



Giulia Forghieri, Michela Signoreto (Supervisor),
Isabella Concina (Co-Supervisor)
Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi
Università di Venezia “Ca’ Foscari”, Mestre (VE)
giulia.forghieri@unive.it

MATERIALI NANOSTRUTTURATI PER LA FOTO-CONVERSIONE DI CO₂

Tra i tentativi per controllare il livello di gas serra (GS), come, per esempio, la quantità di biossido di carbonio (CO₂) nell’atmosfera, vi è l’utilizzo di tecnologie finalizzate a cattura e utilizzo del carbonio (CUC). Nello studio descritto, l’ossido di zinco (ZnO) e l’ossido di titanio (TiO₂) sono stati testati prima come candidati per la cattura di CO₂ e sua conversione diretta mediata dal solo utilizzo della luce, poi per un processo di fotocatalisi elettro-assistito, mediante l’applicazione di un potenziale elettrico, nell’ottica di un processo di conversione più sostenibile ed economico rispetto alle tecnologie attualmente impiegate.

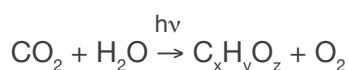
Indice delle abbreviazioni

BC	Banda di conduzione
BV	Banda di valenza
CUC	Cattura ed utilizzo del carbonio
CV	Ciclic voltammetry
DAS	Deposizione atomica a strati (da atomic layer deposition, ALD)
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide
GS	Gas serra
LSV	Linear sweep voltammetry
NT	Nanotubi
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
REI	Reazione di evoluzione dell’idrogeno
REO	Reazione di evoluzione dell’ossigeno
SC	Semiconduttore
SCE	Saturated calomel electrode
SEM	Scanning electron microscope, microscopia elettronica a scansione
TEM	Transmission electron microscope, microscopia elettronica a trasmissione
TEPD	Trasferimento elettronico protone-dipendente
TPD	Temperature programmed desorption
TPO	Temperature programmed oxidation
TPR	Temperature programmed reduction
UV	Ultravioletto
XRD	X-ray diffraction spectroscopy, spettroscopia a diffrazione a raggi-X

Introduzione

Il biossido di carbonio (CO₂) è uno dei maggiori sottoprodotti derivanti dalla combustione di carbone fossile - oltre che da altre attività antropiche - la cui concentrazione nell’atmosfera, insieme a quella di altri gas serra (GS), risulta responsabile del processo di riscaldamento globale e, più in generale, di quella serie di cambiamenti le cui ripercussioni sono state riscontrate anche a livello climatico [1, 2]. Il Rapporto Speciale sulle Energie Rinnovabili e la Mitigazione del Cambiamento Climatico (RSEN) [3] ha sottolineato il ruolo fondamentale delle energie rinnovabili accoppiate alle pratiche di cattura ed utilizzo del carbonio (CUC) [4].

L’utilizzo della luce per la conversione - anche noto con il termine di fotocatalisi - di CO₂ per mezzo di materiali fotoattivi, in genere si basa sull’abilità di semiconduttori (SC) di impiegare l’energia dei fotoni incidenti nella formazione di nuovi legami chimici, in una reazione chimica che coinvolge il trasferimento di elettroni o buche e genera prodotti a base carboniosa e ossigeno molecolare (Fig. 1) [5]:



Giulia Forghieri ha ricevuto il Premio “Miglior Tesi di Laurea Magistrale” 2020, assegnato dalla Divisione di Chimica Industriale, per il manoscritto intitolato “Nanostructured materials for the photo-driven conversion of CO₂: an investigation on the strategies for improved photo-catalysis by metal oxide semiconductors”.

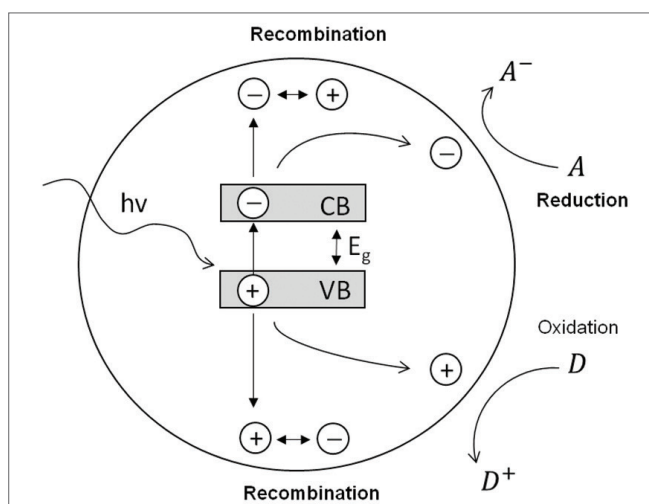


Fig. 1 - Meccanismo di generazione di coppie elettrone-buca

Proprietà dei catalizzatori, quali mobilità di carica, presenza di difetti e attività superficiale, sono alla base dell'efficienza del processo fotocatalitico, il cui successo dipende dalla prevalenza del trasferimento di carica sugli eventi di ricombinazione delle coppie elettrone-buca [6]. Le suddette proprietà possono essere incrementate per mezzo di (a) modifica dell'esposizione del reticolo cristallino superficiale, (b) co-catalizzatori e (c) accoppiamento con un altro semiconduttore [6]. Inoltre, come riportato altrove [7-9], gli orbitali *d* nei metalli di transizione, così come la dimensione dei materiali, il numero e il tipo di difetti sarebbero coinvolti sia nella selettività del substrato che nell'attività fotocatalitica. L'accoppiamento di SC con un metallo o con un altro SC è, in genere, impiegato per promuovere il trasferimento di carica e diminuire la ricombinazione, talvolta incrementando l'assorbimento luminoso [6, 10, 11]. In virtù della sua abbondanza, stabilità, non tossicità, eccitabilità nell'ultravioletto (UV) e di una banda di valenza (BV) in grado di ossidare l'acqua e di ridurre i protoni, TiO_2 è largamente impiegato sia in foto- che in elettro-catalisi [5, 12]. Similmente, l'ossido di zinco (ZnO) è un semiconduttore naturalmente diffuso e non tossico, noto per le sue proprietà emissive ed è impiegato principalmente in ambito ottico e piezoelettrico [13]. In virtù di un'elevata energia di gap (fino a 3,3 eV), peraltro simile a quella di TiO_2 , della sua conduttività e di una BV in grado di ossidare l'acqua, ZnO è stato proposto come candidato sia nell'elettrolisi dell'acqua [14] che in fotocatalisi, sebbene in questo caso il suo impiego sia in parte

limitato da eventi di foto-corrosione [15]. Il cerio è uno degli elementi più abbondanti tra le terre rare e il suo ossido può presentarsi sottoforma di CeO_2 o di Ce_2O_3 , con energia di gap in genere compresa tra 3,2 e 2,8 eV [16], a seconda delle dimensioni e del rapporto stechiometrico tra i due ossidi quando presenti nello stesso materiale [17-19].

Per le suddette proprietà, i sistemi $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, ZnO e TiO_2 sono stati studiati anche per la foto-elettrolisi dell'acqua, che consiste nella riduzione o nell'ossidazione dell'acqua per mezzo di coppie elettrone-buca foto-generate. I due processi vengono detti reazione di evoluzione dell'ossigeno (REO) e reazione di evoluzione dell'idrogeno (REI), rispettivamente [20]. Etero-giunzioni derivanti dall'accoppiamento tra SC e SC o di SC con metalli sono spesso impiegate per migliorare la mobilità elettronica, il trasferimento elettronico, l'assorbimento luminoso e la stabilità del materiale nel sistema foto-elettrocatalitico [21].

L'oggetto del seguente progetto è stato lo studio del potenziale di ossidi metallici nano-strutturati per l'impiego nella foto-conversione di CO_2 in CH_4 e nella foto-elettroconversione dell'acqua, con l'obiettivo di valutarne e migliorarne l'efficienza foto- ed elettro-catalitica e la foto-stabilità in fase gas e in condizioni moderate di pressione e temperatura.

Risultati e discussione

Le analisi cristallografiche (XRD) effettuate sulle polveri dei sistemi misti contenenti cerio, oltre a confermare la presenza delle fasi cristalline, hanno mostrato modifiche strutturali evidenti solo nelle polveri di $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, quando paragonati alle polveri di TiO_2 e ZnO, suggerendo da un lato l'avvenuto inserimento di cerio nel reticolo cristallino di TiO_2 , con conseguente formazione di una nuova fase tendenzialmente amorfa, e, dall'altro, la formazione di cluster cristallini individuali di CeO_2 e ZnO nei sistemi misti $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$. La modifica strutturale in $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ha comportato un aumentato assorbimento luminoso nella regione visibile, mostrato dalle analisi di spettroscopia di riflettanza. L'analisi di microscopia elettronica (SEM e TEM) ha confermato le dimensioni nanometriche, comprese tra i 20 ed i 50 nm, e la forma rotondeggiante dei materiali a base di ZnO e dei materiali a base di cerio, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$, queste ultime risultate in media di 28 nm e 12 nm, rispettivamente. I test di adsorbimento dell'azoto hanno mostrato isoterme tipiche

di materiali mesoporosi in ZnO e TiO₂ con un'area superficiale pari a 33 m²/g e 50 m²/g. Quest'ultima è risultata aumentare in seguito all'aggiunta di cerio in CeO₂-TiO₂ e CeO₂-ZnO. L'introduzione di metalli come rame e argento sulla superficie di ZnO ha comportato l'inibizione dell'emissione visibile del materiale (610 nm), come mostrato dall'analisi dello spettro di emissione di ZnO per mezzo di spettroscopia di foto-luminescenza, ma lasciando invariato l'assorbimento luminoso nel visibile - come invece indicato dalle analisi di spettroscopia di riflettanza - suggerendo un'interazione elettronica post-eccitamento tra l'ossido e i metalli. La presenza di Ce è risultata in un leggero incremento dell'emissione ultravioletta di CeO₂-ZnO, rispetto a ZnO, suggerendo anche in questo caso un trasferimento di carica a livello dell'eterogiunzione tra i semiconduttori. La presenza di Ce ha anche modificato la capacità di adsorbimento di CO₂ dei materiali a base di ZnO e di TiO₂, come ipotizzato e supportato dallo studio del desorbimento a temperatura programmata di CO₂.

Confrontando l'attività fotocatalitica dei materiali sintetizzati, i materiali a base di TiO₂ sono risultati più efficienti per la conversione foto-mediata di CO₂ di quelli a base di ZnO, mostrando rispettivamente una produzione di CH₄ pari a 0,16 μmol e 0,41 μmol per grammo di catalizzatore. L'introduzione individuale di Ag o Cu di metalli su ZnO ha leggermente ridotto la produzione di metano, ma al contempo diminuito la produzione di O₂ - in rapporto a CH₄ - con conseguente aumento della foto-stabilità, mentre l'introduzione di Ce non ha portato ad una produzione misurabile di CH₄. L'introduzione di supporti a base di ossido di silicio (SiO₂), porosi o meno, hanno incrementato la produzione di CH₄ - a parità di condizioni e con l'impiego di una minore quantità di catalizzatore - più che raddoppiandola (1,15 μmol per g di catalizzatore), classificandosi come i sistemi più efficienti tra quelli testati (Fig. 2).

La forma e la dimensione dei nanotubi (NT) di TiO₂ e ZnO, ottenuti per mezzo di sintesi idrotermale, sono state studiate con analisi cristallografiche e microscopiche (SEM, TEM) che hanno confermato la presenza di cerio in forma di ossido (Fig. 3), precedentemente depositato su NT di ZnO e TiO₂ per mezzo di roto-deposizione, e quella di TiO₂, depositato in vari spessori per deposizione atomica a strati (DAS), e ulteriormente confermato con la tecnica

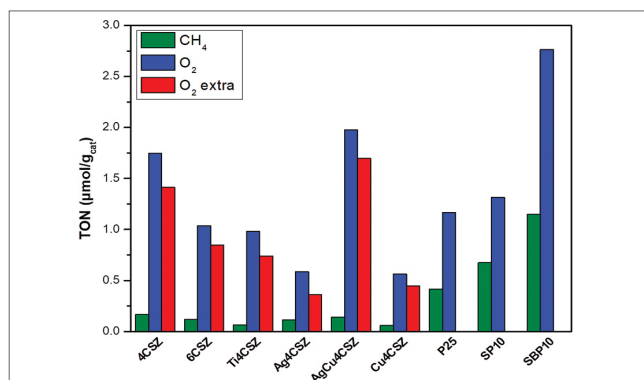


Fig. 2 - Numero di turnover (TON) dei materiali a base di ZnO e TiO₂ esposti per 6 h a illuminazione UV in flusso con miscela CO₂/H₂O con rapporto 13,33

di RBS. La presenza di strati superficiali di CeO₂ o di TiO₂ di spessore nanometrico, ha inibito l'emissione visibile di ZnO, come suggerito dall'analisi di fotoluminescenza. Tuttavia, mentre nei test foto-elettrocatalitici per la REO la presenza di CeO₂ ha in generale aumentato la conduttività dei NT di ZnO e TiO₂, la presenza di strati di TiO₂ ha agito da isolante, diminuendo la foto-corrente prodotta da ZnO e aumentando la resistenza al trasferimento di carica tra il nanomateriale e l'acqua. Sebbene NT di TiO₂ siano risultati più foto-stabili, la deposizione di Ce ha aumentato la foto- e l'elettro-stabilità ZnO.

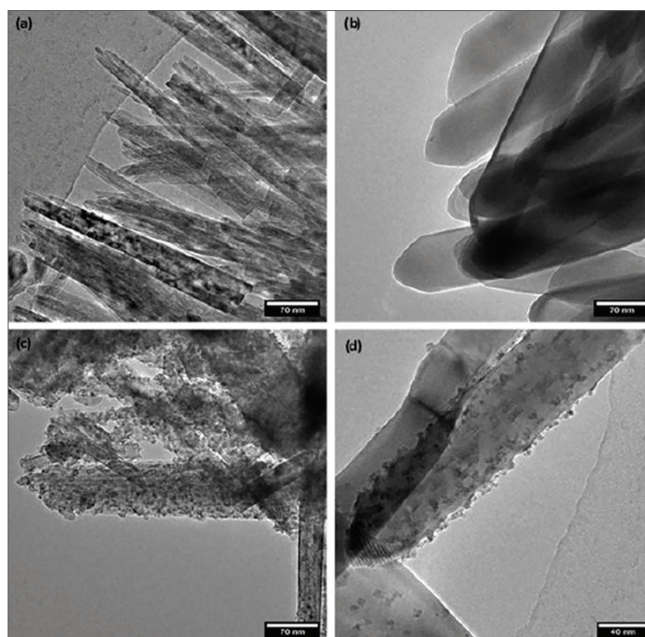
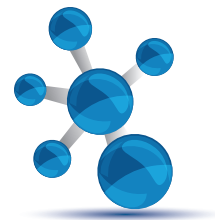


Fig. 3 - Analisi TEM di (a) NT di TiO₂, (b) NT di ZnO con minori quantità di CeO₂, (c) NT di TiO₂, (d) NT di ZnO con maggiori quantità di CeO₂, che mostrano la presenza di nanoaggregati in (c) e (d)



Conclusioni e prospettive

La progettazione e l'inizio degli esperimenti sono avvenuti all'Università Ca' Foscari di Venezia nel Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi e con il supporto del gruppo di ricerca CATMAT, che si occupa di design, sintesi e caratterizzazione di materiali a scopo applicativo, comprendente la catalisi, con particolare riguardo allo sviluppo di processi sostenibili. La parte conclusiva del progetto si è svolta in Svezia, all'Università di Tecnologia di Luleå e ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di nanotubi (NT) di ZnO e di TiO₂ decorati con nanoparticelle di CeO₂ per roto-deposizione o con nano-strati di TiO₂ per deposizione atomica (DAS). Le diverse caratterizzazioni e test effettuati hanno, dunque, fornito l'opportunità di esplorare l'influenza di fattori quali l'affinità di adsorbimento, la struttura cristallina, il trasferimento di carica e la stabilità durante i processi foto-catalitico ed elettrochimico, al fine di ottenere una più efficace foto-conversione della CO₂ nella prospettiva futura di maggiore impiego dei suddetti materiali a livello industriale. Nell'ottica di un'economia circolare e di una produzione di energia pulita, i risultati ottenuti sottolineano il potenziale promettente di processi quali foto-catalisi ed elettro-catalisi nella conversione di CO₂ o nell'elettrolisi di H₂O, al fine di produrre vettori energetici - come CH₄ e H₂ - in modo sostenibile e conveniente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Metz, O. Davidson *et al.*, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, United Kingdom and New York, 2015, p. 77.
- [2] R.K. Pachauri, L.A. Meyer, IPCC Climate Change 2014, Synthesis Report, 2014, p. 75.
- [3] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga *et al.*, Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Cambridge University Press, 2011, p. 16.
- [4] M. Hoel, S. Kverndokk, *Resource and Energy Economics*, 1996, **18**, 115.
- [5] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 7372.
- [6] S. Bai, J. Jiang *et al.*, *Chemical Society Review*, 2015, **44**, 2893.
- [7] W.-J. Ong, L.-L. Tan *et al.*, *Sustainable Chemistry*, 2014, **7**, 690.
- [8] E.M. Andrews, J. Flake, Y. Fang, *ECS Transactions*, 2015, **66**, 22.
- [9] F. Liu, Y.H. Leung *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 12218.
- [10] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *American Chemical Society*, 2004, **126**(15), 4943.
- [11] A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, *American Chemical Society*, 2014, **136**(2), 586.
- [12] L. Liu, Y. Li, *Aerosol Air Quality Research*, 2014, **14**, 453.
- [13] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**, 041301.
- [14] S. Wang, B. Zhu *et al.*, *Applied Catalysis B: Environment*, 2019, **243**, 19.
- [15] Y. Li, W. Xie *et al.*, *Langmuir*, 2010, **26**(1), 591.
- [16] S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **408**, 1145.
- [17] E.D. Sherly, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, *Journal of Molecular Structure*, 2015, **1099**, 114.
- [18] A.M.T. Silva, C.G. Silva *et al.*, *Catalysis Today*, 2009, **144**, 13.
- [19] S. Watanabe, X. Ma, C. Song, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 14249.
- [20] T. Jafari, E. Moharreri *et al.*, *Molecules*, 2016, **21**(1), 900.
- [21] M. Ni, M.K.H. Leung *et al.*, *Renewable Sustainable Energy Review*, 2007, **11**, 401.

Nanostructured Materials for the Photo-Conversion of CO₂

Amongst the attempts to control the increasing levels of greenhouse gases (GHG), such as carbon dioxide (CO₂), there is the implementation of carbon capture and utilization (CCU) technologies. In the described study, zinc oxide (ZnO) and titanium oxide (TiO₂) were tested first as candidates for the coupled capture and direct conversion of CO₂, using light as energetic source and requiring no additional energetic supply, and then for the electro-assisted photo-catalysis, in presence of a bias potential, as cleaner and cheaper alternative to the more widely employed metals.