

Università degli studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione Industriale

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria per l'Ambiente e il
Territorio

*«Sviluppo di una
cella fotocatalitica a
combustibile per la
cattura di energia
solare basata sul
sistema
 $WO_3/Fe(III)/Fe(II)$ »*

Relatore:

Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

Correlatori:

Dott. Danilo Russo

Dott.ssa Laura Clarizia

Ing. Ilaria Di Somma

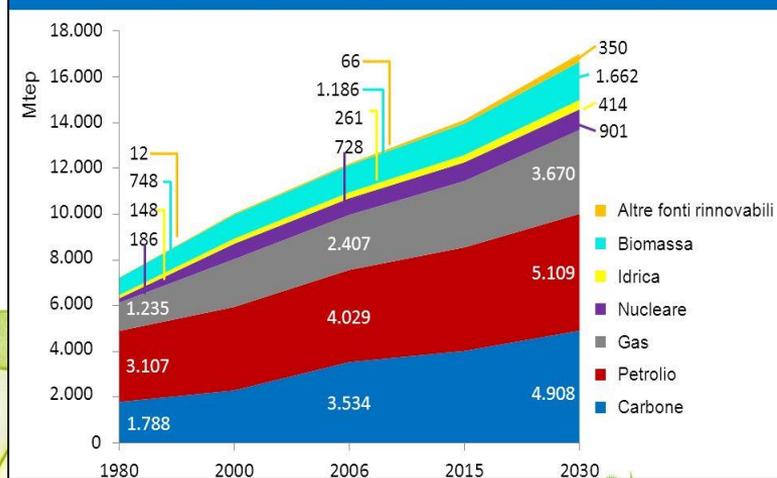
Candidata:

Lorenza Di Prizito

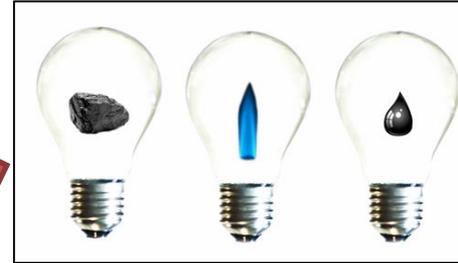
Matr. M67/389

Energia e Ambiente

La richiesta mondiale di energia
aumenterà del 45% entro il 2030



Fonti fossili

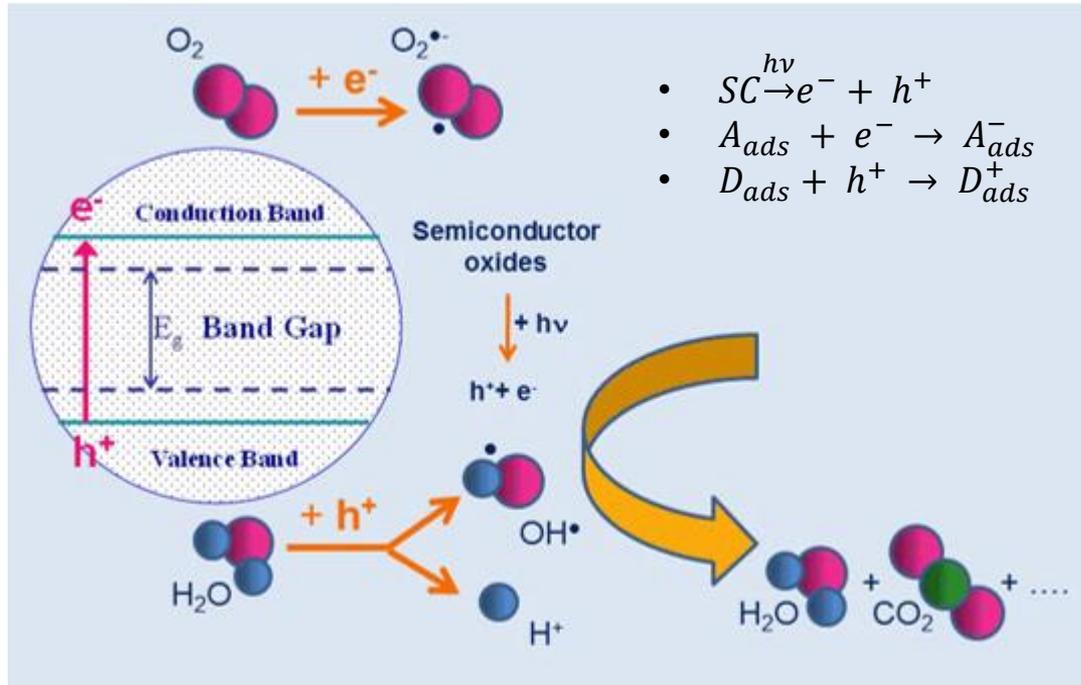


Fonti rinnovabili

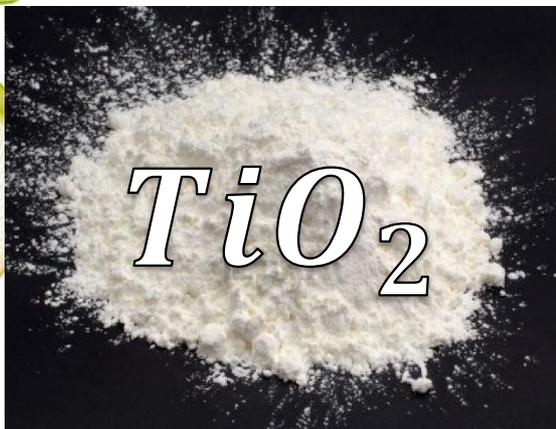


La fotocatalisi

È un fenomeno che sfrutta una radiazione luminosa per operare l'attivazione di una particolare sostanza definita "fotocatalizzatore" (SC) al fine di incrementare la velocità di una reazione chimica.



I fotocatalizzatori



Vantaggi:

- Largamente disponibile in natura;
- Stabilità chimica, non-tossicità e costi ridotti;
- In grado di ossidare un gran numero di composti organici.

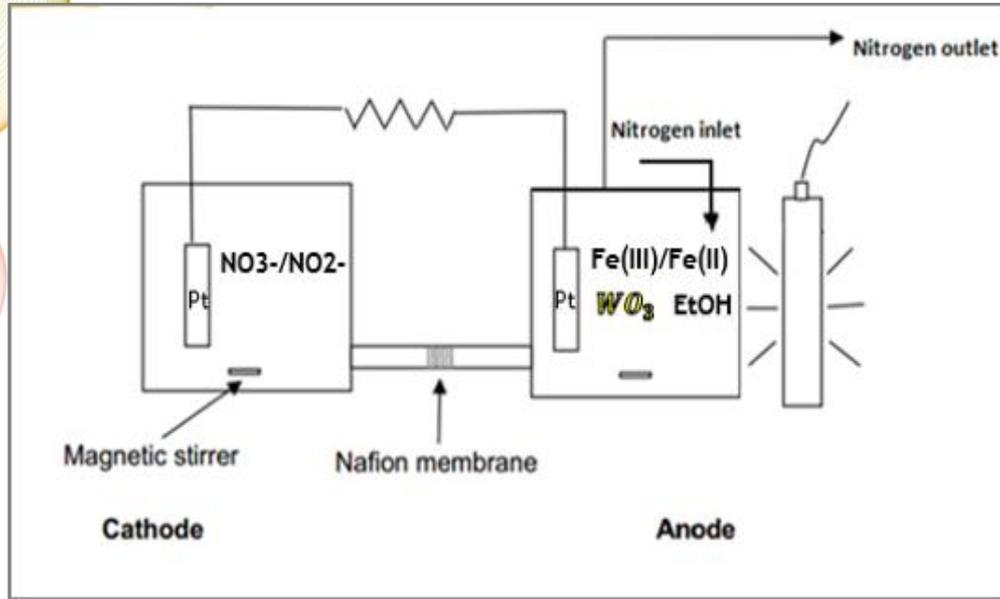
Svantaggi:

- Assorbe solo le radiazioni del vicino ultravioletto (UV);
- Ricombinazione elettrone-lacuna.

ATTIVO NEL VISIBILE

Scopo della tesi

Realizzazione di un dispositivo fotoelettrochimico atto alla decontaminazione di reflui e alla contestuale produzione di energia elettrica.



Processo studiato al variare di:

- Intensità della radiazione;
- Catalizzatore;
- Carico del catalizzatore;
- Carico del co-catalizzatore (Pd);
- pH;
- Concentrazione iniziale di Fe(III).

Sviluppo di un modello matematico in grado di descrivere il comportamento del sistema e determinare l'influenza dei parametri operativi sull'intero processo.

Apparecchiature e procedure sperimentali

• *Reattore anulare*

Caratteristiche principali:

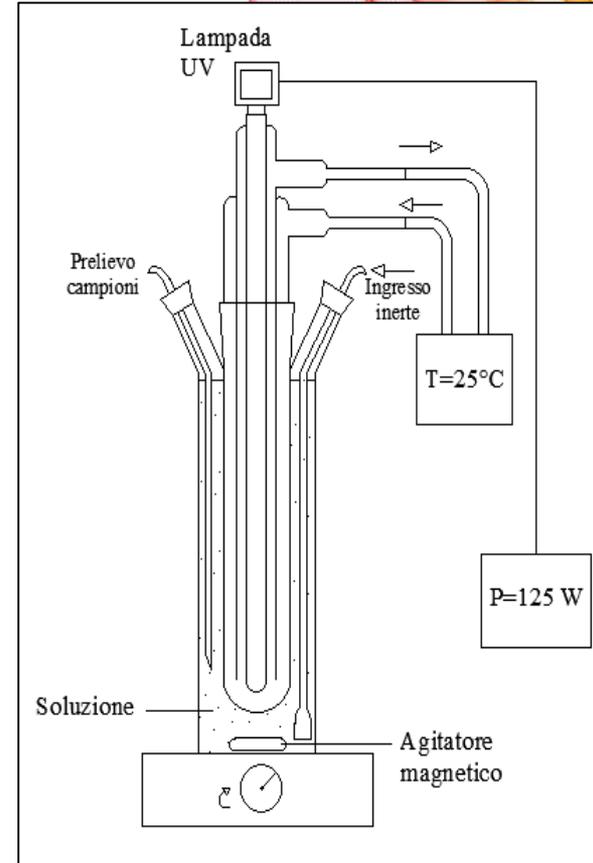
- Cammino ottico $L = 1.1$ cm, costante lungo il suo asse;
- Diametro esterno $D = 6.5$ cm;
- Altezza $H = 20$ cm;
- Volume irradiato $V = 300$ ml.

Lampada a vapori di mercurio (Hg) ad alta pressione (UV 12F Helios Italquartz) con camicia di vetro avente una potenza nominale di 125 Watt.

Inertizzazione tramite flusso di N_2 in continuo.

Tecniche e apparecchiature per l'analisi:

- Analisi della concentrazione di Fe(II) con metodo colorimetrico e spettrofotometro CARY 100 UV/Vis (Agilent) : $\lambda = 510$ nm;
- Misure di irradianza della soluzione nell'intervallo 380- 550 nm mediante un radiometro (UV-Vis, Delta Ohm 2101,1);
- Monitoraggio del pH della soluzione (pH-metro ORION 420 A+).

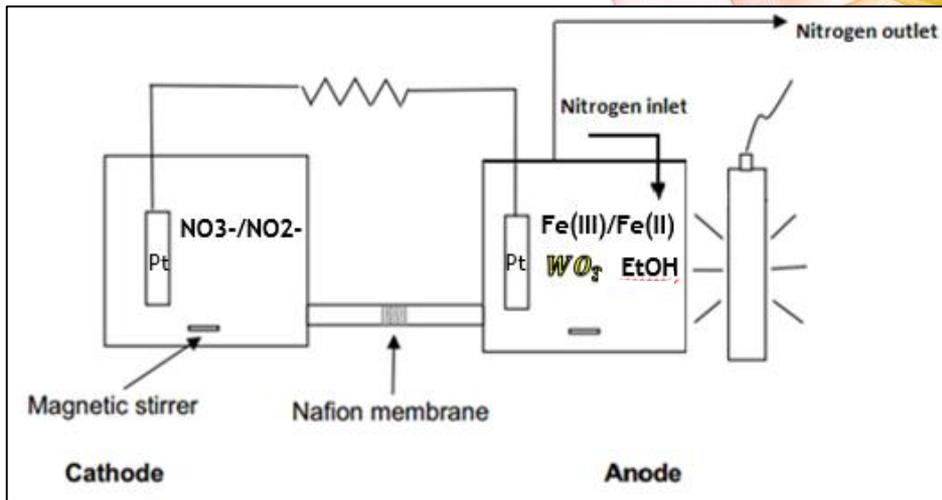


Apparecchiature e procedure sperimentali

• *Cella fotoelettrochimica*

Caratteristiche principali:

- Cella in vetro $V_{semi}=150$ ml;
- Elettrodi in Pt - $A=4$ cm²;
- Semi-elementi separati tramite una membrana di Nafion;
- Inertizzazione in flusso di azoto;
- Alloggiamento della lampada esterno alla cella.

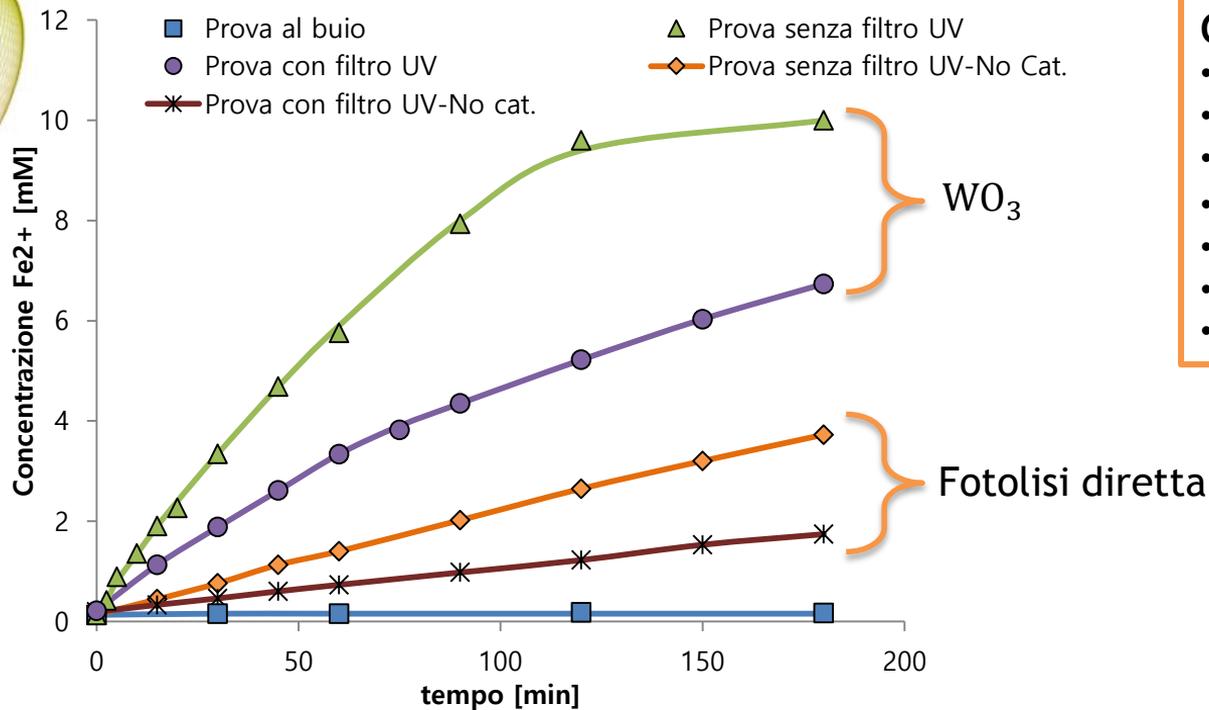


Tecniche e apparecchiature per l'analisi:

- Misurazione del potenziale mediante un voltmetro (Mod. UT33-D, UNI-T);
- Monitoraggio del pH della soluzione (pH-metro ORION 420 A+);
- Monitoraggio e Analisi della concentrazione di Fe(II) con metodo colorimetrico e spettrofotometro CARY 100 UV/Vis (Agilent): $\lambda = 510$ nm.

Risultati sperimentali

- *Prove al variare dell'intensità della radiazione*



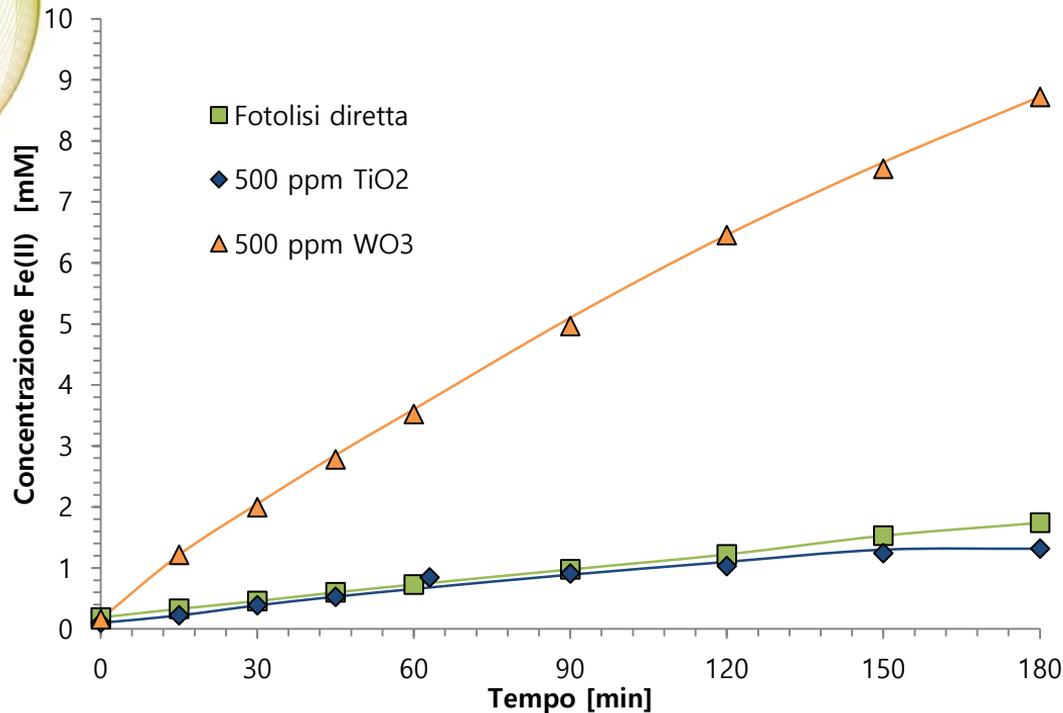
Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0=1.71\text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0=10\text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500\text{ ppm}$;
- $T=25\text{ }^\circ\text{C}$;
- $P=1\text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno.

Risultati sperimentali

- *Prove al variare dell'intensità della radiazione*

Confronto tra WO_3 e TiO_2



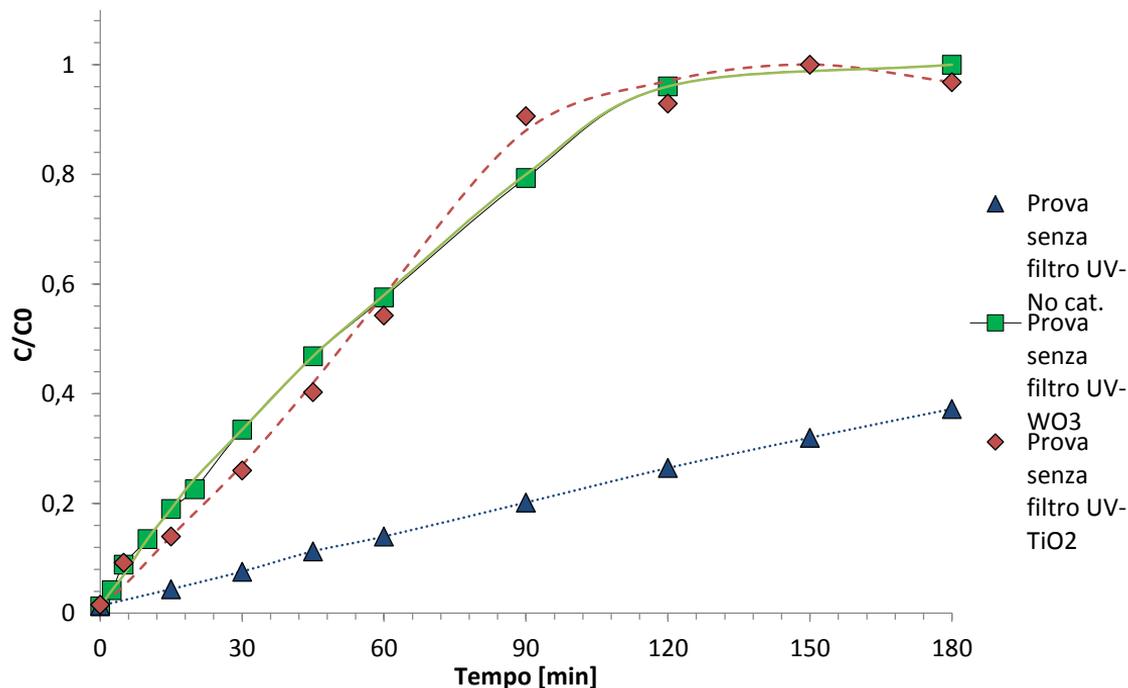
Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500 \text{ ppm}$;
- $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $P=1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.

Risultati sperimentali

- *Prove al variare dell'intensità della radiazione*

Confronto tra WO_3 e TiO_2

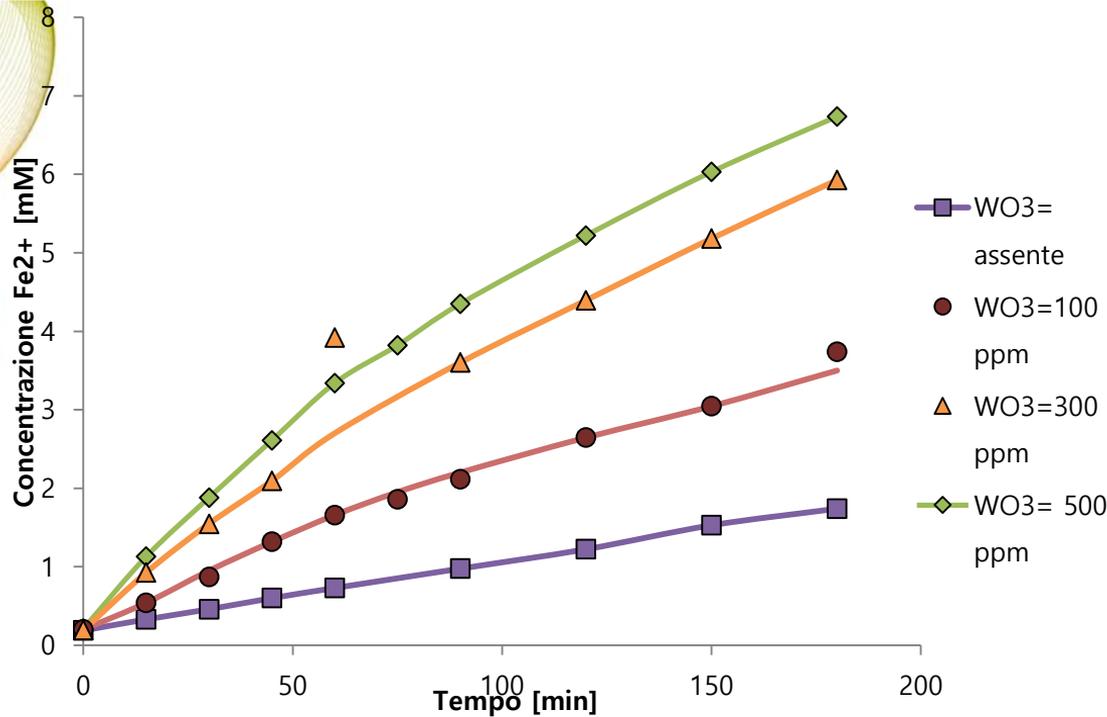


Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 M$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 mM$;
- $[WO_3]_0=500 ppm$;
- $T=25\text{ }^\circ C$;
- $P=1 atm$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte senza filtro UV.

Risultati sperimentali

- *Prove a diverso carico di WO_3*

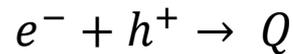
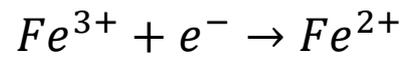
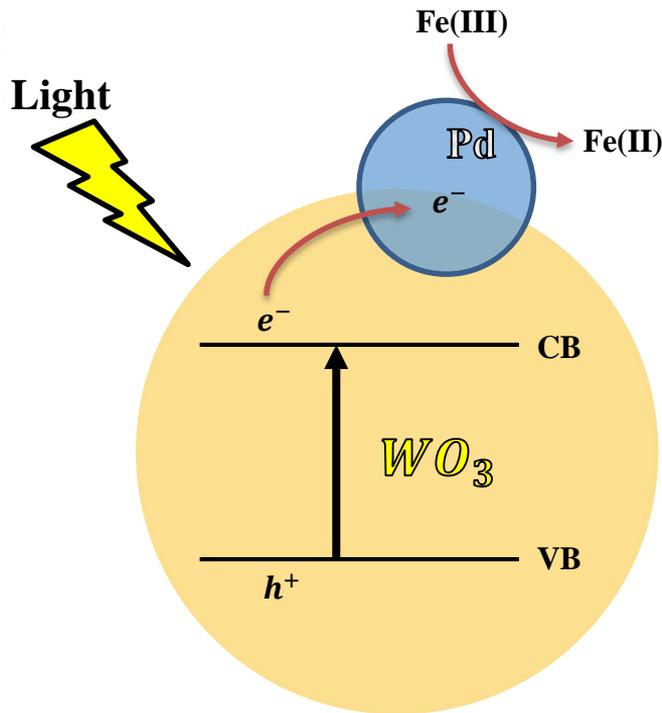


Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $P=1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.

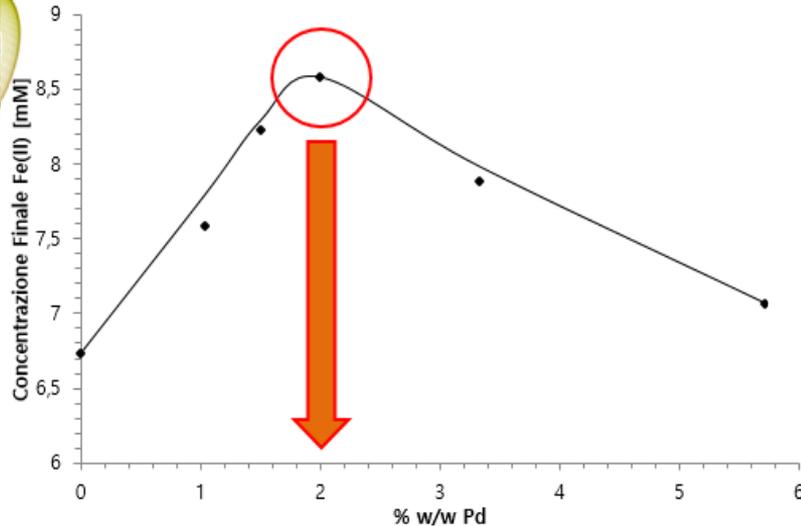
Risultati sperimentali

- *Aggiunta di Pd*



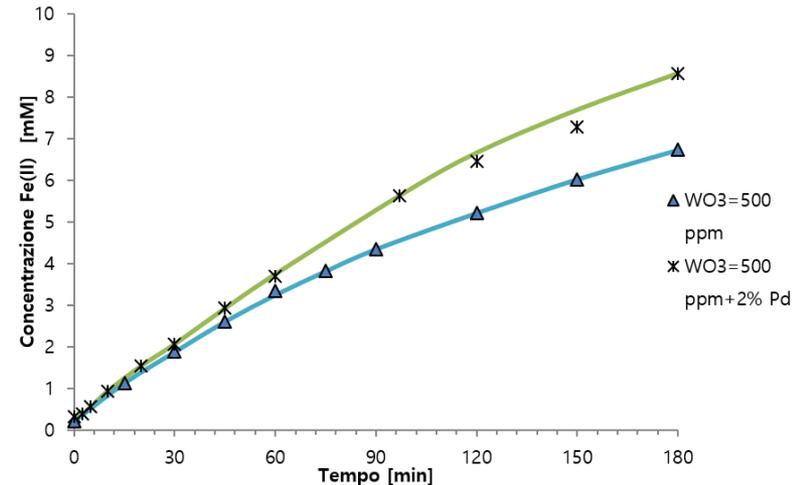
Risultati sperimentali

- *Prove a diverso carico di Pd*



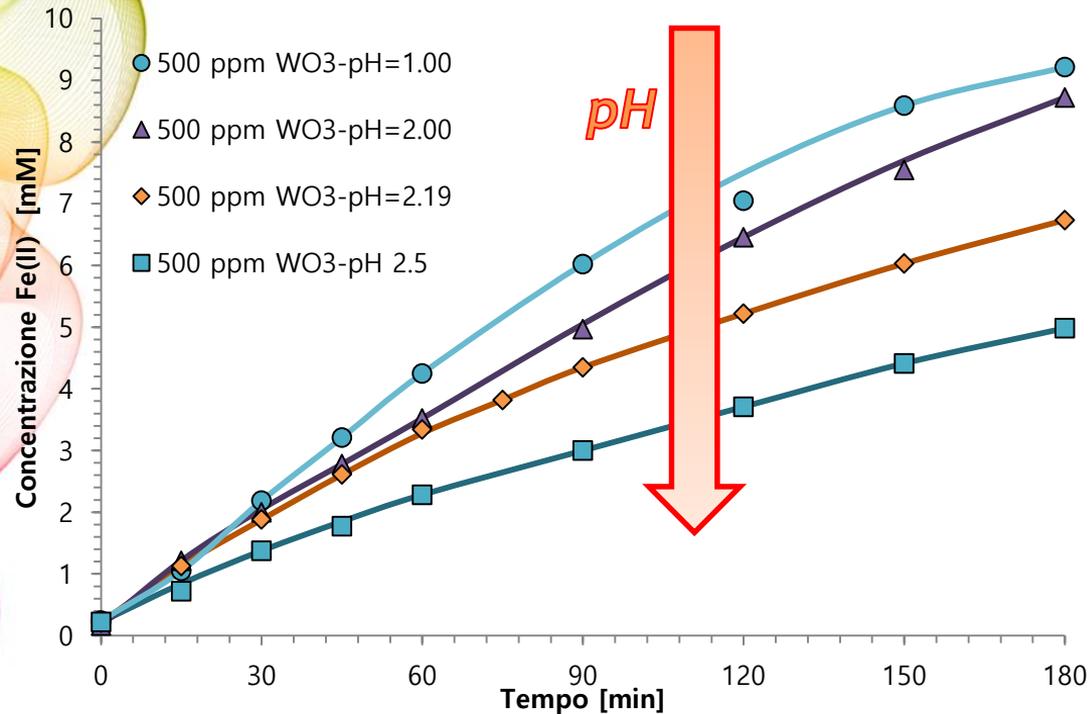
Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500 \text{ ppm}$;
- $T=25^\circ\text{C}$;
- $P=1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.



Risultati sperimentali

- *Prove al variare del pH*

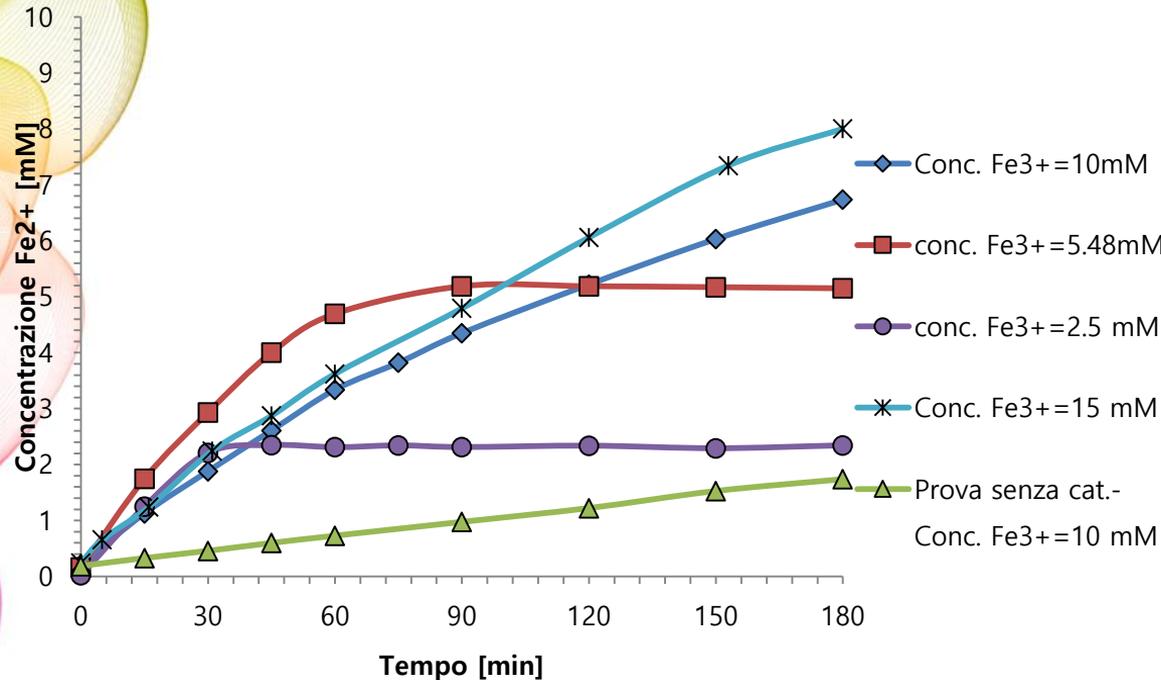


Condizioni operative:

- $[Et(OH)]_0 = 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0 = 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0 = 500 \text{ ppm}$;
- $T = 25^\circ\text{C}$;
- $P = 1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.

Risultati sperimentali

- *Prove al variare del $[Fe(III)]_0$*

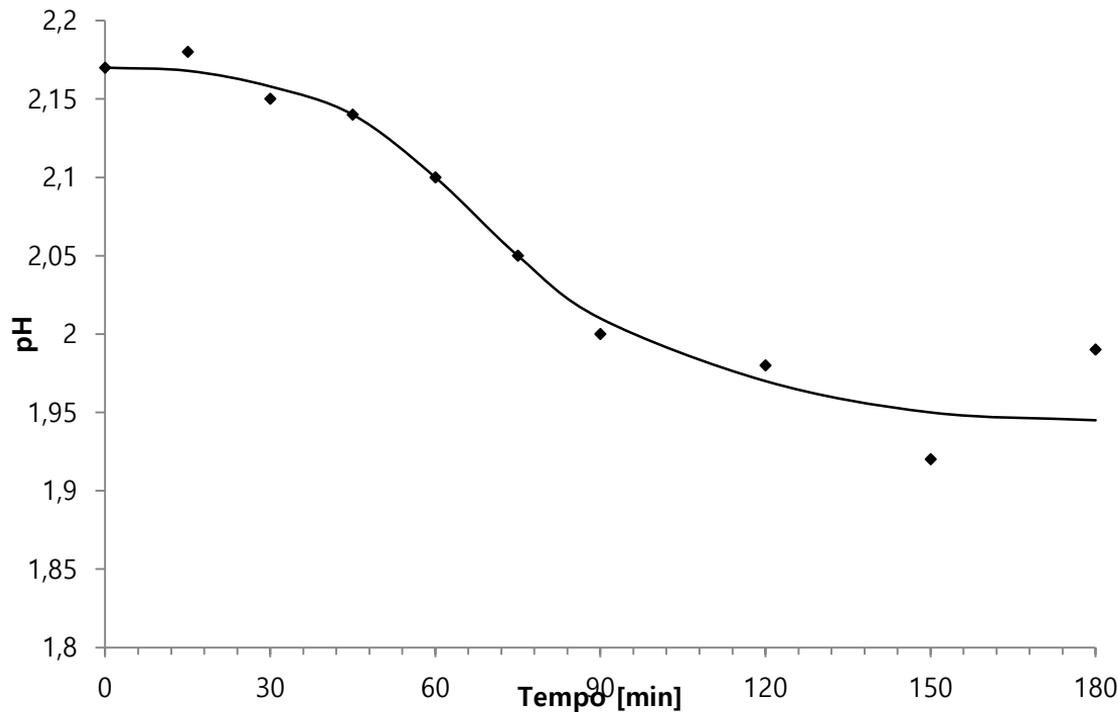


Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 M$;
- $[WO_3]_0=500 ppm$;
- $T=25^\circ C$;
- $P=1 atm$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.

Risultati sperimentali

- *Andamento del pH durante il processo*



Condizioni operative:

- $pH_0=2.18$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500 \text{ ppm}$;
- $T=25^\circ\text{C}$;
- $P=1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno;
- Prove condotte con filtro UV.

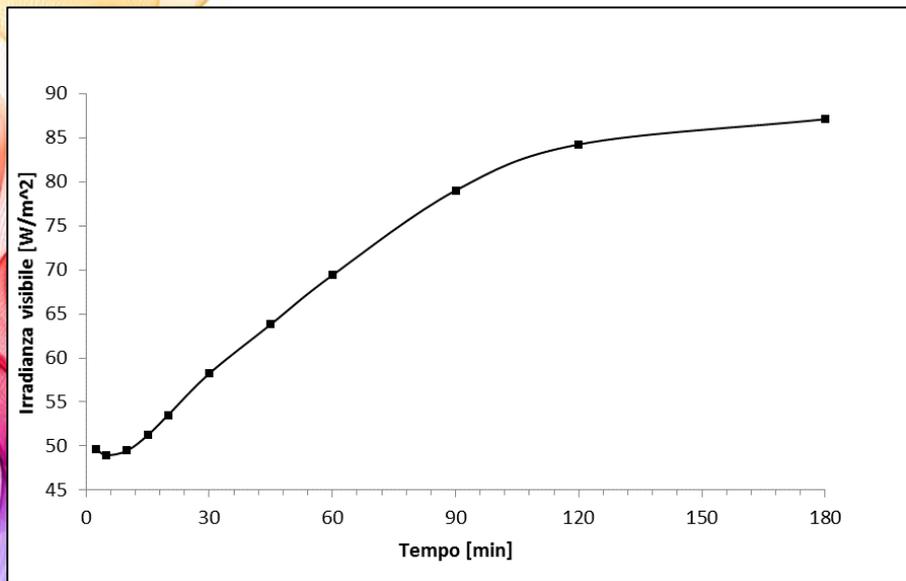
Risultati sperimentali

- *Misure di irradianza*

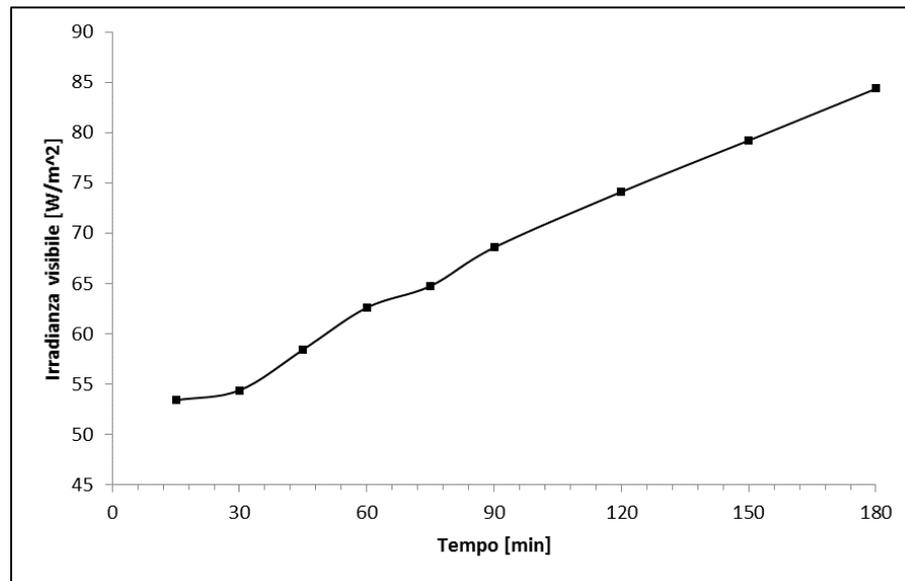
Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500 \text{ ppm}$;
- $T=25^\circ\text{C}$;
- $P=1 \text{ atm}$;
- Assenza di ossigeno.

Prova condotta con filtro UV

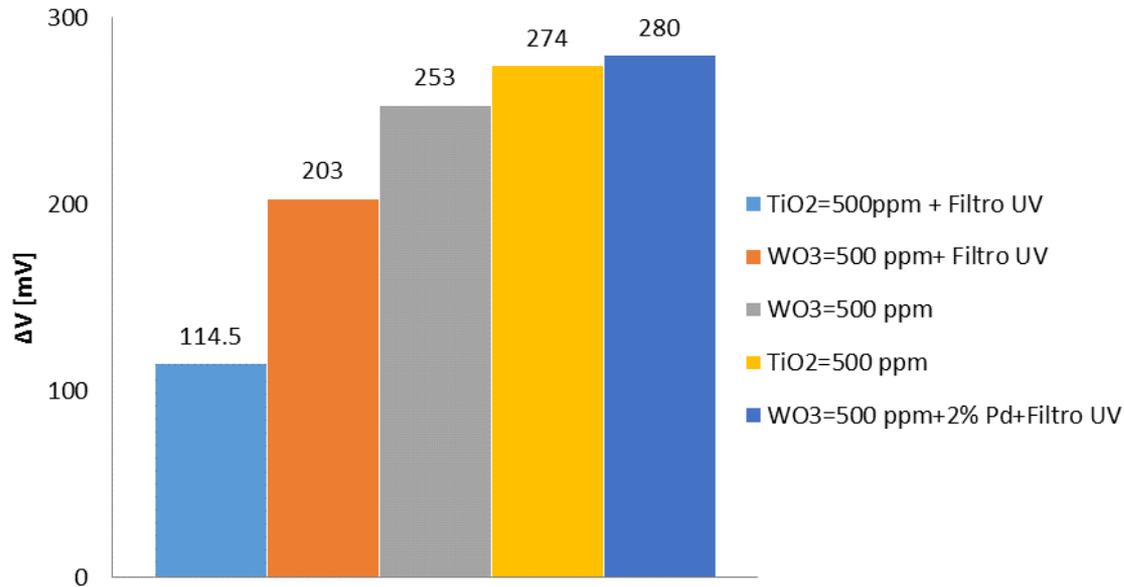


Prova condotta senza filtro UV



Risultati sperimentali

- *Misure in cella: Potenziale*



**Soluzione di riferimento
al catodo:**

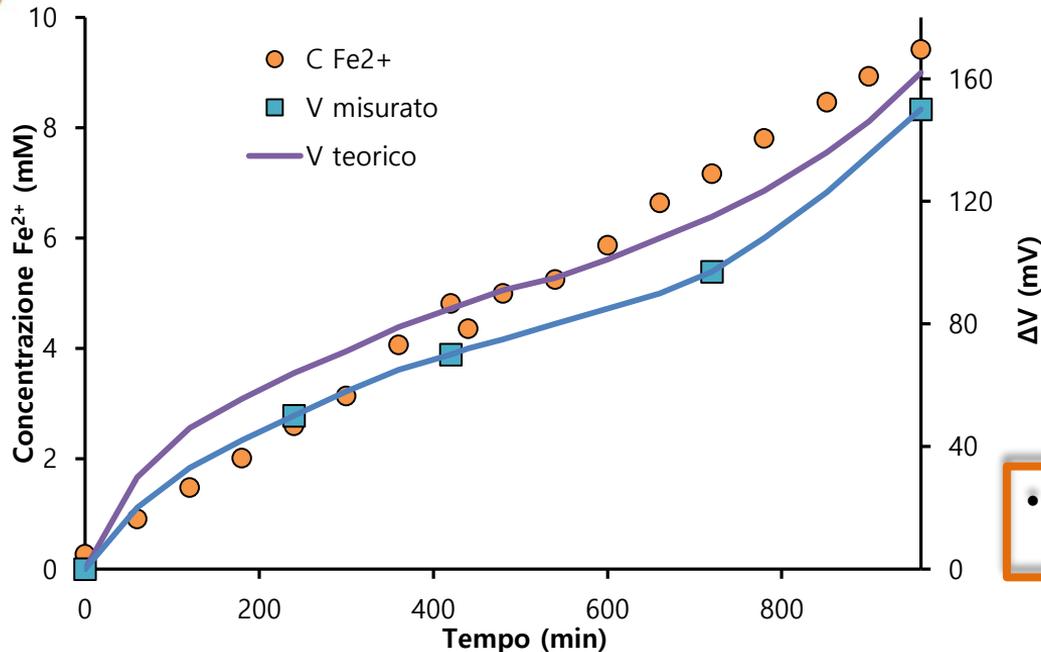
- $[HNO_3]=10$ mM.

Risultati sperimentali

- *Misure in cella: Carica della pila*

Equazione di Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \frac{[Fe^{3+}]^\alpha}{[Fe^{2+}]^\beta}$$



Condizioni operative:

- V=150 ml;
- [Et(OH)]₀ = 1.71 M;
- [Fe³⁺]₀ = 10 mM;
- [WO₃]₀ = 500 ppm;

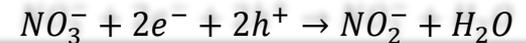
Anodo:

- [Et(OH)]₀ = 1.71 M;
- [Fe³⁺]₀ = 10 mM;
- [WO₃]₀ = 500 ppm;
- Prova senza filtro UV;

Catodo:

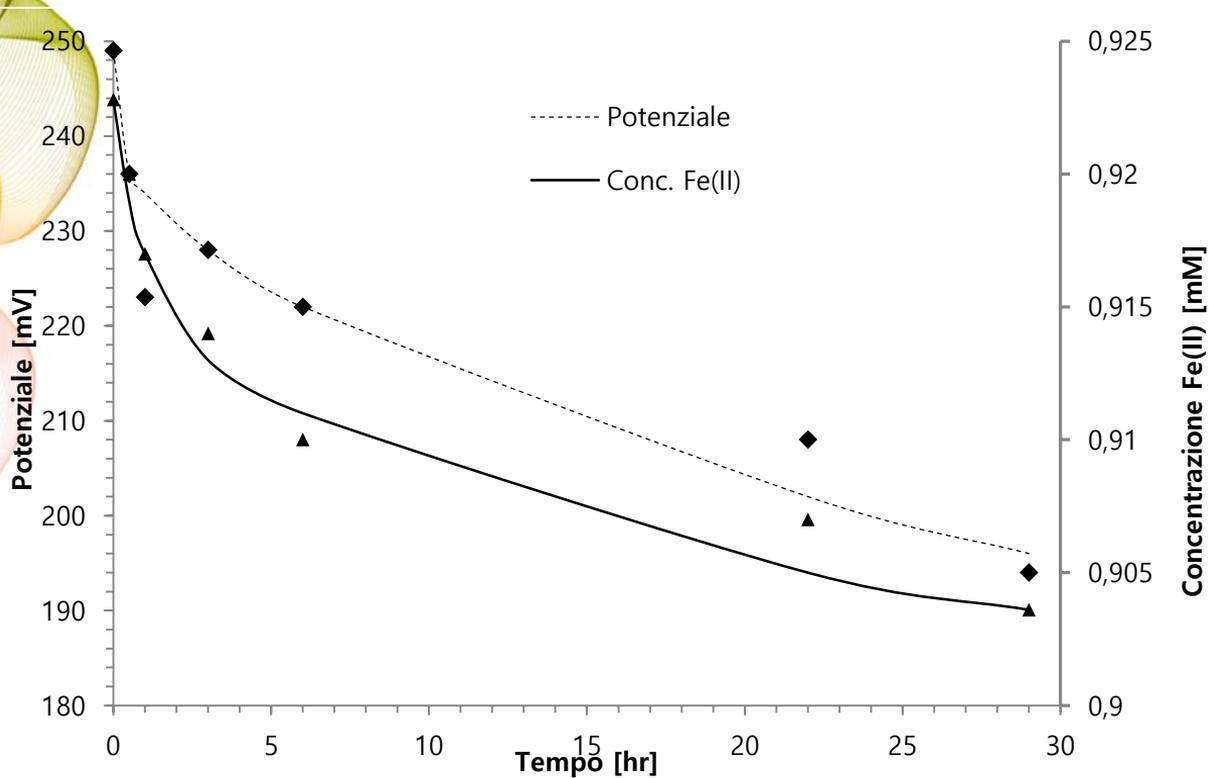
- [NaNO₂] = 0.1 mM;
- [HNO₃] = 10 mM.

Al catodo:



Risultati sperimentali

Misure in cella: Scarica della pila



Condizioni operative:

- $V=150$ ml;
- $[Et(OH)]_0=1.71$ M;
- $[Fe^{3+}]_0=10$ mM;
- $[WO_3]_0=500$ ppm;

Anodo:

- $[Et(OH)]_0=1.71$ M;
- $[Fe^{3+}]_0=10$ mM;
- $[WO_3]_0=500$ ppm;
- Prova senza filtro UV;

Catodo:

- $[NaNO_2]=0.1$ mM;
- $[HNO_3]=10$ mM.

Risultati sperimentali

• *Calcolo rendimento quantico e resa della pila*

$$\Phi = \frac{\text{moli di elettroni per ridurre Fe(III)}}{\text{moli di fotoni assorbiti}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{ein}} \right] = \frac{r_{Fe^{3+}}^0 \cdot V}{P}$$

1. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [TiO₂] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV; $\Phi_1 = 2.13\%$
2. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV; $\Phi_2 = 14.77\%$
3. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova senza filtro UV; $\Phi_3 = 18.22\%$
4. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [TiO₂] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova senza filtro UV; $\Phi_4 = 15.81\%$
5. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; Pd= 2% w/w; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV. $\Phi_5 = 31.24\%$

Risultati sperimentali

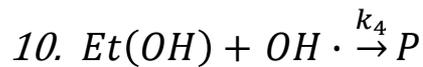
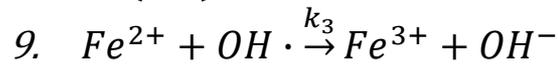
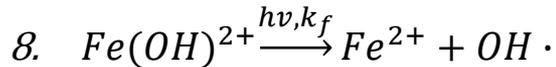
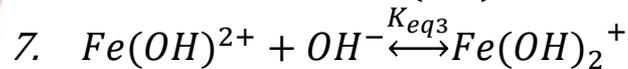
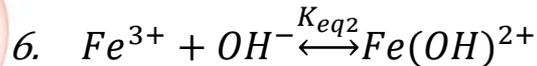
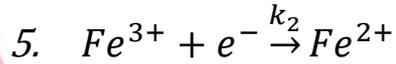
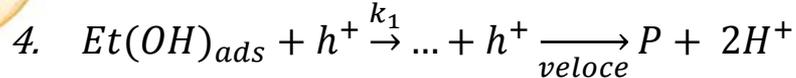
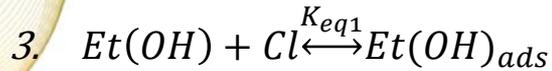
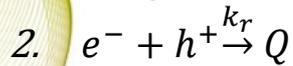
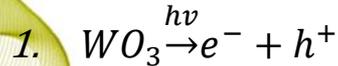
- *Calcolo rendimento quantico e resa della pila*

$$\eta_{pila} = \frac{OCV \cdot \Delta[Fe^{3+}] \cdot V \cdot Q \cdot N}{P \cdot \Delta t}$$

1. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [TiO₂] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV; $\eta_1 = 0.079\%$
2. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV; $\eta_2 = 0.94\%$
3. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova senza filtro UV; $\eta_3 = 1.02\%$
4. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [TiO₂] = 500 ppm; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova senza filtro UV; $\eta_4 = 0.88\%$
5. [EtOH]=1.71 M; V=300 ml ; [WO₃] = 500 ppm; Pd= 2% w/w; [Fe(III)]= 10 mM; pH=2; T=25° C; Prova con filtro UV. $\eta_5 = 1.84\%$

Modello matematico

• Schema cinetico



• $G = G_{uv} + G_{vis} = \frac{\phi_{uv}}{V} I_{a,UV} + \frac{\phi_{vis}}{V} I_{a,VIS}$

• $K_{eq1} = \frac{[EtOH_{ads}]}{Cl \cdot [EtOH]}$

Ipotesi semplificative:

- È possibile trascurare il contributo della fotolisi diretta;
- Resistenze diffusive esterne trascurabili;
- pH costante nel tempo;
- Adsorbimento dell'etanolo in accordo con il modello di Langmuir-Hinshelwood;
- I complessi del Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe(OH)_2^+$ si riducono anch'essi a dare Fe(II) reagendo con gli elettroni fotogenerati.

Modello matematico

Equazioni di bilancio:

- $\frac{d[h^+]}{dt} = G - r_r - 2r_1$
- $\frac{d[e^-]}{dt} = G - r_r - r_2$
- $\frac{d[Et(OH)_{tot}]}{dt} = \frac{d}{dt} ([Et(OH)] + [Et(OH)_{ads}]) = -r_1$
- $\frac{d[P]}{dt} = r_1$
- $\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k_e [Fe^{3+}][e^-]$
- $[Fe^{3+}_{tot}] = [Fe_{tot}] - [Fe^{2+}]$

Condizioni iniziali:

$[e^-]_0 = 0$; $[h^+]_0 = 0$; $[Et(OH)]_0 = 1.71 \text{ M}$;
 $[P]_0 = 0$; $[Fe^{2+}]_0 = 0$.

Incognite:

$[e^-]$, $[h^+]$, $[Et(OH)]$, $[P]$, $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}_{tot}]$

Funzione da minimizzare:

$$F = \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^a (y_{i,j,l} - c_{i,j,l})^2$$

Dove:

- $y_{i,j,l}$ e $c_{i,j,l}$ sono le concentrazioni calcolate e quelle sperimentali;
- n , k , a sono rispettivamente il numero di tempi sperimentali, il numero di componenti e il numero di prove.

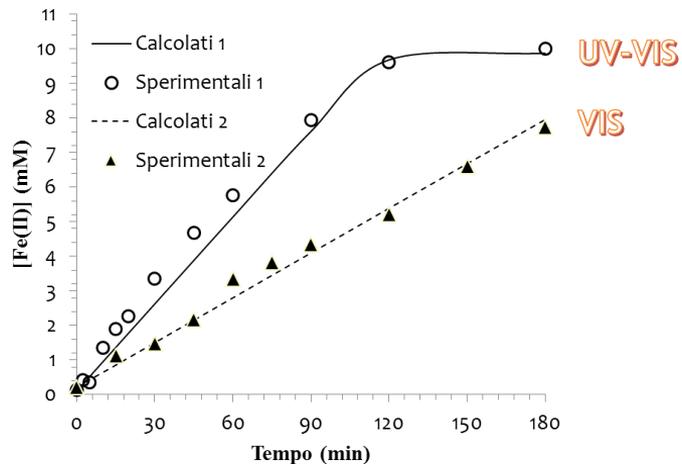
Modello matematico

- **Ottimizzazione parametrica**

Parametro	Valore	Errore (+/-)	Unità di misura	Ottimizzazione	Riferimento
k_r	0.375	0.016	$mM^{-1}min^{-1}$	Si	Clarizia et al. 2016
K_{eq1}	2.6	-	mM^{-1}	No	Clarizia et al. 2016
k_1	559.56	-	$mM^{-1}min^{-1}$	No	Clarizia et al. 2018
k_2	0.3508	0.020	$mM^{-1}min^{-1}$	Si	Canterino et al. 2008
φ_{uv}	25.939	1.220	$mmol/Ein$	Si	Clarizia et al. 2016
φ_{vis}	88.78	2.219	$mmol/Ein$	Si	Clarizia et al. 2016
N	$3.69 \cdot 10^{-4}$	-	mol/g	No	Clarizia et al. 2018

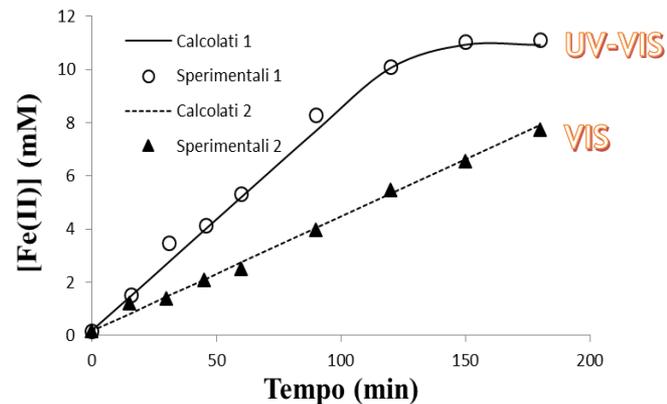
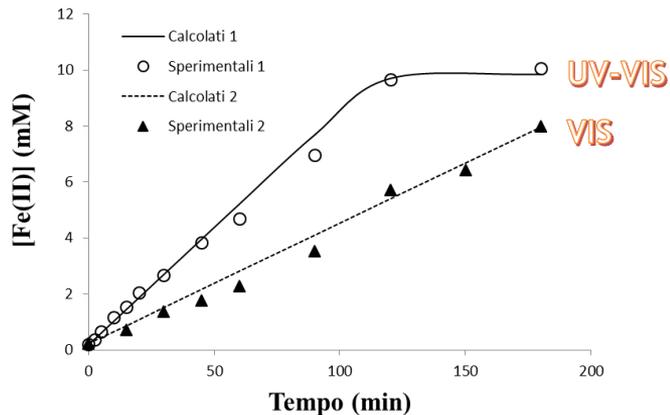
Modello matematico

• Risultati del modello



Condizioni operative:

- $pH_0=2$;
- $[Et(OH)]_0= 1.71 \text{ M}$;
- $[Fe^{3+}]_0= 10 \text{ mM}$;
- $[WO_3]_0=500 \text{ ppm}$;
- P,T atmosferica;
- Assenza di ossigeno



Conclusioni

- *Miglioramento delle prestazioni del sistema per valori di pH inferiori a 2;*
- *Risultati più soddisfacenti raggiunti per una percentuale di Pd prossima al 2% w/w rispetto a WO_3 ;*
- *Il modello matematico formulato ha mostrato di poter prevedere con buona approssimazione i risultati ottenuti durante la campagna sperimentale;*
- *Valori di resa troppo bassi per poter pensare ad uno scale-up del sistema.*

Prospettive future

Sistema fotocatalitico

- *Utilizzo di catalizzatori maggiormente attivi nel visibile;*
- *Utilizzo di nuovi co-catalizzatori;*
- *Sviluppo di un modello matematico più completo.*

Dispositivo elettrochimico

- *Ridurre le perdite per sovratensione;*
- *Variare gli elettrodi, andando ad aumentare il valore dell'OCV;*
- *Sviluppare un sistema in grado di operare in continuo.*