

Ricerca di Sistema elettrico



Analisi morfologiche e spettroscopiche dei prodotti solidi
ottenuti nei test sperimentali di pirolisi di miscele $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ in
bagni fusi (LA1.10)

F. Basoli, M. Trombetta (UCBM)



ANALISI MORFOLOGICHE E SPETTROSCOPICHE DEI PRODOTTI SOLIDI OTTENUTI NEI TEST SPERIMENTALI DI PIROLISI DI MISCELE CH₄-CO₂ IN BAGNI FUSI

LA 1.10: Produzione di idrogeno da pirolisi da biogas/biometano in bagni fusi: analisi morfologiche e spettroscopiche dei prodotti solidi ottenuti nei test sperimentali

F. Basoli, M. Trombetta, UCBM

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività: LA 10

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: *Luca TURCHETTI*, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Francesco, Basoli, Università Campus Bio-Medico di Roma (UCBM)

Mese inizio previsto: M 19 (luglio 2023)

Mese inizio effettivo: M 19 (luglio 2023)

Mese fine previsto: M 36 (dicembre 2024)

Mese fine effettivo: M 36 (dicembre 2024)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Università Campus Bio-Medico di Roma dal titolo: *Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in bagni fusi: analisi morfologiche e spettroscopiche dei prodotti solidi ottenuti nei test sperimentali*

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Materiali e metodi	10
7.1.1	Preparativa dei campioni per le analisi TEM	10
7.1.2	Preparativa dei campioni per le analisi SEM/EDS	11
7.1.3	Preparativa dei campioni per le analisi FTIR.....	11
7.2	Discussione dei risultati.....	12
7.2.1	Analisi elementare e Raggi X	12
7.2.2	Identificazione degli elementi solidi e analisi morfologiche	14
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	22
9	Pubblicazioni scientifiche	23
10	Eventi di disseminazione	24

Indice delle figure

Figura 1 - Polvere del campione C come ricevuta da LA 1.6 in EtOH prima (sinistra) e dopo (destra) sonicazione.....	11
Figura 2 - Polvere del campione B come ricevuta da LA 1.6 in EtOH dopo sonicazione (sinistra) e dopo essere stato portato a secco (destra).	11
Figura 3 - Spettro FTIR del campione A disperso in EtOH (rosso) e a secco (blu).....	12
Figura 4 - Elementi principali identificati dall'EDS, campione A (alto), B (centrato, sinistra), C (centrato, destra) e D (basso)	13
Figura 5 - Spettro FTIR dei campioni B (rosso), C (verde), D (blu) a secco	14
Figura 6 - Spettro XRD dei campioni A, B, C, D.....	14
Figura 7 - SEM a basso ingrandimento merge dei 4 campioni	15
Figura 8 - Particolare del campione D ad alto ingrandimento.....	16
Figura 9 - Campione C micografia SEM (sinistra) e relativa mappa EDS con identificazione degli elementi (Destra).	17
Figura 10 - Campione D micografia SEM (sinistra) e relativa mappa EDS con identificazione degli elementi (Destra).	17
Figura 11 - Campione B, dettaglio.....	18
Figura 12 - Campione A, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti	19
Figura 13 - Campione B, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti	20
Figura 14 - Campione C, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti	20
Figura 15 - Campione D, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti	21

1 Risultati attesi

Le attività di questa LA 1.10 prevedevano l'analisi tramite caratterizzazione morfologica e spettroscopica dei prodotti derivanti dal processo di pirolisi del biometano, realizzati nella linea LA 1.6. In particolare, era stato indicato l'uso di sistemi di microscopia elettronica (e.g. TEM, SEM) sia per investigare la morfologia superficiale, il livello di agglomerazione, la formazione di seconde fasi o la formazione di un'eventuale porosità, che di parametri quali l'area superficiale, il diametro di Feret, e il coefficiente di forma. Inoltre, per indagare la struttura molecolare delle fasi solide era stato proposto l'uso dell'analisi FTIR (spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier).

Risultati attesi:

Analisi morfologiche e spettroscopiche mediante microscopia elettronica (e.g. SEM e TEM) e analisi spettroscopiche (i.e. FTIR) effettuate sulle strutture solide ottenute nei test sperimentali come prodotti di reazione di pirolisi da biogas/biometano.

2 Risultati ottenuti

L'attività di caratterizzazione dei prodotti solidi realizzati in LA 1.6 ha visto inizialmente la definizione e messa a punto di tutte le tecniche di preparativa dei campioni per le analisi da realizzare:

- Dispersione dei campioni per una corretta analisi SEM/EDS, TEM
- Realizzazione di pellet per l'analisi FTIR e XRD

I risultati ottenuti dall'esecuzione di **analisi morfologiche e spettroscopiche** e dalle acquisizioni realizzate possono essere così riassunti:

- Le analisi **SEM/EDS** hanno mostrato la presenza all'interno dei prodotti solidi, oltre a elementi carboniosi anche diverse particelle ben definite per forma e morfologia e di dimensioni variabili, composte principalmente da composti degli elementi atomici presenti nei sali precursori della pirolisi fatta nella LA 1.6.
- Le analisi **EDS** ed **XRD** hanno mostrato la presenza in quantità apprezzabili di silicio che è da imputare a delle impurezze che provengono dal reattore in quarzo usato nel processo di pirolisi.
- Le analisi **XRD** hanno mostrato la presenza di **secondo fasi** ed in particolare di Ossidi metallici quali $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$, $(Mn_2O_3)_3Mn_6SiO_3$, Mn_5O_8 , Mn_2O_3 e $Mn_6(SiO_4)O_8$, e di carbonio sotto forma di grafite e fullerene (C60), oltre a contaminazioni dovute alla presenza di Si.
- Le analisi FTIR della **struttura molecolare** delle suddette fasi solide dei picchi compatibili con la presenza di grafite in forma di ossido (GO) e fullerene (C60).
- Le analisi al SEM e TEM dei prodotti solidi realizzati hanno mostrato un alto livello di **agglomerazione** delle particelle e degli elementi prodotti dalla pirolisi la cui **morfologia superficiale** è molto specifica a seconda della tipologia di composto formato. Non è stata riscontrata nessuna **formazione di porosità** in nessuno dei composti formati né negli ossidi metallici né nei prodotti carboniosi.
- Sono stati valutati parametri quali **l'area superficiale, il diametro di Feret, e il coefficiente di forma**, ma vista l'enorme differenza tra le dimensioni medie dei composti che formano le polveri di tutti i campioni testati i dati ricavati sono stati considerati poco significativi.

I risultati ottenuti da questa LA hanno fornito un contributo essenziale per la definizione e valutazione dei prodotti solidi realizzati in LA 1.6, fornendo così valide indicazioni per l'analisi del processo di pirolisi e le eventuali modifiche da apportare sia riguardanti i prodotti chimici di partenza che riguardo al reattore utilizzato.

3 Prodotti attesi

Questo paragrafo non è applicabile alla presente linea di attività.

4 Prodotti sviluppati

Questo paragrafo non è applicabile alla presente linea di attività.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nella presente LA 1.10 non ci sono stati scostamenti rispetto a quanto preventivato.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte sono state l'esecuzione di **analisi morfologiche e spettroscopiche** dei prodotti solidi ottenuti da pirolisi del biometano in bagni fusi nei test sperimentali condotti nella LA 1.6. L'attività ha riguardato inizialmente la messa a punto delle tecniche di preparativa dei campioni per le analisi da realizzare. Quindi, mediante le analisi SEM/EDS e TEM, la caratterizzazione dei campioni in relazione alla **morfologia superficiale, al livello di agglomerazione, alla formazione di un'eventuale porosità** oltre alla valutazione di parametri quali **l'area superficiale, il diametro di Feret, e il coefficiente di forma**. Infine, sono state fatte delle indagini sia mediante FT-IR per valutare la **struttura molecolare** delle suddette fasi solide che XRD per la valutazione della **formazione di seconde fasi**. UCMB ha attivamente collaborato con ENEA, attraverso l'attività svolta, all'affinamento delle condizioni di preparazione dei campioni così da essere conformi alle necessità di progetto.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Materiali e metodi

L'attività svolta da UCBM ha riguardato inizialmente la definizione e messa a punto di tutte le tecniche di preparativa dei campioni prodotti nella LA 1.6 per le analisi da realizzare. La conseguente definizione dei protocolli per la preparativa dei campioni è stata necessaria sia per evitare di creare artefatti o di modificare in qualche modo i campioni analizzati, alterandone così il risultato dell'analisi, sia per avere una acquisizione corretta dei dati dalla strumentazione utilizzata. Inoltre, il protocollo stabilito garantisce un'elevata ripetibilità della prova in modo da avere dei dati confrontabili tra i campioni.

Tutti i campioni ricevuti, identificati delle lettere A, B, C e D (come da LA 1.6), sono stati consegnati sui filtri utilizzati per il recupero dei prodotti, prelevati ed inseriti in delle boccette in vetro con sigillo ermetico.

Le microscopie a trasmissione (TEM) sono state condotte utilizzando un microscopio FEI Tecnai G2 (Thermo Fisher Scientific). I retini utilizzati per le analisi sono composti da una griglia in rame rivestita di un sottilissimo strato di carbonio, Lacey carbon films on Copper TEM Grids (Agar Scientific, Stansted, Regno Unito).

Le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) corredato di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) Ultim Max Infinity 17 (Oxford instruments) è stata condotta su un FE-SEM Clara (Tescan).

L'analisi spettroscopica infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è stata eseguita utilizzando uno spettrofotometro FTIR Agilent CARY 630 (Agilent Technologies). Il range di acquisizione utilizzato è nell'intervallo $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

7.1.1 Preparativa dei campioni per le analisi TEM

L'aspetto dei campioni, ad una prima osservazione, è apparso quello di una polvere molto disomogenea sia in geometria che nelle dimensioni dei solidi che la formano che risultano comunque piuttosto grandi, nell'ordine dei millimetri (Figura 1).

La presenza di solidi dalle dimensioni piuttosto grossolane crea delle difficoltà per l'osservazione al microscopio elettronico, soprattutto per la caratterizzazione al TEM; quindi, un passaggio importante nella definizione della preparativa è quello di valutare se i solidi forniti fossero composti da prodotti agglomerati di particelle più fine o se la composizione fosse di solidi "bulk" non disgregabili se non rompendone meccanicamente la struttura.

Per fare questo è stata utilizzato un bagnetto ad ultrasuoni in Etanolo per 30 minuti a 40 Hz. Il risultato è di una dispersione di particelle omogenea, il cui colore passa da quello della polvere agglomerata di un grigio biancastro ad un nero omogeneo di una dispersione di particelle di dimensione submicrometrica (Figura 1).

Per la successiva preparazione del retino del TEM è stata prelevata, una goccia di circa $20 \mu\text{l}$ del surnatante dalle soluzioni descritte in precedenza, che è stata rilasciata sopra il retino stesso. A seguito dell'evaporazione dell'etanolo, il retino è stato inserito nello strumento per l'analisi TEM.



Figura 1 - Polvere del campione C come ricevuta da LA 1.6 in EtOH prima (sinistra) e dopo (destra) sonicazione.

7.1.2 Preparativa dei campioni per le analisi SEM/EDS

Le polveri solide fornite sono state messe su degli stub in alluminio precedentemente preparati con l'applicazione di un dischetto di carbon tape conduttivo che, se da una parte mantiene il campione solidamente attaccato allo stub, dall'altro ne garantisce la messa a terra elettronica in modo da rendere la metallizzazione superflua per il tipo di campione e considerando l'uso di bassi voltaggi.

7.1.3 Preparativa dei campioni per le analisi FTIR

Le prove FTIR sono state inizialmente usando il campione sospeso nella soluzione in EtOH descritta precedentemente (Figura 2). Purtroppo, le prime analisi svolte hanno mostrato un alto rumore di fondo e dei picchi incongruenti soprattutto a bassi numeri d'onda (bassa frequenza), vedi Figura 3. A seguito di questi risultati, il protocollo è stato cambiato e le analisi FTIR sono state eseguite sul campione portato a secco in una stufa ventilata a 60 °C per 2h (Figura 2), quindi macinato in un piccolo mortaio di agata, recuperato e ridotto a un pellet mediante pressatura uniaassiale. Il pellet così realizzato è stato depositato sul cristallo ATR, quindi è stata esegue la misurazione.



Figura 2 - Polvere del campione B come ricevuta da LA 1.6 in EtOH dopo sonicazione (sinistra) e dopo essere stato portato a secco (destra).

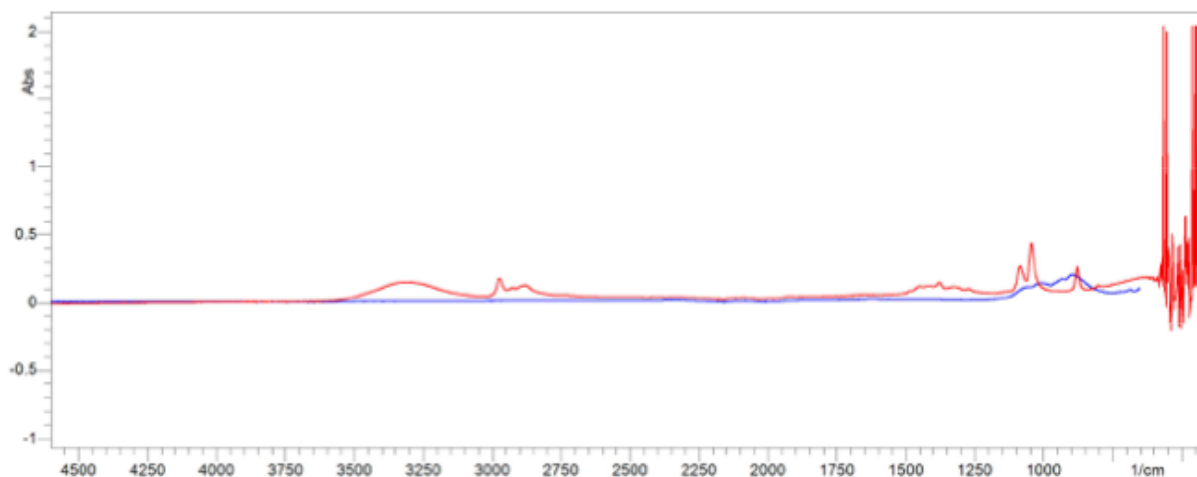


Figura 3 - Spettro FTIR del campione A disperso in EtOH (rosso) e a secco (blu)

7.2 Discussione dei risultati

7.2.1 Analisi FTIR, elementare (EDS) e ai Raggi X (XRD)

Dalle microscopie elettroniche fatte (SEM/EDS) si vede piuttosto chiaramente come all'interno delle polveri, oltre a elementi carboniosi, ci siano diverse particelle ben definite per forma e morfologia e di dimensioni variabili, composte principalmente da composti degli elementi atomici presenti nei sali precursori della pirolisi. Nell'analisi elementare EDS dei vari campioni (Figura 4) è chiara la presenza, oltre al C, di elementi quali zinco (Zn), manganese (Mn), calcio (Ca) e cloro (Cl). Inoltre, è presente in quantità apprezzabili e distribuito omogeneamente il silicio. Per quanto riguarda quest'ultimo elemento, la sua presenza è da imputare a delle impurezze che provengono dal reattore di quarzo che, soprattutto nella zona di reazione principale, ovvero nello sparger (anch'esso in quarzo), a seguito delle reazioni ad alta temperatura e della presenza di gas insufflati subisce una separazione degli elementi costituenti la sua struttura. D'altra parte, non si può non tenere in considerazione che anche la successiva fessurazione dei reattori (7.1.2, LA 1.6) durante la fase di raffreddamento potrebbe aver rilasciato elementi a base di Silicio all'interno dei prodotti di reazione.

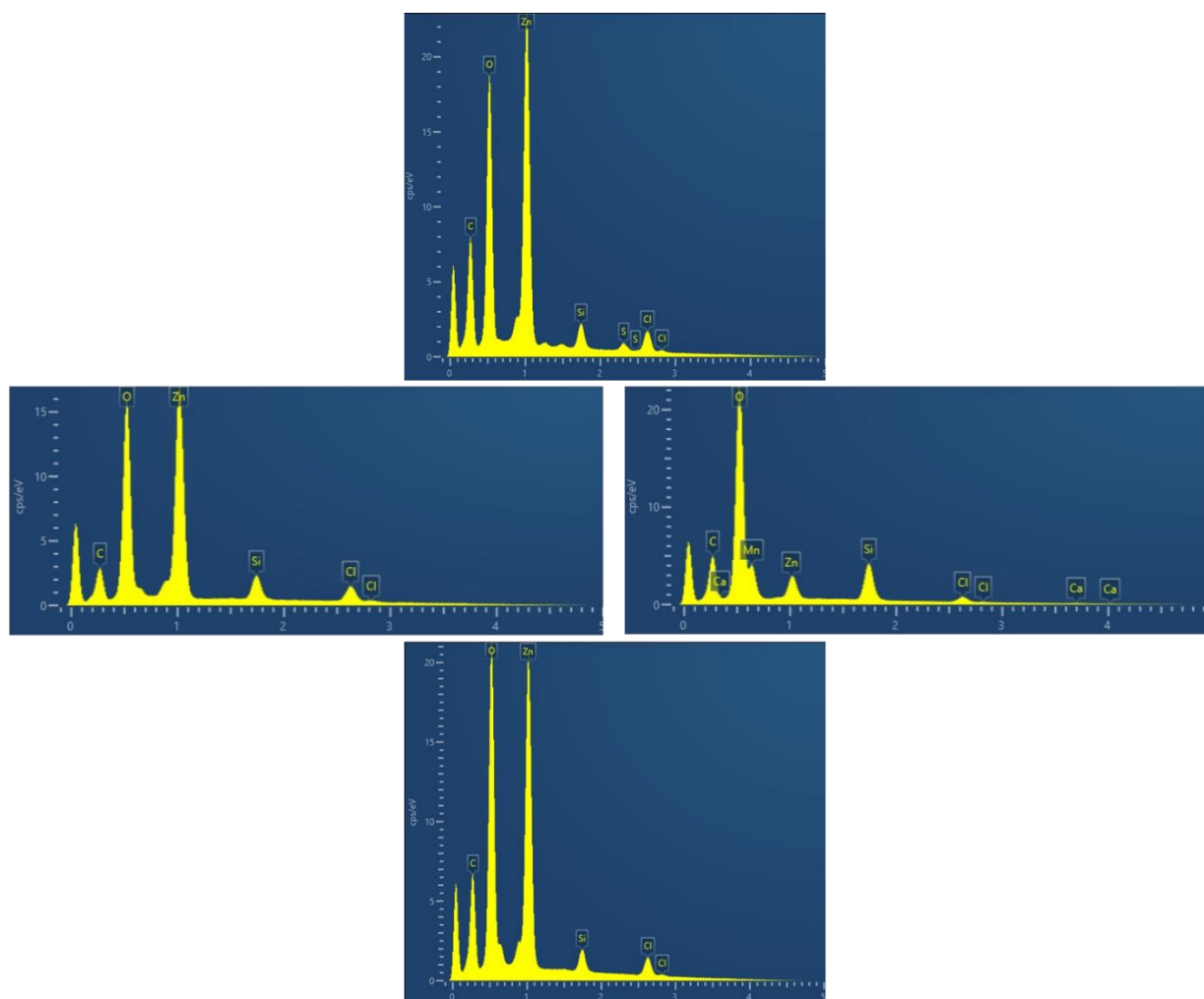


Figura 4 - Elementi principali identificati dall'EDS, campione A (alto), B (centrato, sinistra), C (centrato, destra) e D (basso)

La presenza di questi elementi e dei loro composti è anche confermata dalle analisi fatte ai raggi X (Figura 5). Gli XRD fatti sui diversi campioni mostrano come nel campione A sia presente un composto dello Zinco, la simonkollite $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$, oltre a Zinco metallico carbonio sia come grafite che come fullerene (C60) e Fe anch'esso metallico, quest'ultimo dovuto probabilmente a impurezze nei sali di partenza utilizzati. Per quanto riguarda la grafite e il fullerene le analisi XRD sono inoltre sostenute anche dalle analisi allo FTIR (Figura 6) i cui spettri, comparati con la letteratura^{1,2}, sono compatibili con la presenza sia di grafite, nella sua forma ossida (GO), che di fullerene.

Nel campione B scompare il composto dello Zn per lasciare spazio al Mn sia come ossido che, come silicato ossido, $(Mn_2O_3)_3Mn_6SiO_3$, rimanendo inalterati gli altri elementi presenti. Questo ultimo composto crea il dubbio se la formazione del silicato di Mn sia dovuto ad un'impurezza dei sali di base o alla reazione del Mn con il Si presente per il rilascio dal reattore di quarzo.

Molto interessante è invece il campione C, l'unico con biogas, che ricordiamo è composto da una miscela di CH_4 e CO_2 . In questo caso l'alto potere riducente del CH_4 , che permette nei casi precedenti la riduzione dello Zn alla sua forma metallica, è neutralizzato dalla presenza della

¹ Zygouri, P., et al. A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems. *Sci Rep* 10, 8244 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65117-7>.

² Lee, D. W. et al. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *J. Phys. Chem. B* 114, 5723-5728 (2010).

CO₂ che reagendo in modo diretto con il CH₄ praticamente lo sequestra rendendolo indisponibile per qualsiasi ulteriore reazione. Il carattere più ossidante della reazione permette quindi la comparsa di vari composti ossidi del Manganese, quali: Mn₅O₈, Mn₂O₃ e Mn₆(SiO₄)O₈ (Braunite), per la quale vale lo stesso commento di cui sopra.

In ultima analisi nel campione D vediamo come ritornando l'effetto riducente del CH₄ si formi nuovamente la simonkolleite, anche in questo caso è presente il Si. Curiosamente non appare nessuna traccia di C che probabilmente è in qualche forma amorfa e quindi complessa da vedere all'XRD, ma che basandosi sulle analisi FTIR (Figura 6) è sempre presente.

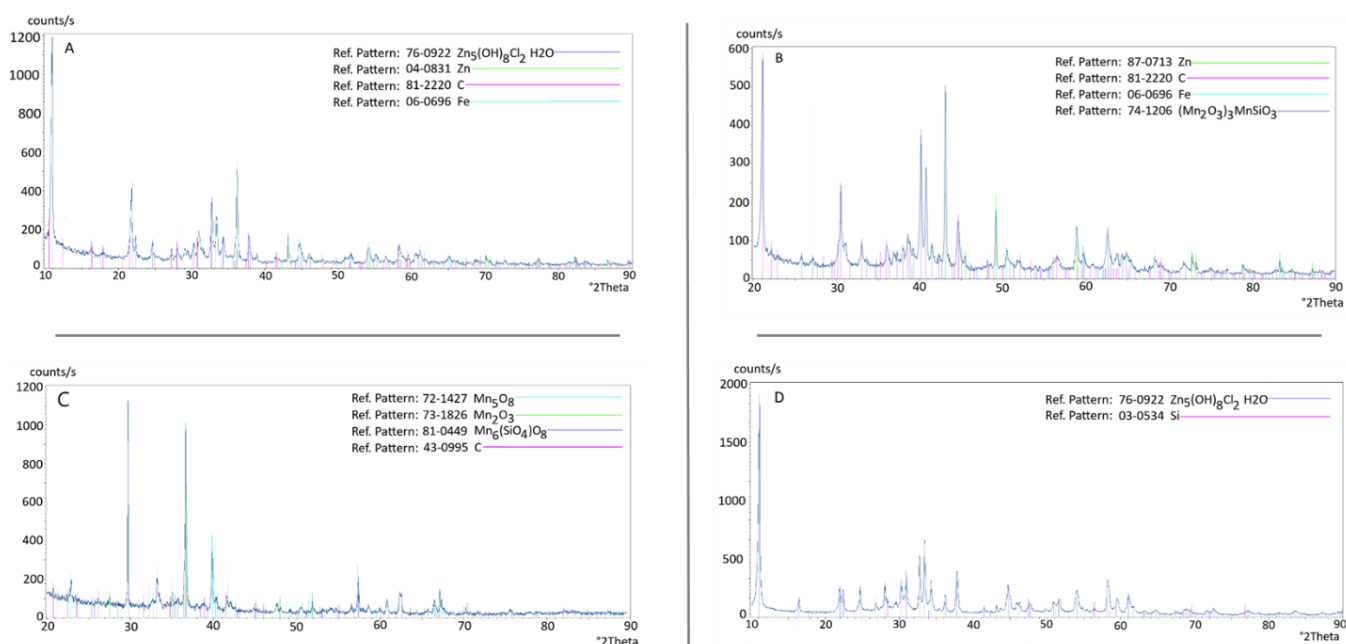


Figura 5 - Spettro XRD dei campioni A, B, C, D.

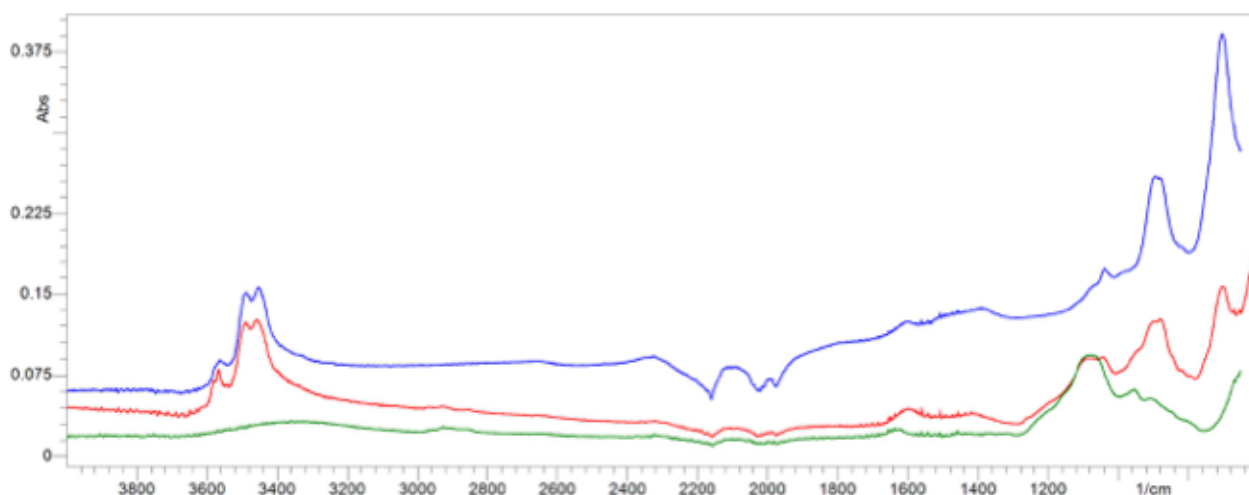


Figura 6 - Spettro FTIR dei campioni B (rosso), C (verde), D (blu) a secco

7.2.2 Identificazione degli elementi solidi e analisi morfologiche

Oltre ad essere accoppiato all'EDS per le indagini elementari, l'uso del SEM è indicato principalmente per la **caratterizzazione di tipo morfologico**, per questo motivo è stato utilizzato un detector di elettroni secondari (SE) che è particolarmente indicato per questo tipo di analisi.

Dalla Figura 7 si può vedere come i campioni siano formati da diversi tipi di composti, piuttosto **agglomerati** tra di loro. Nessuno dei composti e delle strutture prodotte presenta una **porosità** superficiale per nessuno dei campioni, mentre è evidente dalle immagini di tutti i campioni come la **distribuzione dimensionale** sia molto ampia.

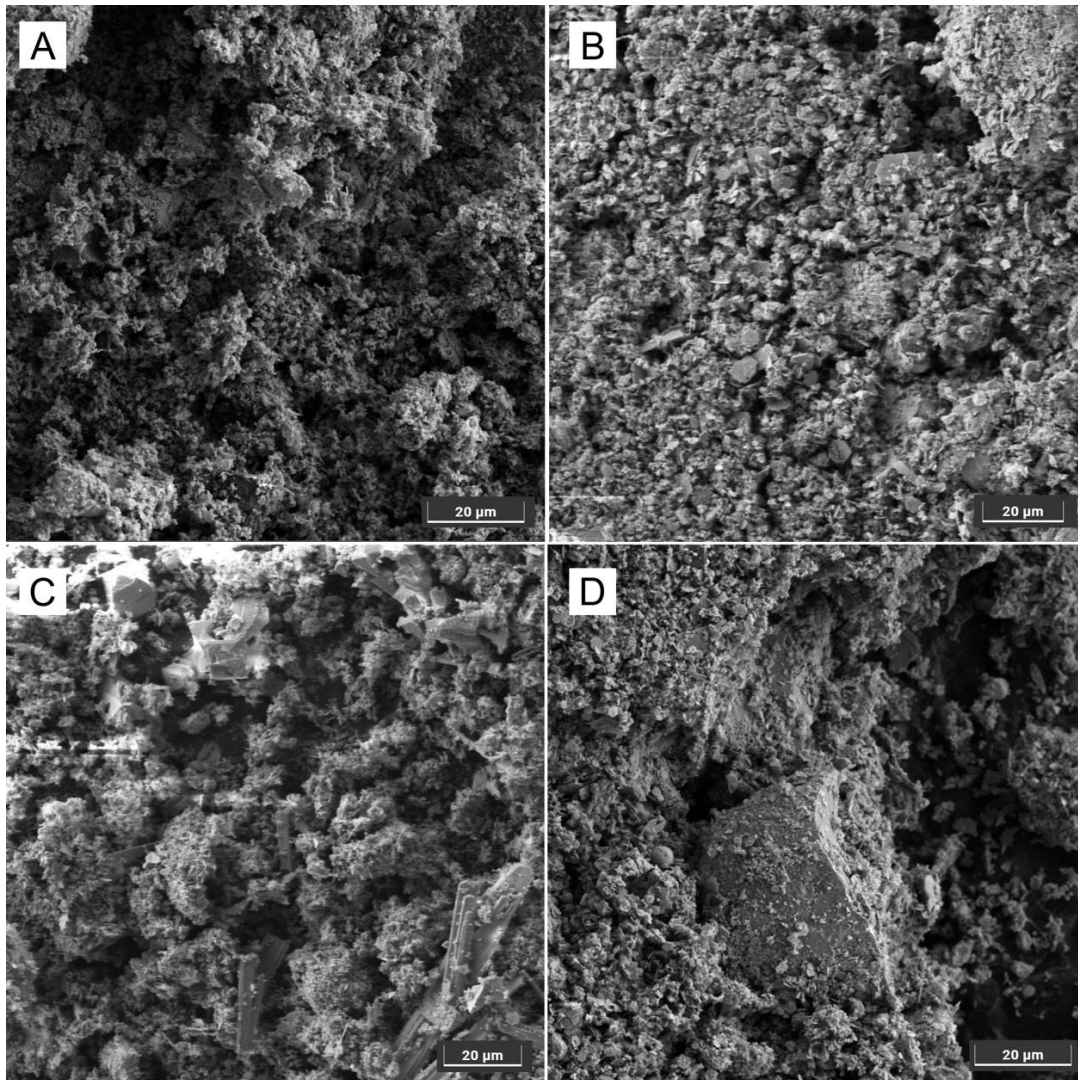


Figura 7 - SEM a basso ingrandimento merge dei 4 campioni (A,B, C e D)

Ad esempio, si può notare come i campioni C e D (Figura 7) siano composti sia da grosse particelle di ossidi metallici con dimensioni delle decine di micrometri sia da un insieme di agglomerati di particelle più piccole di dimensioni anche submicrometriche. Questa differenza è ancora più evidente a più alti ingrandimenti (Figura 8) dove si possono effettivamente notare solidi di decine di micrometri ricoperti da una moltitudine di particelle, scaglie e bacchette nell'ordine delle centinaia di nm.

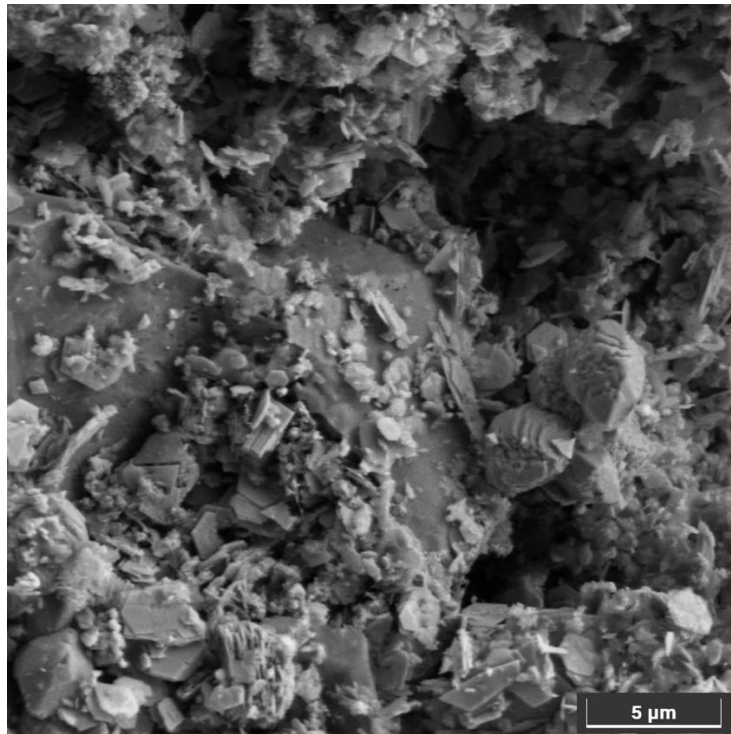


Figura 8 - Particolare del campione D ad alto ingrandimento.

Questa enorme differenza tra le dimensioni medie dei composti che formano le polveri di tutti i campioni testati rendono poco indicative informazioni sull'**area superficiale, il diametro di Feret, e il coefficiente di forma** del campione in sé, rendendo più sensato focalizzarsi sulla **geometria di specifici composti**.

Per quanto riguarda la morfologia degli elementi componenti le polveri è molto interessante notare sia dalle immagini SEM che TEM la presenza di particelle solide di forma e geometria tale da essere associabili a specifici composti, come confermato sia basandosi sulle mappature EDS che sulla letteratura.

Come abbiamo già sottolineato è molto interessante la presenza di vari ossidi di Mn solo nel campione C, realizzato mediante l'uso di BioGas, mentre c'è traccia di un Ossido di Mn nel campione B e nessuna sia in A che in D dove risultano preponderanti gli ossidi di Zn, Si e il carbonio, inoltre, nel campione B, la presenza dell'ossido di Mn è talmente bassa che non viene rivelato in nessuna delle analisi elementali EDS realizzate (Figura 4). L'uso dell'EDS è molto interessante per la possibilità dell'uso della mappatura elementale (Figura 9) che sovrappone la presenza del segnale di un elemento all'immagine SEM del campione, aiutando così ad identificare la morfologia di un dato composto e la sua particolare geometria.

A questo proposito però c'è da fare una considerazione riguardante l'EDS. Questa tecnologia si basa sull'uso degli elettroni emessi dal SEM per avere un segnale che, come detto, permette di associare alla morfologia del campione che si sta osservando anche una indicazione dell'elemento chimico di cui è composto. La limitazione della tecnica è però dovuta alla schermatura che elementi a più alto numero atomico hanno su quelli a più basso numero atomico, soprattutto quando questi elementi, come nel caso di una polvere agglomerata, sono sovrapposti gli uni agli altri. Ne deriva che nelle mappature dei campioni sono preponderanti i segnali derivanti da elementi quali lo Zn, il Mn e il Si rispetto a quelli generati dal C, motivando perché nelle mappature EDS il C sembra essere relegato solo ad alcune zone; e.g. in Figura 10 le zone con colorazione rossa associata al C sono limitate a pochi elementi solidi.

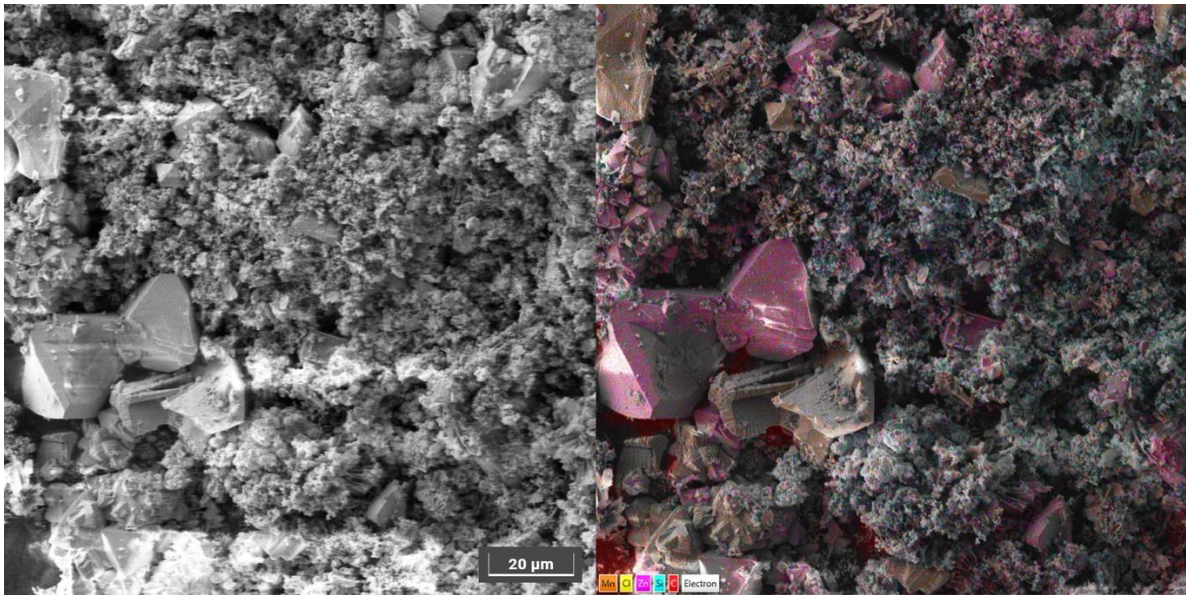


Figura 9 - Campione C micrografia SEM (sinistra) e relativa mappa EDS con identificazione degli elementi (Destra).

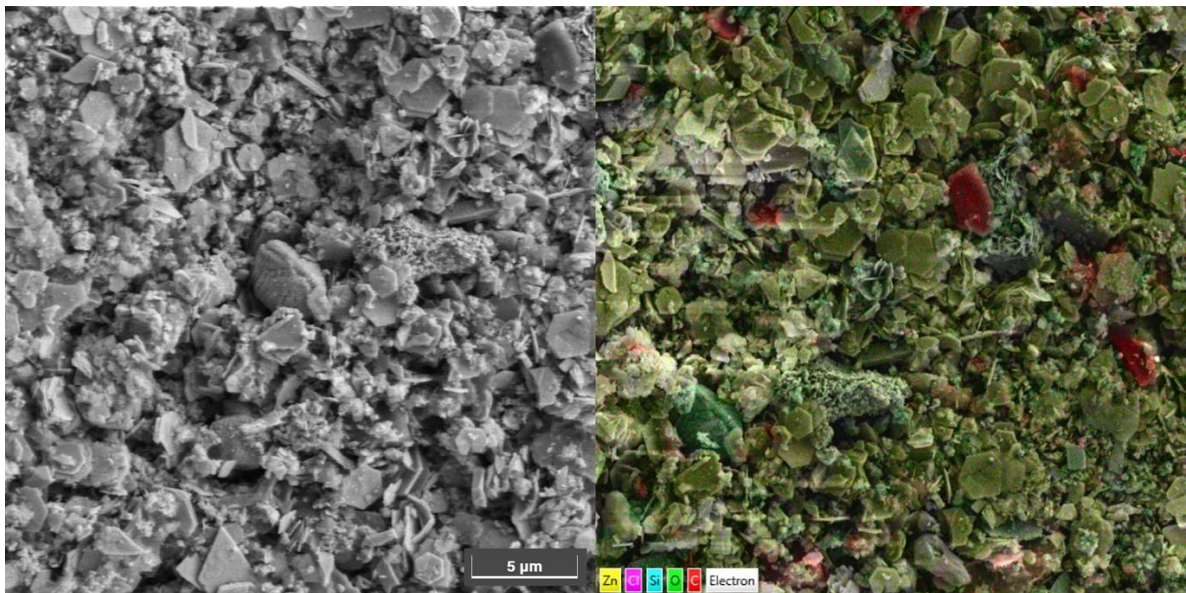


Figura 10 - Campione D micrografia SEM (sinistra) e relativa mappa EDS con identificazione degli elementi (Destra).

Per quanto riguarda i campioni C che D è facile vedere come molte delle formazioni solide di dimensioni più grandi e con geometria regolare appartengano ai metalli o ossidi metallici. In Figura 9 sono evidenti le strutture a parallelepipedi regolari dei composti dello Zn (in rosa) o degli ossidi di Mn (in arancione), mentre più omogeneamente distribuiti e meno chiaramente identificabili dalla mappatura ci sono i composti a base di Si e il C. A sostegno dell'EDS anche dalla letteratura si evince come l' Mn_3O_4 possa avere una forma ottaedrica³. In Figura 10 sono molto evidenti delle strutture esagonali che sono possibili sia per i composti a base di Zn che quelli a base di Mn dove entrambi si possono strutturare con foglietti esagonali. Infatti, da letteratura l' Mn_2O_5 nanostrutturato può avere forma esagonale⁴, ma in questo caso la

³ Fu, D. et al. Preparation of Octahedral Mn_3O_4 by Liquid Phase Method. J. Phys.: Conf. Ser. 2166, 012067 (2022).

⁴ Rana, S. et al. Tailoring crystalline Mn_5O_8 nanostructures: Kinetic control and stabilization for enhanced electrocatalytic O_2 evolution. Fuel 367, 131485 (2024).

mappatura EDS è sbilanciata sullo Zn di colore giallo con del verde dovuto alla presenza dell'O e quindi, probabilmente, la simonkolleite definita nell'XRD (Figura 5 D). D'altronde la letteratura^{5,6} conferma che la $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e lo ZnO, che può esserne intercalato all'interno, può avere una forma a foglietti esagonali di spessore che può variare dalle decine alle centinaia di nanometri.

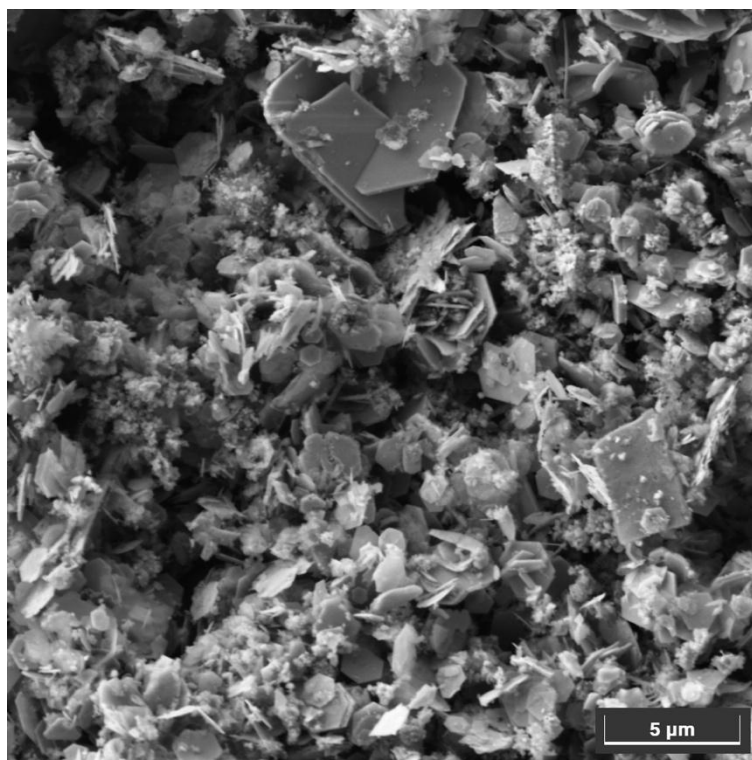


Figura 11 - Campione B, dettaglio

La possibilità di associare gli elementi ad una morfologia aiuta molto nell'identificazione dei singoli costituenti i campioni senza dover passare per la mappatura EDS, ad esempio nella Figura 11 ricavata al SEM sono già facilmente identificabili le scaglie esagonali, aiuto che è molto utile soprattutto per le caratterizzazioni al TEM.

Dalle immagini TEM arrivano molte interessanti considerazioni non solo riguardanti gli elementi già presi in considerazione dal punto di vista morfologico, ovvero gli ossidi di Zn e di Mn, ma dei composti degli elementi che alla mappatura EDS venivano schermati maggiormente, ovvero il C e il Si. In Figura 12 si possono vedere molto chiaramente le strutture esagonali, ma appaiono evidenti anche altri elementi a struttura irregolare e con una elevata trasparenza al fascio che, soprattutto ad elevati ingrandimenti, rivelano la presenza di particelle di dimensioni nanometriche. Questi foglietti sottilissimi (Figura 13) grazie anche al confronto con la letteratura possono essere facilmente ricondotti a flakes di GO o a flakes esfoliati di grafene⁷. Come da attendersi il campione C è il più diverso anche nell'aspetto dei suoi costituenti dove vi è una elevata presenza di strutture come sistemi quasi dendritici e a bacchetta (Figura 14), questi ultimi, presenti anche negli altri campioni e data la presenza di Si

⁵ Chen, H. et al. $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ -based quantum dots-sensitized solar cells: A common corrosion product enhances the performance of photoelectrochemical cells. *Electrochimica Acta* 105, 289–298 (2013)

⁶ Wang, X. et al. Characterization and crystal structure determination of zinc hydroxide chloride tetrahydrate $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 4[(H_2O)_x(NH_3)]_y - x$ *Journal of Solid State Chemistry* 290, 121483 (2020).

⁷ Silva, L. I., et al. Ultrasound-induced exfoliation of graphene in 1,4-butanediol diglycidyl ether monomer: a promising free-solvent route to epoxy-based nanocomposites. *Graphene and 2D Materials Technol* 6, 49–58 (2021).

potrebbero essere dovuti anche alla formazione di whiskers di Si⁸. In ultima analisi in Figura 15 è interessante notare non solo la presenza di tutte le strutture già descritte sopra, ma anche di foglietti sottilissimi di elementi carboniosi riempiti di particelle nanometriche che dal confronto con la letteratura appaiono molto simili a strutture del fullerene⁹.



Figura 12 - Campione A, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti

⁸ Mao, F. et al. Microstructure evolutions of SiC whiskers at high temperature and its effects on silicon carbide ceramics. *Ceramics International* 49, 29584–29594 (2023).

⁹ Cid, A., Moldes, Ó. A., Diniz, M. S., Rodríguez-González, B. & Mejuto, J. C. Redispersion and Self-Assembly of C60 Fullerene in Water and Toluene. *ACS Omega* 2, 2368–2373 (2017).

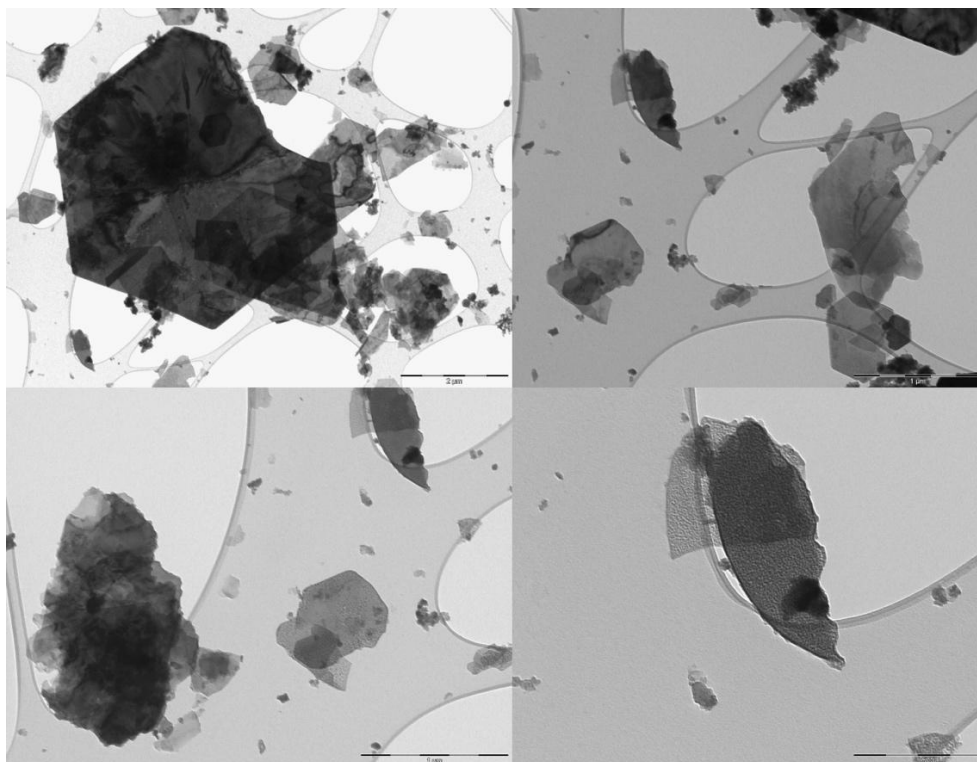


Figura 13 - Campione B, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti

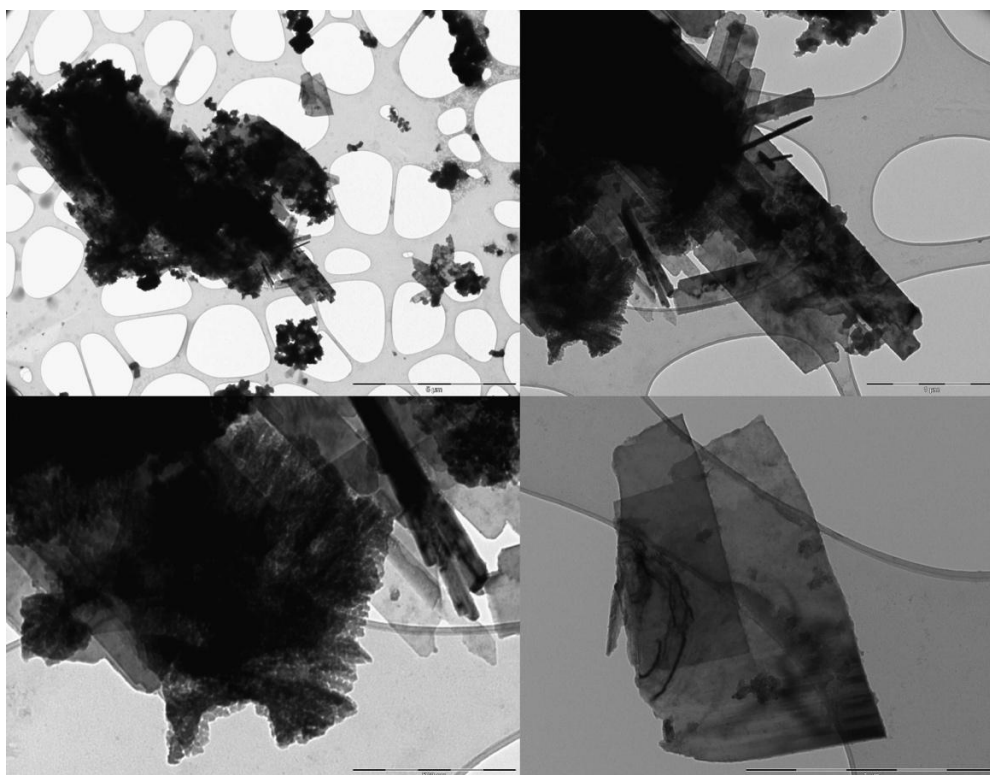


Figura 14 - Campione C, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti

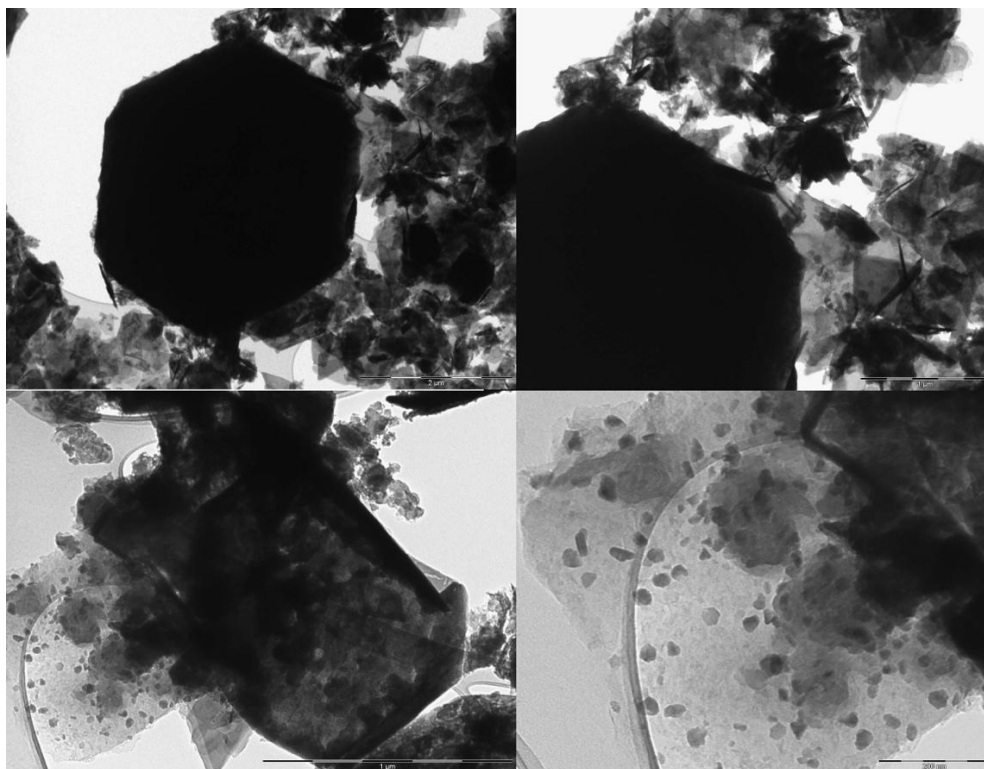


Figura 15 - Campione D, Micrografie TEM a diversi ingrandimenti

7.3 Conclusioni

Le valutazioni fatte alla luce di queste caratterizzazioni portano a concludere che i residui di queste reazioni di pirolisi sono degli agglomerati di vari composti degli elementi precursori della reazione e di alcuni elementi come inquinanti quali in particolare il Si.

È interessante aver individuato nei residui la presenza di flakes di ossido di grafite (GO), fullerene e alcuni composti del Mn, che potrebbero avere un potenziale interesse commerciale. Tuttavia, per valorizzare pienamente queste componenti sarà necessario affrontare alcune sfide legate alla loro quantità, al livello di agglomerazione e alla complessità della separazione dal resto dei residui di pirolisi. La presenza di Si, inquinante non voluto derivato dai reattori in quarzo utilizzati, suggerisce un cambio di materiali per questi ultimi in future sperimentazioni.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

N.A.

9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono ancora state prodotte pubblicazioni per questa linea di attività.

10 Eventi di disseminazione

N.A.