



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

*Biossido di titanio promosso da
metalli per processi fotocatalitici
innovativi e sostenibili*

Relatore

Ch. Prof.ssa Michela Signoretto

Correlatore

Dott.ssa Elena Ghedini

Laureando

Paolina Pascalicchio

Matricola 827704

Anno Accademico

2014 / 2015

Il futuro appartiene a coloro che creano idee

Sua Altezza lo Sceicco

Mohammed Bin Rashid Al Maktoum

Vice presidente degli Emirati Arabi Uniti

INDICE

1. Introduzione	4
1.1 Cambiamenti climatici.....	4
1.2 Anidride Carbonica (CO ₂): problematiche e rimedi.....	7
1.2.1 Applicazioni della CO ₂	12
1.2.2 Processo fotocatalitico per la riduzione della CO ₂	15
1.3 Il Biossido di titanio (TiO ₂).....	17
1.3.1 Reazione di riduzione catalitica della CO ₂ utilizzando TiO ₂ come fotocatalizzatore.....	24
1.4 Obiettivo della tesi.....	32
2. Messa a punto del reattore	33
2.1 Introduzione.....	33
2.2 Reattori a letto fisso in fase gas.....	35
2.3 Reattori a film sottile.....	36
2.4 Parte sperimentale.....	40
2.4.1 Preparazione del letto catalitico nel reattore tubolare a letto fisso.....	40
2.4.2 Preparazione del letto catalitico nel reattore piatto a film sottile.....	41
2.5 Test di reattività.....	42
2.6 Risultati e discussione.....	43
2.7 Conclusioni.....	46
3. Catalizzatore	47
3.1 Introduzione.....	47
3.2 Precipitazione.....	47
3.3 Sol-gel.....	47
3.4 Parte sperimentale.....	52
3.4.1 Sintesi dei catalizzatori utilizzando il metodo di precipitazione.....	52
3.4.2 Sintesi dei catalizzatori utilizzando la tecnica sol-gel.....	55

3.5	Caratterizzazioni.....	57
3.5.1	Termogravimetria/Analisi Termica Differenziale (TG/DTA).....	57
3.5.2	Ossidazione in Temperatura Programmata (TPO).....	57
3.5.4	Fisisorbimento di N ₂	58
3.5.5	Diffrazione a raggi X (XRD).....	62
3.6	Test di reattività.....	64
3.7	Risultati e discussione.....	64
3.8	Conclusioni.....	71
4.	Promozione del catalizzatore.....	72
4.1	Utilizzo di CuO per la promozione del catalizzatore.....	72
4.2	Utilizzo di Au NPs per la promozione del catalizzatore.....	73
4.3	Parte sperimentale.....	75
4.3.1	Sintesi di catalizzatori promossi con ossido di rame (CuO) tramite il metodo di impregnazione a secco.....	75
4.3.2	Sintesi di catalizzatori promossi con oro in nanoparticelle (Au NPs) tramite il metodo di deposizione-precipitazione.....	77
4.4	Caratterizzazione.....	78
4.4.1	Spettroscopia di Assorbimento Atomico in Fiamma (FAAS).....	78
4.4.2	Riduzione in Temperatura Programmata.....	80
4.5	Test di reattività.....	81
4.6	Risultati e discussione.....	81
4.7	Conclusioni.....	84
5.	Conclusioni Generali.....	85

1. Introduzione:

1.1 Cambiamenti Climatici

Nell'ultimo secolo il clima del nostro pianeta ha subito gravi cambiamenti, i quali sono causati dal notevole aumento della temperatura della superficie terrestre e dell'atmosfera, con gravi conseguenze per l'intero ecosistema¹.

Le cause di questo aumento della temperatura sono attribuite sia a fenomeni di tipo naturale, come eruzioni vulcaniche, incendi, decomposizione di piante e animali, un aumento dell'intensità della radiazione solare², ma soprattutto ad una crescita delle attività antropiche.

Secondo uno studio dell'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)³, un comitato scientifico che studia il riscaldamento globale della Terra, a partire dagli anni '50 l'incremento delle attività umane ha portato ad un notevole aumento della concentrazione dei gas serra nell'atmosfera (GHGs dall'abbreviazione del termine Greenhouse Gases). I gas serra assorbono parte della radiazione infrarossa che viene riflessa dalla superficie terrestre all'atmosfera⁴, alterando il bilancio energetico del sistema climatico⁵ e provocando di conseguenza l'aumento delle temperature. I principali gas serra sono: vapor d'acqua, anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), protossido di azoto (N₂O), idrofluorocarburi (HFCs), perfluoro carburi (PFCs), clorofluorocarburi (CFC) esafluoruro di zolfo (SF₆).

Tra questi, il gas serra maggiormente responsabile dell'attuale riscaldamento globale è la CO₂: metà delle emissioni antropiche rimane in atmosfera, mentre l'altra metà viene riassorbita dagli oceani e dalle piante. L'aumento della concentrazione di CO₂ atmosferica è principalmente legato all'utilizzo di combustibili fossili⁶. Dalla Rivoluzione Industriale l'incremento nell'uso di combustibili fossili ha causato un aumento del 40% della

¹ R.B. Alley, J. Marotzke, W.D. Nordhaus, J.T. Overpeck, D.M. Peteet, R.A. Rielke, R.T. Pierrehumbert, P.B. Rhines, T.F. Stocker, L.D. Talley, J.M. Wallace, *Nature*, 299 (2003) 2005-2010

² G.A. Florides, P. Christodoulides, *Environment International*, 35 (2009) 390-401.

³ IPCC, *Climate Change 2013: Synthesis Report*, disponibile sul sito <http://www.ipcc.ch>.

⁴ M.J. Salinger, *Climatic Change*, 70 (2005) 9-29.

⁵ IPCC, *Climate Change 2007: The physical science basis*, disponibile sul sito <http://www.ipcc.ch>.

⁶ A. Longinelli, T. Colombo, G. Giovanelli, R. Lenaz, C. Ori, E. Selmo, *Earth and Planetary Science Letters* 191 (2001) 167-172.

concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera². Come mostrato nel grafico seguente (figura 1), l'87% del fabbisogno totale di energia primaria proviene per l'appunto dai combustibili fossili⁸.

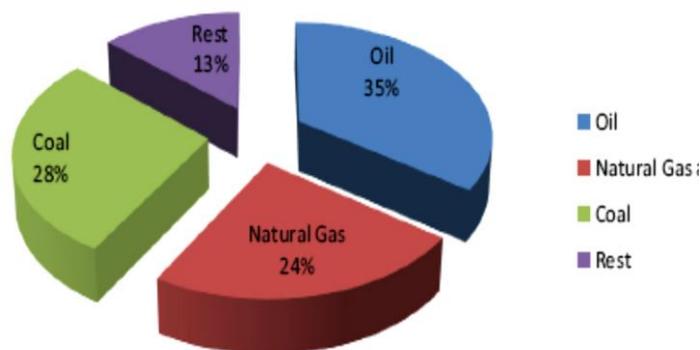


Figura 1: Diverse fonti per produrre energia che viene consumata a livello mondiale nel 2011.

Previsioni future per mezzo di vari modelli climatici⁶ (figura 2) suppongono che l'utilizzo di combustibili fossili potrebbe portare ad un riscaldamento accelerato del clima, che potrebbe essere una grave minaccia per il benessere delle generazioni future. Si presume che il riscaldamento globale possa provocare l'innalzamento del livello del mare causando fenomeni di inondazioni ed erosione delle zone costiere e di conseguenza un deterioramento della qualità dell'acqua con gravi effetti per la vegetazione, l'agricoltura e la fauna marina. Infatti la CO₂ ha portato ad un aumento dell'acidità degli oceani, con effetti devastanti riguardanti l'estinzione di varie specie marine; alcuni studi suppongono che nel 2100 possa avvenire la distruzione di tutta la catena alimentare marina⁸. Questo fattore potrebbe avere gravi ripercussioni sulla salute umana e sulla crescita economica⁹.

⁷ M. Rajan, H.J. Herzog, Energy Procedia, 4 (2011) 2869-2876.

⁸ A. Ganopolski, Encyclopedia of Ecology, prima edizione, Elsevier (2008) Oxford Regno Unito.

⁹ M.J. Hesrerias, Energy Policy, 61 (2013) 1140-1150.

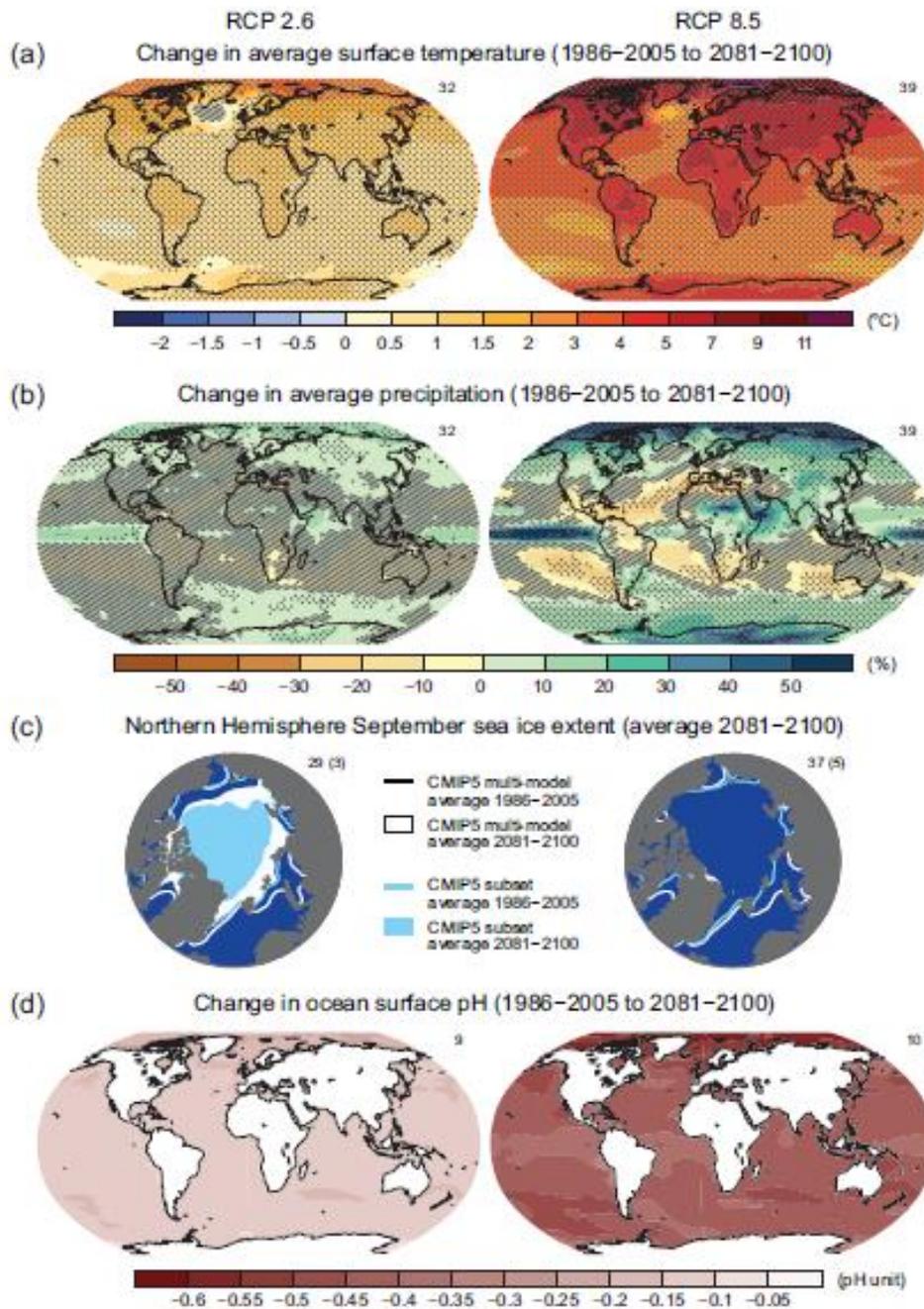


Figura 2: Mappe dei risultati delle medie multi-modello CMIP5 per gli scenari RCP2.6 e RCP8.5 per il periodo 2081 -2100 di (a) variazione della temperatura superficiale media annuale, (b) variazione media percentuale delle precipitazioni medie annuali, (c) estensione del ghiaccio marino dell'emisfero settentrionale d) variazioni di pH dell'oceano superficiale³.

1.2 L'anidride Carbonica (CO₂): problematiche e rimedi

La rivoluzione industriale ha provocato un forte incremento delle emissioni di CO₂, derivanti dall'utilizzo di combustibili fossili come carbone, gas naturale e petrolio, che sono le fonti principali di energia¹⁰. Queste mostrano un grande limite intrinseco: infatti non possono essere definite rinnovabili, in quanto per la loro formazione sono necessari milioni di anni, tempo nettamente superiore a quello del loro consumo. Quindi vi è una forte spinta allo sviluppo di tecnologie che impieghino fonti sostenibili di energia come energia solare, eolica, geotermica e biomassa in modo da compensare il fabbisogno energetico e diminuire al tempo stesso l'emissione di CO₂ nell'atmosfera.

Nel corso di questi ultimi anni la concentrazione di CO₂ presenti nell'atmosfera è aumentata. Secondo la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)¹¹, un'agenzia federale statunitense che si occupa dello studio del clima, il limite storico di sicurezza della concentrazione di CO₂ emessa in atmosfera è di 350 ppm. Le emissioni di CO₂ nel 2014 sono arrivate a 40 miliardi di tonnellate¹² e nel mese di Luglio 2015 il livello di CO₂ presente nell'atmosfera ha superato i 400 ppm¹³ (figura 3).

¹⁰ M. Höök, X. Tang, *Energy Policy*, 52 (2013) 797–809.

¹¹ Sito Ufficiale NOAA: <http://www.noaa.gov/>.

¹² Sito ufficiale The Guardian: <http://www.theguardian.com/environment/2014/sep/21/record-co2-emissions-committing-world-to-dangerous-climate-change>.

¹³ Sito ufficiale CO₂ now: <http://co2now.org/>.

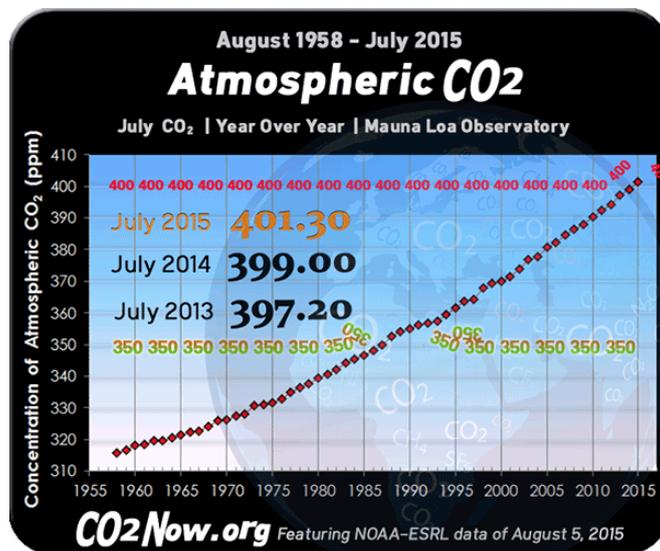


Figura 3: Concentrazioni di CO₂ presenti nell'atmosfera da Agosto del 1958 a Luglio del 2015¹³.

Per risolvere alcune delle problematiche provocate dalla CO₂, si è cercato, inizialmente, di ridurre le emissioni dai gas di scarico delle industrie. La riduzione delle emissioni di CO₂ può essere raggiunta sulla base di tre approcci¹⁴:

1. Uso efficiente di fonti di energia non rinnovabili.
2. Uso di fonti alternative. Ad esempio una delle fonti rinnovabili ampiamente utilizzate, che riduce la quantità di CO₂ emessa in atmosfera, è la biomassa. Questa permette un riciclo di CO₂, in quanto la CO₂ rilasciata durante la lavorazione delle biomasse teoricamente è la stessa di quella che era stata precedentemente assorbita dalle piante nel processo della sintesi clorofilliana.
3. Uso di una tecnologia che permetta la cattura della CO₂.

Esistono diverse tecnologie che permettono la cattura e lo stoccaggio di CO₂. Una di queste è la CCS (*Carbon Capture and Storage*) la quale permette di isolare la CO₂ dagli altri componenti dei gas di combustione provenienti da centrali elettriche. Questo processo ha lo

¹⁴ P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 2558-2568.

scopo di raccogliere, separare e catturare vapori di anidride carbonica pura¹⁵, per evitare che venga immessa nell'atmosfera. Questa tecnologia permette l'abbattimento di circa il 90% delle emissioni di CO₂ prodotte da centrali elettriche e da industrie alimentate a combustibili fossili. Consiste in un processo nel quale la CO₂ viene catturata, ad esempio, sfruttando le sue proprietà acide facendola quindi adsorbire in solventi chimici come ammine¹⁶, come ad esempio la polietilenimina (PEI), ammoniaca¹⁷ o in solidi basici¹⁸, in modo che venga separata dagli altri componenti presenti nei gas di scarico. Successivamente la CO₂ viene purificata, compressa, trasportata e confinata in depositi sottomarini o nel sottosuolo in formazioni geologiche utilizzando diverse modalità come iniezione in acquiferi salini profondi, iniezione in pozzi esausti di petrolio o di gas (figura 4)¹⁹. Queste tecnologie hanno costi elevati²⁰; infatti richiedono costi energetici elevati per poter sostenere l'intero processo e presenta diverse problematiche dal punto di vista tecnologico e della sicurezza.

¹⁵J.C.M. Pires, F.G. Martins, M.C.M. Alvim-Ferraz, M. Simões, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (2011) 1446–1460.

¹⁶ S. Ma'mun, H.F. Svendsen, K.A. Hoff, O. Juliussen, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 251–258.

¹⁷ V. Darde, K. Thomsen, W.J.M. van Well, E.H. Stenby, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, (2010) 131–136.

¹⁸ F. Zeman, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 7558-7563.

¹⁹ IPCC, *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, prima edizione, Cambridge University (2005) Cambridge Regno Unito.

²⁰ Sito ufficiale ENEA: <http://www.enea.it/it/per-la-stampa/documenti/quaderni-energia/catturaco2.pdf>.

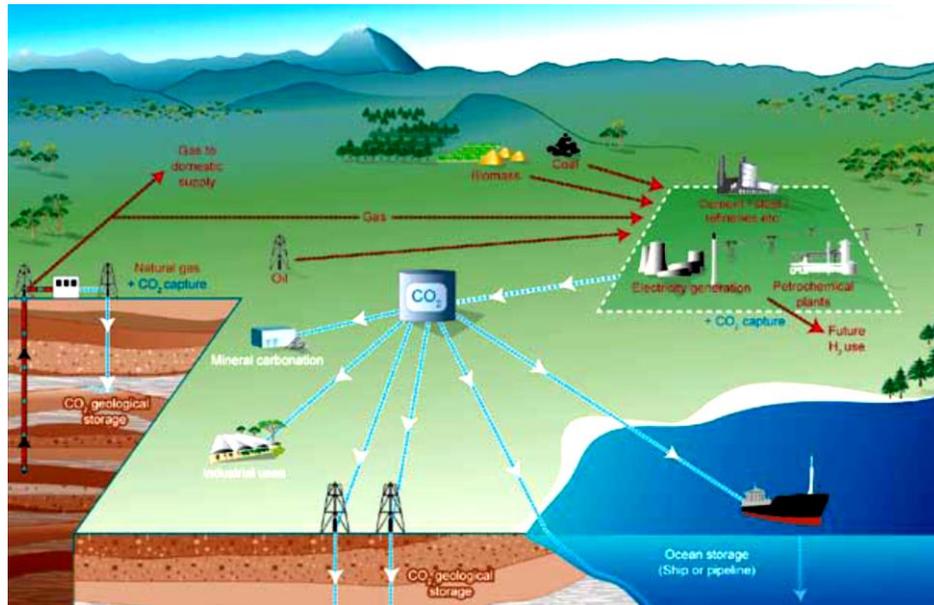


Figura 4: Diagramma di un sistema CCS per la cattura, trasporto e stoccaggio della CO₂¹⁹.

È stato sviluppato un altro tipo di processo che permette di catturare la CO₂ non solo dai gas di scarico provenienti dalle centrali termoelettriche, ma proveniente da qualsiasi fonte e dall'atmosfera; questo è il processo DAC (*Direct Air Capture*)²¹, un processo industriale a ciclo chiuso che è in grado di gestire la CO₂ catturata (figura 5).

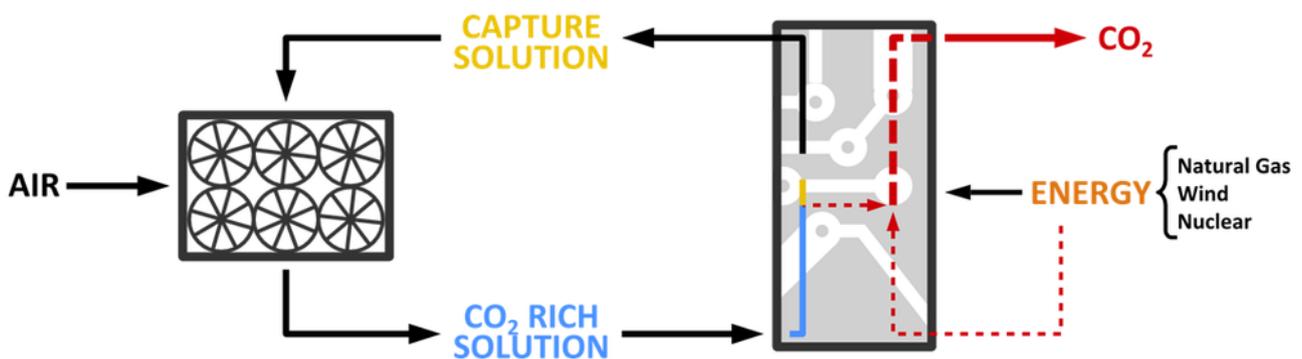


Figura 5: Processo DAC (Direct Air Capture)²¹.

²¹ Sito ufficiale Carbon Engineering: <http://carbonengineering.com/air-capture/>.

Essendo la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera 300 volte inferiore rispetto agli altri componenti gassosi come O₂ e N₂, la cattura della CO₂ risulta molto più complessa; per questo motivo è un metodo molto costoso. Anche questa tecnologia, come il processo CCS, sfrutta l'acidità della CO₂ per la cattura, facendola adsorbire su una base, come ad esempio l'idrossido di sodio²² (NaOH) o resine polimeriche, in modo da separarla dagli altri componenti gassosi presenti nell'aria²³. Successivamente avviene un processo di rigenerazione che permette sia di liberare la CO₂ pura, dal sale formatosi precedentemente, che riciclare la base. Infine avviene un processo di compressione e liquefazione della CO₂ in modo da trasportarla e stoccarla in formazioni geologiche o utilizzarla in applicazioni industriali per l'estrazione del petrolio.

In entrambi i processi la CO₂ non viene utilizzata come risorsa energetica, ma viene solo stoccata in siti geologici. Essendo questi processi non sostenibili, la strategia migliore sarebbe accoppiare la cattura della CO₂ a tecnologie in grado di utilizzare la CO₂ come fonte *green* di carbonio.

²² V. Nikulshina, N. Ayesa, M.E. G'alvez, A. Steinfeld, *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 62–70.

²³ R. Kiesgen de Richter, T. Ming, S. Caillol, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19 (2013) 82-106.

1.2.1 Applicazioni della CO₂

L'anidride carbonica (CO₂), oltre ad essere un gas serra, viene considerata come una fonte sostenibile di carbonio per produrre prodotti chimici organici, materiali, carboidrati e combustibili liquidi. Presenta molti vantaggi dato che non è tossica, è abbondante, è disponibile ed è economica. Presenta proprietà chimico-fisiche appetibili (tabella 1)²⁴:

Proprietà	Valore e Unità di misura
Peso molecolare	44,01 g/mol
Punto di sublimazione a 1 atm	-78,5°C
Punto triplo	5.1 atm e -56.5°C
Aspetto	Gas incolore
Temperatura di fusione	-78,5°C
Temperatura di ebollizione	-56,56°C
Temperatura critica (T_c)	31,04°C
Pressione critica (p_c)	72,85 atm
Conducibilità termica	14,65 mW°C ⁻¹ mol ⁻¹
Densità gas a 0°C e 1 atm	1,976 g/L
Densità liquido a 0°C e 1 atm	928 g/L
Densità solido	1560 g/L
Solubilità in acqua a 25°C e 1 atm	0,759 mL CO ₂ / mL H ₂ O
Densità critica (ρ_c)	0,468 g/cm ³

Tabella 1: proprietà chimico fisiche della CO₂²³.

A causa della carenza di elettroni del carbonio, presenta una forte affinità verso i nucleofili donatori di elettroni, quindi reagisce con i composti basici.

²⁴ J.S. Lindsey, McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry, seconda edizione, McGraw-Hill (1993) New York USA.

L'obiettivo strategico di molte ricerche²⁵, riguardanti la conversione e l'utilizzo della CO₂, è stato quello di cercare di sfruttare le proprietà chimiche e fisiche della CO₂ e ottimizzarne l'impiego nei diversi processi. In questo modo si è cercato di aumentare il valore del processo, in modo da produrre diversi prodotti che possano trovare impiego in vari settori industriali e per il recupero di energia, riducendo così le emissioni.

Entrando nel dettaglio, esistono sei principali tipi di processi industriali²⁶ per produrre prodotti chimici e combustibili in modo da diminuirne l'accumulo in atmosfera (figura 6)²⁷:

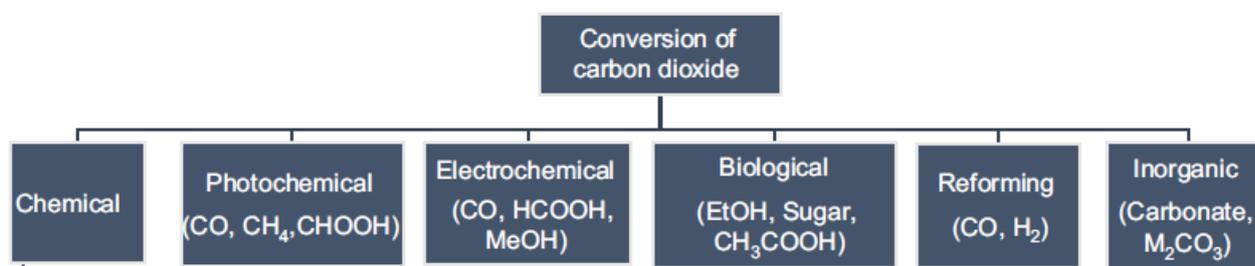


Figura 6: Processi industriali per la conversione della CO₂²³.

- ☉ Conversione chimica: si basa su un processo industriale che permette di produrre ad esempio acido salicilico, carbonati organici, metanolo e urea.
- ☉ Riduzione elettrochimica (ERC): permette di utilizzare la CO₂ per ridurre specie chimiche usando l'energia elettrica.
- ☉ Conversione biologica: processo naturale o fotoattivato che permette di ridurre i gas serra in modo ecologico, utilizzando luce ad una determinata lunghezza d'onda e calore, per trasformare la CO₂ in carboidrati, H₂ e O₂. Questo processo mima il più importante processo biologico da cui dipende la vita sulla Terra: la fotosintesi. Questo processo consiste in una reazione di ossidoriduzione nel quale l'energia solare viene trasformata in energia chimica dalle piante, per convertire la CO₂ e l'H₂O in glucosio e O₂ (figura 7).

²⁵ C. Song, *Catalysis Today*, 115 (2006) 2-32.

²⁶ T. Sakakura, J.C. Choi, H. Yasuda, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2365-2387.

²⁷ S. Das, W.M.A. Wan David, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 (2014) 765–805.

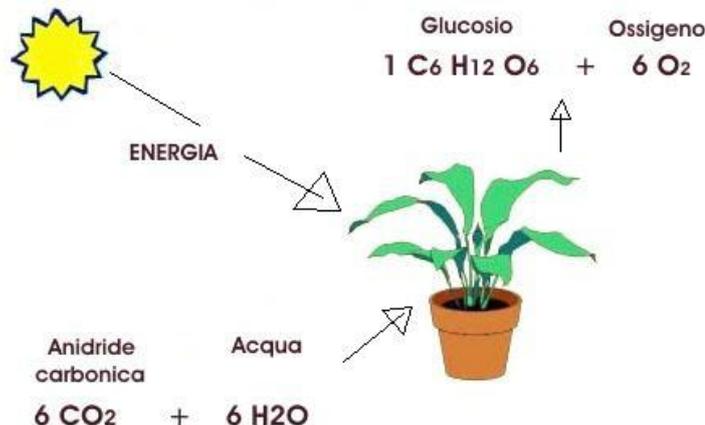


Figura 7: Processo di fotosintesi clorofilliana.

È stato osservato che ad esempio le microalghe rispetto alle altre piante sono più produttive per il sequestro di CO_2 grazie all'assorbimento della luce solare²⁸. Recenti studi hanno evidenziato un nuovo metodo biotecnologico per la cattura di CO_2 e la sintesi di H_2 , mediante la fermentazione di materiali organici di scarto per produrre energie rinnovabili ed ecosostenibili²⁹.

- ⊗ Dry Reforming del metano³⁰: applicazione industriale che consiste in una reazione endotermica tra CO_2 e CH_4 per produrre gas di sintesi come H_2 e CO :
 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Il gas di sintesi ottenuto può essere utilizzato successivamente ad esempio, per la produzione di metanolo o nel processo di Fischer-Tropsch per produrre combustibili sintetici.
- ⊗ Trasformazione inorganica: per assorbire $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e KOH in modo che reagiscano con la CO_2 per produrre carbonato di calcio e di potassio (CaCO_3 e K_2CO_3).

²⁸ X. Zeng, M.K. Danquah, X.D. Chen, Y. Lu, *Renew Sustain Energy Re*, 15 (2011) 3252-3260.

²⁹ L. Dipasquale, G. d'Ippolito, A. Fontana, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 4857-4862.

³⁰ D. Treacy, J.R.H. Ross, *Preprints of Paper -American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49 (1) (2004), 126-127.

- ② Riduzione fotocatalitica di CO₂ tramite la fotosintesi artificiale per produrre combustibili: reazione di riduzione di CO₂, utilizzando un agente riducente e un catalizzatore che viene attivato tramite l'uso di una sorgente ad opportuna energia.

Tra i vari processi sopra elencati, quello sul quale è centrato il presente lavoro di tesi, è il processo fotocatalitico. È stata scelta questa tecnologia sostenibile e innovativa, in quanto permette di utilizzare una fonte rinnovabile come l'energia solare e un agente riducente economico e disponibile, l'acqua, simulando il processo biologico della fotosintesi clorofilliana.

1.2.2 Processo Fotocatalitico per la riduzione della CO₂

Recenti studi hanno dimostrato che problemi come la crisi energetica e il riscaldamento globale possono essere risolti utilizzando il processo della fotocatalisi³¹. La fotoriduzione catalitica della CO₂ è un processo sostenibile che non solo permette il controllo delle emissioni e la rimozione in atmosfera della CO₂ in eccesso, ma la converte in composti chimici solidi come il carbone, liquidi come il metanolo (CH₃OH), etanolo (C₂H₅OH) e acido formico (HCOOH) e gassosi come metano (CH₄), monossido di carbonio (CO) e formaldeide (HCHO). Per convertire la CO₂ sono state sviluppate diverse tecnologie sostenibili; la maggior parte utilizzano una radiazione luminosa, la quale rappresenta la principale risorsa energetica per il pianeta, come fonte primaria di energia per la produzione di combustibili come CH₄, chiamati anche *solar-fuels*³². Quest'ultimo processo prende spunto dalla fotosintesi naturale e consente di trasformare la CO₂ in composti organici, per mezzo di un fotocatalizzatore generalmente eterogeneo, ad esempio un semiconduttore come TiO₂,

³¹ M. Tahir, N.S. Amim, Applied Catalysis B: Environmental 142-143 (2013) 512-522.

³² A. Corma, H. Garcia, Journal of Catalyst 308 (2013) 168-175.

ZrO₂³³, V₂O₅, ZnO, CeO₂, WO₃, CdS, GaP, SiC³⁴ e un agente riducente come H₂O, H₂³⁵, metanolo, etanolo, 2-propanolo e soluzioni di NaOH³⁶ (figura 8).

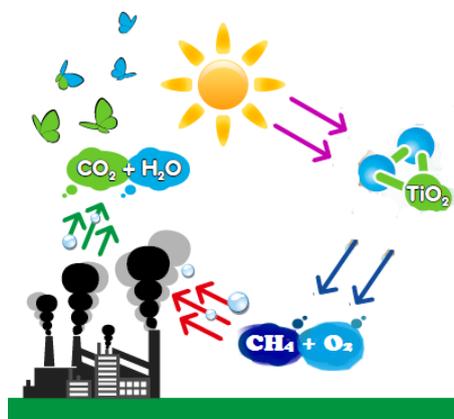


Figura 8: Riciclo della CO₂ tramite il processo di fotocatalisi.

La fotocatalisi è un processo dalle molte potenzialità: sfrutta l'energia solare, fonte rinnovabile per eccellenza, che oltre alla riduzione di CO₂ per la produzione di prodotti per l'energia, è una tecnologia adatta per far avvenire la scissione fotocatalitica dell'acqua per produrre ossigeno e idrogeno³⁷, il quale potrebbe diventare, in un prossimo futuro, la molecola base nel mercato dell'energia.

Nel lavoro di tesi, tra i catalizzatori utilizzati nei diversi processi fotocatalitici, quello che risulta essere ideale per la riduzione fotocatalitica di CO₂, è il biossido di titanio (TiO₂), infatti, esso è attivo sia per la trasformazione di anidride carbonica a metano che per la scissione dell'acqua a idrogeno.

³³ C-C. Lo, C-H. Hung, C-S. Yuan, J-F. Wu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (2007) 1765–1774.

³⁴ P. Usuharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 2558-2568.

³⁵ M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 1289–1299.

³⁶ K. Kočí, L. Obalová, Z. Lacný, *Chemical Papers* 62 (1) 1–9 (2008).

³⁷ M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401–425.

1.3 Il Biossido di titanio (TiO₂)

Il Biossido di titanio (TiO₂), comunemente chiamato titania, è un solido inorganico che presenta un'elevata stabilità termica e chimica, non è tossico per la salute umana, è poco costoso, facilmente reperibile, ampiamente disponibile, biocompatibile ed è molto sensibile alla luce UV.

Il biossido di Titanio viene impiegato in molte applicazioni (figura 9) a causa delle sue proprietà fisiche e chimiche come la sua struttura cristallina, la sua morfologia, la sua struttura atomica superficiale, ma soprattutto per le sue proprietà fotocatalitiche.

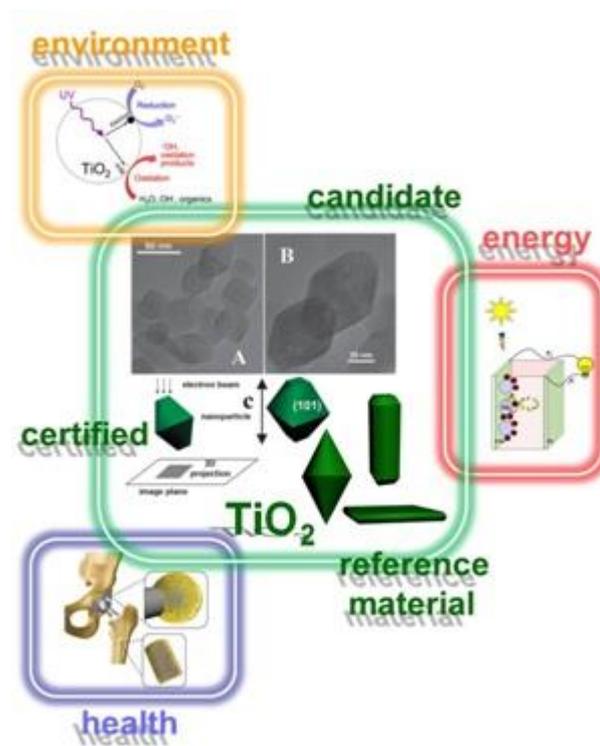


Figura 9: Applicazioni del TiO₂.

Ad esempio, viene adoperato come materiale per rendere le superfici autopulenti e sterilizzanti, dato che è un battericida³⁸. Viene utilizzato nella depurazione delle acque³⁹ e di aria negli ambienti interni ed esterni. Trova altri impieghi nelle sonde lambda per il rilevamento di ossigeno nelle marmitte catalitiche degli autoveicoli.

A causa della sua luminosità e del suo alto indice di rifrazione ($n = 2,73$ per fase rutilo e $n = 2,55$ per la fase anatasio) viene adoperato come pigmento bianco. Si utilizza la fase rutilo per questo tipo di applicazione dato che risulta essere il 30% più coprente rispetto alla fase anatasio. Infatti le dimensioni delle sue particelle permettono di renderlo un efficace opacizzante; per questo motivo viene usato nelle vernici, nelle plastiche, nella carta, nei rivestimenti, nelle pitture, negli inchiostri, nei cibi, nei dentifrici e nelle ceramiche. Viene inoltre usato come pigmento nelle strade, nei segnali stradali, nei riflettori e nelle pareti dei tunnel. Nell'ambito medico viene usato negli impianti dato che permette l'osseo-integrazione e come supporto nei farmaci a rilascio prolungato (DDS)⁴⁰.

In cosmesi viene utilizzato sia come pigmento per creme, make up e tatuaggi che come addensante; viene specialmente impiegato nelle creme solari come un agente bloccante, a causa del suo alto indice di rifrazione e della sua forte capacità ad adsorbire raggi UV.

Viene utilizzato come elettrodo nelle celle fotovoltaiche⁴¹, il quale viene collegato ad un elettrodo di platino per la decomposizione dell'acqua (idrolisi) senza l'utilizzo di corrente. In questo caso non viene fornita solo energia solare ma anche energia elettrica; questo viene definito processo di fotoelettrocatalisi. Quando il TiO_2 viene irradiato avviene la fotoelettrolisi solare in cui all'elettrodo di TiO_2 si verificano reazioni di ossidazioni di acqua per dare ossigeno e all'elettrodo di Pt avviene la produzione di idrogeno; nel complesso questa reazione viene comunemente chiamata water splitting.

³⁸ K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environmental Science Technology*, 32 (1998) 726–728.

³⁹ K. Kobayakawa, C. Sato, Y. Sato, A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118 (1998) 65–69.

⁴⁰ M. Signoretto, E. Ghedini, V. Nichele, F. Pinna, V. Crocellà G. Cerrato, *Microporous, Mesoporous Material*, 139 (2011) 189–196.

⁴¹ A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1–21.

Inoltre il TiO_2 viene applicato in materiali da costruzione come cementi o pitture⁴² ed esercita la sua funzione fotocatalitica per la decomposizione dei composti organici volatili (VOCs⁴³), SO_x e NO_x ⁴⁴. Oltre a queste applicazioni, le sue proprietà fotocatalitiche sono importanti in quanto permettono di ridurre l'emissione in atmosfera dell'anidride carbonica⁴⁵.

La Titania è costituita da un centro metallico di Ti^{4+} (acido di Lewis) coordinato a sei atomi di ossigeno (O^{2-}), (basi di Lewis), formando così un ottaedro (TiO_6) in cui due ioni di O^{2-} fanno da ponte tra i due centri metallici⁴⁶.

Esistono tre strutture cristallografiche (figura 10):

- ⊗ Rutile che presenta una struttura tetragonale in cui gli ottaedri sono collegati tramite gli spigoli.
- ⊗ Anatasio con struttura tetragonale in cui gli ottaedri sono connessi tramite i vertici.
- ⊗ Brookite con struttura romboedrica in cui gli ottaedri sono collegati sia negli spigoli che nei vertici.

⁴² C. Cárdenas, J. I. Tobón, C. García, J. Vila, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 820–825.

⁴³ V. Trevisan, M. Signoreto, F. Pinna, E. Ghedini, G. Cruciani *Synthesis of Titania Photocatalysts for Organic Compounds Abatement*, 15th International Congress on Catalysis, ICC, Convegno: 15yh ICC, 1-6 July, 2012 (articolo in Atti di convegno).

⁴⁴ V. Trevisan, E. Ghedini, M. Signoreto, F. Pinna, V. Crocellà, G. Cerrato, G. Cruciani “Nitrogen-Carbon co-doped titania photocatalysts for NO oxidation under visible light irradiation”, *Europcat XI*, 11th European congress on catalysis - EuropaCat-XI, Convegno: Europcat XI, 01-06 Settembre 2013, (articolo in Atti di convegno).

⁴⁵ D. Lee and Y. Kanai, *Journal of American Chemistry Society*, 134 (2012), 20266–20269.

⁴⁶ P. K. Jha, *Titanium Dioxide: structure, properties and application*, edizione Nova Science Publisher (2013) New York.

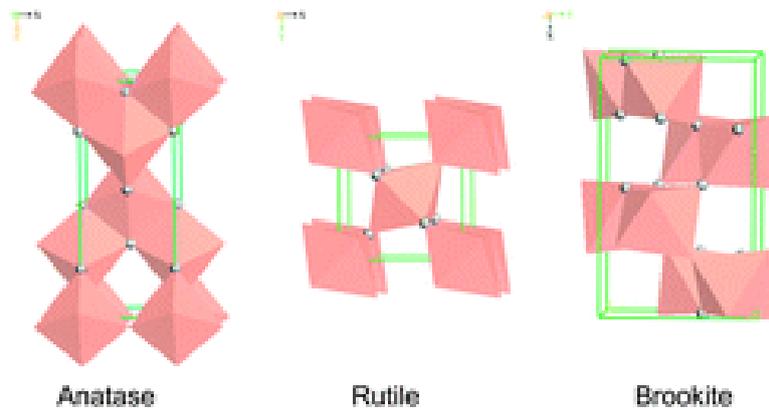


Figura 10: Le tre fasi cristalline del TiO₂.

Dal punto di vista termodinamico il rutilo risulta essere la fase più stabile e quindi quella più favorita.

Il TiO₂ è il materiale che viene maggiormente studiato e utilizzato nella catalisi eterogenea come fotocatalizzatore. È un semiconduttore in quanto presenta una conducibilità elettronica intermedia tra quella di un conduttore e di un isolante. Il comportamento dei semiconduttori, conduttori e isolanti può essere descritto attraverso un modello a bande. L'interazione tra gli atomi, in un reticolo cristallino, fa sì che gli orbitali atomici si combinino per formare orbitali molecolari i cui livelli energetici, essendo così vicini tra di loro, formano bande continue di energia:

- ⊗ La banda di valenza ovvero la banda a più bassa energia, rappresenta l'insieme degli orbitali molecolari occupati completamente o parzialmente da elettroni.
- ⊗ La banda di conduzione, ovvero la banda a più alta energia, rappresenta gli insieme degli orbitali molecolari vuoti.

La differenza di energia tra queste due bande, indicata con E_g , viene chiamata "band gap" (figura 11).

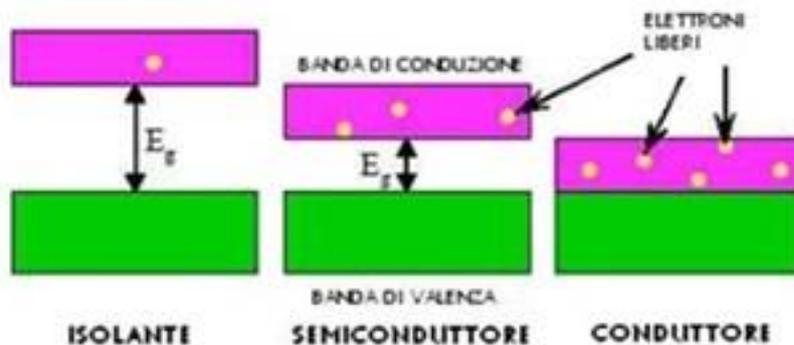


Figura 11: Modello a bande dei conduttori, semiconduttori e isolanti.

Il passaggio di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione può avvenire solo se viene fornita un'energia pari o superiore al valore del band gap. Negli isolanti il band gap è: uguale o superiore a 9 eV, mentre nei conduttori le bande possono essere sovrapposte oppure la differenza è inferiore a 1 eV e sono quindi sufficienti i moti browniani per superare questa differenza di energia. Nei semiconduttori invece è un valore intermedio che va da 1 a 9 eV. Di conseguenza minore è il valore del band gap, minore sarà l'energia richiesta per far promuovere gli elettroni e maggiore sarà la conduzione di elettricità.

Quando un semiconduttore viene irradiato con energia avente fotoni di appropriata lunghezza d'onda, si provoca la promozione degli elettroni presenti dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Quindi gli elettroni che vengono promossi generano nel semiconduttore una coppia ionica buca (h^+) - elettrone (e^-), chiamati portatori di carica, che svolgono l'azione fotocatalitica per reazioni di ossidoriduzione di molecole adsorbite sulla superficie del biossido di titanio. Nella banda di conduzione avvengono reazioni di riduzione in cui l'elettrone presente in uno stato eccitato, viene utilizzato per reazioni di riduzione, mentre nella banda di valenza avvengono reazioni di ossidazione (figura 12).

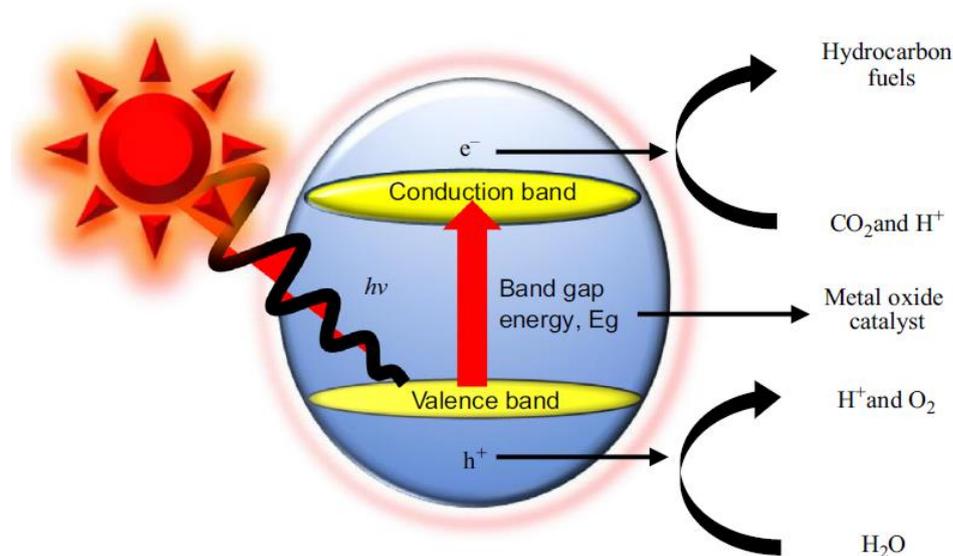


Figura 12: Schema di un processo di una reazione fotocatalitica sotto irradiazione di una luce UV²⁷.

Il processo di eccitazione fotonica è reversibile: perciò può verificarsi il fenomeno della ricombinazione buca – elettrone sulla superficie del catalizzatore in cui l’energia viene dissipata sotto forma di calore.

La struttura cristallina del biossido di titanio influenza il fenomeno fotocatalitico. In particolare:

- ☉ Fase anatasio presenta una densità di massa piccola con un largo valore di band gap pari a 3,20 eV che corrisponde ad una lunghezza d’onda di $\lambda = 388$ nm.
- ☉ Fase rutilo presenta una grande densità di massa e un piccolo valore di band gap pari a 3,02 eV che corrisponde ad una lunghezza d’onda di $\lambda = 413$ nm.
- ☉ Fase Bookite presenta un valore di band gap pari a 3,26 eV che corrisponde ad una lunghezza d’onda di $\lambda = 381$ nm.

Per applicazioni fotocatalitiche, la fase cristallografica che presenta la maggiore fotoattività è la fase anatasio, in quanto, pur avendo un valore di band gap maggiore rispetto alla fase rutilo, presenta la minore velocità di ricombinazione buca-elettrone⁴⁷.

⁴⁷ V. Trevisan, tesi di dottorato “Sviluppo di materiali a base di TiO₂ per l’abbattimento di inquinanti” (2012).

Tuttavia la TiO_2 presenta dei limiti che ne limitano l'efficienza. Il valore di band gap è relativamente elevato e permette di sfruttare solo una piccola parte dello spettro solare ed inoltre il processo di ricombinazione buca-elettrone avviene troppo velocemente. Per ovviare a tali problematiche è possibile:

- ☉ Diminuire l'energia minima della radiazione per far avvenire il fenomeno fotocatalitico, spostandosi perciò verso valori maggiori di lunghezze d'onda (da luce UV a luce visibile) in modo da sfruttare lo spettro della radiazione solare.
- ☉ Diminuire la velocità di ricombinazione buca-elettrone, in modo da aumentare il tempo di vita della coppia buca-elettrone che reagisce con le molecole adsorbite sul semiconduttore.

Quindi per incrementare la fotoattività del TiO_2 , alcuni ricercatori hanno cercato di aumentarne l'area superficiale, in modo da accrescere la quantità di molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore e favorire sia il processo di trasferimento di carica che rallentare il processo di ricombinazione buca-elettrone. Questo tipo di ricerca è stata svolta disperdendo il catalizzatore di TiO_2 su materiali come ad esempio le silici porose⁴⁸ o zeoliti⁴⁹. Le proprietà elettroniche, i livelli energetici della banda di valenza e di conduzione e l'attività fotocatalitica dei vari tipi di TiO_2 dipendono dalla struttura del semiconduttore che può andare da particelle di grandi dimensioni (macro) a particelle di piccolissime dimensioni (nano). Dalla figura 13 è possibile osservare che passando da un semiconduttore TiO_2 di dimensioni normali a nanoparticelle di TiO_2 e infine ad un'unità di singole specie di TiO_4^{4-} , si ha un aumento del valore di band gap, in quanto la struttura orbitalica non può essere descritta tramite bande continue ma con orbitali discreti⁵⁰. Le singole specie di TiO_4^{4-} possono essere successivamente ancorate sui siti del supporto di silice o zeolite, tramite alcune tecniche come il metodo sol gel, sintesi idrotermale ecc.

⁴⁸ M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 130–136.

⁴⁹ M. Anpo, *Journal of Co2 Utilization*, 1 (2013) 8-17.

⁵⁰ K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *Royal Society of Chemistry advances*, 2 (2012) 3165-3172.

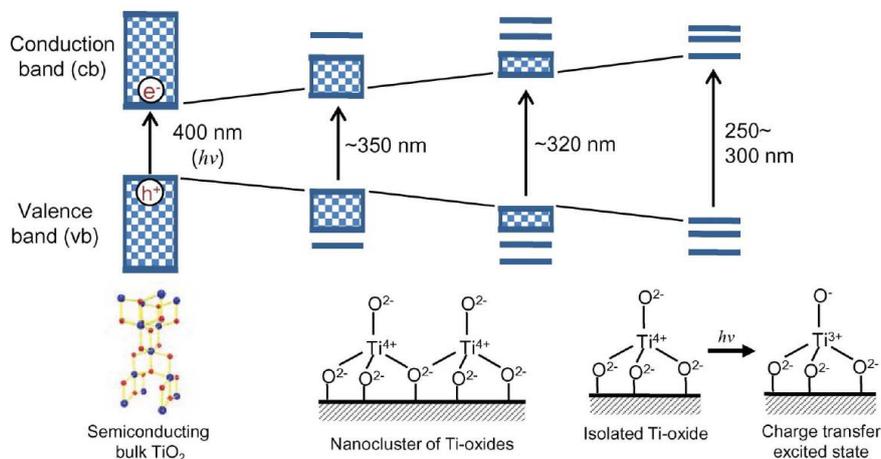


Figura 13: Spettro UV di vari tipi di catalizzatori a base di TiO_2 ⁵¹.

1.3.1 Reazione di fotoriduzione catalitica della CO_2 utilizzando TiO_2 come fotocatalizzatore

Il processo sul quale è stata centrata l'attenzione nel presente lavoro di ricerca è la fotoriduzione catalitica dell'anidride carbonica. È stata impiegata come riducente una fonte economica e compatibile con l'ambiente come l'acqua (H_2O) e come fotocatalizzatore il TiO_2 .



Reazione 1

Lo studio del processo che permette l'utilizzo della CO_2 come materia prima per la produzione di combustibili come il metano, utilizzando la fotocatalisi, è stato pubblicato per la prima volta nel 1979 da parte di T. Inoue⁵¹ e dei suoi collaboratori. Questo primo studio ha dimostrato che è possibile la conversione fotocatalitica di CO_2 a composti organici, utilizzando dei semiconduttori come catalizzatori. A partire da questo studio pionieristico, il

⁵¹ T. Inoue, A. Fujishima, K. Konishi, K. Honda, Nature, 277 (1979) 637-638.

numero degli studi è aumentato esponenzialmente in quanto il problema delle emissioni della CO₂ è attuale e richiede risposte urgenti ed efficaci. Quindi sono state sviluppate nuove tecnologie alternative per convertire la CO₂ in energia chimica utilizzando la luce solare⁵². Come detto precedentemente il semiconduttore che presenta le migliori prestazioni per quanto riguarda il processo della fotocatalisi per la riduzione di CO₂, è il TiO₂. Il TiO₂ è in grado di adsorbire sostanze in fase gassosa come CO₂ e H₂O in quanto è costituito da un centro metallico Ti⁴⁺ che agisce da forte acido di Lewis e da O²⁻ che agisce da base debole di Lewis⁵³.

Per entrare nel dettaglio del meccanismo della fotocatalisi⁵⁴ come mostrato in figura 14, quando il TiO₂ viene irradiato da una sorgente luminosa, l'elettrone presente nella banda di valenza si eccita e salta nella banda di conduzione, formando un coppia ionica buca (h⁺) – elettrone (e⁻). Questa coppia migra sulla superficie del semiconduttore, interagisce con le molecole che sono state adsorbite e facilita il processo di riduzione. Nella banda di valenza la buca h⁺ reagisce con il vapore d'acqua adsorbito sul catalizzatore producendo l'idrossido radicale ($\cdot OH$) e il protone (H⁺). Successivamente avviene l'ossidazione dell'H₂O da parte del radicale $\cdot OH$ prodotto precedentemente, producendo O₂ e H⁺. Allo stesso tempo nella banda di conduzione avviene la reazione di CO₂ con l'elettrone fotoeccitato, portando alla formazione del prodotto intermedio di $\cdot CO$ da cui si ottiene infine il carbonio radicalico ($\cdot C$). Infine avviene la reazione di riduzione tra il carbonio radicale con H⁺ generato dall'H₂O, per produrre CH₄ o altri prodotti a seconda delle condizioni di reazione.

⁵² M. Manzanares, C. Fàbrega, J.O. Ossò, L.F. Vega, T. Andreu, J.R. Morante, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150– 151 (2014) 57– 62.

⁵³ M.A. Henderson, *Surface Science* 400 (1998) 203-219.

⁵⁴ S.S. Tan, L. Zou, E. Hu, *Catalysis Today*, 115 (2006) 269-273.

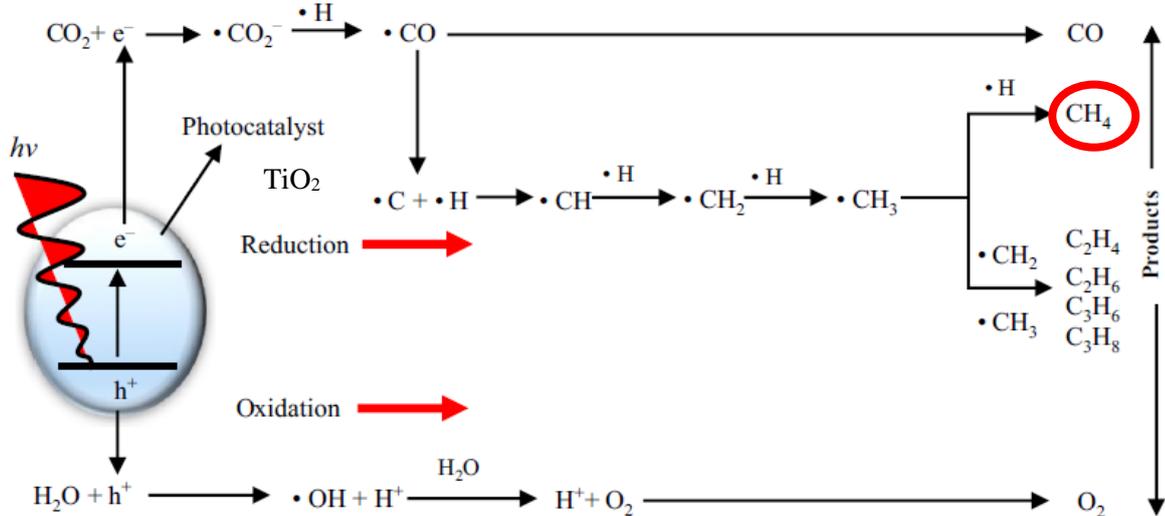
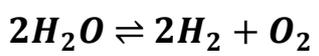


Figura 14: Meccanismo reazione di riduzione fotocatalitica della CO₂ in presenza di H₂O su TiO₂⁵⁷.

Oltre alla produzione di un combustibile come il CH₄ ottenuto dalla riduzione fotocatalitica della CO₂ è possibile ottenere un altro tipo di combustibile come l'H₂ derivante dalla scissione dell'acqua⁵⁵; questa è la reazione di water splitting:



Reazione 2

La differenza tra la reazione di riduzione fotocatalitica della CO₂ e la reazione di water splitting è che nel primo caso l'acqua viene utilizzata come agente riducente per produrre CH₄ e nel secondo caso invece nell'acqua stessa vengono ridotti i suoi protoni. Entrambe le reazioni fotocatalitiche utilizzano come semiconduttore il TiO₂.

Il TiO₂ tuttavia mostra delle limitazioni che non rendono ancora efficaci questi processi. Infatti l'alto valore di band gap non permette lo sfruttamento completo dello spettro solare e l'alta velocità di ricombinazione buca-elettrone abbassa la sua fotoattività. Per la reazione di fotoriduzione di CO₂, in cui vengono scambiati otto elettroni, la seconda problematica risulta essere molto più grave rispetto alla prima. Per ovviare a questo problema vengono

⁵⁵ A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma, H. Garcia, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 9217.

aggiunte sostanze che agiscono come una trappola elettronica per fornire elettroni alla CO_2 , aumentando così l'efficienza del TiO_2 . È stato trovato in recenti studi²² che la struttura del TiO_2 e il tipo di dopante presentano un forte contributo sulla fotocatalisi. È stato anche osservato che questa promozione modifica la struttura elettronica della TiO_2 . In figura 15 è possibile osservare uno schema che riassume i possibili metodi di promozione del catalizzatore di TiO_2 .

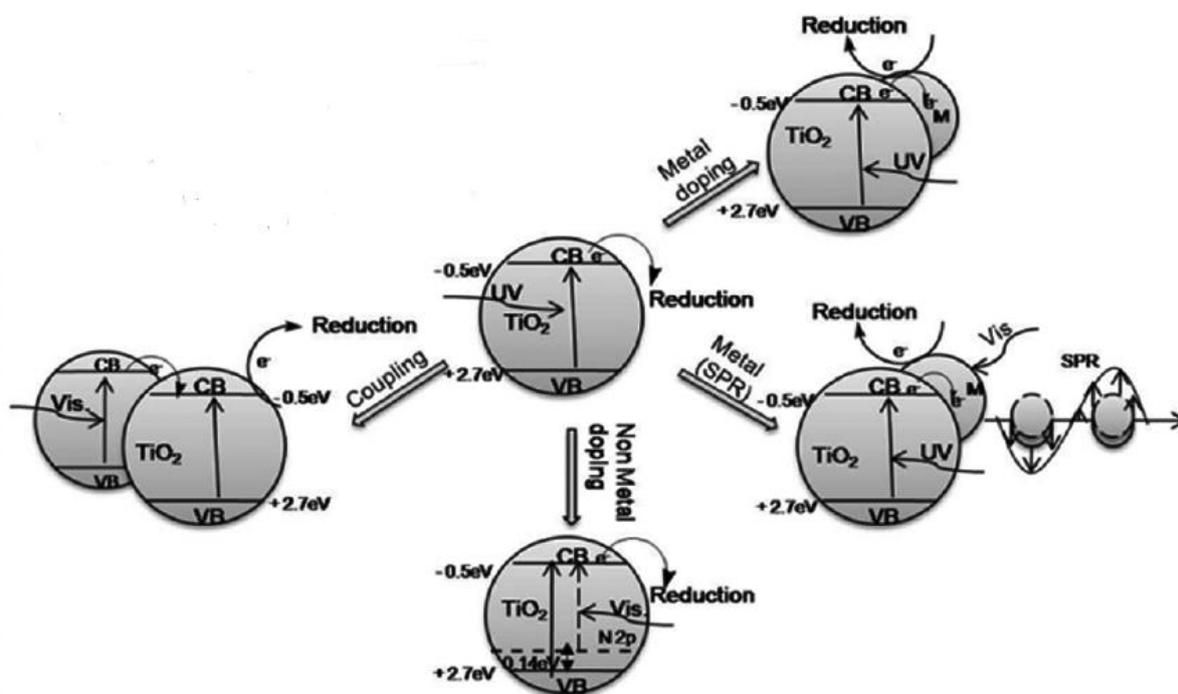


Figura 15: Schema riassuntivo sulla promozione del TiO_2 ⁵⁶.

Sono state adottate diverse strategie per modificare la struttura elettronica della TiO_2 ⁵⁹:

- ② Promozione con metalli. Come agenti che promuovono il TiO_2 , per reazioni di fotoreduzione della CO_2 e di water splitting, vengono comunemente usati i metalli di transizione come vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, ferro, rutenio, rodio, nichel,

⁵⁶ V. Jeyalakshmi, R. Malahkashmi, K.R. Krishnamurthy, B. Viswanathan, Indian Journal of Chemistry, 51A (2012) 1263-1283.

palladio, platino, argento e oro⁵⁷⁻⁵⁹. I metalli agiscono da trappola elettronica, facilitando la separazione di carica, prolungando la vita delle cariche, contrastando così il processo di ricombinazione della coppia buca-elettrone durante la migrazione dal bulk alla superficie del TiO₂⁵⁹ (figura 16). Lo svantaggio di questi materiali è che sono instabili e facilmente corrosivi in presenza della radiazione luminosa, portando ad una graduale diminuzione delle prestazioni fotocatalitiche del catalizzatore e alla difficile riproducibilità dell'attività fotocatalitica⁶⁰. Un altro problema, a parte il costo, è la sinterizzazione del metallo sulla superficie del catalizzatore che porterebbe ad una limitazione delle prestazioni del sistema catalitico⁶¹.

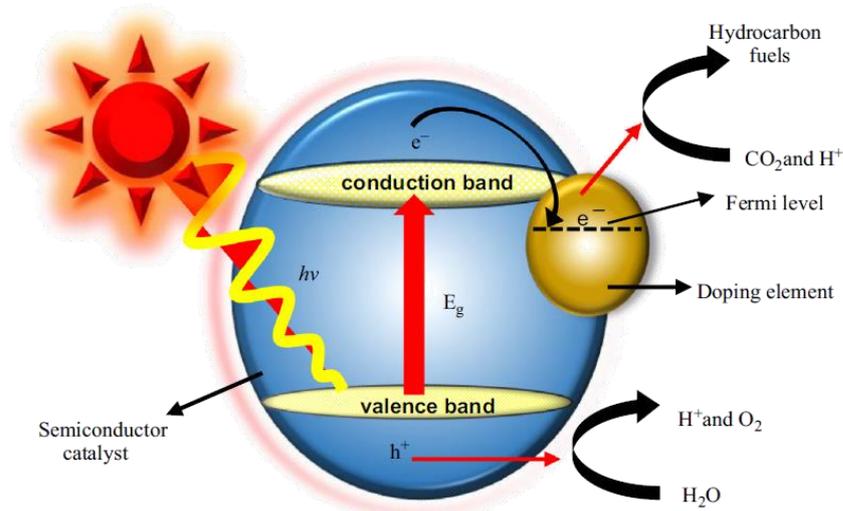


Figura 16: Promozione del TiO₂ con metalli²⁷.

- ☉ Promozione con non metalli. Questi componenti possono dare effetti positivi sull'attività del TiO₂ e sono azoto, carbonio, boro, fluoro, zolfo e iodio. Hanno la capacità di sostituire l'ossigeno nel reticolo del TiO₂ o occupare i siti interstiziali. L'aggiunta di questi non metalli porta ad una riduzione del valore di band gap o

⁵⁷ J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, F.J. Urbano, *Applied Catalysis A: General*, 306 (2006) 120-127.

⁵⁸ A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis* 308 (2013) 168-175.

⁵⁹ K. Koci, L. Obalova, Z. Lacny, *Chemical Papers*, 62 (2008) 1-9.

⁶⁰ A. Primo, A. Corma, H. García, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011), 886-910.

⁶¹ A. Valdes, J. Brillet, M. Gratzel, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Klupfel, G-J. Kroes, F. Le Formal, I.C. Man, R.S. Martins, J.K. Norskov, J. Rossmeisl, K. Sivula, A. Vojvodic, M. Zach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 49-70.

portano alla formazione di un sottolivello energetico isolato sopra la banda di valenza del TiO_2 ⁶², oppure gli orbitali del non metallo si sovrappongono a quelle dell'ossigeno formando delle bande ibride⁶³. La formazione di questo sottolivello avviene durante la combinazione degli orbitali 2p del non metallo con gli orbitali 2p dell'ossigeno nella banda di valenza. In questo modo si favorisce il trasferimento dell'elettrone sfruttando in modo efficiente la luce visibile. Questo cambiamento delle proprietà elettroniche fa sì che la foto-attività e selettività del TiO_2 siano incrementate con l'adsorbimento della luce visibile⁶⁴. In figura 17 è riportato un esempio di TiO_2 promosso con un atomo di azoto.

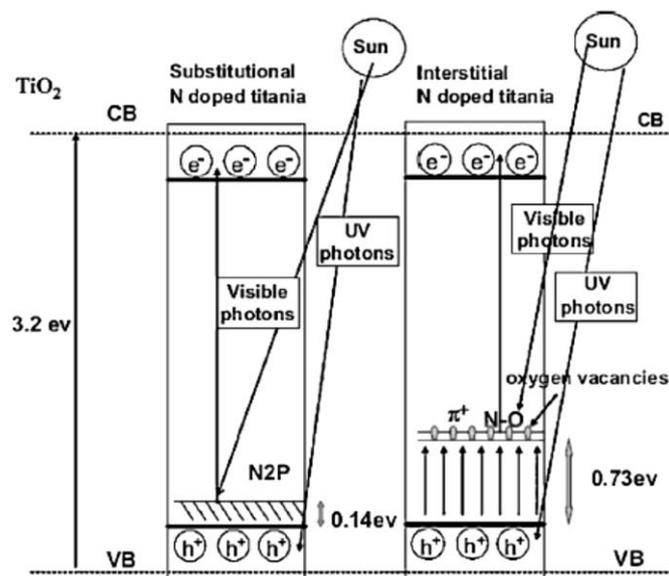


Figura 17: Promozione del TiO_2 con non metalli.

- ☉ Accoppiamento con altri ossidi metallici semiconduttori. Questi agiscono da co-catalizzatori in quanto permettono di ridurre il valore del band gap del TiO_2 , attraverso l'utilizzo delle bande di conduzione e di valenza del semiconduttore che presentano un valore di band gap inferiore a quello del TiO_2 . I livelli energetici del co-

⁶² J. Pengfei, M. Takeuchi, T.M. Cuong, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, *Research of Chemical Intermediates*, 36 (2010) 327.

⁶³ R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Physical Review B*, 61 (2000) 7459-7465.

⁶⁴ M. Tahir, N.S. Amin, *Energy Conversion and Management*, 76 (2013) 194-214.

catalizzatore favoriscono termodinamicamente il trasferimento dell'elettrone fotoeccitato e della lacuna elettronica tra le bande. Dato che il co-catalizzatore presente un valore di band-gap più piccolo, si eccita più facilmente. In questo modo l'elettrone eccitato può essere trasferito alla banda di conduzione del TiO_2 . Quindi il semiconduttore ha la capacità di ridurre il fenomeno della ricombinazione buca-elettrone. In questo modo viene incrementata l'efficienza del catalizzatore. Un esempio sono il CuO e il Cu_2O (figura 18)⁶⁵.

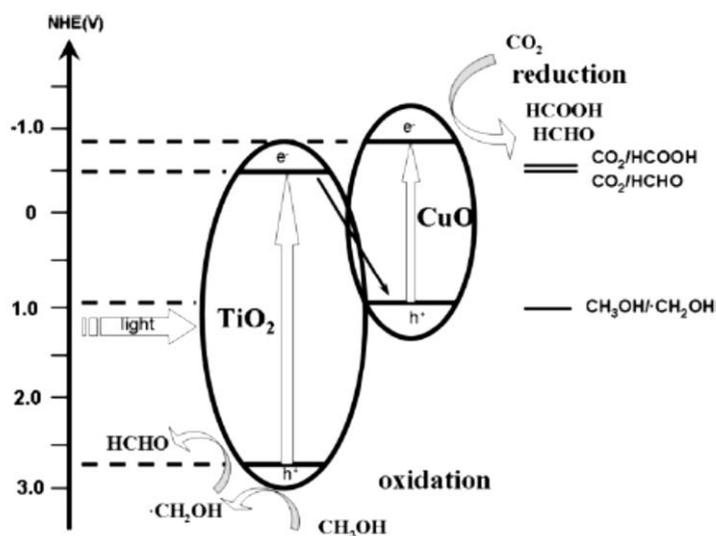


Figura 18: Promozione del TiO_2 con ossidi metallici semiconduttori⁶⁸.

- Introduzione di nanoparticelle metalliche che subiscono risonanza plasmonica di superficie. È stato osservato che le nanoparticelle di Au (Au NPs) favoriscono le reazioni di water splitting grazie al loro duplice ruolo (figura 19)⁶⁶:

⁶⁵ L. Huang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, Z. Li, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1839.

⁶⁶ C. Gomes Silva, R. Jua´ rez, T. Marino, R. Molinari, H. Garcí a, *Journal of the American Chemical Science*, 133 (2011) 595.

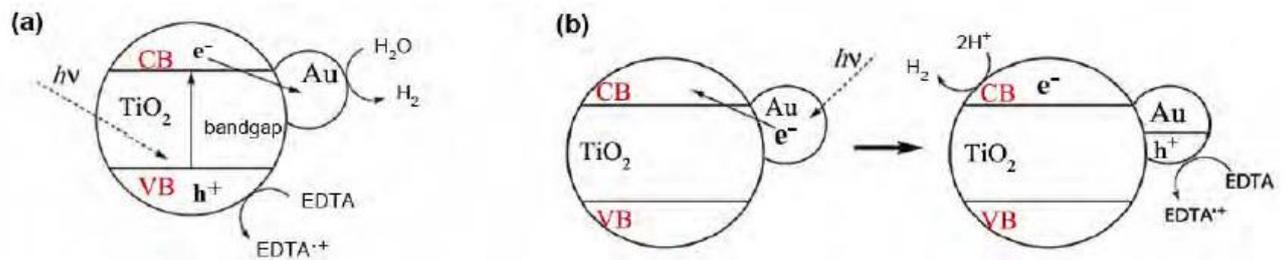


Figura 19: Attività fotocatalitica di Au/TiO₂ sotto: a) luce UV b) luce visibile.

- a) Con la luce UV le nanoparticelle di Au agiscono da trappola elettronica e facilitano la formazione di H₂.
- b) Nella regione del visibile lo squilibrio elettronico dovuto alla risonanza plasmonica superficiale permette il trasferimento elettronico dalla nanoparticella al biossido di titanio. La risonanza plasmonica dell'Au/TiO₂ si verifica in presenza di una radiazione nella regione della luce visibile a $\lambda = 560\text{nm}$.

È stato anche osservato che la dimensione e l'effetto delle nanoparticelle di Au sono influenzate dal tenore di oro, dal metodo di preparazione del catalizzatore e dalle condizioni di pre-trattamento²⁴.

Tra i quattro tipi di promozione sopra elencati quelli che risultano essere comunemente utilizzati per la trasformazione di CO₂ a CH₄ e la reazione di water splitting a H₂, sono la promozione di TiO₂ con nanoparticelle metalliche o con ossidi metallici; questo perché entrambi sono in grado di rallentare la velocità di ricombinazione della coppia elettronica, che rappresenta il problema più stringente per la fotoriduzione di CO₂.

1.4 Obiettivo della Tesi

Il presente lavoro di tesi è spinto dalla necessità di trovare soluzioni sostenibili per affrontare il grave problema ambientale rappresentato dalle emissioni di CO₂ nell'atmosfera. Per fare questo è stata sfruttata l'esperienza nell'ambito della fotocatalisi, maturata nel gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro.

Perciò lo scopo di questa tesi è lo sviluppo nella sua totalità di un processo fotocatalitico innovativo e sostenibile che permetta di trasformare la CO₂ in *solar fuels*, categoria di prodotti largamente richiesta dal mercato. Il grande vantaggio di utilizzare questa tecnologia è lo sfruttamento di una radiazione luminosa come fonte primaria di energia rinnovabile (il sole), di un agente riducente disponibile e a basso costo quale l'acqua e di un fotocatalizzatore a base di biossido di titanio, materiale dalle caratteristiche promettenti. Per raggiungere tale obiettivo sono state seguite due diverse strategie:

- ② Ottimizzazione delle condizioni di processo
- ② La formulazione del fotocatalizzatore.

2. Messa a punto del reattore

2.1 Introduzione

In catalisi eterogenea parametri come la velocità di trasferimento di massa, la velocità di reazione, l'area superficiale e le dimensioni delle particelle del catalizzatore sono molto importanti per poter convertire la CO₂, ma non sono sufficienti. Infatti la geometria del reattore fotocatalitico può influenzare l'efficienza di un processo fotocatalitico. Un aspetto importante e di interesse per incrementare l'efficienza della fotoriduzione di CO₂, è la progettazione di un reattore fotocatalitico, che permetta di migliorare le prestazioni di questa tecnologia e renderla più appetibile⁶⁷.

Il fotoreattore è un sistema esposto ad una radiazione luminosa all'interno del quale avviene l'attivazione del fotocatalizzatore per la trasformazione dei reagenti nei prodotti.

Il reattore fotocatalitico per essere efficace deve avere le seguenti caratteristiche¹⁴:

- ⊗ Deve permettere un'elevata velocità e trasferimento di massa della CO₂.
- ⊗ Deve avere una massima efficienza di irraggiamento in modo da raccogliere la massima illuminazione e intensità della luce.

Un altro parametro importante nella reazione di fotoriduzione è il mezzo di reazione. A partire dal primo studio, pubblicato nel 1979 da Inoue³⁴ per la trasformazione fotoelettrocatalitica della CO₂, la reazione è stata condotta in fase liquida (figura 20)²² in cui il catalizzatore era sospeso in acqua, posto sotto vigorosa agitazione meccanica. Un esempio di reattore in fase liquida è riportato in figura 21.

⁶⁷ K. Yuan, L. Yang, X. Du, Y. Yang, *Energy Conversion and Management*, 81 (2014) 98–105.

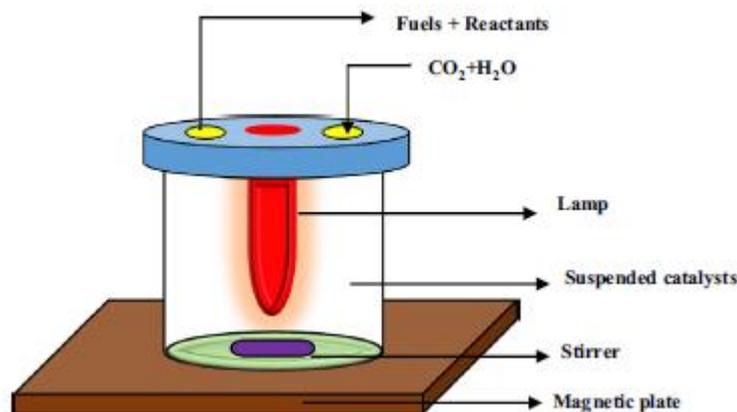


Figura 20: Schema di un reattore in fase liquida²⁷.

Questo tipo di reattore permette di caricare un'elevata quantità di catalizzatore; l'omogeneità del calore e la velocità di trasferimento di massa sono incrementati grazie alla vigorosa agitazione delle particelle del catalizzatore. Tuttavia il reattore in fase liquida comporta numerose problematiche quali⁶⁸:

- ⊗ La bassa solubilità della CO_2 in acqua a temperatura ambiente e pressione atmosferica²⁷. Per incrementare la solubilità della CO_2 in acqua è necessario dissolverla in ambiente basico, in modo da convertire la CO_2 in CO_3^{2-} o HCO_3^- i quali risultano essere molto stabili, rendendo il processo di riduzione molto più complesso⁶⁹. Inoltre l'aggiunta di una base all'interno del sistema limita la flessibilità del processo e rende il processo meno sostenibile. In alternativa, l'aumento della pressione di CO_2 permette una maggiore solubilità del reagente nel mezzo acquoso, a scapito però della sicurezza del sistema.
- ⊗ La difficoltà nella separazione dei prodotti dalla miscela di reazione. Diversi prodotti derivanti dal processo, quali metanolo e formaldeide, sono solubili in acqua e rendono difficoltosa la separazione dei prodotti dalla miscela di reazione.
- ⊗ Disattivazione del catalizzatore dovuta all'erosione del catalizzatore per attrito contro le pareti del reattore.

⁶⁸ O. Ola, M.M. Maroto-Valer, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 24 (2015) 16-42.

⁶⁹ X. Yang, T. Xiao, P.P. Edwards, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 6546-6552.

- Ⓢ La diminuzione della permeabilità alla luce perché parte della luce viene adsorbita dal mezzo di reazione prima di arrivare al catalizzatore. La penetrazione della luce è limitata dato che viene adsorbita sia dall'acqua che dalle particelle del catalizzatore.
- Ⓢ La reazione di water splitting è favorita rispetto alla fotoriduzione di CO_2 . Generalmente l'acqua non funge solo da solvente ma anche da reagente. Infatti la selettività del prodotto non dipende solo dal tipo di catalizzatore, ma anche dalla scelta del riducente.

Per questi motivi negli ultimi anni l'attenzione si è spostata da questi sistemi verso altri in cui le specie sono presenti in fase gas.

2.2 Reattori a letto fisso in fase gas

Nei reattori a letto fisso in fase gas, i reagenti gassosi vengono inviati all'interno di un reattore in cui è presente il fotocatalizzatore il quale è fissato su un supporto e viene messo a contatto con una sorgente di luce (figura 21)²⁷.

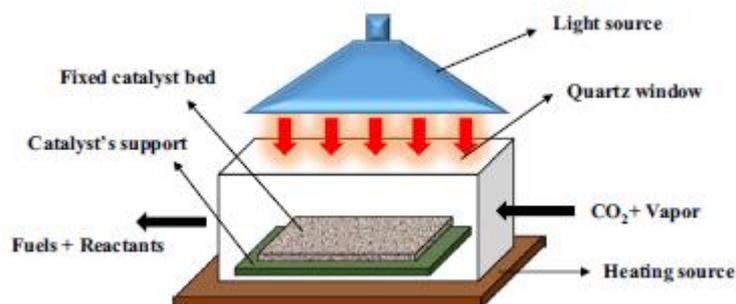


Figura 21: Schema di un reattore a letto fisso in fase gas²⁷.

L'utilizzo di un reattore a letto fisso presenta alcuni vantaggi importanti nella catalisi eterogenea che permettono di incrementare l'attività del fotocatalizzatore e di conseguenza la quantità di prodotto desiderato. I principali vantaggi di questo reattore sono la maggiore permeabilità alla luce²⁷ ed il superamento della bassa solubilità dell'anidride carbonica in

mezzo acquoso. Inoltre l'utilizzo di questo tipo di reattore ha permesso di ridurre la quantità di acqua o di altri agenti riducenti, diminuendo notevolmente i costi di esercizio.

Tuttavia per ottenere elevate conversioni di CO₂, con questo tipo di reattore erano richieste condizioni di reazione drastiche: elevate temperature come 125°C⁷⁰, pressioni come 27,6 atm⁷⁰ ed irradianza come 60000 W/m²⁷¹. Per questo motivo nel corso degli anni si è cercato di ottimizzare la conversione di CO₂ migliorando la geometria del reattore stesso.

Nel gruppo di ricerca⁷² dove è stato svolto questo lavoro di tesi veniva utilizzato un reattore cilindrico a letto fisso (figura 22) in cui la sorgente luminosa (una lampada) era situata all'esterno del reattore. Il catalizzatore era in forma di polvere e doveva avere un'opportuna granulometria per evitare le perdite di carico. Lo svantaggio di questo reattore era la parziale esposizione della superficie catalitica alla fonte luminosa che non consentiva di sfruttare tutta la luce disponibile.



Figura 22: Reattore tubolare a letto fisso.

Alla luce di tali considerazioni si è pensato di sostituirlo con un reattore che abbiamo definito a film sottile.

2.3 Reattori a film sottile

I reattori a film sottile permettono di esporre tutta la superficie del catalizzatore alla luce proveniente dalla sorgente, migliorando notevolmente le *performances*. Inoltre, l'utilizzo di

⁷⁰ S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115 (1998) 223-226.

⁷¹ J.Y. Do, Y. Im, B.S. Kwak, J-Y. Kim, M. Kang, *Chemical Engineering Journal*, 275 (2015) 288-297.

⁷² A. Olivo, V. Trevisan, E. Ghedini, F. Pinna, C.L. Bianchi, A. Naldoni, G. Cruciani, M. Signoreto, *Journal of CO₂ Utilization* (2015), Link DOI: [http:// dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.06.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.06.001).

una tecnologia a film sottile, presenta dei grossi vantaggi dato che è un metodo rapido ed economico e permette di ottenere un film uniforme⁷³.

Esistono diversi tipi di geometria per questo tipo di reattore²³:

- Ⓢ Reattore anulare (figura 23): consiste in due cilindri concentrici posti ad una certa distanza, al cui interno è introdotto il catalizzatore. La sorgente di luce è localizzata al centro e permette di irradiare la superficie interna del catalizzatore esposta. Questi reattori presentano un grande limite: essendo la sezione del reattore molto piccola (alcuni cm²)⁷⁴, la velocità del gas all'interno del reattore risulta essere elevata; in questo modo è sfavorito l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie del catalizzatore, oltre a non permettere una perfetta miscelazione dei reagenti.

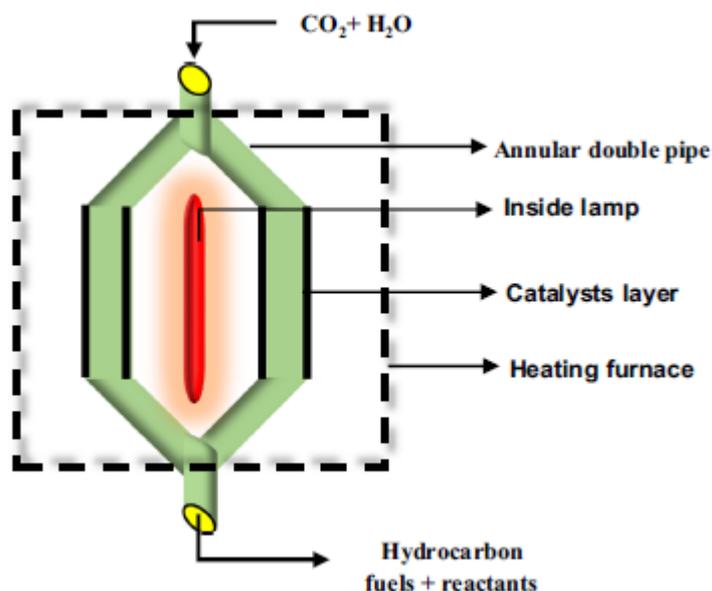


Figura 23: Schema di un reattore anulare.

- Ⓢ Reattore a fibre ottiche (figura 24): le fibre ottiche prima di essere inserite all'interno del reattore vengono rivestite di un catalizzatore sotto forma di film sottile. Successivamente viene fatto passare un fascio di luce lungo le fibre ottiche, in modo tale che avvenga la reazione fotocatalitica sulla superficie del catalizzatore. Il

⁷³ M.R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J.A. Navío, D. Fernández-Hevia, J.M. Doña-Rodríguez, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 488–497.

⁷⁴ S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 611-625.

vantaggio delle fibre ottiche è l'uniformità di irraggiamento su tutta la superficie del fotocatalizzatore dovuta alla riflessione sulle fibre della radiazione luminosa⁷⁵. Presenta però alcuni inconvenienti come la bassa forza di adesione dei catalizzatori sulla superficie delle fibre ottiche e una piccola frazione di area di catalizzatore disponibile per l'adsorbimento dell'energia dei fotoni.

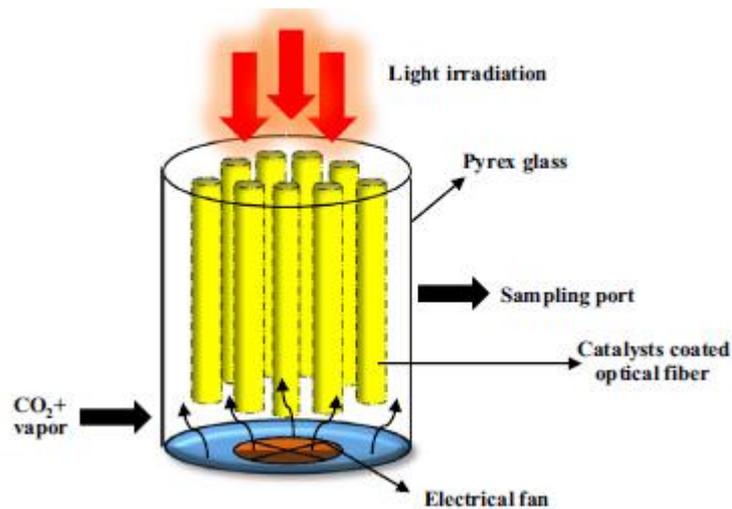


Figura 24: Schema di un reattore a fibre ottiche.

- Ⓢ Reattore monolite (figura 25): consiste in un monolite ceramico attraversato da un numero definito di canali interni di opportune dimensioni (alcuni mm)²³. I canali possono essere quadrati o circolari e il catalizzatore viene stratificato al loro interno tramite il metodo *wash coat*, ovvero il monolite viene immerso in una sospensione contenente il catalizzatore. Il vantaggio della struttura del monolite è quella di lavorare a basse pressioni e di incrementare il rapporto area superficiale e volume. Le fibre illuminanti sono poste all'interno dei canali del monolite. Questo reattore purtroppo necessita di un filtro che blocchi le particelle di grandi dimensioni non perfettamente aderite alla superficie del monolite. Infatti se entrano nel sistema possono danneggiare la lampada oppure possono ridurre la penetrazione della radiazione della luce.

⁷⁵ T-V. Nguyen, J.C.S. Wu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 864–872.

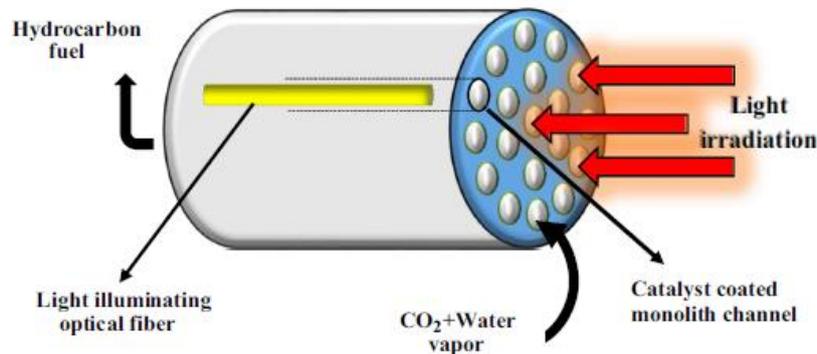


Figura 25: Schema di un reattore a monolite.

- Ⓢ Reattore tubolare (figura 26): stessa geometria di un reattore tubolare a letto fisso, solo che in questo caso il catalizzatore viene spalmato all'interno delle pareti del tubo creando un film sottile. La lampada viene posta all'interno del tubo in modo da illuminare tutta la superficie del catalizzatore.

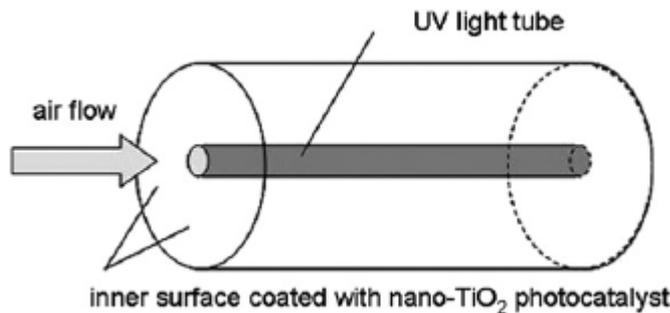


Figura 26: Schema di un reattore tubolare a film sottile⁷⁶.

- Ⓢ Reattore piatto⁷⁶ (figura 27): permette di utilizzare completamente la superficie di una delle due lastre di vetro; in questo caso si riesce a creare un film sottile omogeneo e uniforme del catalizzatore su tutta la superficie della lastra. Lo spessore dello strato è sufficientemente sottile da permettere l'esposizione alla luce dell'intera superficie del catalizzatore, riducendo le limitazioni sul trasferimento di calore e di massa

⁷⁶ M.A. Al-Nakoua, M.H. El-Naas, B. Abu-Jdayil, Fuel Processing Technology, 92 (2011) 1836–1841.

rispetto ai catalizzatori in polvere. Questo tipo di reattore permette un controllo della temperatura grazie alla buona aderenza sulla lastra di vetro.

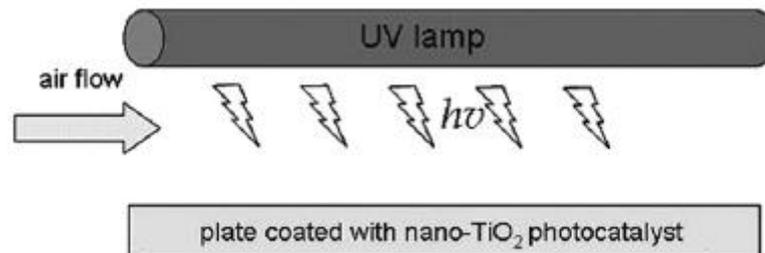


Figura 27: Schema di un reattore piatto a film sottile.

In questo lavoro, al fine di ottimizzare la geometria del reattore, si sono confrontate due tipologie di reattore, uno è il reattore a letto fisso tubolare e l'altro è il reattore piatto a film sottile.

2.4 Parte sperimentale

L'ottimizzazione del sistema è stata effettuata lavorando con un catalizzatore commerciale. È stato utilizzato il Mirkat 211, dato che presenta un'elevata area superficiale pari a 339 m²/g e la fase cristallografica è la fase anatasio che risulta essere quella più attiva per il processo di fotocatalisi. Diversamente dal resto della letteratura, le prove sono state condotte operando in condizioni blande di temperatura, pressione e irradianza.

2.4.1 Preparazione del letto catalitico nel reattore tubolare a letto fisso

Procedimento:

Uno dei problemi che si può riscontrare in un reattore a letto fisso tubolare è la perdita di carico di gas. Per ovviare a tale problematica il catalizzatore, prima di essere introdotto nel reattore, deve essere manipolato al fine di ottenere particelle di forma e dimensioni definite. Per questo il catalizzatore commerciale, Mirkat 211, prima di essere introdotto all'interno del reattore è stato sottoposto ad una serie di passaggi. Inizialmente è stato compresso ad una pressione di 5 t/cm² per cinque minuti, successivamente è stato macinato e setacciato al fine di ottenere particelle con un diametro di 50-70 mesh ovvero 0,2-0,3 mm. Nel reattore sono stati introdotti 400 mg di catalizzatore (figura 28).



Figura 28: Reattore a letto fisso tubolare.

2.4.2 Preparazione del letto catalitico nel reattore piatto a film sottile

Procedimento:

Per formare il film sottile su una delle pareti interne del reattore si è utilizzata una sospensione di catalizzatore Mirkat 211 (figura 29).



Figura 29: Reattore piatto a film sottile.

In un vial sono stati introdotti 10 mg di catalizzatore Mirkat 211 e 1 mL di 2-propanolo (CH₃CH(OH)CH₃), Fluka con purezza > 99,8%. È stato scelto questo solvente per la sua elevata tensione di vapore. Al fine di rendere la sospensione omogenea, essa prima è stata posta in agitazione a 500 rpm per circa 1/2 ora e poi è stata posta in un bagno ad ultrasuoni

per circa un'ora. Una volta pronta, la sospensione è introdotta con una pipetta Pasteur nel reattore, formando tre strati in modo da distribuire uniformemente tutto il catalizzatore sulla superficie del reattore che è scaldato per favorire l'evaporazione del solvente. Infine il reattore è posto in stufa per un'ora alla temperatura di 110°C, in modo da rimuovere completamente il 2-propanolo.

2.5 Test di reattività

I test di reattività sono stati effettuati utilizzando l'apparato sperimentale schematizzato in figura 30⁷⁹.

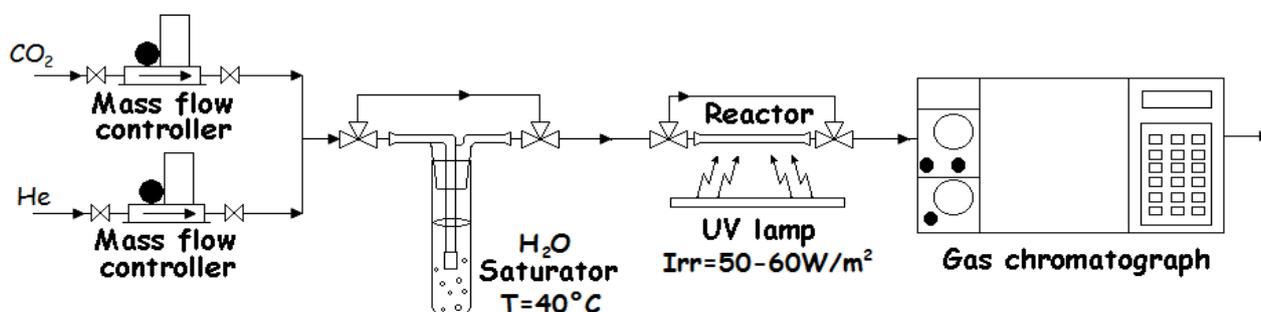


Figura 30: Apparato sperimentale per le fotoreduzione catalitica di CO₂⁷⁹.

È un sistema versatile in quanto si adatta ai due tipi di reattori studiati:

- ⊗ Reattore a letto fisso tubolare: avente un diametro di 4 mm e lungo 40 mm.
- ⊗ Reattore piatto a film sottile: avente un'altezza di 18 mm, la distanza tra le due superfici piatte di 2mm e lungo 40 mm.

Entrambi sono in vetro borato permeabile alla luce UV e hanno lo stesso volume pari a circa 1,5 cm³.

Per effettuare un test di reattività vengono utilizzati 400 mg di catalizzatore avente una determinata granulometria per un reattore tubolare a letto fisso, mentre una quantità nettamente inferiore per un reattore piatto a film sottile, pari a 10 mg di catalizzatore senza modificare le dimensioni delle particelle. Una volta preparato e montato il reattore con all'interno il catalizzatore, lo si lascia per una notte in flusso laminare di elio, pari a 2

mL/min, in modo da far desorbire dal catalizzatore molecole come acqua, ossigeno e anidride carbonica, pulendo così la superficie. Le condizioni in cui si opera in questo processo sono blande; si utilizza una lampada a mercurio che oltre ad essere la fonte di calore, è la fonte di raggi UV; lavora in un range di frequenza di 315-400 nm, con un'irradianza di 50 W/m², monitorata con un rilevatore UV costituito da un lettore Delta Ohm HD 2302.0 e di una sonda LP 471.

Si prepara successivamente una miscela di CO₂/H₂O (i rapporti effettivi di CO₂/H₂O sono pari a 13,3 mol/mol) facendo gorgogliare un flusso 20mL/min di CO₂ pura in un saturatore di H₂O posto ad una temperatura di 40°C. Una volta che la composizione della miscela rimane costante, questa viene fatta passare all'interno del reattore.



Reazione 3: Fotoriduzione catalitica di CO₂

La reazione procede per 6 ore. Per l'analisi è stato utilizzato un Gas Cromatografo munito di colonna impaccata di 2 m riempita con Porapak Q (80-100 mesh).

Nonostante siano stati sviluppati diversi tipi di reattori per migliorare il processo fotocatalitico, al meglio della nostra conoscenza, i lavori riportati in letteratura presentano condizioni di reazione sostenute. Per questo motivo è stato deciso di testare i due reattori scelti, lavorando in condizioni blande per migliorare la sostenibilità del processo.

2.6 Risultati e discussione

Per ciascun test catalitico è stata valutata sia la quantità assoluta di metano ottenuto, che l'attività del campione tramite la determinazione del TON (turn over number) espressa come μmoli di metano prodotte per grammo di catalizzatore. In figura 31 vengono riportate le quantità assolute di metano prodotte (esprese in μmoli) in funzione del reattore che è stato utilizzato.

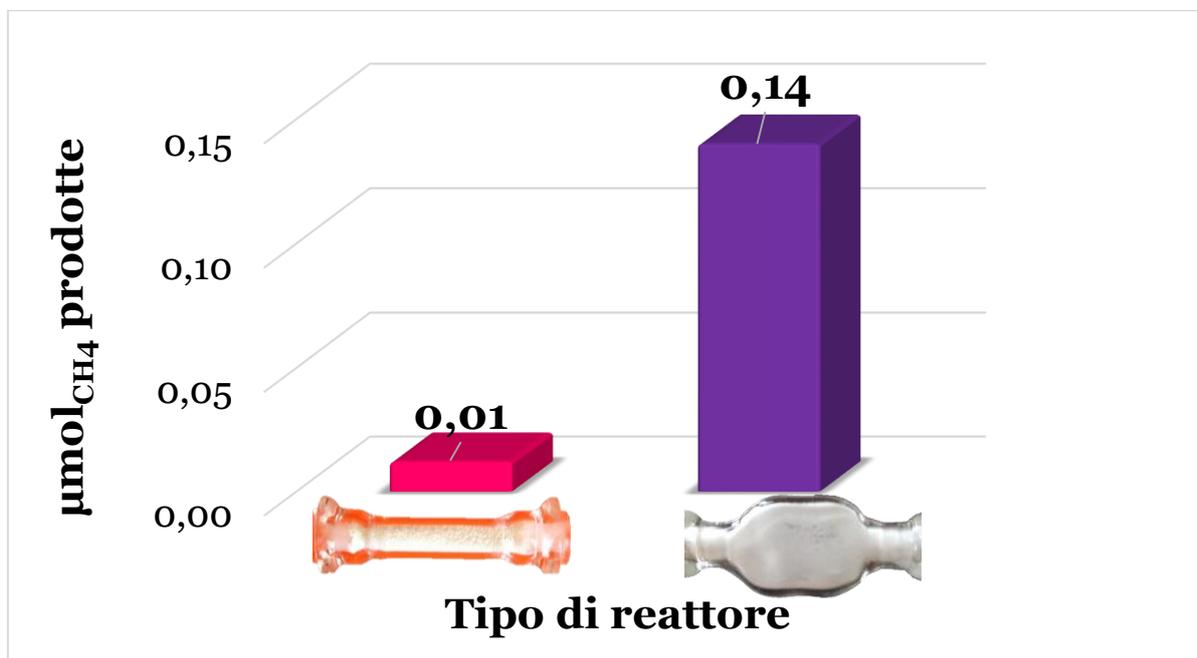


Figura 31: Confronto quantità di metano prodotto utilizzando un reattore tubolare a letto fisso e un reattore a film sottile.

Appare evidente che passando da un reattore a letto fisso tubolare ad un reattore piatto a film sottile la quantità assoluta di metano prodotta è nettamente superiore. Per un reattore a letto fisso tubolare la quantità assoluta di metano prodotto è pari a 0,01 μmol, mentre è nettamente superiore (di un ordine di grandezza) per un reattore piatto a film sottile, pari a 0,14 μmol. Inoltre è importante sottolineare che la quantità di catalizzatore impiegata nel caso del reattore a film sottile è notevolmente inferiore. Il reattore piatto a film sottile permette la completa esposizione del catalizzatore alla luce, massimizzando la *performance* del catalizzatore e producendo così una maggiore quantità di prodotto desiderato.

In figura 32 invece vengono riportati i turn over number (TON = μmol_{CH₄} prodotte/g) in funzione del tipo del reattore utilizzato.

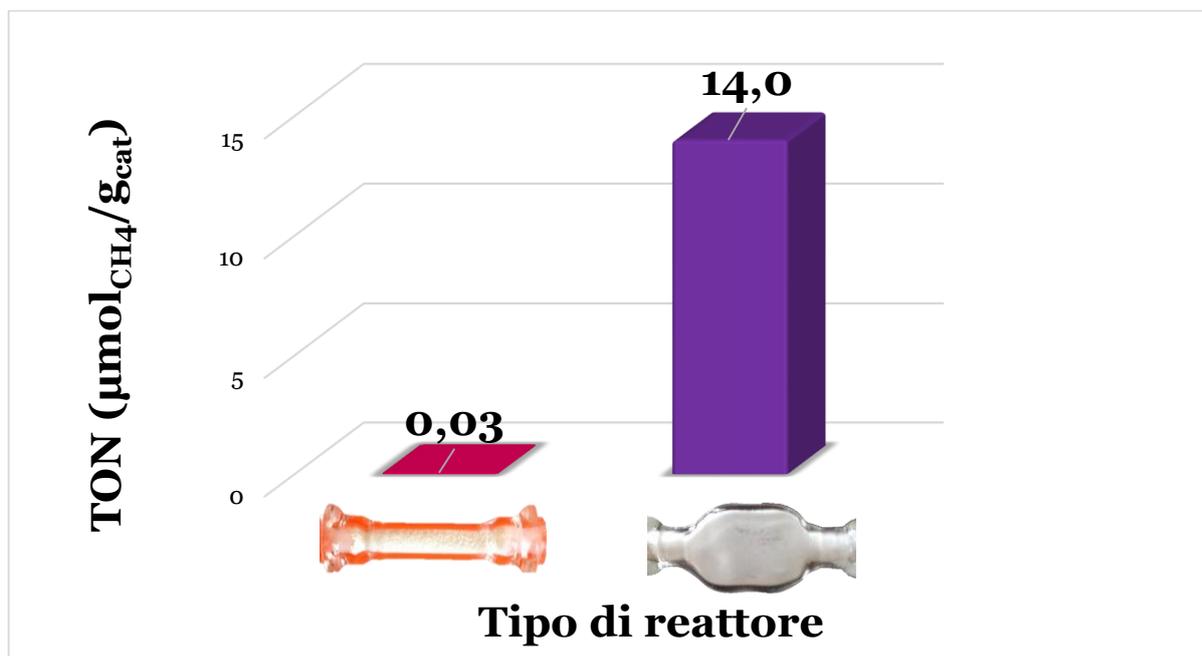


Figura 32: Andamento del TON utilizzando un reattore a letto fisso tubolare e un reattore a film sottile.

Utilizzando un reattore a letto fisso tubolare l'attività del catalizzatore presenta un valore di $0,03 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{cat}}$, mentre per un reattore piatto a film sottile è pari a $14,0 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{cat}}$, valore di tre ordini di grandezza superiore rispetto al precedente. Quindi si conferma quello che è stato precedentemente discusso per la tabella 1, ovvero che nel reattore a film sottile tutta la superficie del catalizzatore viene esposta alla radiazione, migliorando notevolmente le prestazioni dello stesso sia in termini di efficienza fotocatalitica che in termini di funzione del catalizzatore.

Il risultato da noi ottenuto è paragonabile a quelli riportati in letteratura, ma è opportuno ricordare che le condizioni di reazione del nostro lavoro sono molto più blande. Questo ci permette sicuramente di affermare che il reattore a film sottile permette al fotocatalizzatore di svolgere al meglio la propria funzione.

2.7 Conclusioni

La prima parte del lavoro di tesi è stata indirizzata all'ottimizzazione del processo. Abbiamo deciso di lavorare in condizioni estremamente blande di temperatura, pressione ed irradianza, a differenza di quanto riportato ad oggi in letteratura, al meglio della nostra conoscenza.

Per massimizzare l'efficienza del processo abbiamo realizzato un reattore piatto a film sottile. Questo ha permesso di aumentare in maniera considerevole la prestazione del fotocatalizzatore.

Lo sviluppo di questo tipo di reattore ha portato anche ad una consistente diminuzione della quantità di catalizzatore (10 mg contro i 400 mg impiegati nel reattore tubolare) semplificando al tempo stesso la procedura e riducendo i tempi ed i costi del processo.

Per incrementare ulteriormente le *performances* del processo, l'attenzione è stata spostata verso il catalizzatore, il cuore dell'intero processo fotocatalitico.

3 Il Catalizzatore

3.1 Introduzione

Il secondo obiettivo della tesi è stato lo sviluppo di un catalizzatore efficiente per la riduzione della CO₂ allo scopo di massimizzare l'attività fotocatalitica. Inizialmente è stata valutata l'influenza dell'approccio sintetico. A tal fine sono stati confrontati due metodi: la precipitazione⁷⁷ e la tecnica sol-gel.

3.2 Precipitazione

Come primo metodo di preparazione dei campioni è stato scelto il metodo di precipitazione. Questo metodo si divide in tre fasi. Nella prima fase avviene la sovrasaturazione, in cui da una soluzione sovra satura di un sale, per mezzo della variazione del pH con una base (agente precipitante), si verifica l'idrolisi del precursore. A questo punto inizia la seconda fase che è la precipitazione del precursore, essendo poco solubile nel mezzo basico; si verifica il processo di nucleazione. Durante l'invecchiamento, invece, le particelle di idrossido formatesi si agglomerano e crescono rendendo più stabile il precipitato. Questo passaggio è molto delicato e dipende da diversi parametri, quali: la concentrazione, pH, temperatura ecc... La velocità di nucleazione e di crescita è correlata alle dimensioni delle particelle⁷⁸. Successivamente vengono effettuati dei lavaggi in modo da rimuovere i contro-ioni derivanti dal precursore, che potrebbero inibire l'attività del catalizzatore⁴⁹. Infine si effettua l'essiccamento del precipitato in modo da eliminare l'umidità in eccesso dall'idrossido. I solidi ottenuti, vengono infine calcinati in atmosfera ossidante per ottenere l'ossido di titanio.

3.3 Sol-gel

La tecnica sol-gel è un metodo versatile ed efficiente per la preparazione di nanoparticelle di TiO₂, che opera in condizioni di reazione blande. Questa tecnica (figura 34) prevede il

⁷⁷ S. Sakthivel, M.C. Hidalgo, D.W. Bahnemann, S.U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelphol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 31-40.

⁷⁸ *Appunti di lezione Chimica Industriale 2*, F. Pinna, A.A. 2013-2014.

passaggio da una sospensione colloidale SOL (dispersione di particelle solide di dimensioni tra 1-1000 nm in un liquido), ad un reticolo polimerico tridimensionale rigonfio di solvente, GEL, le cui unità monomeriche interagiscono tra di loro con forze deboli (di Van der Waals e/o legami a idrogeno)⁷⁹ (figura 33).

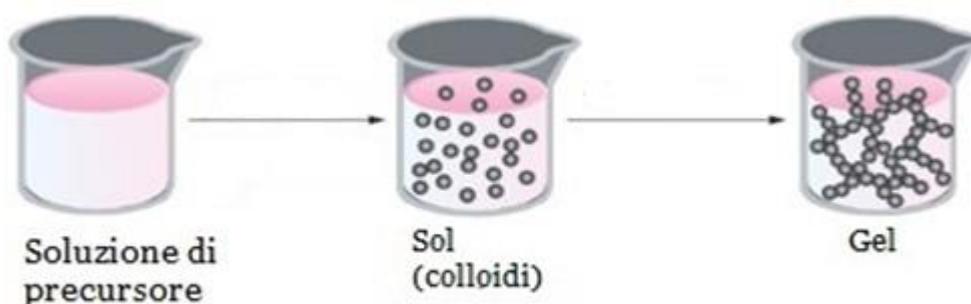


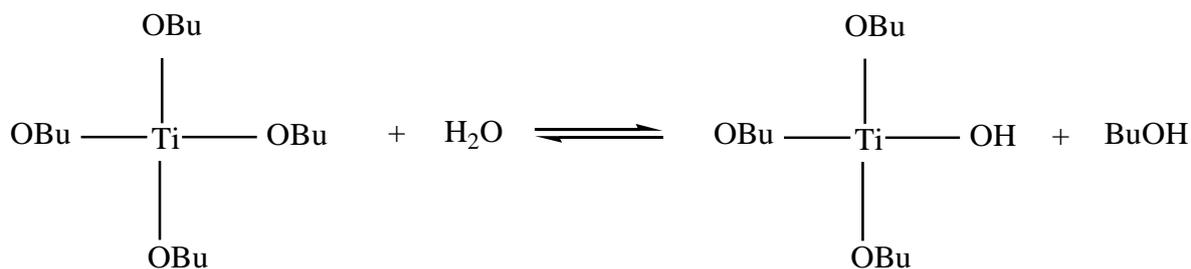
Figura 33: Tecnica sol-gel⁸⁰.

Le due reazioni principali della tecnica sol-gel sono: idrolisi e condensazione che devono avvenire contemporaneamente, per ottenere un gel invece della precipitazione dell'idrossido metallico. In seguito vengono riportate tali reazioni riferite agli alcossidi di titanio, utilizzati quali precursori nel presente lavoro.

1. La reazione di idrolisi che consiste nella reazione di sostituzione nucleofila dei gruppi $-O\text{Bu}$ dell'alcossido con i gruppi $-OH$ dell'acqua. Essendo il titanio un metallo elettropositivo subisce facilmente e velocemente l'attacco nucleofilo da parte dell'acqua.

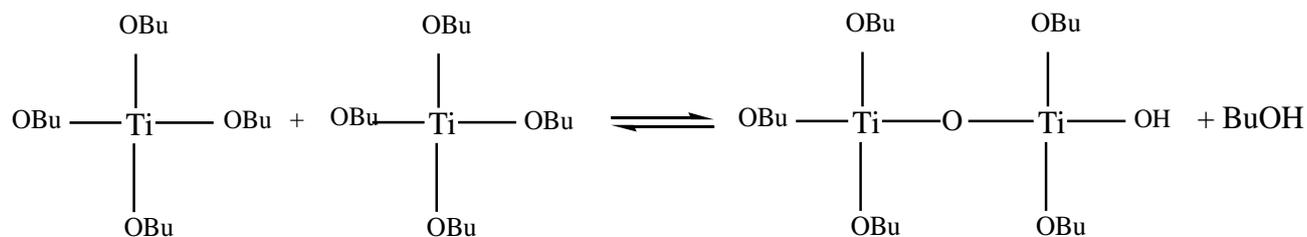
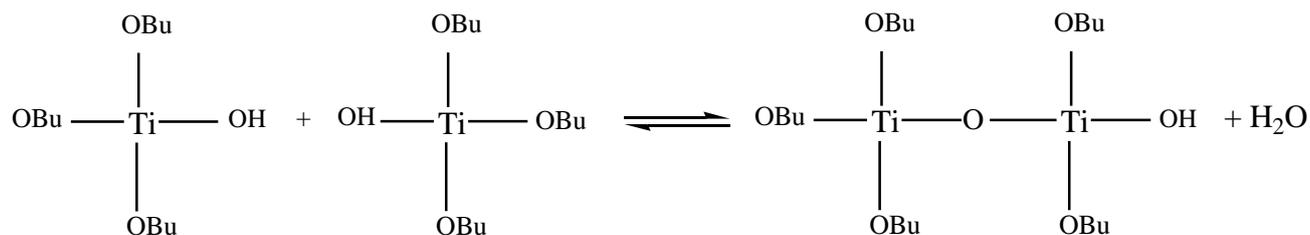
⁷⁹ L. L. Hench, J.K. West, Chemical Reviews, 90 (1990) 33-72.

⁸⁰ C. Jeffrey Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel science, Academic press INC., San Diego (1990) 52-59.



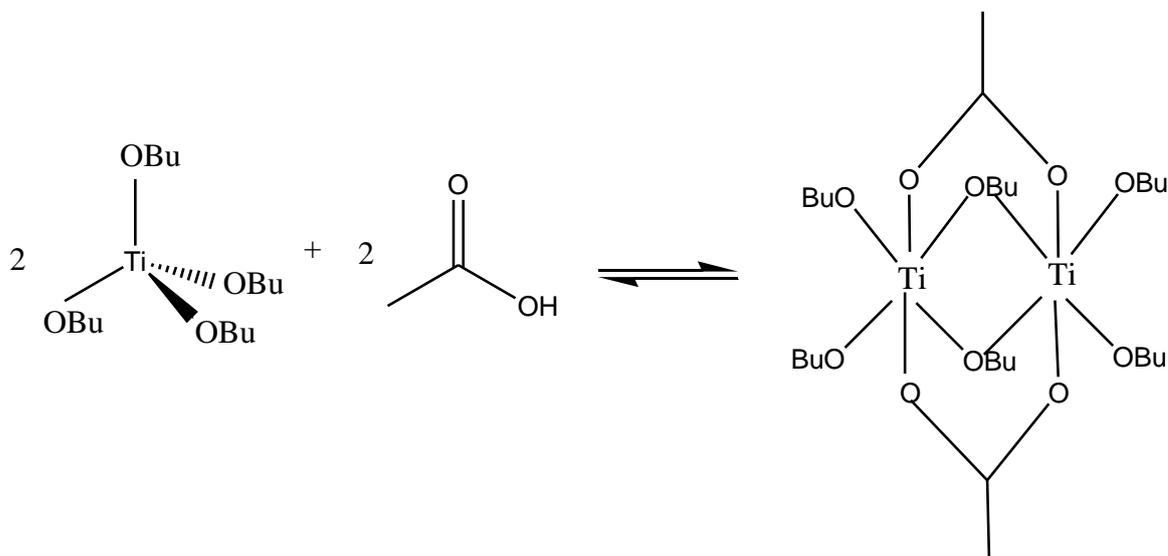
Reazione 4: Idrolisi del butossido di titanio.

2. La reazione di condensazione è una reazione di polimerizzazione tra specie idrossilate, portando alla formazione di legami Ti-O-Ti con l'espulsione di molecole d'acqua o di alcol. Questa reazione prevede la formazione di un reticolo tridimensionale in base alle condizioni di reazione.



Reazione 5: Condensazione del butossido di titanio.

La velocità di idrolisi e condensazione determina la struttura finale del gel. Esistono molte variabili che possono influenzare la qualità e le proprietà del prodotto finale⁸¹ come la scelta del solvente, l'uso di un agente stabilizzante⁸², la temperatura e il rapporto molare acqua/alcolossido. Essendo l'alcolossido di titanio altamente reattivo, a causa della sua elettropositività, la reazione di idrolisi risulta essere molto veloce, quindi per moderare la sua reattività ed evitare la formazione di un precipitato, è necessario rallentare il processo. A tal scopo si usano agenti ritardanti, quali ad esempio, l'acido acetico o l'acetilacetone; nel caso dell'acido acetico avviene una reazione esotermica che permette l'aumento del numero di coordinazione, da un Ti(IV) con N = 4 a un Ti(IV) con N = 6, occupando i siti di coordinazione e sfavorendo reazioni di attacco nucleofilo, come si osserva dalla reazione sotto riportata:



Reazione 6: Coordinazione dell'acido acetico al butossido di titanio.

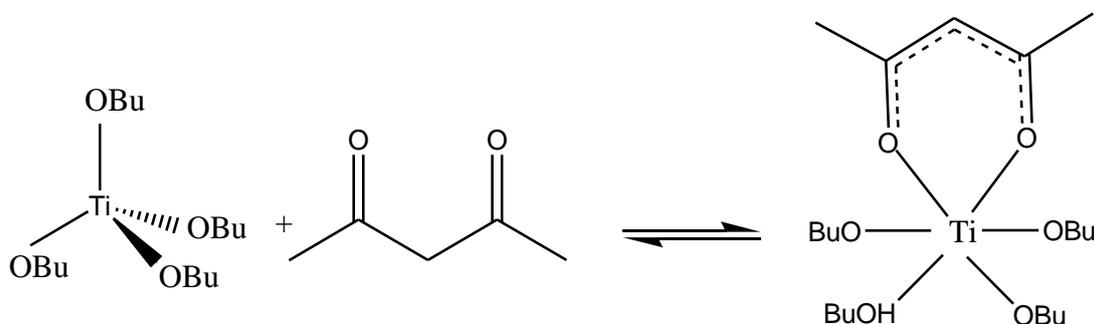
Siccome l'acetato, nel momento in cui si lega al titanio, ha una densità di carica negativa che risulta essere maggiore rispetto al butossido, avviene la stabilizzazione della densità del titanio in modo più efficace; in questo modo l'acetato rimane fortemente legato al titanio

⁸¹ C. Sanchez, C. Livage, J. Henry, M. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 65-76.

⁸² L. Brian, P. Bischof, M. A. Anderson, *Chemistry of Material*, 7 (1995) 1772-1778.

durante il processo di idrolisi e condensazione, impedendo così la precipitazione immediata dell'idrossido⁴. La stabilità elettronica che si crea in questa reazione consente di rallentare la reazione di idrolisi.

L'acetilacetone, va a coordinarsi al Ti(IV) sostituendosi ai leganti del titanio impedendo che avvenga l'espansione della sfera di coordinazione e rallentando la sostituzione nucleofila del gruppo -OBu con il gruppo -OH, come mostrato nella seguente reazione:



Reazione 7: Coordinazione dell'acetilacetone al butossido di titanio.

Inoltre l'acetilacetone occupando i siti di coordinazione quando il Ti(IV), il quale presenta una geometria ottaedrica, non permette un'ulteriore espansione della sfera di coordinazione, rallentando la reazione di idrolisi.

Uno dei vantaggi di questa tecnica è quella di operare in condizioni blande di temperatura e pressione⁸³. Controllando i parametri di sintesi è possibile ottenere materiali con elevata porosità e area superficiale⁸⁴.

Una volta sintetizzato il catalizzatore si effettua un processo di essiccaamento per eliminare l'eccesso di acqua o di alcol presente. Tipicamente la tecnica sol-gel porta alla formazione di

⁸³ M. Signoretto, V. Nichele, E. Ghedini, F. Pinna, G. Cerrato *One-step synthesis of silica gel used in the controlled release of drug* in A. Gedeon, P. Massiani, F. Barbonneau, Zeolites and Related materials - Trends, Targhets and Challenges, Amsterdam, Elsevier, 174 (2008) 489-492.

⁸⁴ M. Signoretto, E. Ghedini, F. Menegazzo, G. Cerrato, V. Crocella, C. Bianchi, Microporous and Mesoporous Materials, 165 (2012) 134-141.

TiO₂ in fase amorfa il quale viene trasformato nella fase cristallina anatasio attraverso il processo di calcinazione.

3.4 Parte Sperimentale

3.4.1 Sintesi dei catalizzatori utilizzando il metodo di precipitazione

Reagenti:

Ossisolfato di titanio (TiOSO₄ · xH₂O · yH₂SO₄), *Sigma-Aldrich*, Ti > 29%.

Idrossido di sodio (NaOH), *Carlo Erba*, purezza > 97%.

H₂O distillata

Procedimento:

In un becher da 250 mL si introducono 34,55 g di TiOSO₄ in 100 ml di H₂O distillata. Si ottiene una sospensione di colore bianco. Si lascia la soluzione in agitazione fino alla completa solubilizzazione del precursore, ovvero quando la soluzione bianca diventa limpida (durata circa 1 ora e 30 min). In un becher da 600 mL si introducono 200 mL di acqua, all'interno del quale si fa gocciolare con una pompa peristaltica (flusso di 1,2 mL/min), munita di un tubo in tygon, la soluzione acida di TiOSO₄. A questo punto per aggiustare il pH a 7 si aggiunge goccia a goccia una soluzione 9 M dell'agente precipitante, NaOH; il tutto viene monitorato con un pHmetro Metrohm 691 (figura 34).

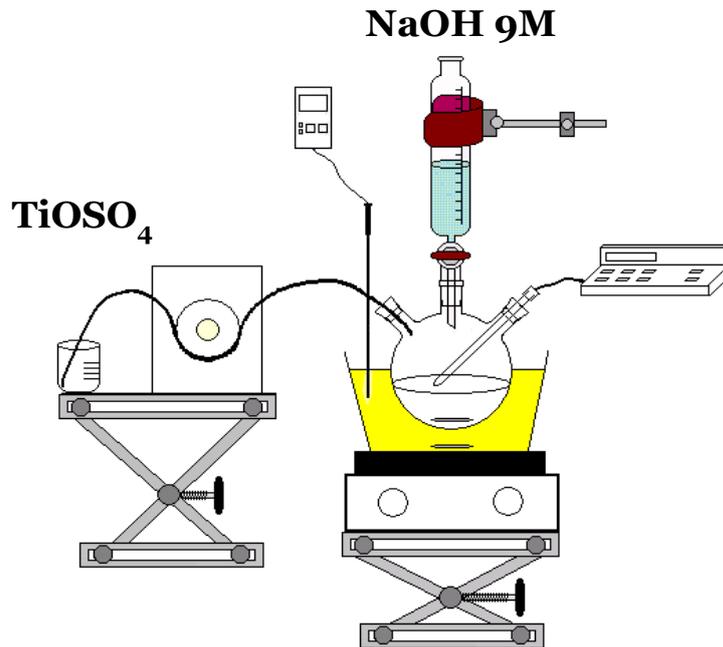


Figura 34: Sintesi campioni con il metodo di precipitazione.

Dato che si osserva la formazione di piccoli nuclei bianchi di $\text{Ti}(\text{OH})_4$, la velocità di agitazione è stata aumentata da 200 a 700 rpm in modo da renderla omogenea. Successivamente si effettua l'invecchiamento dei campioni per stabilizzare l'idrossido precipitato; si pone la sospensione in un pallone da 600 mL e lo si immerge in un bagno di glicole etilenico riscaldato a refluxo ad una temperatura di 60°C per 20 ore. Trascorso questo tempo si lascia raffreddare il pallone a temperatura ambiente e poi si filtra l'idrossido precipitato. Vengono in seguito effettuati dei lavaggi con acqua in modo da eliminare completamente gli ioni solfato del precursore. L'idrossido è posto in stufa ad essiccare a 110°C per tutta la notte ed è successivamente macinato e calcinato a 400°C con velocità di riscaldamento di $2^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flusso d'aria di $30\text{ mL}/\text{min}$ per 4 ore, per trasformare l'idrossido in ossido. Si è ottenuta una polvere di colore bianco. I campioni ottenuti sono stati denominati con la sigla $\text{T}_\text{P}400$, dove T indica TiO_2 , p scritto al pedice sta per precipitazione e 400 sta per la temperatura di calcinazione.

Di seguito viene riportato uno schema che riassume la sintesi dei campioni utilizzando il metodo di precipitazione (figura 35):

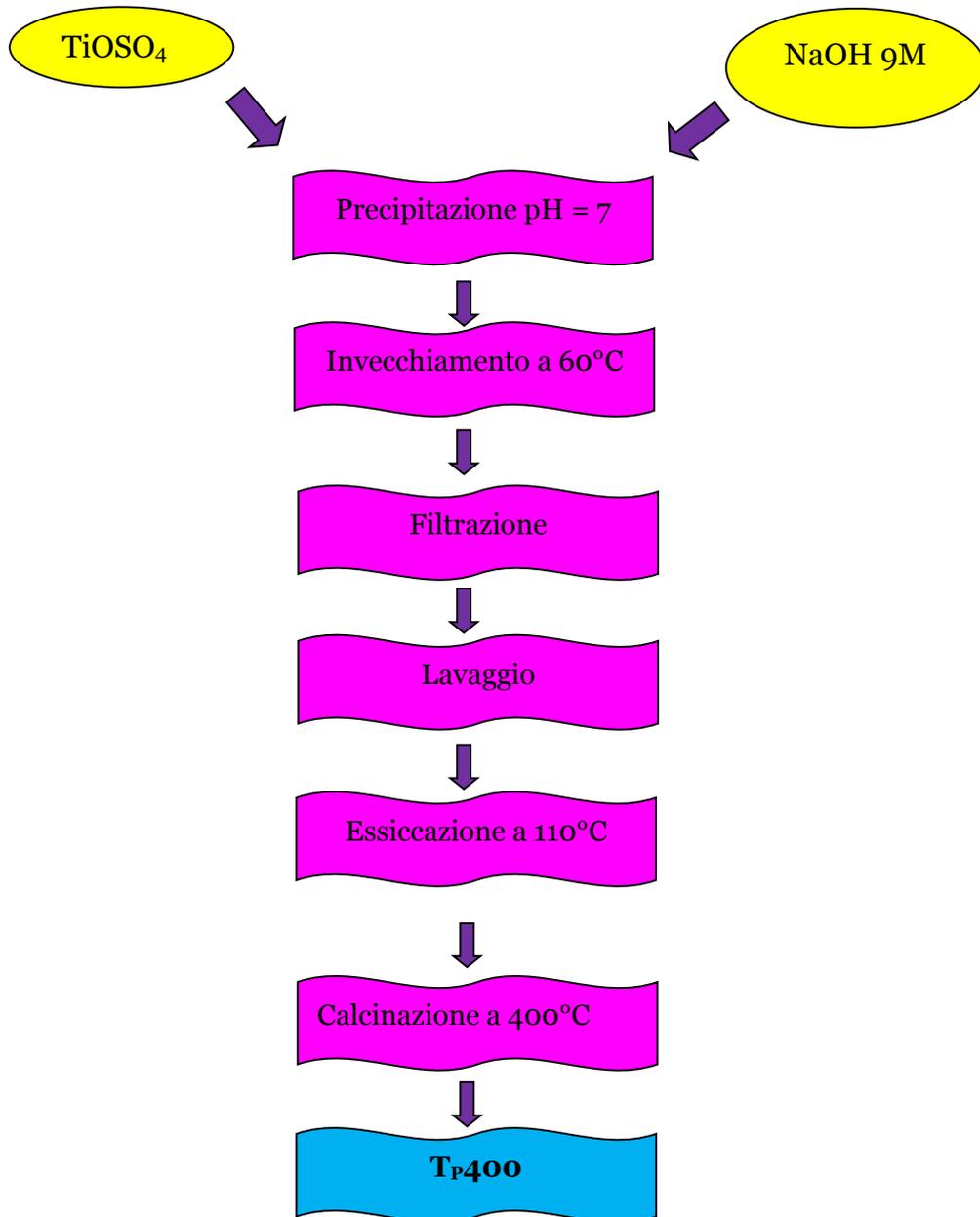


Figura 35: Schema riassuntivo per la preparazione dei campioni tramite il metodo di precipitazione.

3.4.2 Sintesi dei catalizzatori utilizzando la tecnica sol-gel

Reagenti:

Tetrabutossido di titanio $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, *Sigma-Aldrich*, purezza > 97%.

Butanolo (BuOH), *Sigma Aldrich*, purezza > 99%.

Acido acetico CH_3COOH , *VWR*, purezza > 99,9%.

Acetilacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), *Fluka* purezza > 99,5%.

H_2O distillata

Procedimento:

In un becher da 1 L si prepara una soluzione acidulata costituita da 600 mL di una soluzione di acido acetico di concentrazione 0,2 vol %. Si aggiungono alla soluzione una miscela costituita da 30 mL di $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 30 mL di butanolo e 6,3 mL di acetilacetone, con un flusso di 1,5 mL/min, utilizzando una pompa peristaltica munita di un tubo in tygon (figura 36).

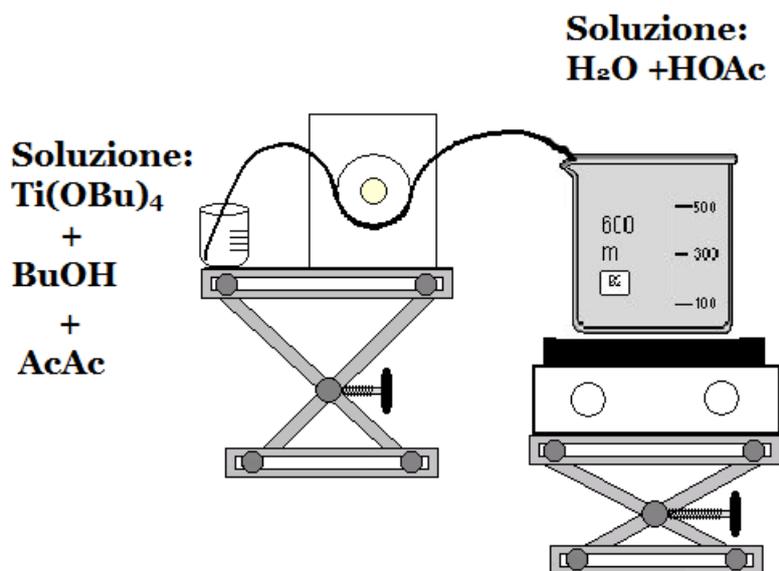


Figura 36: Sintesi campioni con tecnica sol-gel.

Una volta terminato il gocciolamento si lascia la soluzione sotto agitazione a 500 rpm per 3 ore, in modo da mantenere la sospensione omogenea. Trascorso questo tempo si effettua un processo di invecchiamento della soluzione in un bagno a glicole termostato a 90°C a pressione autogena per 42 ore. L'idrossido di titanio viene successivamente essiccato a 90°C. Infine si effettua un processo di calcinazione a 400°C con velocità di riscaldamento di 2 °C/min con un flusso d'aria di 30 mL/min per 4 ore, per ottenere il passaggio dall'idrossido ad ossido di titanio.

I campioni ottenuti sono stati denominati con la sigla T_{SG}400, dove T sta per TiO₂, sg scritto al pedice sta per sol-gel e 400 sta per la temperatura di calcinazione. Di seguito viene riportato uno schema (figura 40) che riassume la sintesi dei campioni utilizzando la tecnica sol-gel (figura 37):

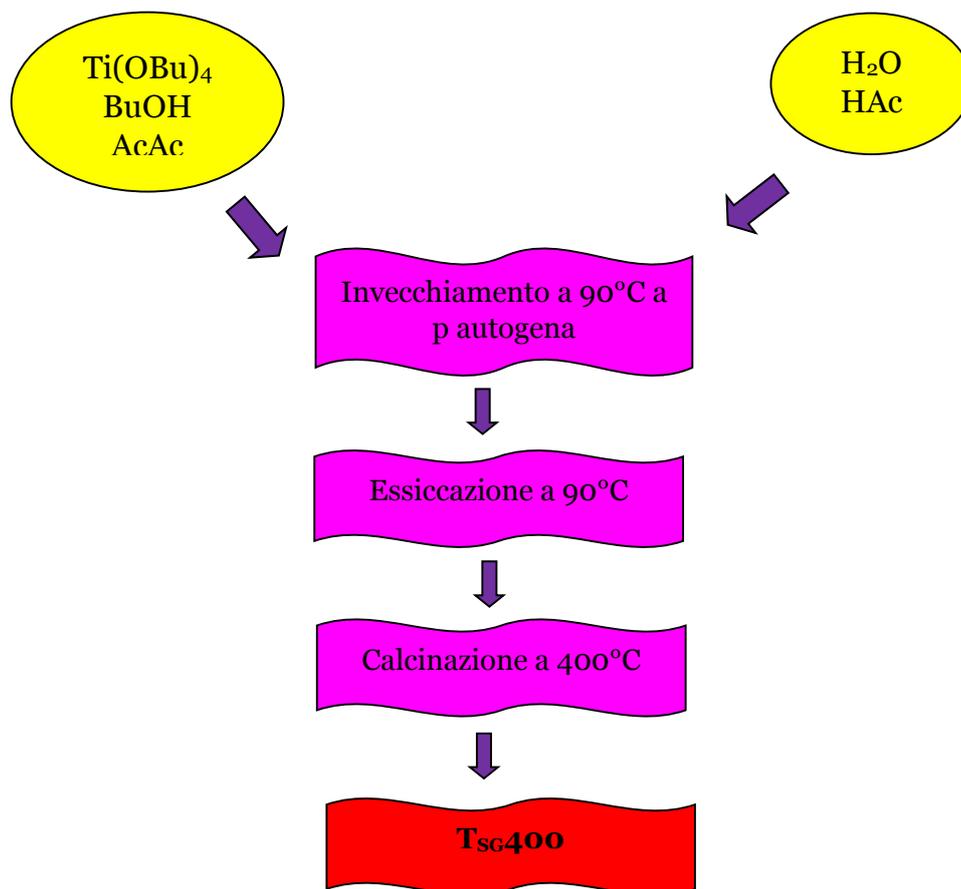


Figura 37: Schema riassuntivo per la preparazione dei campioni tramite la tecnica sol-gel.

3.5 Caratterizzazioni

Sono state effettuate delle caratterizzazioni al fine di valutare le proprietà chimico-fisiche, morfologiche e strutturali di ciascun campione sintetizzato e come queste possano influire sul processo fotocatalitico di riduzione di CO₂.

3.5.1 Termogravimetria /Analisi Termica Differenziale (TG/DTA)

La termogravimetria (TG) accoppiata all'analisi termica differenziale (DTA) permette di studiare i fenomeni che si verificano su un campione che viene sottoposto ad un aumento controllato di temperatura in un flusso di aria. I risultati di queste analisi permettono di capire quale sia la temperatura ottimale per poter effettuare la calcinazione.

La termogravimetria permette di misurare la perdita in peso del campione all'aumentare della temperatura, mentre l'analisi termica differenziale descrive la variazione di entalpia in funzione della temperatura. Accoppiando queste due tecniche è possibile determinare una trasformazione chimico-fisica del campione e la relativa temperatura. Tale variazione può essere associata o meno alla perdita in peso; il primo caso implica l'eliminazione di specie dal campione, oppure, nel secondo caso una transizione di fase.

Le analisi dei campioni preparati in questo lavoro di tesi sono state condotte dal Prof. Giuseppe Cruciani presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. È stato utilizzato un analizzatore termico STA 409 Netzsch PC/PG in un flusso d'aria di 10 mL/min scaldando a 10°C/min.

3.5.2 Ossidazione in Temperatura Programmata (TPO)

La tecnica di ossidazione in temperatura programmata (TPO) permette di determinare le specie carboniose ossidabili presenti nei campioni al variare della temperatura. La miscela di riferimento che viene utilizzata per l'analisi dei campioni è quella di un gas ossidante a flusso costante con composizione O₂ al 5% in He, con una portata di 40 mL/min. Si caricano 50 mg di campione in un reattore a U, il quale viene inserito in un forno collegato ad un

programmatore Eurotherm. Sia il reattore che il forno sono muniti di una termocoppia per ciascuno, che permette di monitorare la temperatura di riscaldamento (figura 38).

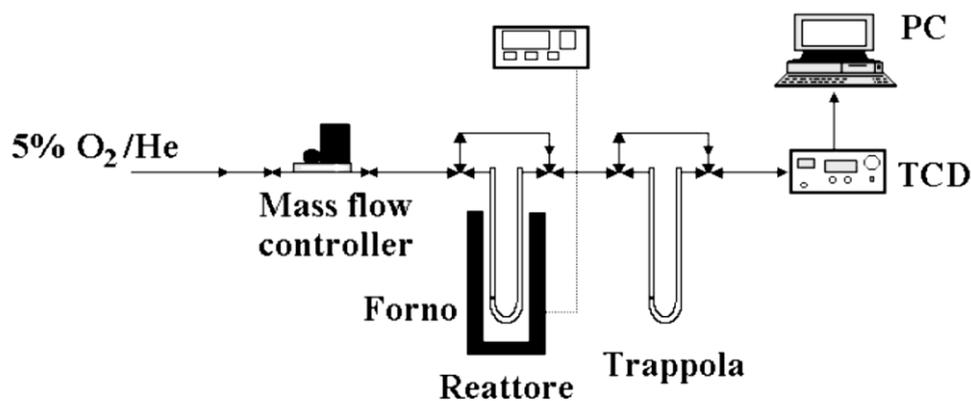


Figura 38: Schema Analisi TPO.

Il campione durante l'analisi viene riscaldato ad una velocità costante di 10°C/min, da temperatura ambiente fino a 800°C. Una volta che il campione si riscalda, la miscela di gas in uscita al reattore attraversano una trappola di calce sodata e perclorato di magnesio (anidrone) in modo da catturare tracce di H₂O e CO₂ presenti nel campione. Successivamente questo gas viene inviato ad un detector a termoconducibilità (TCD) dotato di un ponte di Wheatstone, che permette di misurare la differenza di conducibilità tra la miscela di riferimento e la miscela di gas uscenti dal reattore. Il segnale che si ottiene viene tradotto in un grafico che mette in relazione il consumo di O₂ in funzione della temperatura.

3.5.4 Fisisorbimento di N₂

La tecnica di fisisorbimento di N₂ permette di ottenere informazioni importanti per un catalizzatore eterogeneo, come area superficiale, volume dei pori e la distribuzione media delle dimensioni dei pori, i quali sono responsabili del comportamento del catalizzatore nel

corso di una reazione catalitica. In base al diametro medio dei pori (secondo la IUPAC⁸⁵) è possibile classificare i materiali porosi:

- ☉ Micropori con $d < 2$ nm.
- ☉ Mesopori con $2 < d < 50$ nm.
- ☉ Macropori con $d > 50$ nm.

In una reazione catalitica è importante conoscere questi parametri dato che l'area superficiale influenza l'attività del catalizzatore, mentre la forma e dimensione dei pori sono fondamentali in quanto devono permettere la diffusione dei reagenti e dei prodotti verso i siti attivi.

Infatti per determinare questi parametri viene utilizzato il fisisorbimento di azoto alla sua temperatura di condensazione (-196°C), attraverso il metodo in statico. Da questo adsorbimento è possibile ricavare le isoterme di adsorbimento le quali descrivono l'andamento del volume di azoto adsorbito (n_{ads}) al variare della pressione relativa (p/p_0). Sono stati classificati, in accordo con la IUPAC⁵ sei tipi di isoterme che descrivono ciascun solido poroso in base alla loro diversa forma e distribuzione dei pori (figura 39).

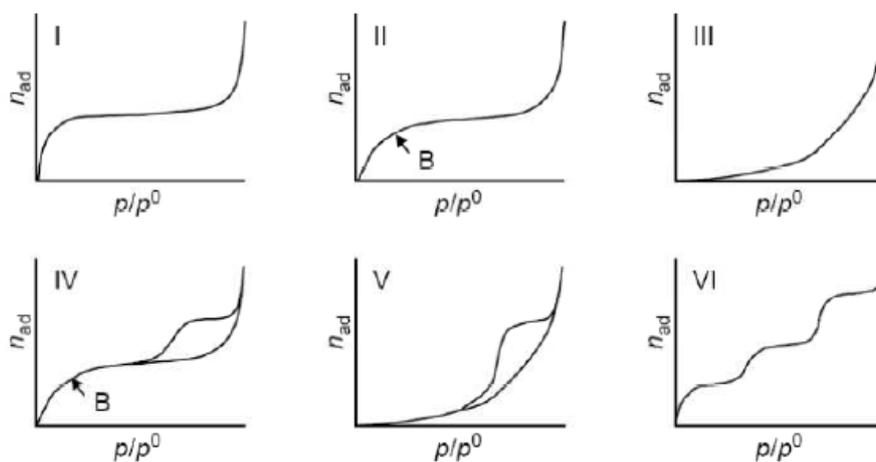


Figura 39: Sei tipi di isoterme ottenute dall'adsorbimento di N_2 .

⁸⁵ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, seconda edizione, Academic Press, (1982) London.

Le tre isoterme principali sono⁸⁶:

- ☉ Isoterma di tipo I: isoterma che descrive materiali microporosi.
- ☉ Isoterma di tipo II: isoterma che descrive materiali macroporosi o non porosi.
- ☉ Isoterma di tipo IV: isoterma che descrive materiali mesoporosi.

Invece le isoterme di tipo III e V si verificano quando le forze di adsorbimento sono deboli, quindi si osservano raramente, mentre l'isoterma VI rappresenta l'adsorbimento di un multistrato.

Le isoterme sono composte da due rami: il primo indica l'adsorbimento dell'azoto sulla superficie del catalizzatore all'aumentare della pressione relativa, il secondo indica il desorbimento dell'azoto dalla superficie del catalizzatore al diminuire della pressione relativa. In un materiale mesoporoso (isoterma tipo IV) queste due curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono, dando origine al ciclo di isteresi, dovuto al fenomeno della condensazione capillare. Secondo la classificazione IUPAC si possono distinguere quattro tipi di isteresi (figura 40)⁸⁷:

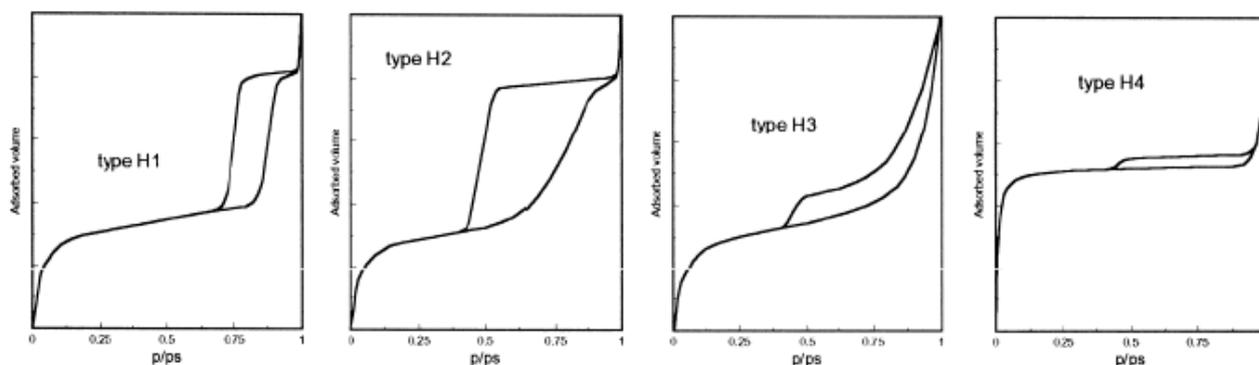


Figura 40: Quattro tipi di isteresi⁹⁰.

- ☉ L'isteresi di tipo H1 è attribuita ad una distribuzione di mesopori molto stretta.

⁸⁶ *Appunti di lezione Bio e nanomateriali: preparazione, caratterizzazione e impiego*, M. Signoreto, A.A. 2013-2014.

⁸⁷ G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.

- ☉ L'isteresi di tipo H2 è indice della presenza di mesopori interconnessi di diversa forma e grandezza.
- ☉ L'isteresi di tipo H3 viene spesso ricondotta alla presenza di pori interstiziali dovuti ad aggregati di particelle a foglietti.
- ☉ L'isteresi di tipo H4 viene attribuita alla condensazione capillare in pori interstiziali dovuti ad aggregazione di particelle⁸⁸.

Le misure per determinare l'area superficiale, il volume e la distribuzione della dimensione dei pori, sono state effettuate utilizzando un analizzatore automatico ASAP 2010 della Micromeritics. Prima di eseguire le analisi, campioni calcinati (200 mg) sono stati pretrattati ponendoli in vuoto ad una temperatura di 200°C per 2 ore. Mentre i campioni non calcinati sono stati prima posti in stufa sottovuoto a 110°C per eliminare l'umidità e successivamente pretrattati come i calcinati.

Utilizzando la teoria matematica BET (Brunauer, Emmet, Teller)⁸⁹ è possibile determinare l'area superficiale.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Equazione 1: Teoria matematica BET.

Questa equazione BET permette di calcolare la quantità di N₂ adsorbita su un monostrato molecolare (V_m), in funzione della pressione relativa P/P₀ e del volume di gas fisisorbito (V_{ads}); C è la costante BET che rappresenta la differenza tra il calore di adsorbimento e liquefazione, P è la pressione attuale e P₀ è la pressione di saturazione del monostrato.

Quindi sapendo che l'area occupata da una molecola di N₂ è pari a 16,2 Å² è possibile calcolare l'area superficiale (m²/g). Questa equazione va bene solo se i valori di P/P₀ sono inferiori a 0,3, dato che dopo questo valore non si ha più l'adsorbimento su un monostrato.

⁸⁸ L. Silvestri, M.a Pentimalli, F. Padella, ENEA, Università tecnica tecnologie dei materiali (2013) Roma.

⁸⁹ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Journal of America Chemical Society, 60 (1938) 259.

Per determinare invece la porosità del materiale si utilizza il metodo BJH (Barret, Joyner, Halenda)⁹⁰ che mette in relazione il diametro (d) con la pressione relativa P/P₀:

$$d = \frac{-4\sigma V_L}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} + 2t$$

Equazione 2: BJH.

dove σ è la tensione superficiale del liquido, V_L è il volume molare del liquido, t è lo spessore dello strato di adsorbimento sulle pareti dei pori.

3.5.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

La tecnica di diffrazione a raggi X è stata utilizzata per determinare la struttura e la cristallinità dei campioni di TiO₂ dopo il processo di calcinazione. Misura e studia gli effetti d'interazione che avvengono tra un fascio di raggi X e un materiale solido. È una tecnica fondamentale in quanto permette di determinare caratteristiche come:

- ☉ Le fasi cristalline presenti nel solido.
- ☉ La dimensione dei cristalliti.

Quando una radiazione elettromagnetica incontra un atomo avviene l'oscillazione degli elettroni interni che permettono di riflettere parte della radiazione incidente, agendo pertanto come una sorgente di un'onda sferica, con un'intensità proporzionale al numero degli elettroni presenti nell'atomo. Ciascuna sorgente d'onda sferica può dare interferenze costruttive o distruttive in base all'angolo di diffrazione (2θ), che dipende dalla geometria del reticolo cristallino (figura 41).

⁹⁰ E.P. Barret, L.S. Joyner, P.P. Halenda, Journal of American Chemical Society, 73 (1951) 373-380.

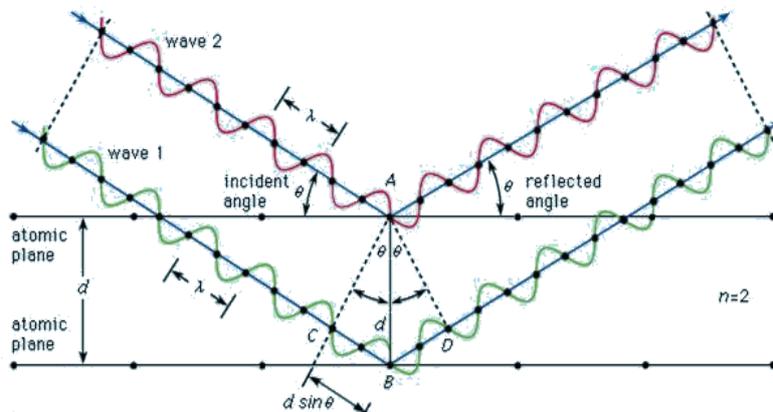


Figura 41: diffrazione a raggi X.

Applicando la legge di Bragg è possibile dare una spiegazione della diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo. Questa legge viene espressa tramite l'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equazione 3: Bragg.

dove n è l'ordine della diffrazione, λ è la lunghezza d'onda incidente, d_{hkl} è la distanza tra i piani che generano la riflessione espressa con gli indici di Miller hkl e θ è l'angolo di incidenza del fascio di raggi X, detto angolo di diffrazione.

Il diffrattogramma che si ottiene esprime l'intensità del segnale in funzione dell'angolo 2θ il quale permette di ricavare due parametri importanti:

- La posizione angolare del picco dà informazioni sulle dimensioni dei parametri di cella del campione.
- L'ampiezza a metà altezza è legata alle dimensioni del cristallo che dà la diffrazione; maggiore è l'ampiezza, più piccolo è l'oggetto e viceversa.

L'insieme dei picchi che si ottengono, descrivono la struttura cristallina del campione.

Le analisi XRD dei campioni, sono state condotte dal Prof. Giuseppe Cruciani presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. Lo strumento utilizzato per queste analisi è un rifrattometro automatico Philips PW 1829/00, dotato di un

monocromatore sul raggio diffratto (radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) ed operante a 40 kV e 30 mA. Sono riportate le seguenti condizioni operative:

- ⊗ Step size: 0,02°.
- ⊗ Antiscatter: 1/2°, 0,1 mm, 1/2°.
- ⊗ Intervallo 2θ : 5-80°.
- ⊗ Time/step: 3 secondi.

3.6 Test di reattività

Per effettuare i test di reattività è stato utilizzato lo stesso impianto di reazione descritto nel capitolo precedente (paragrafo: 2.2.1), utilizzando lo stesso procedimento.

3.7 Risultati e discussione

Una volta preparati i campioni con due approcci sintetici diversi, ovvero il metodo di precipitazione e la tecnica sol-gel, sono state effettuate delle caratterizzazioni e dei test di reattività, al fine di valutare le proprietà chimico-fisiche e morfologiche strutturali dei campioni e la loro attività fotocatalitica.

Al fine di determinare la temperatura di calcinazione per entrambi i campioni sono state effettuate delle analisi TG/DTA (figura 42).

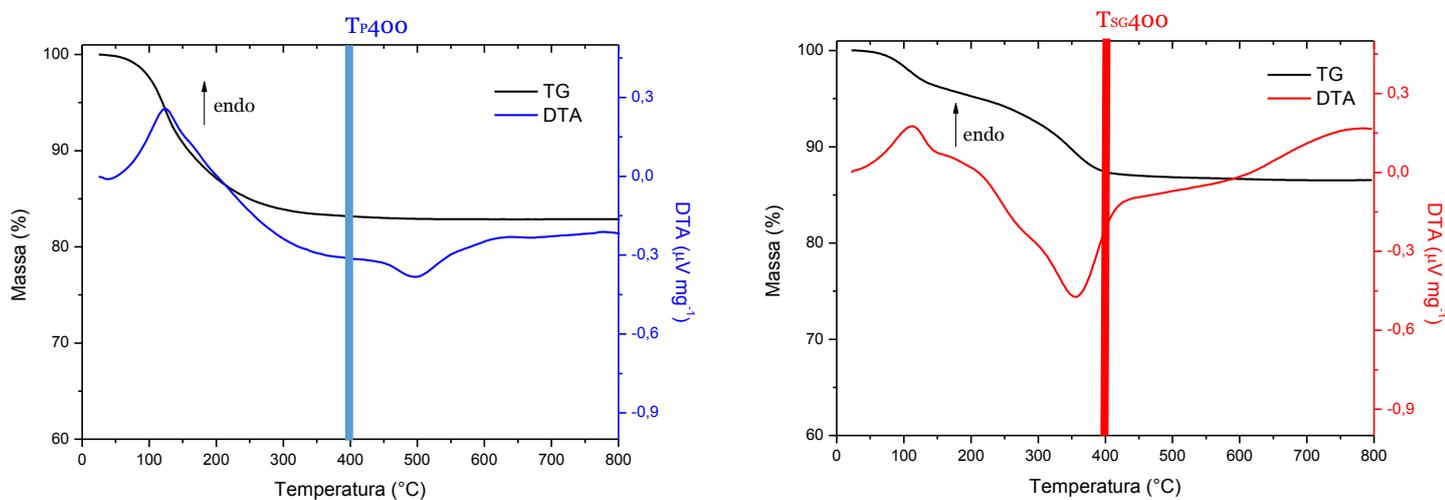


Figura 42: Analisi TG/DTA dei campioni T_p400 e T_{sg}400.

Dalle analisi sopra riportate è possibile osservare per entrambi i campioni un picco endotermico intorno ai 100°C associato alla perdita in peso di molecole d'acqua adsorbite sulla superficie del catalizzatore. Nel caso del campione preparato con il metodo di precipitazione (T_p400) si osserva, tra i 400 °C ed i 500 °C, una banda esotermica alla quale non è associata alcuna perdita in peso attribuibile probabilmente alla transizione di fase da amorfo a cristallino⁹¹. Per il campione preparato con la tecnica sol-gel (T_{sg}400) intorno ai 300-400°C si osserva una perdita in peso dovuta alla combustione dell'organico, a cui è associato un fenomeno esotermico. Questo dato è stato confermato dall'analisi TPO (figura 43), dove si osserva che l'ossidazione dell'organico inizia già alla temperatura di 200°C. Inoltre si ipotizza che a questa temperatura avvenga anche la transizione di fase da TiO₂ amorfa a cristallina. Intorno ai 700-800°C per il campione T_{sg}400, è possibile osservare, inoltre, un picco endotermico dovuto ad un arrangiamento della struttura cristallina.

⁹¹ C-X. Tang, Y. Yang, H. Pu, Applied Surface Science, 257 (2011) 8391-8395.

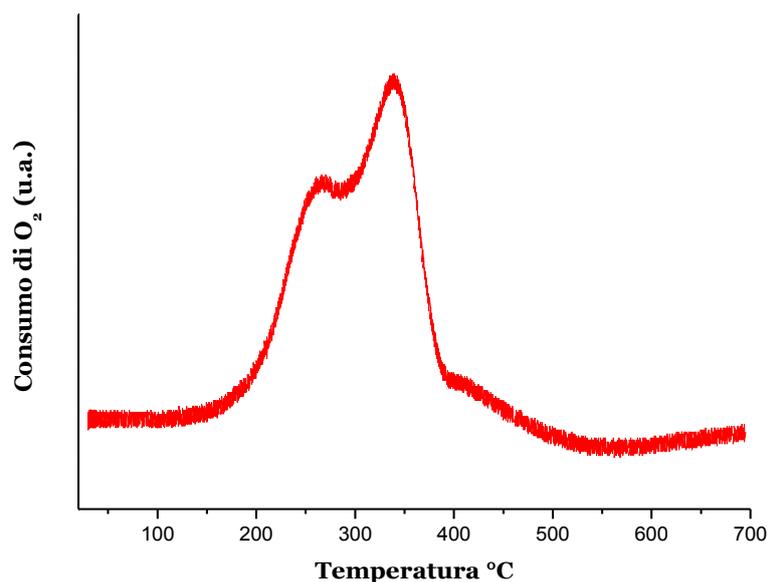


Figura 43: Analisi TPO del campione non calcinato (T_{SG}).

Alla luce delle considerazioni precedenti, si è deciso di calcinare entrambi i campioni alla temperatura di 400 °C.

Per valutare se la temperatura di calcinazione scelta è sufficiente per eliminare tutto l'organico sul campione preparato via sol-gel, quest'ultimo è stato nuovamente sottoposto all'analisi TPO (figura 44).

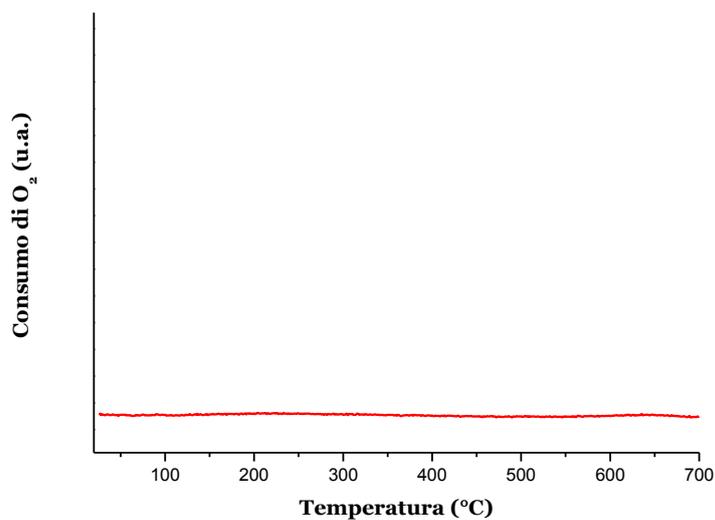


Figura 44: Analisi TPO del campione calcinato (Tsg400).

Quello che si può osservare dal grafico è che dopo aver effettuato la calcinazione a 400°C non sono più presenti specie organiche adsorbite sulla superficie del catalizzatore.

Per investigare ulteriormente la struttura di entrambi i campioni, sono state effettuate delle analisi XRD. In figura 45 sono riportati i diffrattogrammi dei due campioni confrontati con quello relativo al campione commerciale, MIRKAT 211.

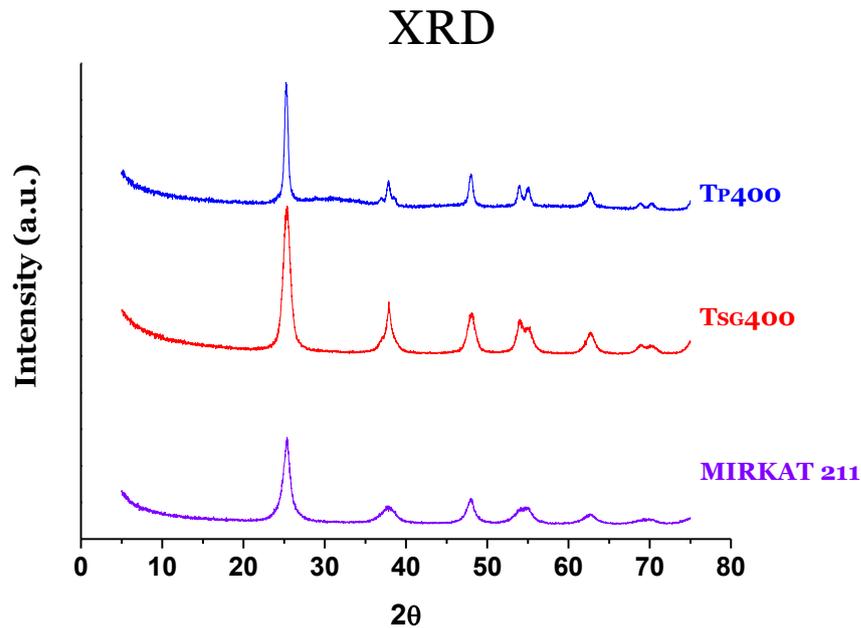


Figura 45: Diffrattogrammi dei campioni TP400, TSG400 e Mirkat 211.

È possibile osservare che tutti i campioni sono cristallini. La fase cristallina maggiormente presente è la fase anatasio, a parte qualche impurezza dovuta alla presenza della fase brookite. La fase anatasio è confermata dalla posizione dei picchi a 25,3°, 36,8°, 37,9°, 38,6°, 47,9°, 54,2°, 55,2°, 62,9°, 68,9° e 70,3°. È possibile notare che i picchi relativi al campione TP400 sono più stretti e definiti rispetto agli altri due catalizzatori, indice di particelle di dimensione maggiore. Nel caso del campione commerciale è possibile notare una maggiore componente di amorfo⁹² (35-40% fase anatasio) rispetto agli altri due campioni.

⁹² Euro support manufacturing (ESM): Sito ufficiale: www.eurosupports.nl.

In seguito sono state effettuate delle analisi di fisisorbimento di azoto al fine determinare l'area superficiale di ciascun catalizzatore. In tabella vengono riportati i valori di area superficiale dei tre catalizzatori: Mirkat 211, TP400, TSG400.

Catalizzatori	Area superficiale (m ² /g)
MIRKAT 211	339
TP400	110
TSG400	116

Tabella 2: Valori di area superficiale di Mirkat 211, TP400, TSG400.

Dalla tabella sopra riportata è possibile osservare che il catalizzatore commerciale presenta un valore dell'area superficiale nettamente superiore rispetto ai catalizzatori preparati con i due approcci.

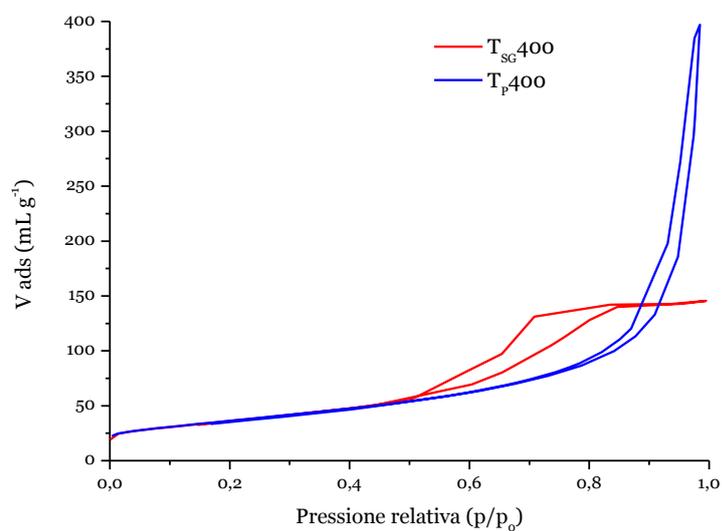


Figura 46: Fisisorbimento di N₂.

Il campione T_{SG400} presenta un'isoterma di tipo IV caratteristica di un sistema mesoporoso. L'isteresi è indicativa di una distribuzione media dei pori allargata in un range compreso tra 3-15 nm (utilizzando il modello BJH nel ramo di assorbimento). L'isoterma del campione T_{P400} è comunque tipica di un sistema mesoporoso, ma con pori spostati su dimensioni medie più elevate e con una distribuzione più stretta (25 nm) (utilizzando il modello BJH nel ramo di assorbimento).

A questo punto sono stati effettuati dei test di reattività al fine di determinare l'attività dei fotocatalizzatori nella reazione di riduzione fotocatalitica della CO₂ con luce UV. Per confronto è riportata anche l'attività del campione commerciale Mirkat 211 che era stato precedentemente analizzato. Il grafico in figura 47 mostra l'attività dei fotocatalizzatori espressa come turn over number ($\mu\text{mol}_{\text{CH}_4}$ prodotte/ g_{cat}).

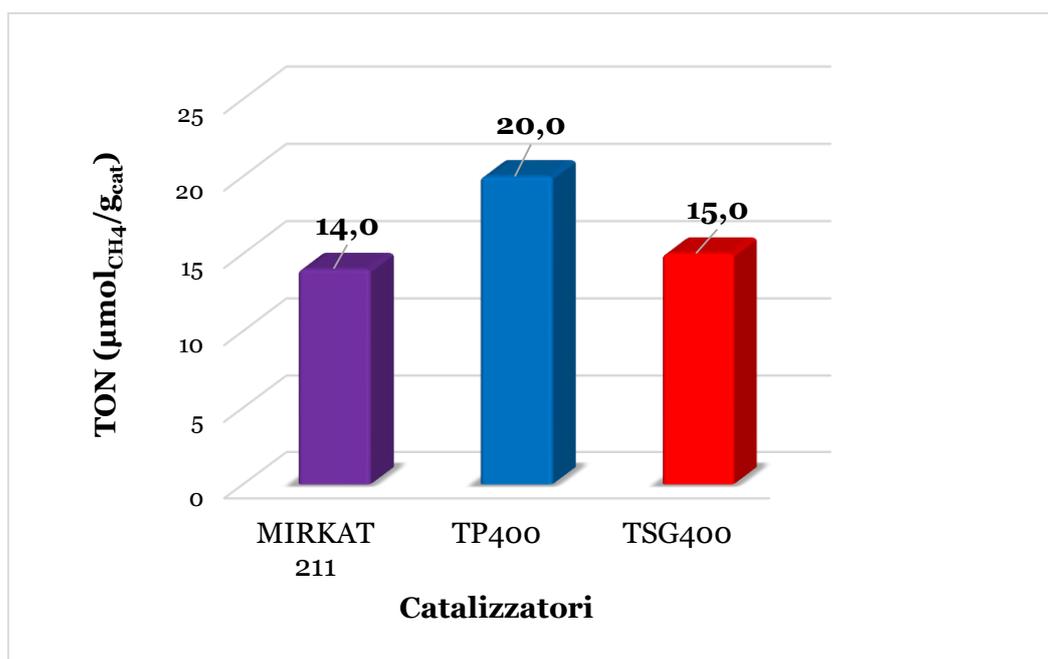


Figura 47: Determinazione dei TON in funzione al tipo di catalizzatore.

È possibile osservare che il catalizzatore che presenta una maggiore attività catalitica è quello preparato con il metodo di precipitazione, ovvero TP400, con un valore di TON pari a $20,0 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{cat}}$, seguito dal campione preparato via sol gel TSG400, $15,0 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{cat}}$. Il campione commerciale Mirkat 211 presenta un'attività inferiore pari a $14,0 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{cat}}$. Come riportato in precedenza sono diversi i fattori che determinano l'attività di un fotocatalizzatore e tra questi l'area superficiale e la struttura cristallina giocano un ruolo determinante. In questo caso l'attività non sembra sia strettamente correlata all'area superficiale (il fotocatalizzatore meno attivo è anche quello che presenta l'area superficiale più elevata), ma dipende, probabilmente, molto di più dalla fase cristallina. Il campione che risulta essere più attivo, infatti, è quello preparato con il metodo di precipitazione, ovvero TP400. Questo campione è anche quello che mostra una maggiore percentuale di fase cristallina anatasio rispetto agli altri campioni analizzati.

3.8 Conclusioni

In questo capitolo, sono stati sintetizzati catalizzatori a base di TiO_2 , utilizzando due diversi approcci sintetici. Entrambi campioni presentano un elevato grado di cristallinità in fase anatasio e un'area superficiale confrontabile attorno ai $110 \text{ m}^2/\text{g}$.

Entrambi i campioni presentano una maggiore attività rispetto al campione commerciale probabilmente a causa della minor cristallinità di questo campione⁹² (35-40% fase anatasio).

4. Promozione del catalizzatore

Allo scopo di incrementarne l'attività fotocatalitica, il TiO_2 può essere modificato attraverso: promozione con nanoparticelle metalliche o addizione di co-catalizzatori,

4.1 Utilizzo di CuO per la promozione del catalizzatore

L'addizione di un semiconduttore con opportuno band-gap permette di rallentare la velocità di ricombinazione buca-elettrone agendo da co-catalizzatore per il TiO_2 . Nel lavoro di tesi, per la fotoriduzione di CO_2 , come co-catalizzatore è stato scelto l'ossido di rame (CuO), in quanto è un materiale a basso costo ed è già stato utilizzato in studi precedenti⁸⁴.

Il CuO , avendo un band gap di 1,2 eV, viene eccitato più facilmente rispetto al TiO_2 e, dal momento che le bande di conduzione dei due semiconduttori hanno energia paragonabile, è possibile il passaggio di elettroni eccitati tra di esse. Questo aumenta la disponibilità di elettroni eccitati nella banda del biossido di titanio, favorendo le reazioni di riduzione.

In questo modo viene incrementata l'attività fotocatalitica del semiconduttore TiO_2 , allungando il tempo di vita della coppia buca e dell'elettrone⁹³.

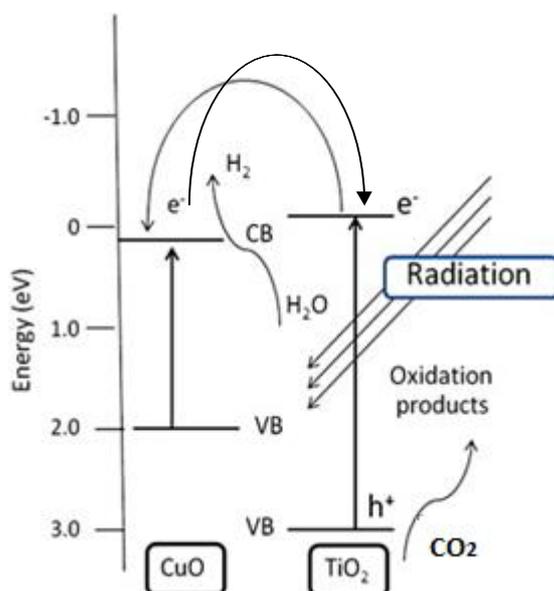


Figura 48: Promozione TiO_2 con CuO .

⁹³ T. Sun, E. Liu, J. Fan, X. Hu, F. Wu, W. Hou, Y. Yang, L. Kang, Chemical Engineering Journal, 228 (2013) 896-906.

4.2 Utilizzo di Au NPs per la promozione del catalizzatore

In termini di bande di energia, l'introduzione di un metallo in stato di ossidazione zero in un semiconduttore come il TiO_2 corrisponde all'inserimento, all'interno del band gap, di un sottolivello energetico vicino alla banda di conduzione dal quale gli elettroni possono facilmente saltare dalla banda di conduzione del TiO_2 a quella del metallo⁹⁴, trasformando il TiO_2 da Ti^{4+} a Ti^{3+} ; in questo modo viene rallentata la ricombinazione buca-elettrone, favorendo così l'attività del TiO_2 .

I metalli generalmente agiscono da trappola elettronica durante il foto-eccitamento degli elettroni, per poi fornire questi elettroni alla CO_2 ²¹.

Nel lavoro di tesi, per la fotoriduzione di CO_2 , è stato scelto come metallo l'oro in nanoparticelle (Au NPs); questo metallo non solo funge da trappola elettronica, ma crea delle interazioni con il semiconduttore implementandone la fotoattività⁹⁵, in quanto il contatto tra Au e il TiO_2 porta ad una redistribuzione della carica elettronica⁹⁶.

Inoltre l'Au NPs esibisce in intensa banda plasmonica che deriva da uno sbilanciamento di carica che si forma sulla superficie della nanoparticella quando questa viene irradiata dalla luce. Infatti in ogni particella, che interagisce con la radiazione luminosa, viene indotta la formazione di un dipolo. Le particelle di oro entrano in risonanza favorendo il trasferimento elettronico dall'Au NPs alla banda di conduzione del TiO_2 (figura 49)⁹⁷.

⁹⁴ M. Ni, M.K. Leung, D.Y. Leung, K. Sumathy, *Renew Sustain Energy Review*, 11 (2007) 400-425.

⁹⁵ N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 232-235.

⁹⁶ S.K. Ghosh, T. Pal, *Chemical Reviews* 107 (2007) 4797-4862.

⁹⁷ S. M. Yoo, S. B. Rawal, J. E. Lee, J. Kim, H-Y Ryu, D-W. Park, W. I. Lee, *Applied Catalysis A: General*, 499 (2015) 47-54.

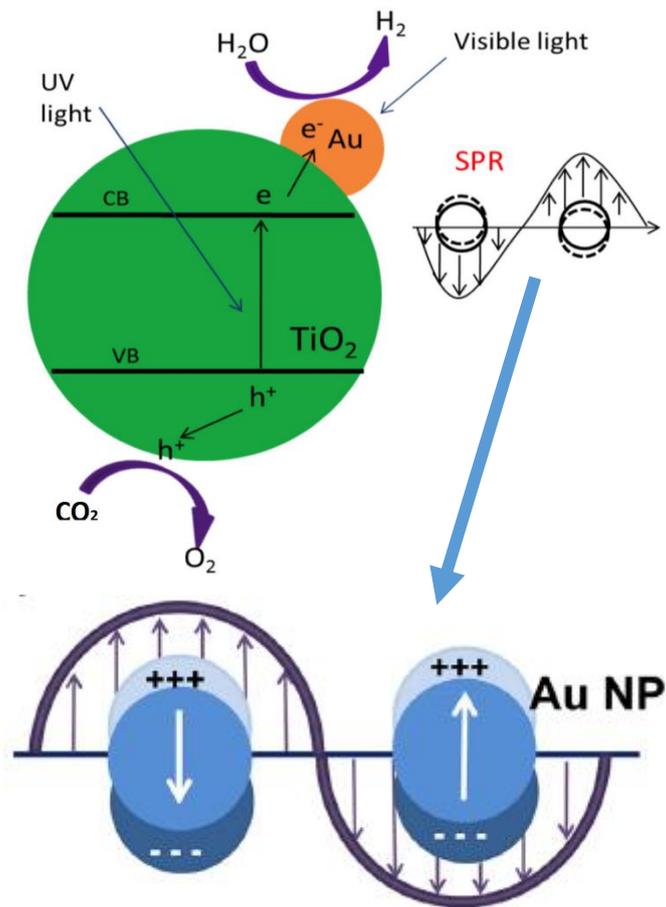


Figura 49: Promozione TiO₂ con Au NPs¹⁰⁹.

4.3 Parte sperimentale

4.3.1 Sintesi dei catalizzatori promossi con ossido di rame (CuO) tramite il metodo dell'impregnazione a secco

Reagenti:

Nitrato di rame triidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *Sigma-Aldrich*, purezza > 99%.

H_2O distillata.

Il promotore CuO è stato introdotto tramite il metodo dell'impregnazione a secco sull'idrossido di titanio preparato con il metodo di precipitazione (T_P) (paragrafo 3.4.1). È stata preparata una soluzione contenente il precursore metallico ed è stata aggiunta goccia a goccia all'idrossido di titanio. Il volume della soluzione che viene introdotta è pari al volume totale dei pori del TiO_2 che viene impregnato; il volume dei pori viene calcolato con il test di bagnabilità del solido.

Questo test consiste nell'introdurre piccole aliquote di acqua sulla superficie del solido. Il volume dei pori è pari alla quantità minima di acqua per bagnare tutto il solido poroso senza eccesso di liquido sullo stesso.

In accordo con i dati di letteratura⁷⁹ la quantità in peso di Cu introdotto è pari allo 0,2%. Come precursore del sale metallico è stato scelto il nitrato di rame triidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La soluzione di precursore è di colore azzurro e una volta aggiunta al solido bianco diventa verde-acqua. La polvere impregnata viene fatta essiccare per 20 ore a 110°C e poi viene calcinata a 400°C , con velocità di riscaldamento di $2^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flusso d'aria di $30 \text{ mL}/\text{min}$ per 4 ore. La procedura di calcinazione serve ad eliminare i nitrati presenti nel precursore⁷⁹ e per ottenere il passaggio ad ossido di rame. Dopo la calcinazione i campioni assumono colorazione verde. Il campione è stato denominato CuOT_{P400} , dove CuO è il co-

catalizzatore introdotto, T_P è il campione a base di TiO_2 preparato con il metodo della precipitazione e 400 è la temperatura di calcinazione.

In figura 50 viene riportato uno schema che riassume la sintesi dei campioni di CuO su T_P :

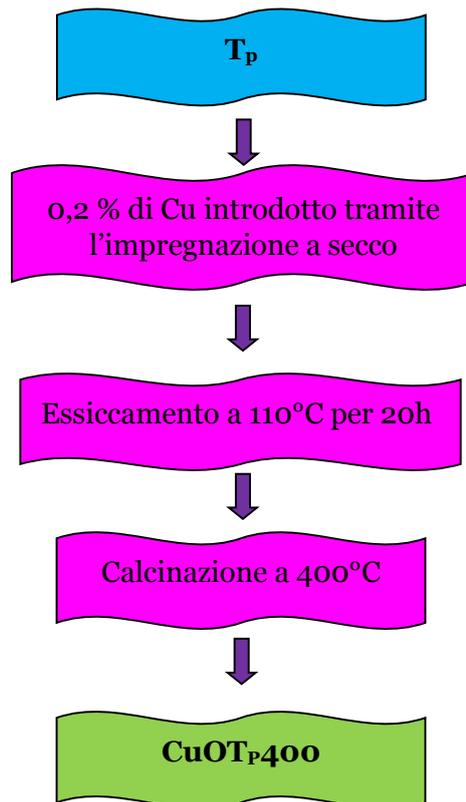


Figura 50: Schema riassuntivo promozione di T_P400 con CuO.

4.3.2 Sintesi dei catalizzatori promossi con oro in nanoparticelle (Au NPs) tramite il metodo di deposizione-precipitazione

Reagenti:

Acido tetracloroaurico triidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Idrossido di sodio (NaOH), *Carlo Erba*, purezza > 97%.

H₂O distillata.

Per ottenere un tenore di Au del 0,2 wt%, si sciolgono 39 mg di $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 200 mL di H₂O distillata, posti in un bagno termostato a 60°C; Il pH misurato è pari a 1,6. Viene aggiunta una soluzione di NaOH 0,5 M per portare il pH ad un valore di 8,6. Si aggiungono 4g di TP400 e si stabilizza di nuovo il pH al valore desiderato di 8,6, aggiungendo NaOH. Il sistema è mantenuto in agitazione per 3 ore. Trascorso questo tempo si filtra il solido su gooch e si effettuano dei lavaggi con acqua distillata per eliminare gli ioni cloruro; viene effettuato il test qualitativo per i cloruri utilizzando AgNO_3 . Si effettua successivamente l'essiccamento in stufa del solido a 35°C per 20h. Infine si calcina il campione a 400°C, con velocità di riscaldamento di 2°C/min con un flusso d'aria di 30 mL/min per 4 ore, in modo da stabilizzare le particelle di Au NPs presenti sulla superficie del catalizzatore, evitando così che avvenga il processo di sinterizzazione di queste particelle metalliche⁹⁸. Il campione di TiO₂ promosso con Au NPs presenta un colore viola a causa del fenomeno di risonanza plasmonica. Il campione è stato denominato AuTP400, dove Au è il metallo introdotto, TP è il campione a base di TiO₂ preparato con il metodo della precipitazione e 400 è la temperatura di calcinazione. In figura 51 viene riportato uno schema che riassume la sintesi dei campioni di Au su TP400:

⁹⁸ F. Pinna; A. Olivo; V. Trevisan; F. Menegazzo; M. Signoretto; M. Manzoli; F. Boccuzzi, *Catalysis Today*, 203 (2013) 196-201.

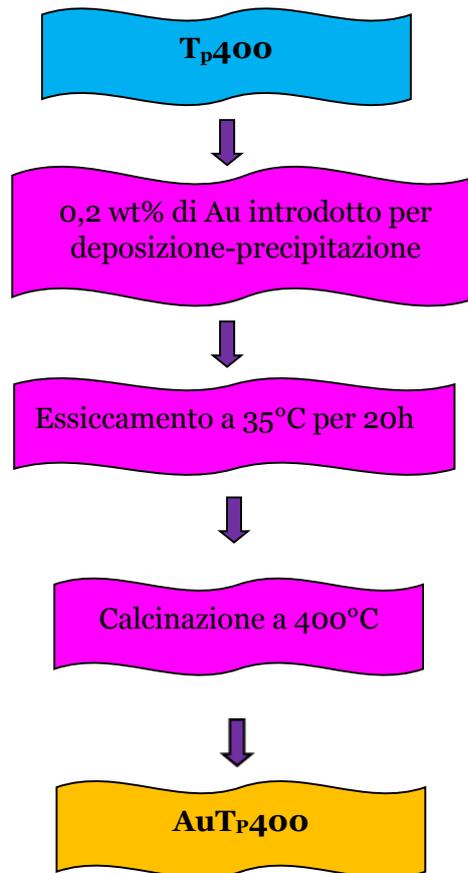


Figura 51: Schema riassuntivo promozione di Tp_{400} con Au.

4.4 Caratterizzazione

4.4.1 Spettroscopia di assorbimento atomico di fiamma (FAAS)

La spettroscopia di assorbimento atomico di fiamma è una tecnica che permette di determinare sia in modo quantitativo che qualitativo la presenza di metalli in soluzione. Si basa sullo studio dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica, da parte del campione qualora esso sia atomizzato. Quando un atomo acquista questa energia elettromagnetica, gli elettroni presenti negli orbitali occupati a più bassa energia (stato fondamentale) passano in orbitali non occupati ad alta energia (stato eccitato). Per questo motivo viene effettuata l'atomizzazione in fiamma: viene vaporizzata una soluzione del

campione da analizzare nella fiamma tramite un nebulizzatore che la trasforma in finissime goccioline di liquido. In presenza della fiamma si verificano poi una serie di processi che portano alla formazioni di una miscela di atomi e ioni dell'analita, di molecole del campione e di altre specie atomiche prodotte dalle reazioni tra il combustibile, l'ossidante e il campione⁹⁹.

Prima di effettuare questo tipo di analisi i campioni sono stati disgregati tramite attacco acido e di un trattamento a microonde. Il campione (100 mg) è stato fatto essiccare in stufa a 110°C per una notte, dopo di che è stato è introdotto in un vessel di teflon a cui sono stati aggiunti 5 mL di acqua Milli-Q, 1,5 mL di acido fluoridrico (HF) e 3 mL di acqua regia. Il vessel è stato poi posto in microonde Milestone Ethos 1600, dotato di un rotore. Dopo un primo trattamento, si lascia raffreddare e successimene si aggiungono 5 mL di acido borico per tamponare l'acido fluoridrico non reagito. Dopo il secondo trattamento si lascia nuovamente raffreddare e si pongono la soluzione ottenuta in un matraccio da 100 mL e portato a volume con acqua Milli-Q. Una volta effettuata la disgregazione i campioni, questi sono stati analizzati allo spettrofotometro ad assorbimento atomico Perkin-Elmer Analyst 100, utilizzando i seguenti parametri:

- ☉ Slit: 0,7 nm.
- ☉ Lunghezza d'onda: 324,8 nm per identificare il Cu e 242,8 nm per identificare l'Au.
- ☉ Range di linearità: 0-3 ppm per Cu e 0-15 ppm per Au.
- ☉ Tempo di lettura: 3 s.

La fiamma è stata alimentata da una miscela con rapporto di 1:3 di acetilene e miscela di aria e da un catodo con un filamento di metallo a seconda del metallo da analizzare.

Per mettere in relazione l'assorbanza A ottenuta con la concentrazione C è stato utilizzato il metodo della retta di taratura, applicando la legge di Lambert Beer¹:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Equazione 4: Lambert Beer.

⁹⁹ D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, "Chimica Analitica Strumentale", EsisSES, (2000) Napoli 221-242.

dove ε è il coefficiente di assorbimento molare, b è la lunghezza del cammino ottico e C è la concentrazione molare.

4.4.2 Riduzione in Temperatura Programmata (TPR)

La tecnica di riduzione in temperatura programmata (TPR) permette di determinare le specie riducibili presenti nei campioni al variare della temperatura. La miscela di riferimento che viene utilizzata per l'analisi dei campioni è quella di un gas riducente a flusso costante con composizione H_2 in Ar al 5%, con una portata di 40 mL/min. Si caricano 50 mg di campione in un reattore a U di quarzo, il quale viene inserito in un forno collegato ad un programmatore Eurotherm. Sia il reattore che il forno sono muniti di una termocoppia per ciascuno, che permette di monitorare la velocità di riscaldamento che è di $10^\circ C/min$ partendo dai $25^\circ C$ fino a $800^\circ C$ (figura 52).

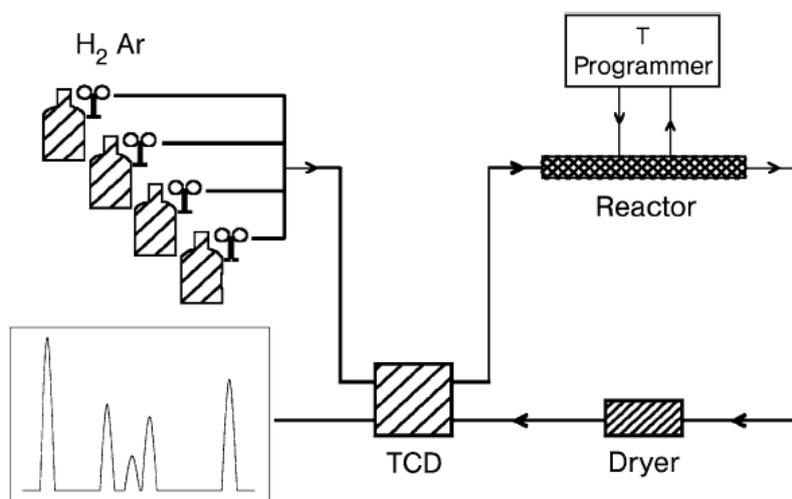


Figura 52: Schema dell'apparato per il TPR.

Il consumo di H_2 viene monitorato tramite il rivelatore a conducibilità termica (TCD) dotato di un ponte di Wheatstone, che permette di misurare la differenza di conducibilità tra la miscela di riferimento e la miscela di gas uscenti dal reattore. Il segnale che si ottiene viene tradotto in un grafico che mette in relazione il consumo di H_2 in funzione della temperatura.

Questa tecnica è molto simile alla tecnica TPO, solo che permette di determinare le specie metalliche che vengono ridotte, il loro stato di ossidazione, la loro riducibilità e l'interazione che hanno con il supporto.

4.5 Test di reattività

Per effettuare i test di reattività è stato utilizzato lo stesso impianto di reazione descritto nel capitolo precedente (paragrafo: 2.2.1).

4.6 Risultati e discussione

In questa parte del lavoro di tesi è stato studiato l'effetto di due promotori CuO e Au sul TP400, il catalizzatore che ha mostrato le migliori performance nella fotoriduzione di CO₂.

In tabella sono state riportate tutte le caratterizzazioni riguardanti la morfologia del TP400 effettuate nel capitolo 3 (paragrafo 3.7.1):

Caratterizzazioni	Valori
Temperatura di Calcinazione	400°C
Area superficiale	110 m ² /g
Fase cristallina	Fase Anatasio

Tabella 3: Caratterizzazione TP400.

Prima di procedere con la determinazione delle proprietà fotocatalitiche dei campioni sintetizzati con i due diversi tipi di promozione, sono state effettuate le analisi FAAS. Queste analisi confermano che nei campioni sintetizzati è presente lo 0,2% in peso di Cu e di Au.

Per valutare l'effettivo stato di ossidazione del rame all'interno del campione è stata effettuata l'analisi TPR (figura 53).

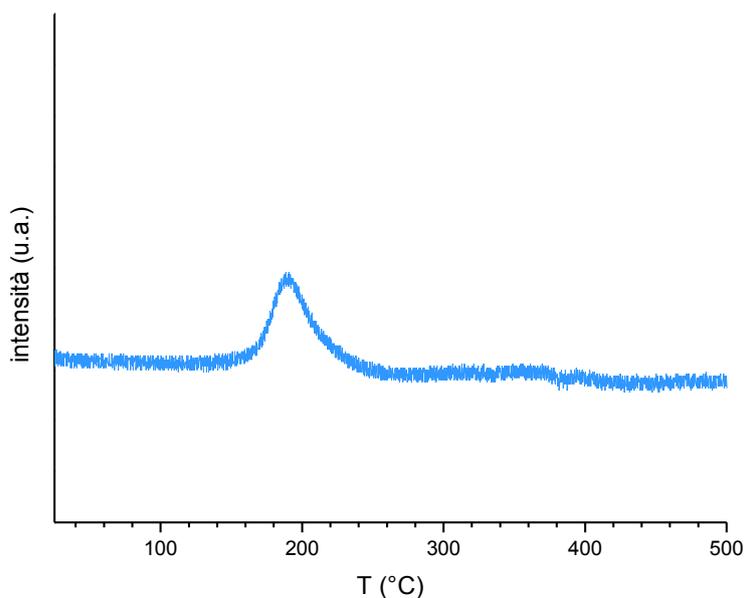


Figura 53: TPR campione CuO_{Tp400}.

Dal grafico si può osservare che è presente un solo picco tra i 180-220°C; questo picco è associato al consumo di idrogeno durante la riduzione di Cu (II) a Cu (0), in accordo con quanto riportato in letteratura⁷⁹.

Al fine di valutare se la promozione con un co-catalizzatore come CuO e con un metallo come Au incrementi l'attività catalitica del catalizzatore T_{P400} sono stati effettuati dei test di reattività. In figura è stato riportato un grafico nel quale sono confrontate l'attività e la selettività nei confronti di CH₄ e H₂, espresse in turn over number, del catalizzatore T_{P400} e dello stesso catalizzatore promosso con CuO e Au NPs (figura 54).

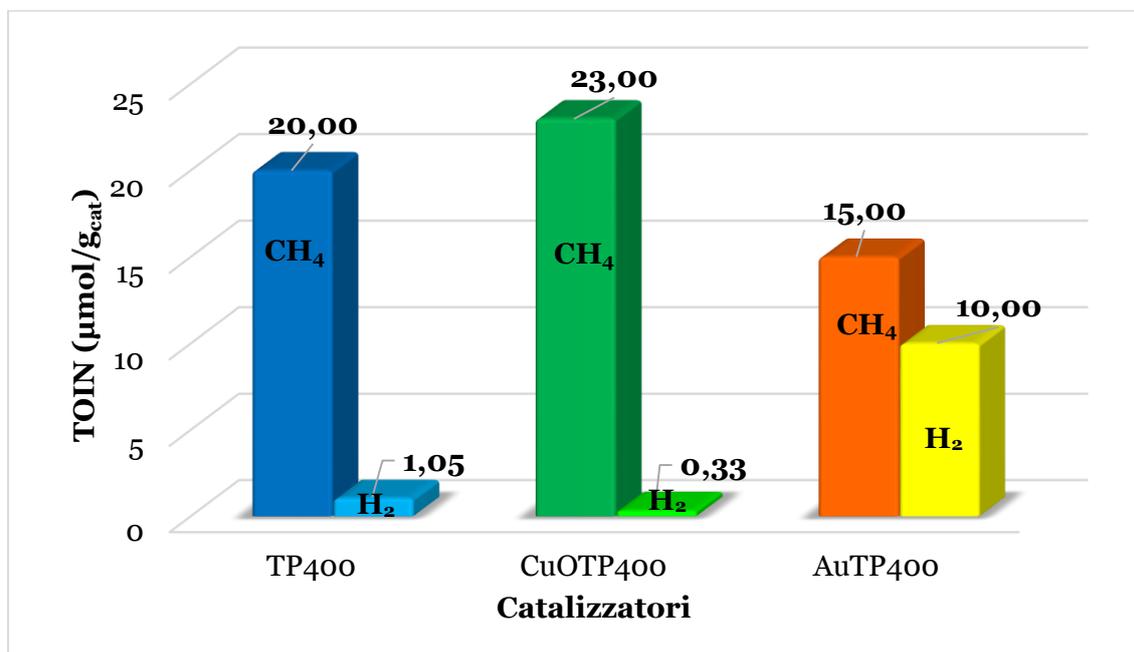


Figura 54: Attività e selettività di TP₄₀₀, CuOTP₄₀₀ e AuTP₄₀₀.

Per quanto riguarda la reazione di fotoriduzione catalitica della CO₂ per produrre CH₄, dal grafico è possibile osservare che il catalizzatore promosso con CuO, ovvero CuOTP₄₀₀, presenta una maggiore attività.

L'attività del campione AuTP₄₀₀ per la produzione di metano è più bassa rispetto agli altri campioni. Inoltre, in queste condizioni di reazione, si osserva una grande produzione di idrogeno, dovuta alla reazione di water splitting.

In seguito viene riportata una tabella che riguarda la selettività dei campioni:

Campioni	CH ₄	H ₂
TP₄₀₀	95,0%	5,0%
CuOTP₄₀₀	98,5%	1,5%
AuTP₄₀₀	60,0%	40,0%

Tabella 4: Selettività dei campioni.

Dai dati ottenuti è possibile notare che sia il campione T_{P400} che $CuOT_{P400}$ presentano un'elevata selettività nei confronti del CH_4 , mentre per il campione AuT_{P400} la selettività è nettamente inferiore.

Viste le basse quantità di agenti promotori introdotti, non sono state osservate variazioni nella morfologia del TiO_2 .

Date le medesime caratteristiche, le diverse performances catalitiche vanno spiegate in funzione della presenza del promotore. Questo può essere giustificato dal fatto che secondo dati riscontrati in letteratura, l'Au è in grado di aumentare l'idrofilicità del materiale¹⁰⁰, favorendo quindi l'adsorbimento di H_2O rispetto a CO_2 sulla superficie del fotocatalizzatore. Perciò, nonostante l'eccesso di anidride carbonica, viene favorita la reazione di water splitting.

4.7 Conclusioni

Dai dati ottenuti si può affermare che i catalizzatori sintetizzati in questo lavoro di tesi risultano essere molto versatili, in quanto cambiando la formulazione del fotocatalizzatore, ovvero la natura del promotore, è possibile favorire due diverse reazioni, che sono entrambe strategiche nella ricerca di processi sostenibili per la produzione di fuels: da una parte la fotoriduzione di CO_2 dall'altra la reazione di water splitting. Tale fattore rende perciò questo processo versatile e appetibile sia per l'attuale sistema produttivo, sia per una futura hydrogen economy.

¹⁰⁰ D. Crişan, N. Drăgan, M. Răileanu, M. Crişan, A. Ianculescu, D. Luca, A. Năstut, D. Mardare, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4227–4231.

5. Conclusioni Generali

Nel lavoro di tesi è stato messo a punto un processo sostenibile per contrastare il grave problema legato alle elevate emissioni di CO₂ nell'atmosfera.

Il processo preso in considerazione è la riduzione foto catalitica della CO₂ in presenza di un riducente *green*, l'acqua, e di un foto catalizzatore facilmente reperibile a basso costo quale il TiO₂, mimando il processo biologico della fotosintesi clorofilliana.

Il processo permette di trasformare la CO₂, in prodotti che trovano applicazione nel campo dell'energia.

La prima parte del lavoro di tesi è stata indirizzata all'ottimizzazione del processo.

In particolare è stato valutato il miglior mezzo di reazione (fase gas) per operare in condizioni blande, ovvero temperatura ambiente, pressione atmosferica e bassa irradianza. È stato studiato inoltre l'effetto della geometria del reattore (reattore tubolare a letto fisso vs reattore piatto a film sottile) sull'efficienza dell'intero processo. Il reattore piatto a film sottile ha permesso di aumentare in maniera considerevole la prestazione del foto catalizzatore.

Lo sviluppo di questo tipo di reattore ha portato anche ad una consistente diminuzione della quantità di catalizzatore usata (10 mg contro i 400 mg impiegati nel reattore tubolare) semplificando al tempo stesso la procedura e riducendo i tempi ed i costi del processo.

Ottimizzato il sistema di reazione, l'attenzione è stata spostata sul catalizzatore, cuore dell'intero processo. È stato sintetizzato il biossido di titanio con due approcci diversi: la precipitazione e la tecnica sol-gel. Entrambi campioni presentano un elevato grado di cristallinità in fase anatasio e un'area superficiale confrontabile attorno ai 110 m²/g. I foto catalizzatori, inoltre, mostrano una maggiore attività rispetto al campione commerciale, probabilmente a causa della minor cristallinità di questo campione⁹².

Per migliorare ulteriormente le prestazioni del processo, sono stati aggiunti al biossido di titanio due diversi promotori allo scopo di diminuire la ricombinazione buca-elettrone nel fotocatalizzatore. Da una parte è stato utilizzato un co-catalizzatore come l'ossido di rame (CuO) e dall'altra un metallo in forma di nanoparticelle come l'oro (Au NPs). È stato valutato l'effetto non solo sull'attività, ma anche sulla selettività del processo, parametro altrettanto

importante nell'ottica di un'applicazione su larga scala della fotoriduzione di CO₂. E' stato possibile sintetizzare un catalizzatore versatile, che in base alla natura del promotore sposta la selettività del processo verso due prodotti strategici, CH₄ o H₂.

Il lavoro di tesi ha permesso quindi di sviluppare un processo sostenibile, versatile e molto promettente sia per la risoluzione del grave e impellente problema ambientale legato alle emissioni di CO₂ nell'atmosfera, sia come risorsa appetibile per il mercato dell'energia.