la deposizione la membrana è stata posta in stufa a 50°C per facilitare l'evaporazione del solvente. L'intera operazione di deposizione è stata ripetuta più volte in funzione anche della concentrazione delle soluzioni analizzate. In Figura 4 - 11 è invece riportato parte del set up che abbiamo assemblato in laboratorio per la formazione della membrana con la tecnica della *filtrazione sotto vuoto*. In questo caso, non essendoci l'imbuto, la soluzione di GO è stata aggiunta goccia a goccia fino alla totale filtrazione del volume della soluzione scelta.



Figura 4 - 11 Set-up di filtrazione sotto vuoto per la produzione di membrane.

Una volta prodotte le membrane con le diverse tecniche, sono state poste in stufa a 50°C per almeno tre giorni. L'analisi strutturale dei materiali prodotti effettuata con la tecnica di diffrazione XRD ci ha permesso di calcolare con una certa accuratezza la distanza interplanare tra i piani grafenici (d) mediante l'analisi del picco

(001) del GO. Mentre la grafite in genere presenta una distanza interplanare (d) pari a circa 0,335 nm, nel caso del GO questo valore è maggiore a causa della presenza di acqua e gruppi funzionali contenenti ossigeno [13]. La posizione di questo picco varia notevolmente secondo il tipo di processo che il materiale ha subito; in particolare dipende dal metodo di preparazione e da eventuali trattamenti termici e nel nostro caso del metodo di deposizione del film utilizzato. È stato infatti dimostrato che l'acqua si intercala tra i piani grafenici ed è stato studiato l'effetto dell'umidità relativa sulla distanza interplanare nel GO [14]. In Figura 4 - 12 è mostrato lo spettro di diffrazione X del film di GO ottenuto dallo slurry purificato e sonicato e successivamente essiccato in stufa a 50°C. Il picco (001) del campione è a circa 9,49 2 θ , mentre Figura 4 - 13 è riportato lo spettro di diffrazione X sul film di GO ottenuto depositando su vetrino la soluzione Sol_3 e per confronto lo spettro relativo al vetrino, dove è evidente il largo picco dovuto alla struttura amorfa del substrato. In questo caso, il picco (001) è a 2 θ ed è pari a circa 9,62.

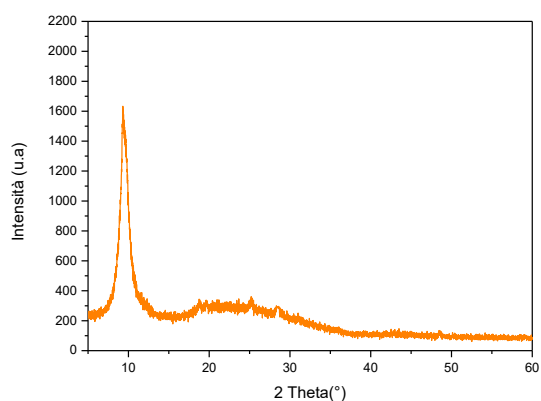


Figura 4 - 12 Spettro di diffrazione X di un film di slurry di GO

L'analisi strutturale è stata fatta anche sui film di GO depositati sul substrato ceramico. In particolare, in Figura 4 - 14 sono riportati gli spettri di diffrazione X del film depositato mediante filtrazione sotto vuoto (membrana M_1) (in alto sulla figura) e per confronto lo spettro del supporto ceramico (in basso sulla figura). Lo spettro raccolto sul film di GO, presenta anche i picchi relativi al substrato ceramico poiché lo spessore ridotto del film di GO ha permesso l'analisi X anche del substrato. Inoltre la posizione del picco strutturale (001) del GO corrisponde a quella di un picco del substrato.

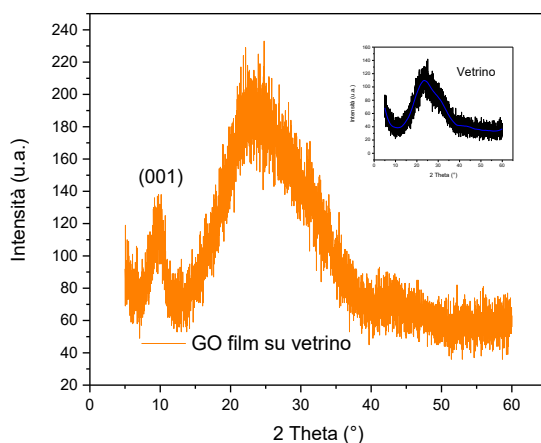


Figura 4 - 13 Spettro diffrazione X sul film di GO depositando su vetrino la Sol_3 e per confronto in alto, lo spettro relativo al vetrino

Per poter calcolare mediante le equazioni di Bragg e Scherrer i parametri: (d), (L) e (n), il picco strutturale del GO (001) dei tre campioni, è stato analizzato mediante le funzioni lorenziane e/o gaussiane. L'analisi ha permesso anche nel caso dello spettro ottenuto sulla membrana M_1, di identificare il picco del GO e determinarne i parametri tramite la deconvoluzione del picco mostrata in Figura 4 - 15. In Figura 4 - 16 sono

mostrate le analisi dei picchi (001), effettuate sui tre campioni: a) slurry, b) soluzione, c) membrana M_1 per la determinazione di ciascun campione della posizione 2θ , e la larghezza (w) del picco (001). Dai risultati ottenuti, sono stati calcolati i valori di (d), (L) e (n) riportati in Tabella 4 - 3. I dati riportati indicano che rispetto allo slurry, la soluzione sonicata presenta sia una riduzione della distanza interplanare (d) dell'1,3% sia una riduzione delle dimensioni dei fiocchi (L) di circa il 22%, e del numero degli strati di GO del 21%. Dopo il processo di produzione della membrana, il film di GO rispetto alla soluzione, ha una distanza interplanare ridotta di circa 8% e un aumento delle dimensioni e del numero di strati di GO del 47% e del 5% rispettivamente.

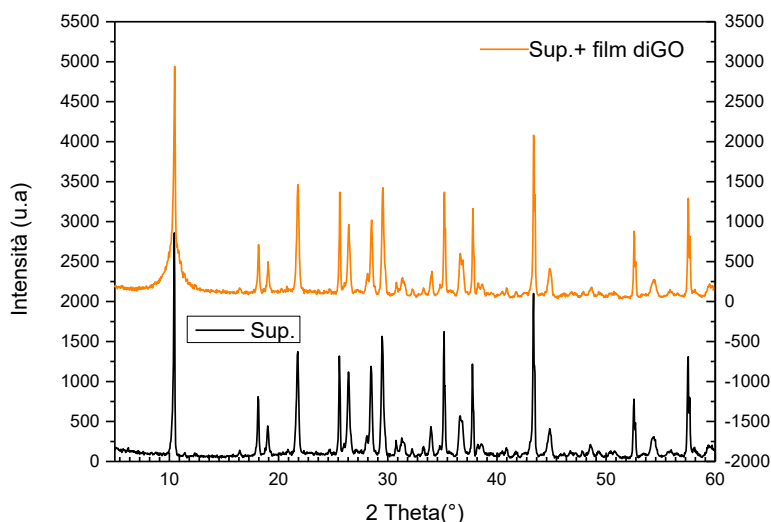


Figura 4 - 14 Spettri di diffrazione X: in alto del deposito di GO, in basso del supporto ceramico.

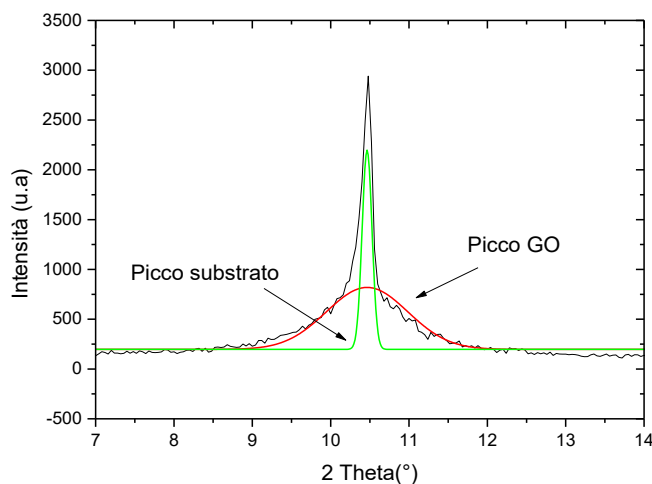


Figura 4 - 15 Analisi di deconvoluzione del picco di diffrazione a raggi X registrato nell'intervallo (7-14) 2θ sulla membrana M_1

Tale risultato indica che il processo di sonicazione effettuato per la preparazione della soluzione di GO, ha ridotto la dimensione del materiale rispetto allo slurry di partenza. Inoltre, l'operazione di deposizione del film mediante filtrazione sotto vuoto e il successivo trattamento termico, ha ridotto la distanza interplanare (d) come sperato per aumentare la selettività della membrana ed ha riaggregato i fiocchi di GO. La morfologia dell'ossido di grafene, è stata analizzata mediante analisi spettroscopica con un microscopio elettronico a scansione (SEM). In Figura 4 - 17, è mostrata l'immagine SEM di un film di GO prodotto, dove è evidente come questo materiale si presenti in forma di ampi depositi piani con delle increspature.

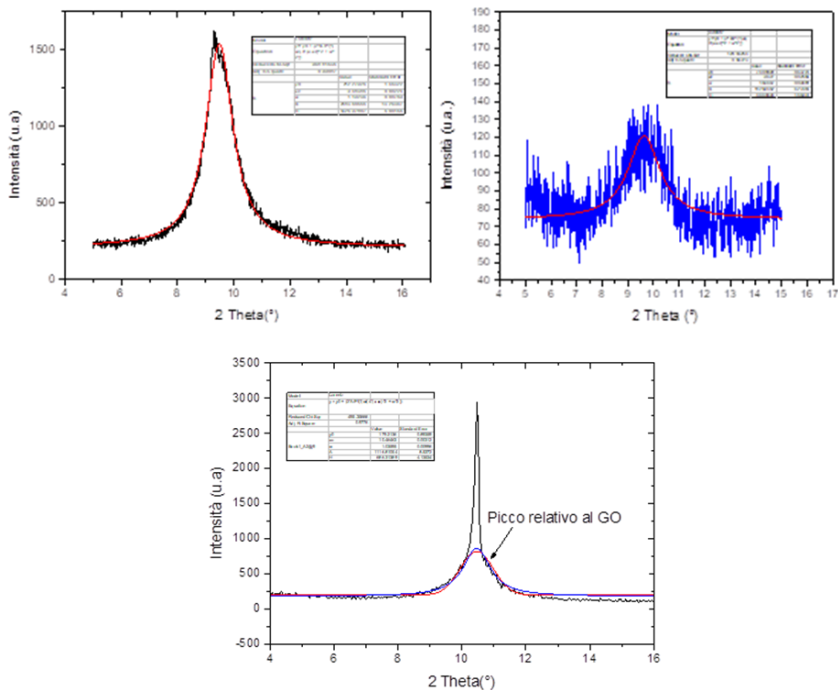


Figura 4 - 16 Analisi dei picchi di diffattometria a raggi X registrato nell'intervallo (4-17) 2θ sui tre campioni: a) Slurry, b) soluzione, c) membrana M_1

In Figura 4 - 18, sono mostrate le immagini a diverso ingrandimento della superficie di GO relativa alla membrana M_3 dove è evidente l'omogeneità della superficie e la struttura a fogli del GO. Mentre in Figura 4 - 19 sono mostrate le immagini a diversi ingrandimenti di una sezione di film di GO dopo il processo di permeazione dove si può ben vedere la struttura lamellare del film di GO.

Tabella 4 - 3 Valori di distanza interplanare (d), dimensioni dei fiocchi (L), e numero di strati di GO (n)

Campione	(001) 2(θ)	(d) (nm)	(L) (nm)	(n)
Slurry: pellicola	9,49	9,32	68,48	7,3
Sol_3 su vetrino	9,62	9,18	53,2	5,8
M_1	10,45	8,45	78,4	9,26

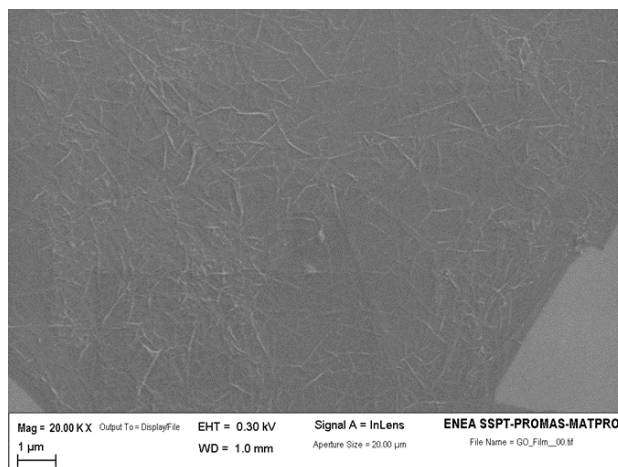


Figura 4 - 17 Micrografia SEM di un film di GO

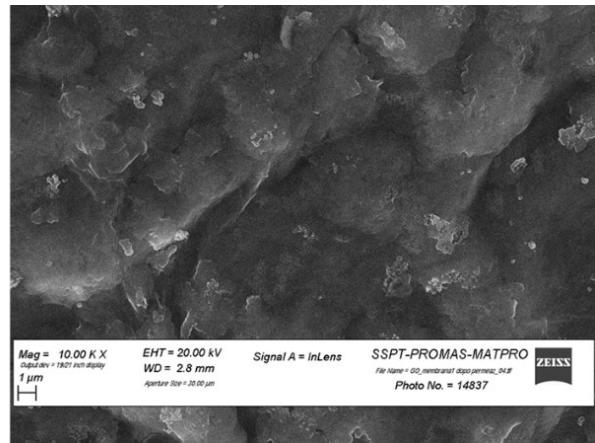
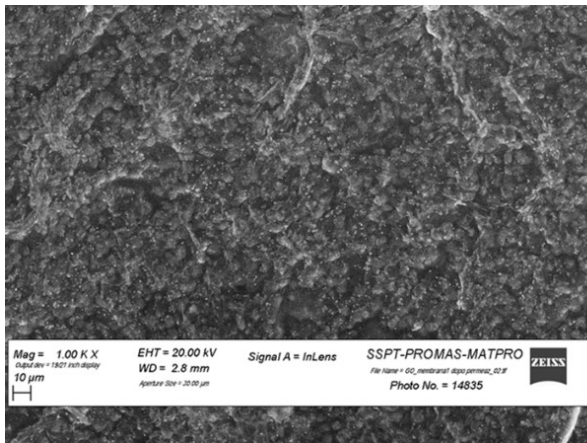


Figura 4 - 18 Micrografia SEM della superficie della membrana M_3 di GO dopo i test di permeazione

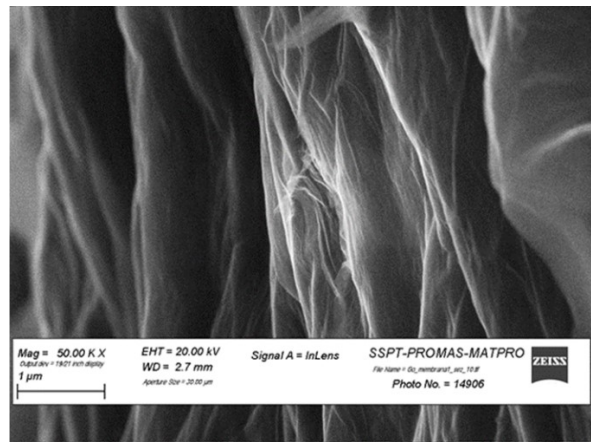
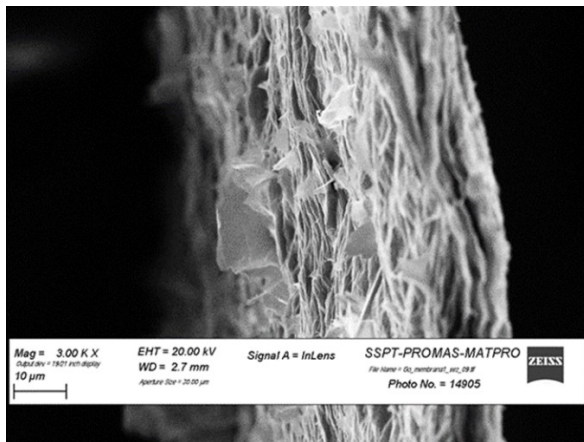


Figura 4 - 19 Micrografia SEM di una sezione della membrana M_1 di GO.

4.3 Test di permeazione dei gas

Sono stati effettuati test preliminari di permeazione ai gas H₂, He, N₂, O₂ e CO₂. In Figura 4 - 20 è mostrato l'apparato sperimentale utilizzato per eseguire le misure di permeazione [15]. Il metodo scelto per la determinazione della permeazione di H₂, He, N₂, CO₂ e O₂ attraverso le membrane è una "gas-phase technique". Il gas viene immesso nel campione tramite un "mass flow controller" che, insieme a un "compact piezo gauge", consente di impostare la pressione su qualsiasi valore compreso tra 1.0 10²-2.0 10⁵ Pa (da 1 mbar a 2 bar). Le misure in questo caso sono state effettuate a temperatura ambiente. In seguito sono previste misure in cui il campione può essere riscaldato in un forno e la temperatura può essere impostata a valori fino a 1473 K da un termoregolatore con termocoppia a contatto con la membrana, consentendo una stabilità della temperatura di ± 3 K. Analisi del gas ad alta pressione e del gas permeato sono state effettuate con l'utilizzo di uno spettrometro di massa quadrupolare. In questo modo è possibile verificare la presenza di possibili contaminanti. Il volume del lato del gas permeato del campione viene misurato con un metodo di espansione del gas (metodo di Sieverts) utilizzando un volume calibrato (1 10⁻⁴ m³) che è fissato in modo permanente all'apparato sperimentale. Dopo aver verificato il "leakage" (la perfetta tenuta al vuoto), l'apparato viene evacuato a una pressione inferiore a 10⁻⁴ Pa (UHV), in modo che entrambi i lati del campione siano a contatto con il vuoto. Un lato del campione ("feed gas side") è esposto istantaneamente al gas a una pressione fissa nota. Il gas penetra attraverso il campione e viene rilasciato sull'altro lato ("permeate gas side"). L'aumento di pressione può essere misurato utilizzando tre manometri assoluti con letture di fondo scala di 10 Pa (0,1 mbar), 1 10³ Pa (10 mbar) e 1 10⁵ Pa (1000 mbar) rispettivamente. La camera del permeato viene isolata dal sistema di pompaggio contemporaneamente all'introduzione nel lato feed gas side. Poiché il volume è calibrato, l'aumento di pressione può essere convertito in una quantità di gas in moli che permea

attraverso l'area unitaria del campione ($Q(t)$) usando la legge dei gas ideali ($Q(t)=p(t)V_{eff}R^{-1}T^{-1}$), oppure in moli di gas che permea attraverso l'area unitaria del campione al secondo ($J(t)$) (moli di gas $m^{-2} s^{-1}$). In particolare, come mostrato in Figura 4 - 21 per queste misure, con l'aiuto di un'officina meccanica (Isolceram srl, Rocca Priora, Roma), abbiamo sviluppato una camera di prova specifica per determinare i flussi di gas permeati sulle membrane costituita da un supporto ceramico poroso piano che funge da supporto meccanico per il film a base di ossido di grafene (GO). Nella camera di misura, sono presenti tre o-ring per la tenuta: due all'interno dell'alloggiamento della membrana e uno tra le due flange per mantenere le flange verso l'esterno. In Tabella 4 - 4 sono riportate le membrane testate nell'apparato di Figura 4 - 20; la M_1 è stata ottenuta mediante la tecnica di filtrazione, con la soluzione Sol_3. In questo caso sono stati testati i gas puri di H₂, He, N₂, e CO₂. In Figura 4 - 22 sono riportati i valori di permeazione in funzione della pressione della membrana e per confronto del substrato poroso. Si può notare come lo stato di ossido di grafene faccia da barriera ai diversi gas anche se il grado di selettività tra i diversi gas, nelle stesse condizioni operative di flusso e temperatura ambiente non è pronunciato. All'aumentare della pressione la selettività a favore dell'idrogeno cresce, suggerendo l'applicazione di questa membrana per l'ulteriore separazione di H₂ dalle altre specie gassose presenti a valle dei processi intensificati. Dopo il primo ciclo di misure si è pensato, per riconfermare i dati, di ripetere il ciclo dei gas, ma durante queste misure lo strato di GO non offriva nessuna resistenza al passaggio del gas. Si è quindi aperta la camera di misura e abbiamo notato come lo strato di GO si fosse distaccato dal substrato, come è mostrato in Figura 4 - 23 in cui è riportata la membrana prima e dopo il test di permeazione dei gas.

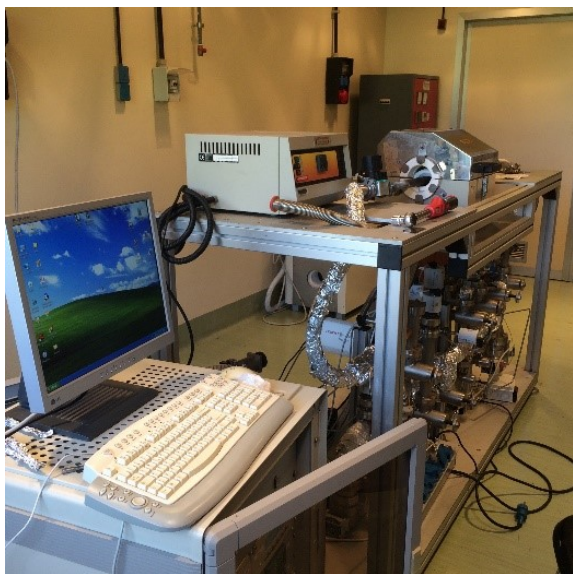


Figura 4 - 20 Apparato sperimentale utilizzato per eseguire le misure di permeazione



Figura 4 - 21 Camera di misura.

La membrana M_2 è stata invece ottenuta mediante la tecnica dello Spin-coating usando la soluzione Sol_2. In questo caso, l'attivazione del substrato è stata fatta mediante un trattamento al plasma. Forse perché troppo sottile, lo strato di GO non ha posto alcuna resistenza al passaggio dei gas. La membrana M_3 depositata mediante drop-casting è stata testata mediante due cicli per verificarne l'adesività al substrato ceramico. È stato notato che alla conclusione dei test la membrana è risultata intatta all'apertura della camera. In Figura 4 - 24 è ripotato il grafico dei flussi a diverse pressioni di gas attraverso la M_3 (simboli pieni) confrontati con i flussi ottenuti sul solo substrato. Dal confronto si osserva una riduzione di flusso che va da 200 a 500 volte ma non si è registrato, al variare della pressione, una diversa permeazione tra i gas.

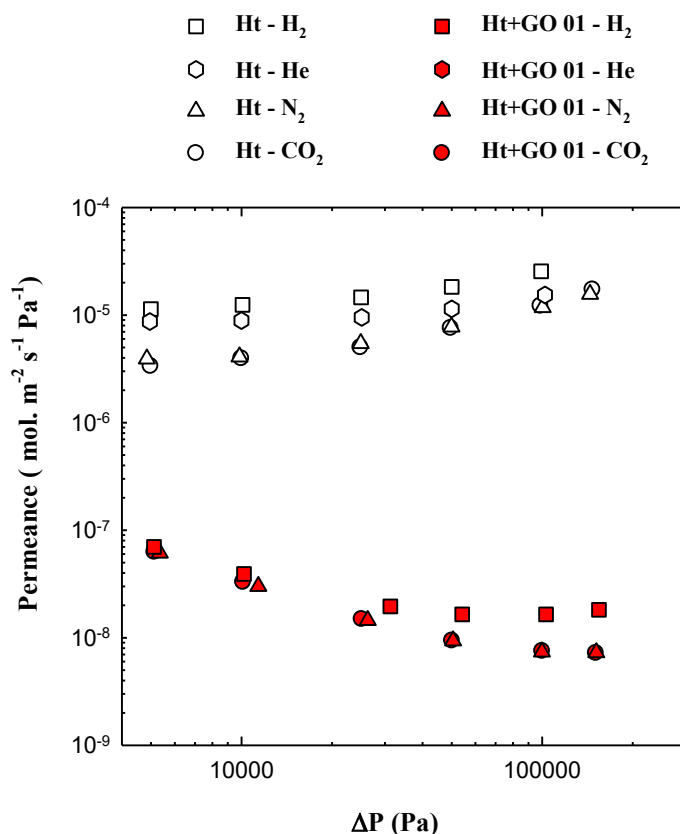


Figura 4 - 22 Permeazione dei gas in funzione della ΔP ottenute sulla membrana M_1

La membrana M_3, una volta recuperata dalla camera di misura, è stata posta in forno a 100°C per 4h (in seguito chiamata M_3*). Con tale operazione si è voluto verificare, mediante trattamento termico, la potenziale riduzione dello spazio interplanare d tra i fogli base di grafene e la contemporanea rimozione di molecole di acqua intrappolate promuovendone la selettività tra i diversi gas. In realtà, questo trattamento probabilmente, ha reso lo strato di ossido di grafene meno aderente e il film si è distaccato rendendo inattiva la membrana. La membrana M_4 non ha dato buoni risultati di permeazione.

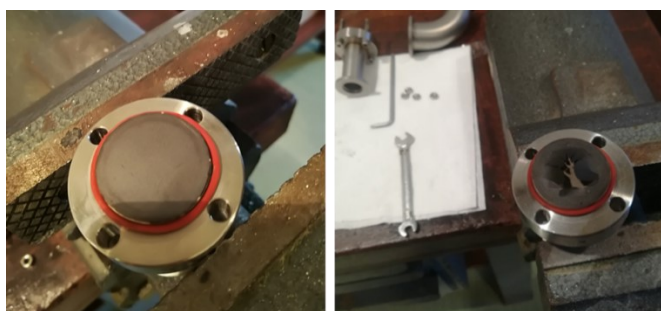


Figura 4 - 23 Foto della membrana prima e dopo il test di permeazione.

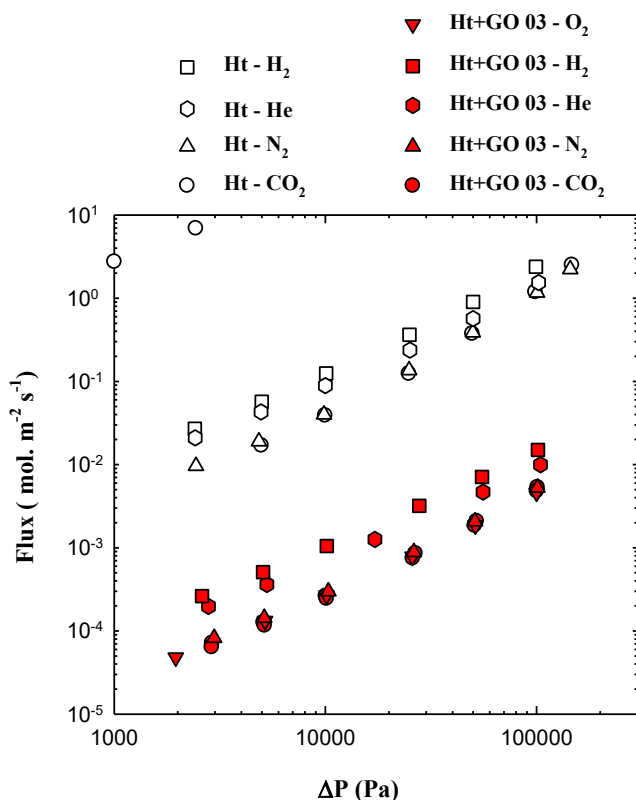


Figura 4 - 24 Permeazione dei gas in funzione della ΔP ottenute sulla membrana M_3

Tabella 4 - 4 Caratteristiche delle membrane testate

Membrana	Soluzione testata	Tecnica di deposizione del film di GO	Effetto del film sulla permeabilità	Note sul film di GO
M_1	Sol_3	Filtrazione/sotto vuoto	Si (potenziale candidato alla purificazione dell'H ₂ prodotto)	Distacco dopo un giorno di test
M_2	Sol_2	Spin-coating	No	Il substrato è stato pulito con il plasma
M_3	Sol_1	Drop-casting	Si	Intatta dopo un giorno di test
M_3*	Sol_1	Drop-casting	No	Dopo trattamento termico a 100°C x 4ore distacco
M_4	Sol_4	Drop-casting	No	Distacco durante il test

4.4 Conclusioni

Le caratteristiche principali di una buona membrana supportata sono l'adesività al substrato che deve mantenersi nel tempo, la permeabilità e la selettività dei gas. I parametri che possono influenzare tali caratteristiche sono: (i) la sintesi del GO (grado di ossidazione della grafite, e la sua esfoliazione con gli ultrasuoni), (ii) la concentrazione della soluzione, (iii) la distanza interplanare dei piani reticolari (d), (iv) le dimensioni e lo spessore dei fiocchi di GO (v) le proprietà chimico fisiche del supporto e (vi) la tecnica utilizzata per la preparazione della membrana. A tale scopo, la sintesi dell'ossido di grafene è stata eseguita utilizzando una procedura ottimizzata in laboratorio che si basa sul metodo di Hummers modificato. La successiva operazione di purificazione del materiale, molto importante per l'ottenimento di un prodotto di buona qualità, è stata fatta mediante lavaggi con acqua bidistillata utilizzando dopo una prima filtrazione normale sotto vuoto, che ha permesso l'eliminazione di una gran parte degli inquinanti dal prodotto di sintesi, una seconda fase di purificazione condotta avvalendosi di un impianto di micro filtrazione tangenziale progettato

in ENEA ottenendo un slurry di GO. Per la produzione di membrane, sono state preparate soluzioni di GO a diverse concentrazioni e a diversi tempi di sonicazione, sia partendo dallo slurry purificato, sia partendo da polvere di GO ottenuta dopo essiccazione della slurry stesso. Come supporto alla membrana, si è scelto di utilizzare un disco di diametro 2,5 cm di materiale ceramico poroso. Per la produzione di membrane, sono state esplorate le tecniche di deposizione del GO: filtrazione sotto vuoto, spin-coating e drop-casting. I primi tests di permeazione sulle membrane piane sono stati effettuati utilizzando gas puri H₂ He O₂ N₂ e CO₂ a temperatura ambiente, avendo precedentemente progettato e fatto eseguire una camera di misura in acciaio. In particolare, sono state preparate quattro soluzioni a diverse concentrazioni e utilizzati due tempi di sonicazione 30 min e 60 min e successive velocità di centrifugazione (rpm) delle soluzioni preparate per variare le dimensioni e lo spessore dei fiocchi di grafene. Con queste soluzioni, sono state fatte molteplici prove di deposizione utilizzando le diverse tecniche. Con la tecnica dello spin-coating, è stata prodotta solo una membrana, poiché la bassa densità delle soluzioni produce molta soluzione di scarto anche a basse velocità di rotazione. Con le tecniche di filtrazione sotto vuoto e drop-casting, sono state fatte invece diverse prove, utilizzando volumi di soluzione differenti. I risultati dei primi test di permeazione sulle membrane piane prodotte hanno evidenziato diverse criticità per tutte le membrane esaminate. Il film di GO sulle membrane M_2 e M_4 non ha mostrato nessun effetto sulla permeabilità dei gas, la M_2, perché lo strato di film è risultato poroso ai gas mentre il film di GO sulla M_4, si è distaccato dal supporto già alla prima misura. La M_1 prodotta mediante filtrazione sotto vuoto ha mostrato invece una selettività maggiore verso l'idrogeno a più alte pressioni, ma una adesività minore rispetto alla membrana M_3 prodotta mediante la tecnica del drop-casting che ha presentato una maggiore adesività al substrato poroso ceramico ma una selettività dei gas minore di quella registrata sulla M_1. I diversi parametri che influenzano la buona prestazione della membrana, sono stati esaminati ma ancora non sono stati ottimizzati. In particolare, i parametri relativi allo slurry, alla soluzione Sol_3 e alla membrana M_1 indicano che il processo di sonicazione effettuato per la preparazione della soluzione di GO, ha ridotto le dimensioni del materiale rispetto allo slurry di partenza e che, l'operazione di deposizione del film mediante filtrazione sotto vuoto e il successivo trattamento termico, ha ridotto la distanza interplanare (d) come sperato per aumentare la selettività della membrana ed ha riaggregato i fiocchi di GO. Il risultato principale che abbiamo ottenuto è la maggiore selettività verso l'H₂ della membrana prodotta per filtrazione/sotto vuoto. Tale risultato potrebbe suggerire l'applicazione di tale modulo per la purificazione del gas prodotto da processi intensificati mediante l'ulteriore separazione di H₂ dalle altre specie gassose presenti nel gas.

4.5 Riferimenti bibliografici

- [1]. Kim, H.W.; Yoon, H.W.; Yoon, S.-M.; Yoo, B.M.; Ahn, B.K.; Cho, Y.H.; Shin, H.J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S.; et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science* (2013), 342, 91–95.
- [2]. Li, H.; Song, Z.; Zhang, X.; Huang, Y.; Li, S.; Mao, Y.; Ploehn, H.J.; Bao, Y.; Yu, M. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science* (2013), 342, 95–98.
- [3]. Bouša, D.; Friess, K.; Pilnáček, K.; Vopička, O.; Lanč, M.; Fónod, K.; Pumera, M.; Sedmidubský, D.; Luxa, J.; Sofer, Z. Thin, high-flux, self-standing, graphene oxide membranes for efficient hydrogen separation from gas mixtures. *Chem. Eur. J.* (2017), 23, 11416–11422.
- [4]. Park, H.B.; Yoon, H.W.; Cho, Y.H. Graphene oxide membrane for molecular separation. In *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*; Dimiev, A.M., Eigler, S., Eds.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, (2016), 296–313.
- [5]. Jeon, M. Y.; Kim, D.; Kumar, P.; Lee, P. S.; Rangnekar, N.; Bai, P.; Shete, M.; Elyassi, B.; Lee, H. S.; Narasimharao, K.; Basahel, S. N.; Al-Thabaiti, S.; Xu, W.; Cho, H. J.; Fetisov, E. O.; Thyagarajan, R.; Dejacó, R. F.; Fan, W.; Mkhoyan, K. A.; Siepmann, J. I.; Tsapatsis, M. Ultra-selective high-flux membranes from directly synthesized zeolite nanosheets. *Nature* (2017), 543 (7647), 690–694.
- [6]. Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes. *Science* (2014), 346 (6215), 1356–1359.
- [7]. Zhang, J.; Li, Z.; Zhan, K.; Sun, R.; Sheng, Z.; Wang, M.; Wang, S.; Hou, X. Two dimensional nanomaterial-based separation membranes. *Electrophoresis* (2019), 40, 2029–2040.

- [8]. Huang, L.; Lin, H. Engineering sub-nanometer channels in two-dimensional materials for membrane gas separation. *Membranes* (2018), 8, 100.
- [9]. Ma, J.; Ping, D.; Dong, X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes* (2017), 7, 1–29.
- [10]. Wang, L.; Boutilier, M.S.H.; Kidambi, P.R.; Jang, D.; Hadjiconstantinou, N.G.; Karnik, R. Fundamental transport mechanisms, fabrication and potential applications of nanoporous atomically thin membranes. *Nat. Nanotechnol.* (2017), 12, 509–522
- [11]. Shen, J.; Liu, G.; Huang, K.; Chu, Z.; Jin, W.; Xu, N. Subnanometer Two-Dimensional Graphene Oxide Channels for Ultrafast Gas Sieving. *ACS Nano* (2016), 10, 3398–3409
- [12]. Hummers, W.S., Jr.; Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339
- [13]. Kou L., He H., Gao C. “Click chemistry approach to functionalize two dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets”, *Nanomicro Lett.*, 2 (2010), 177.
- [14]. Blanton T. N., Majumdar D., “X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide” *JCPDS-International Centre for Diffraction Data* (2012) ISSN 1097-0002
- [15] E. Serra et al., “Hydrogen permeation measurements on alumina”, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (1), (January 2005), 15-18