

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II**



**SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

Tesi di laurea in

**Generazione fotocatalitica di idrogeno  
mediante fotoreforming di sostanze  
organiche su catalizzatori a base di biossido  
di titanio e sali di rame**

**Relatore**

Ch.mo Prof.  
Roberto Andreozzi

**Candidati**

Ferrara Federica N49000254  
Valletta Francesco N49000291

**Anno accademico 2013-2014**

# Perché questo studio?

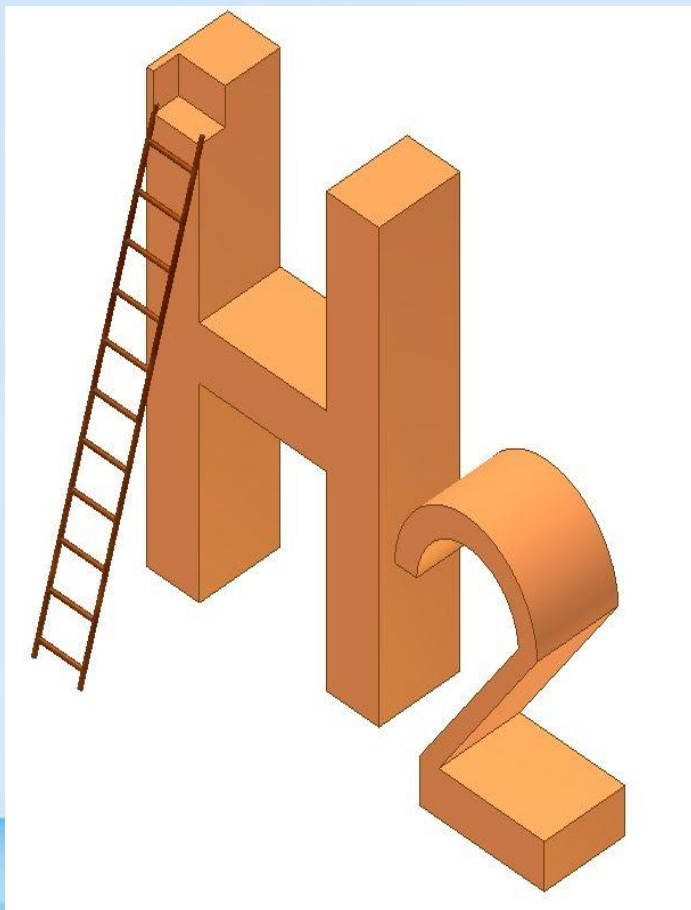
Oggi i combustibili fossili  
provvedono a poco più del 85%  
del fabbisogno energetico  
mondiale



- Sono inquinanti
- Emissioni di gas da effetto serra
- Non sono rinnovabili

# Economia dell'idrogeno

Sistema economico ipotizzato per il futuro in cui varie forme di energia vengono immagazzinate sotto forma di idrogeno



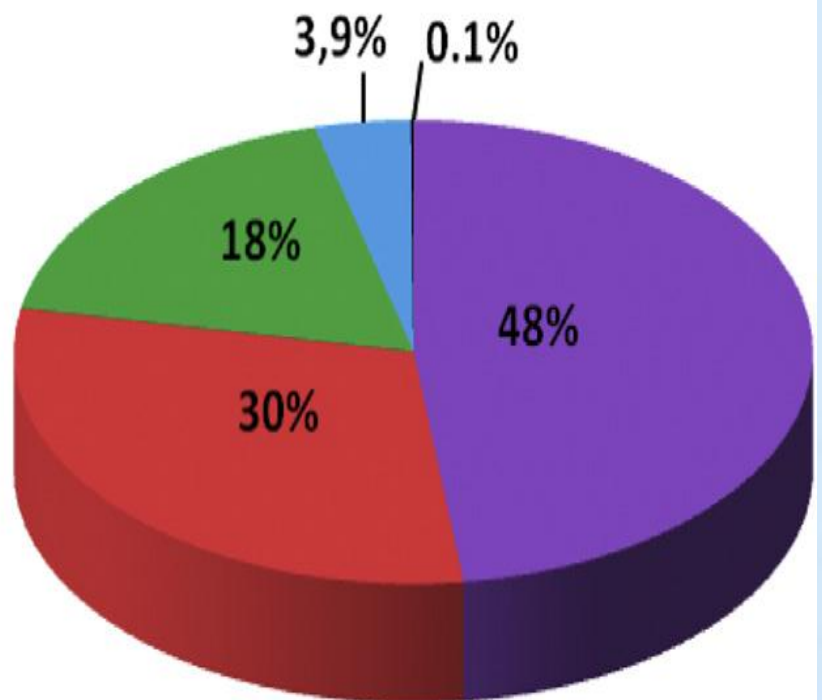
# Cos'è l'idrogeno?

- È l'elemento più abbondante dell'universo
- Sulla Terra non è presente in forma molecolare ma solo in combinazione con altri elementi
- È un importante vettore energetico
- Dà luogo a poche emissioni inquinanti

# La sua produzione attuale

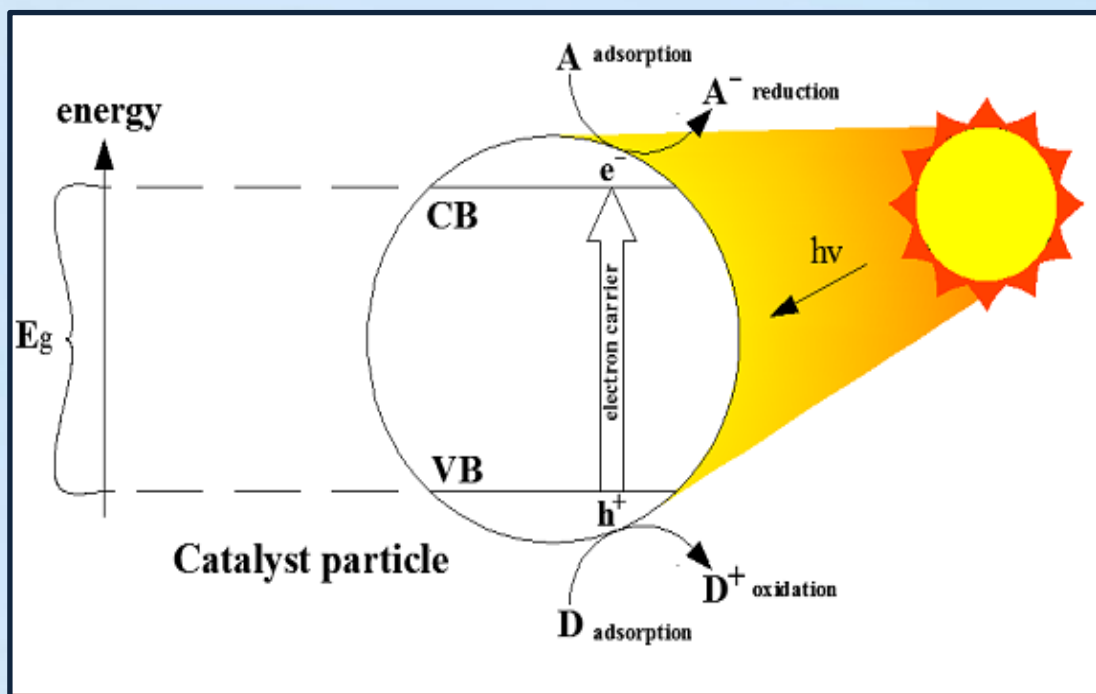
## Sources of hydrogen production

- Steam reforming of natural gases
- Oil/naphtha reforming from refinery/chemical industrial off-gases
- Coal gasification
- Water electrolysis
- Other sources



# La sua produzione futura

## Produzione fotocatalitica

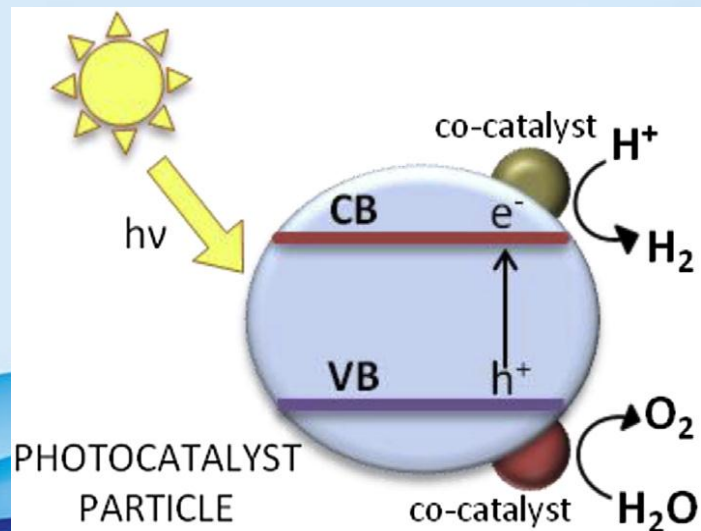
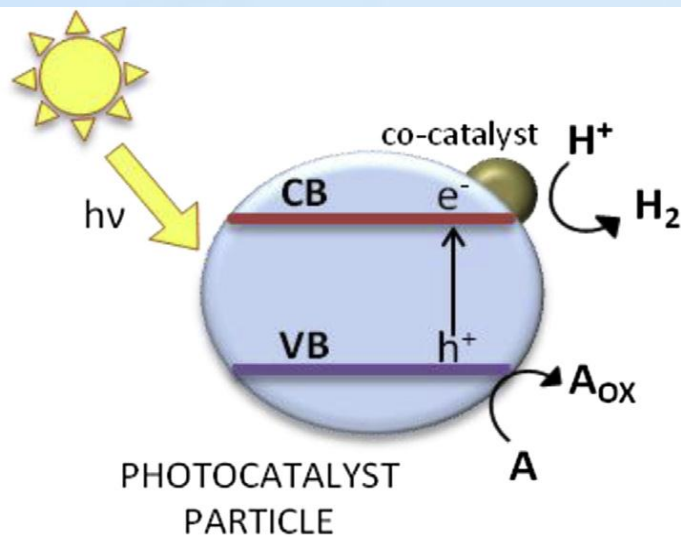


La fotocatalisi, sfruttando l'energia solare, permette l'incremento della velocità di una reazione chimica che va ad attivare particolari composti, detti fotocatalizzatori.

# I due processi

Trattamento fotocatalitico di sostanze organiche: Fotoreforming

Scissione fotocatalitica dell'acqua: Water fotosplitting



# Punti in comune e non...

## Fotosplitting

- Fonte: acqua
- Utilizzo di catalizzatori e co-catalizzatori

## Fotoreforming

- Fonte: agenti sacrificali
- Fonti alternative: acque reflue
- Utilizzo di catalizzatori e co-catalizzatori

## Obiettivo comune:



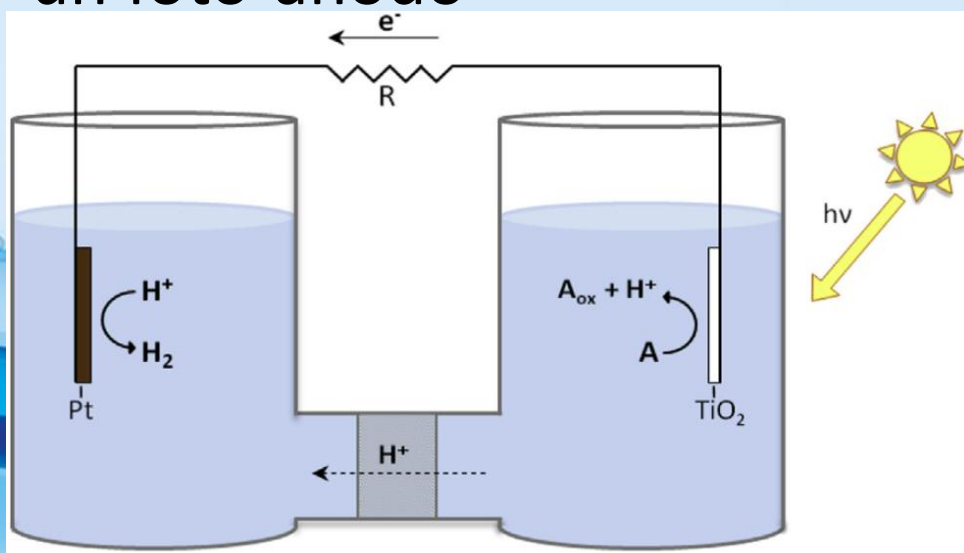


Entrambi i processi possono essere condotti tramite due differenti soluzioni impiantistiche

- Il fotocatalizzatore è semplicemente sospeso in soluzione



- Una cella fotoelettrochimica con il catalizzatore immobilizzato su un foto-anodo



# Caratteristiche fotocatalizzatori

- Essere in grado di assorbire l'energia dello spettro solare nella regione UV-visibile dello spettro elettromagnetico
- Evitare la reazione di ricombinazione :  $e^- + h^+ \rightarrow \text{calore}$
- Caratterizzati da una struttura elettronica che produca delle semi-reazioni termodinamicamente possibili.
- Caratterizzati da elevate superfici attive

# Biossido di Titanio

## Pro

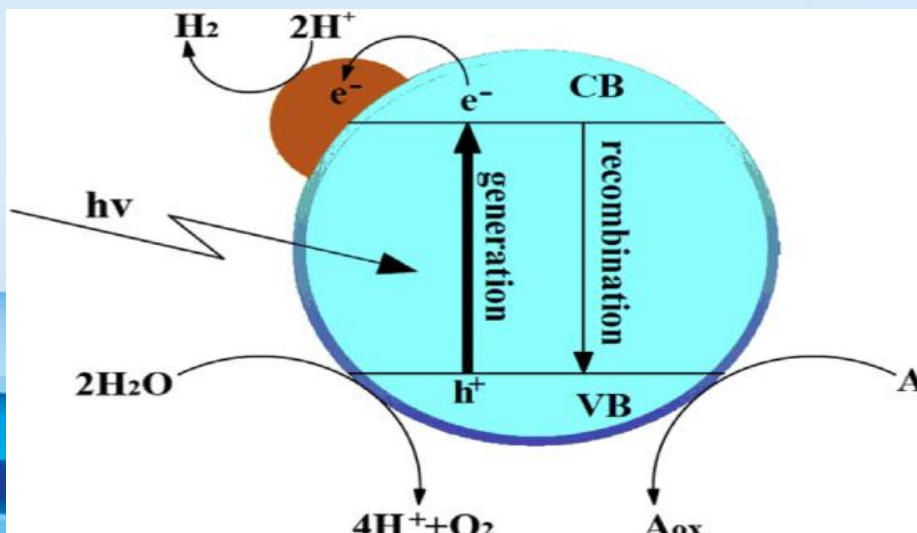
- Semiconduttore
- Basso costo
- Grande reperibilità
- Grande stabilità
- Non tossico

## Contro

- Assorbe solo raggi UV ( $\lambda < 400$  nm): band gap non ottimale
- Reazione di ricombinazione significativa:  
 $e^- + h^+ \rightarrow \text{calore}$

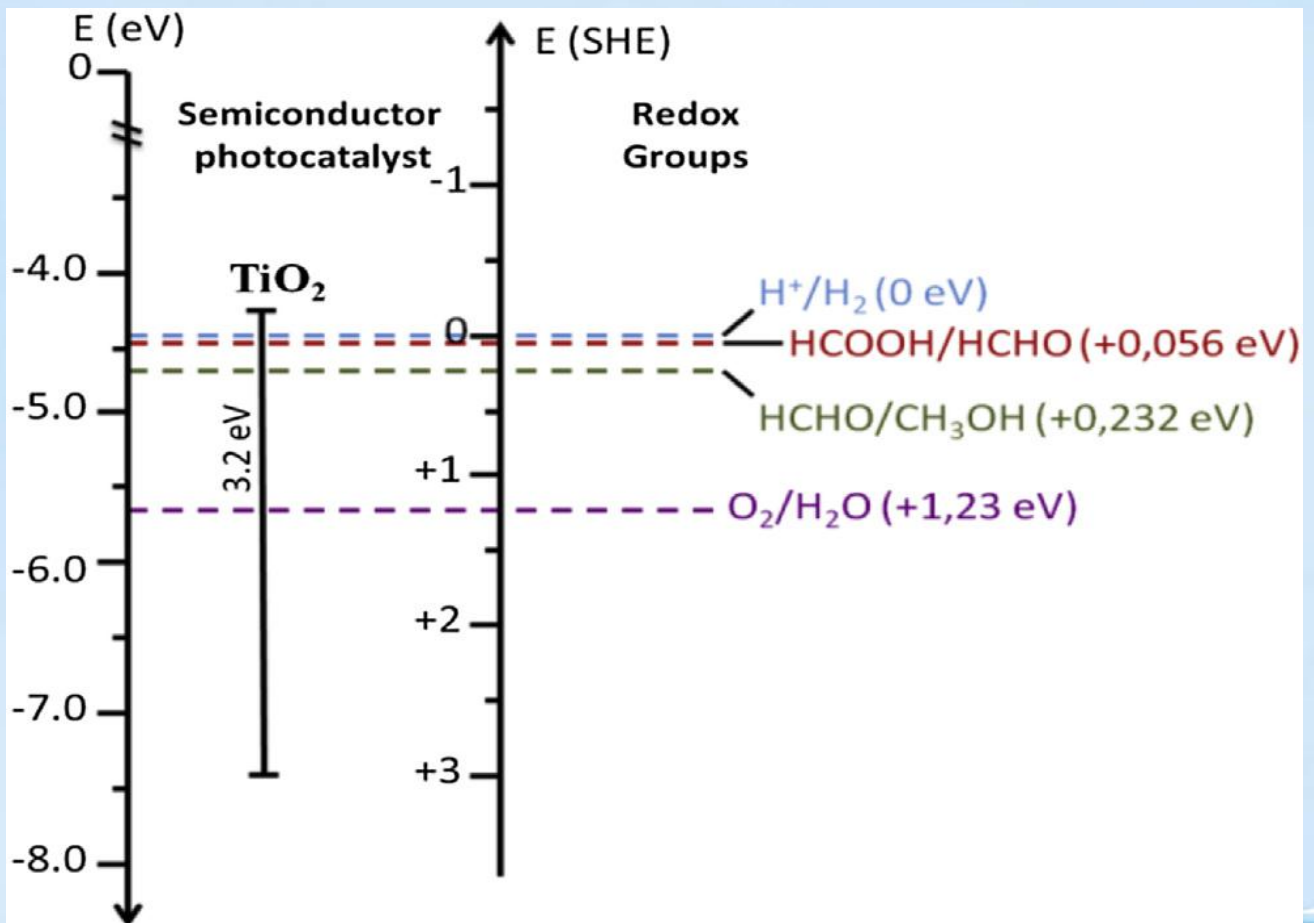


## Necessità di CO-CATALIZZATORI



# Come funziona il $\text{TiO}_2$

Il potenziale delle bande deve essere adeguato

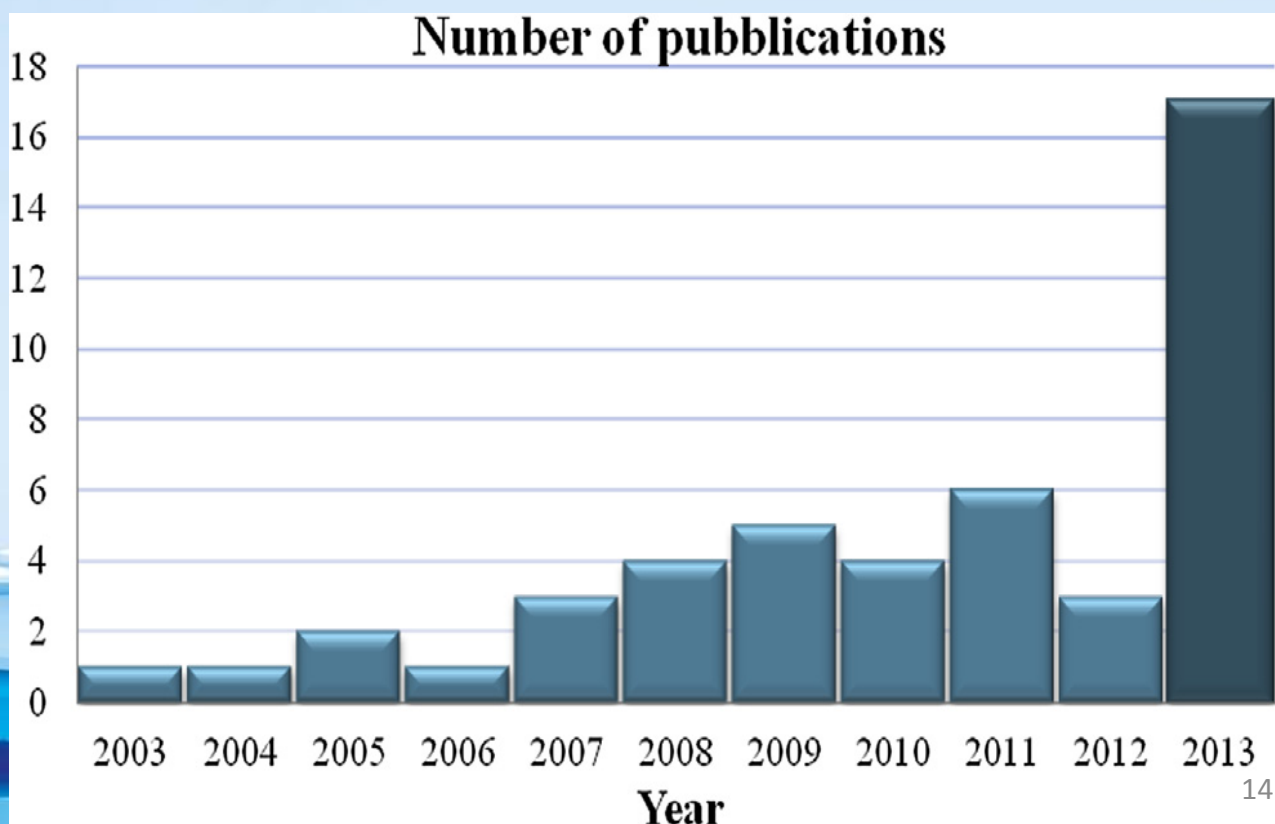


# Esempi di cocatalizzatori

- Si preferiscono generalmente metalli nobili quali Palladio(Pd) e Platino (Pt)
- In alternativa si utilizza il rame (Cu), elemento più economico e di maggiore reperibilità (puro oppure in composti rameici e rameosi)

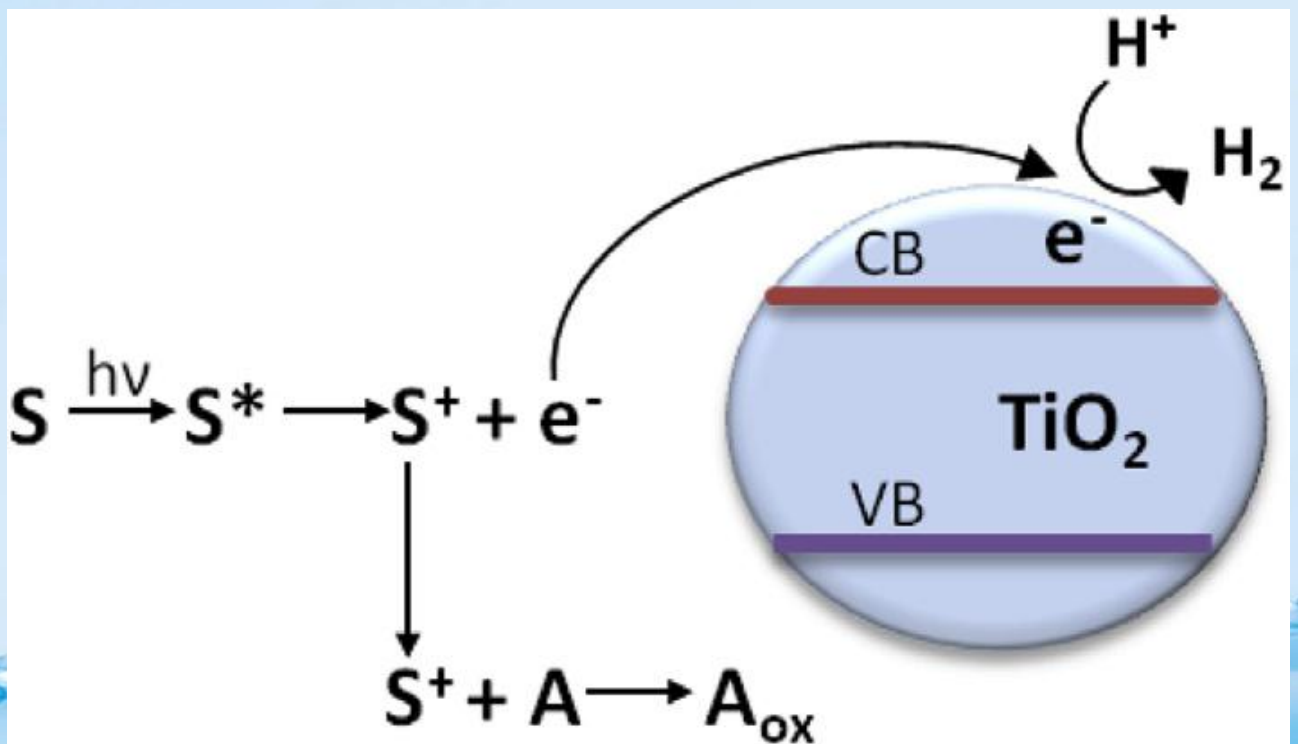
# Interesse crescente nel Cu

L'interesse per il fotoreforming di sostanze organiche con catalizzatori a base di rame e biossido di titanio si è registrato solo negli ultimi anni ma è in continuo aumento



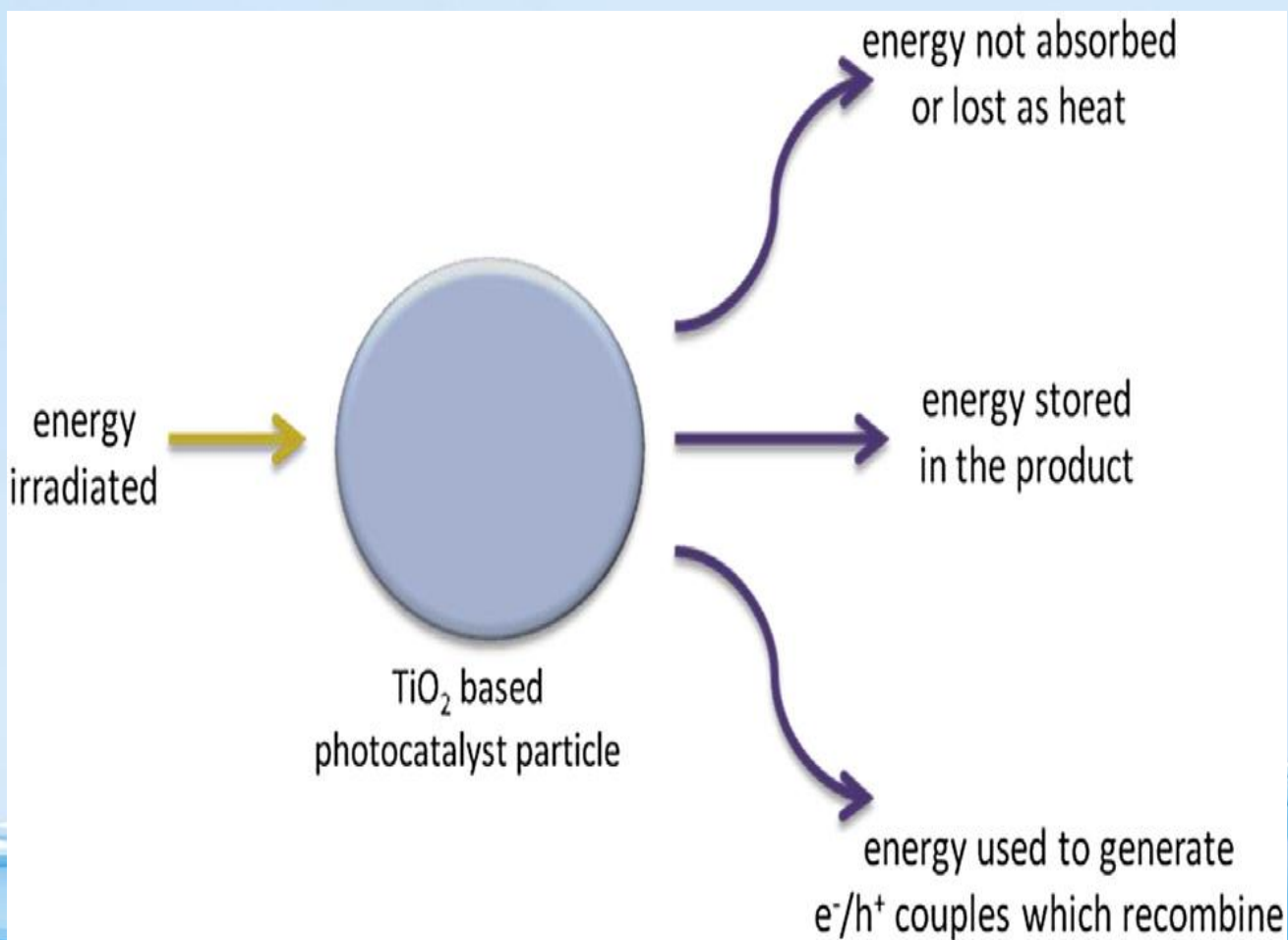
# Come aiutare i catalizzatori

- Doping metallo/ non metallo
- Foto sensibilizzatori  
Coloranti



# Efficienza della generazione di idrogeno

L'energia catturata è minore di quella associata alla radiazione incidente





# Esempi di indicatori

per quantificare l'efficienza del processo

Quantum Yield

$$\Phi_{\text{overall}} = \frac{2 * r_{H_2}}{\text{moles of incident photons/time}} * 100$$

Light to chemical conversion energy

$$\frac{2 * v_{\text{reazione}} * (-\Delta H_{\text{combustione}})}{\text{energia incidente / tempo}} * 100$$

# Esempi di preparazione dei sistemi

- Ioni rameici dissolti in soluzioni acquose nelle quali il  $\text{TiO}_2$  è sospeso;
- Rame incorporato sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  (come  $\text{Cu}^0$  oppure  $\text{Cu}^{2+}$ , ossido rameico o rameoso, idrossido rameico,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ecc.)
- Rame incorporato sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  in presenza di un secondo co-catalizzatore (azoto, grafene, fibre di carbonio ecc.)

# Agenti sacrificali

Il processo si effettua in condizioni operative non vincolanti nella scelta delle specie organiche foto ossidabili. Tuttavia non tutte possono garantire la stessa energia ai fini del processo.

- Etanolo
- Metanolo
- Glicerolo
- Tiosolfato

# In particolare il glicerolo...

Lipidi

Transesterificazione

Purificazione

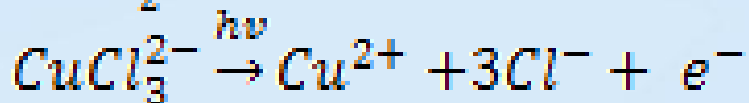
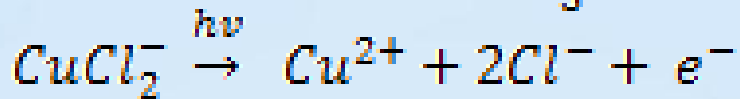
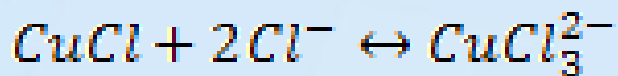
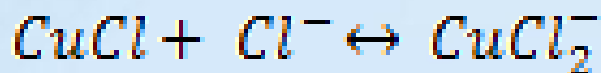
Glicerolo, acqua

Biodiesel

# Meccanismi di reazione 1

(ioni rameici disciolti in soluzione acquosa con sospensione di  $\text{TiO}_2$ )

- Uno studio pone l'attenzione sulla riduzione del protone resa possibile dalla capacità dei complessi cloro rameosi di rilasciare in soluzione un elettrone per mezzo di irradiazione UV



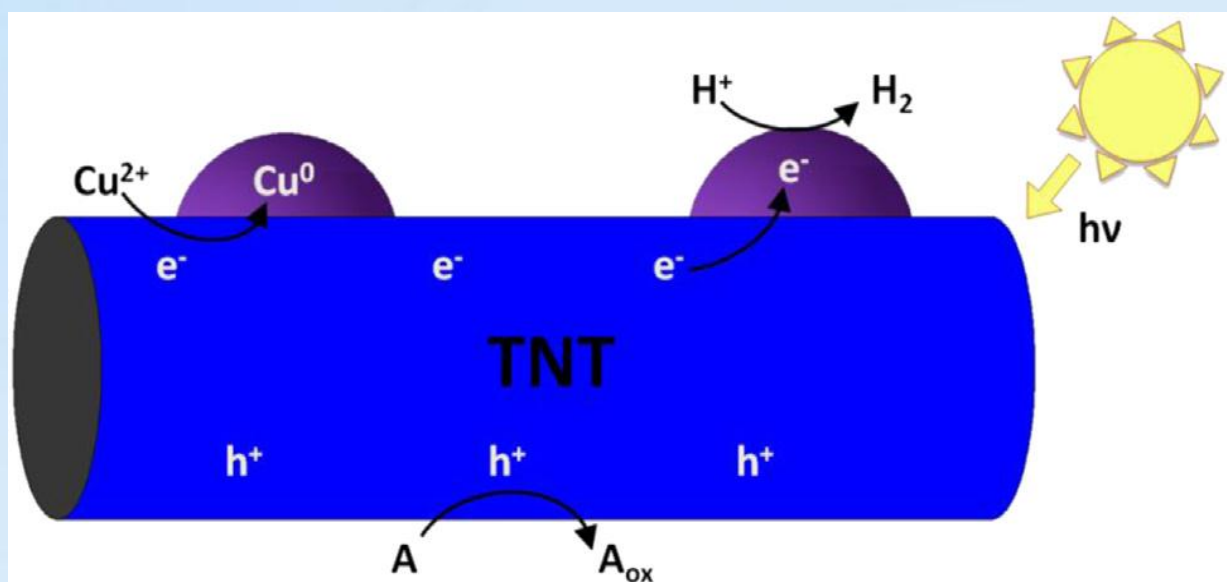
# Meccanismi di reazione 2

(ioni rameici disciolti in soluzione acquosa con sospensione di  $\text{TiO}_2$ )

- Un secondo studio invece sostiene che il  $\text{Cu}^{2+}$  in soluzione viene ridotto in  $\text{Cu}^0$ , reagendo con elettroni foto-generati nella CB, e di seguito deposita sulla superficie di  $\text{TiO}_2$ .

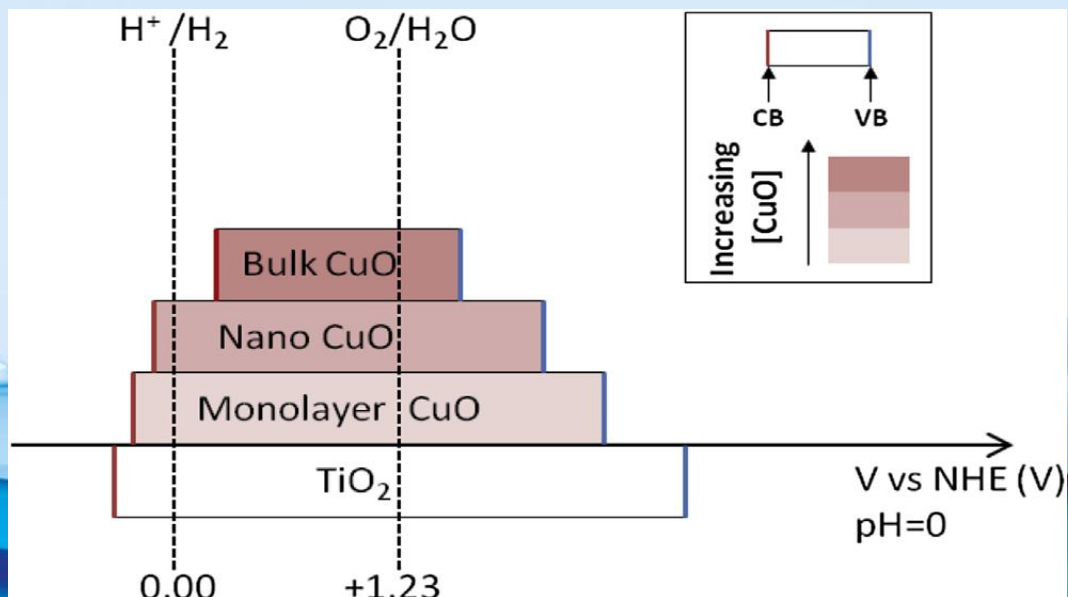
# Rame metallico

- Migliora la separazione di carica
- Funge da sito attivo
- Potrebbe ossidarsi e disciogliersi



# Ossido rameico

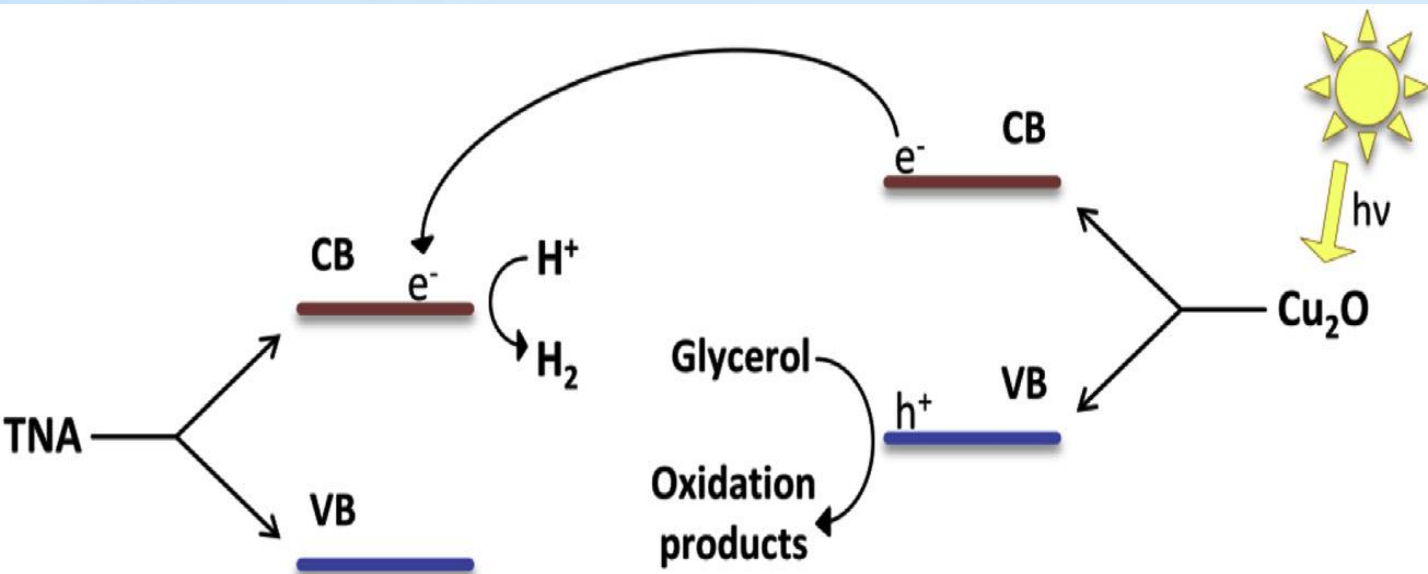
- Aumento reattività
- Comportamento diverso in base alla dimensione delle particelle: Quantum size effect
- Utilizzo di un secondo cocatalizzatore:
  - a) Grafene
  - b) Fibre di carbonio
  - c) Colorante





# Cu<sub>2</sub>O

- È uno dei pochi semiconduttori p-type economici, non tossici e facilmente reperibili.
- Il suo band gap basso permette l'attività fotocatalitica sotto irradiazione da luce visibile.



# Effetti del pH

Incongruenza tra dati sperimentali e valutazione teorica della velocità di reazione



*velocità*  $\propto [H^+]$

Il processo è favorito però da pH basici

# Conclusioni 1

- La mancanza di informazione sull'efficienze della produzione di idrogeno è certamente un punto debole di gran parte dei documenti considerati
- Le applicazioni nel fotoreforming di sostanze organiche sono molto più evolute rispetto a quelle nel campo del fotosplitting
- Si cerca di abbattere costi aggiuntivi e migliorare le rese del fotosplitting

# Conclusioni 2

Il fine ultimo è quello di riuscire ad ottenere energia pulita utilizzando semplicemente acqua e sole!

