



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Dipartimento di
Scienza Chimiche

CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

Fotocatalisi dell'anidride carbonica tramite diossido di titanio

Relatrice: Glisenti Antonella

Laureando: Lideo Sandro

Matricola: 1175510

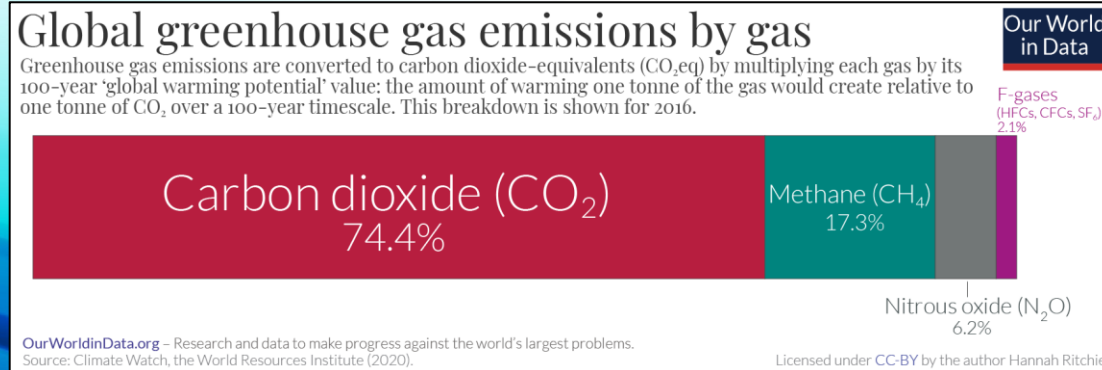
Anno accademico:

2022/2023

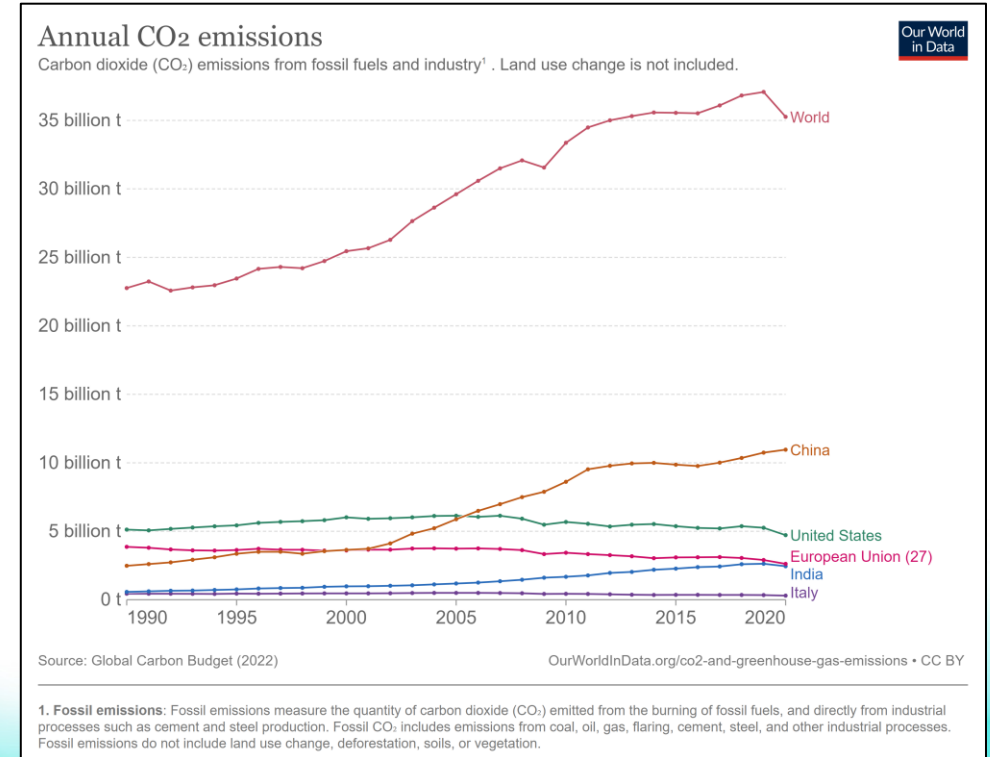
Problematiche legate alla CO₂

Negli ultimi decenni **le emissioni di gas inquinanti sono aumentate** notevolmente con una quantità di CO₂ più elevata rispetto agli altri composti. Occorre trovare delle soluzioni e una di queste può **arrivare dal Sole**.

Contributo della CO₂ paragonato agli altri gas serra [1]



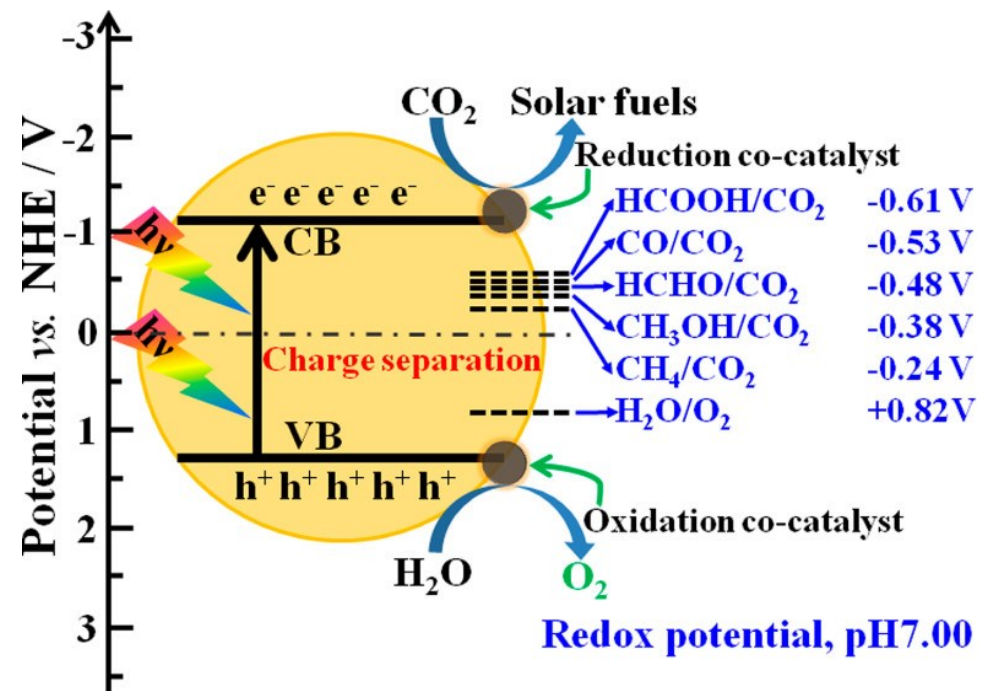
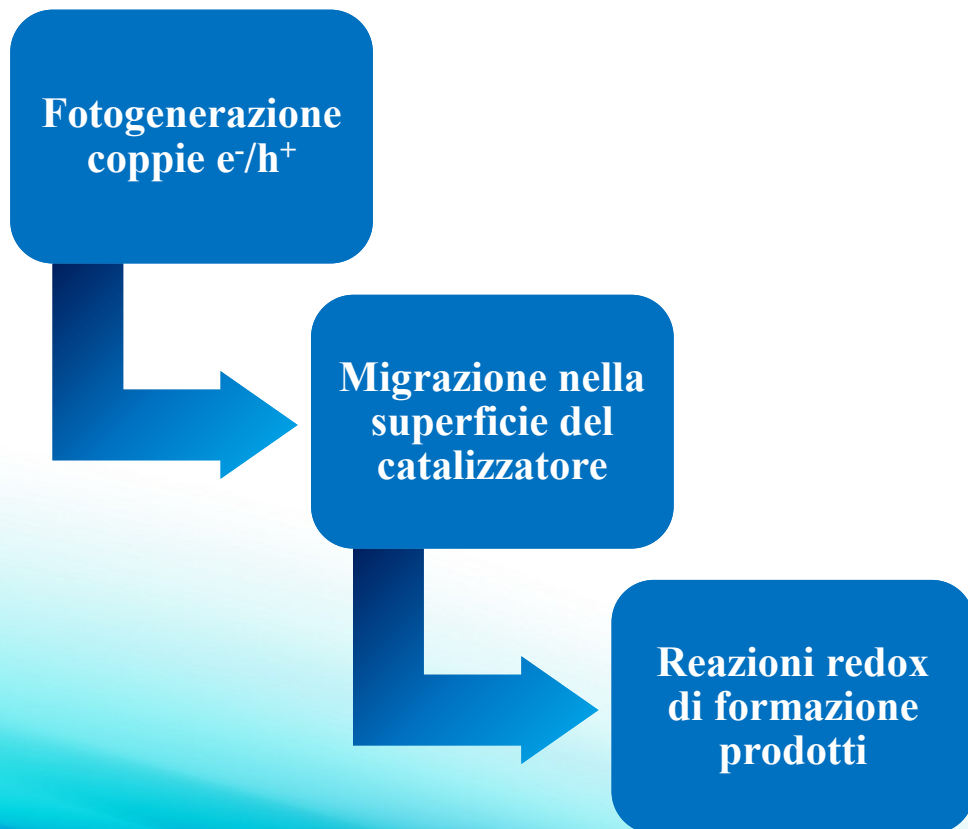
Dati mondiali e per alcuni paesi delle emissioni di CO₂ nel periodo 1990-2021 [2]



Cattura della CO₂



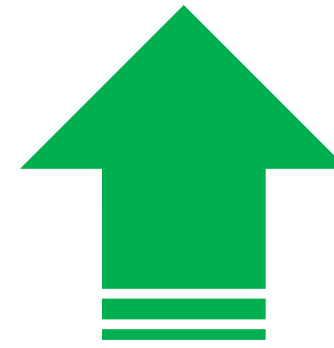
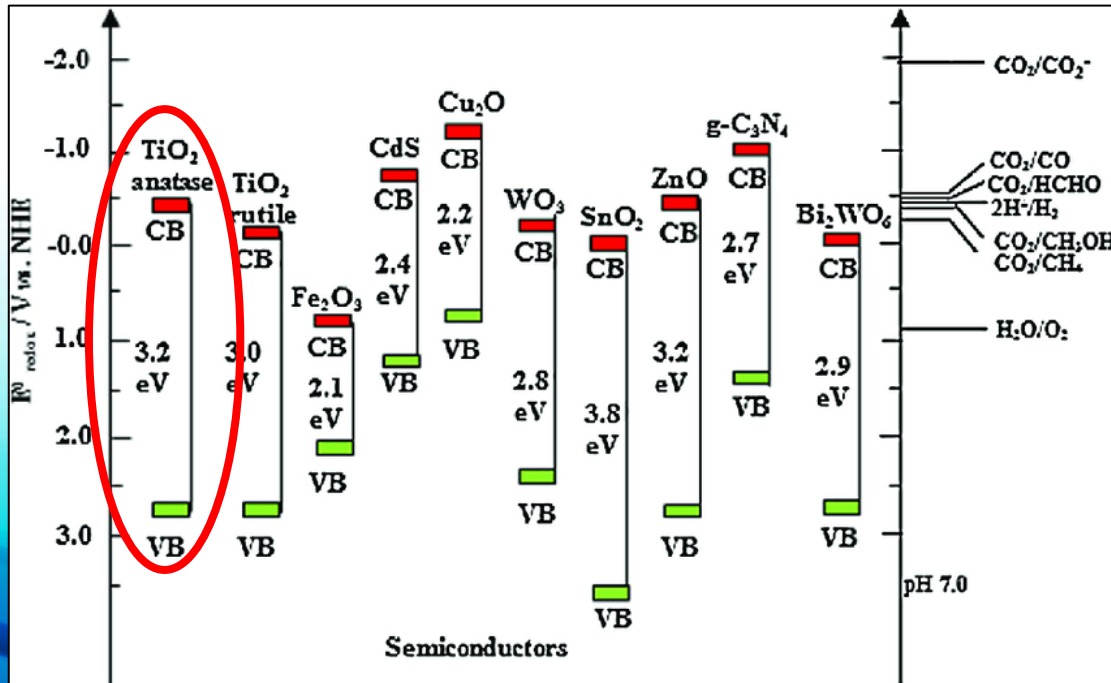
La reazione fotocatalitica



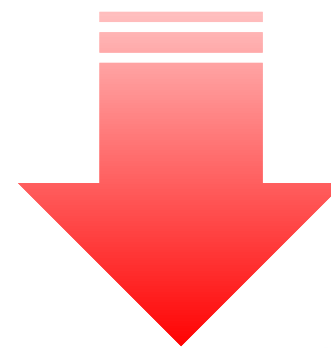
Rappresentazione schematica di un tipico processo fotoreattivo [3]

Diossido di titanio: pregi e difetti

Diagramma schematico di potenziali della banda di conduzione di semiconduttori e relativi potenziali di riduzione termodinamici di alcuni fotocatalizzatori misurati a pH 7 [4].



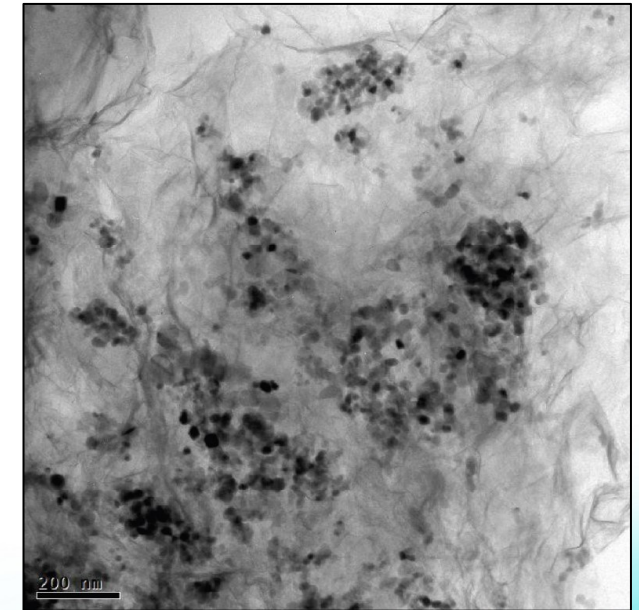
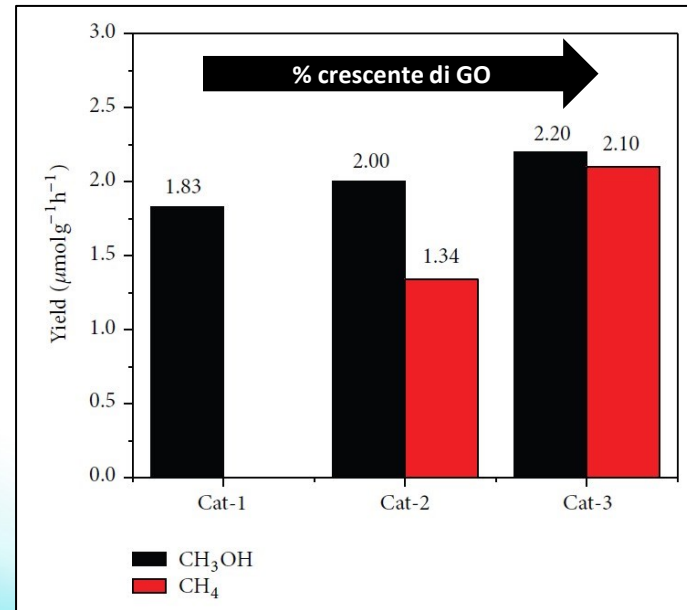
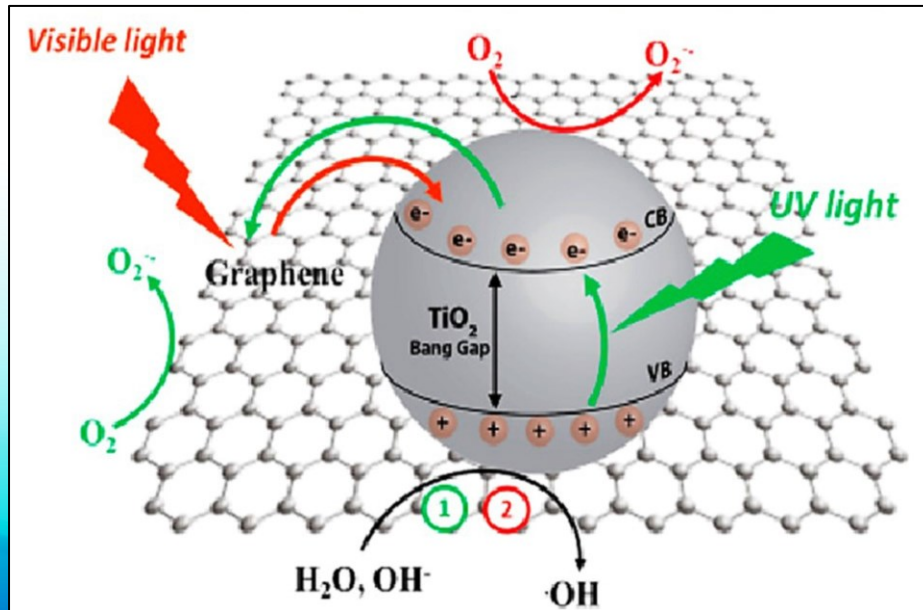
Costo e tossicità bassi,
elevata **attività fotocatalitica**, buone
qualità ottiche ed
elettroniche, buona
stabilità termica



Assorbanza in **UV**,
elevata **ricombinazione**
elettrone-lacuna, **area**
superficiale **ridotta**

Ossido di grafene come co-catalizzatore

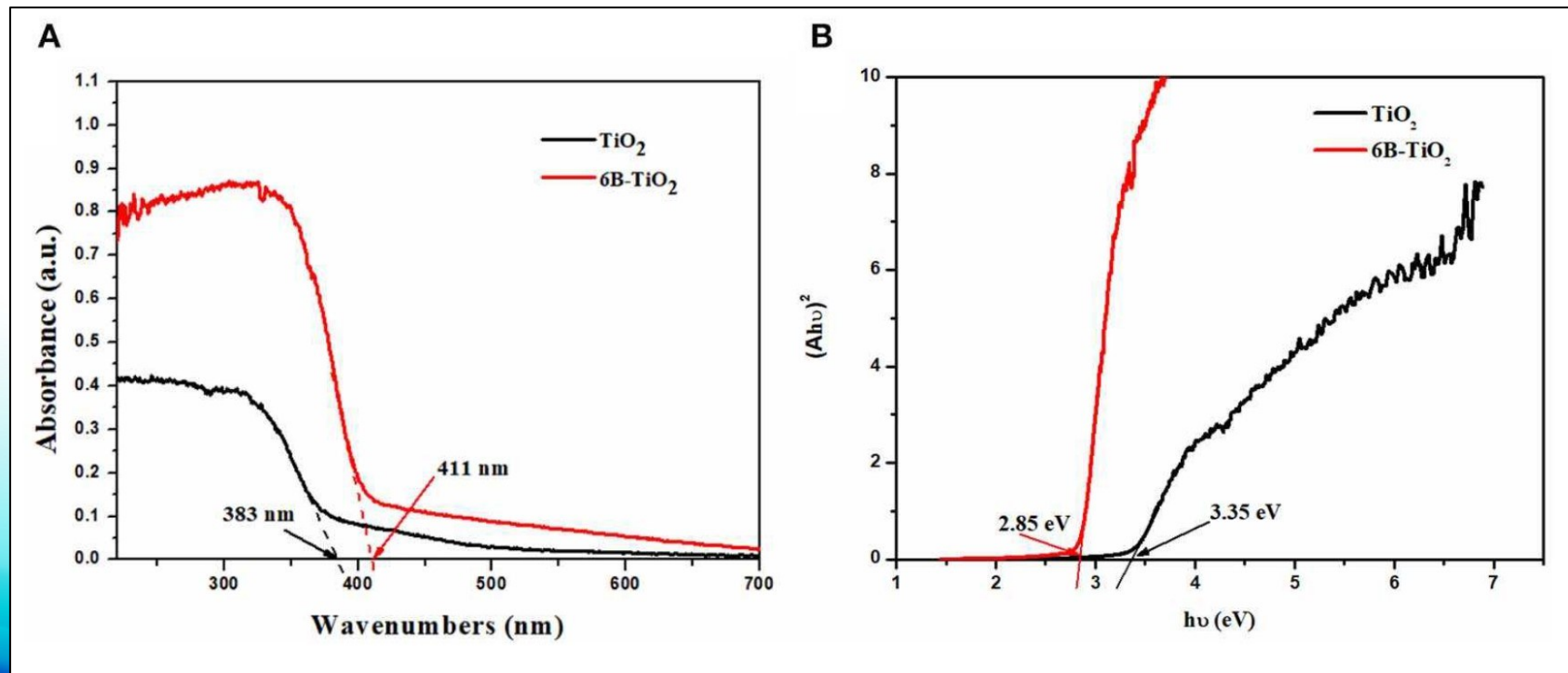
Abbassa l'energia di attivazione, aumenta la stabilità e **drena buche** per una ricombinazione più elevata.
A sinistra schema di *band gap* TiO_2 -GO [5], al centro **resa** di prodotto con percentuale **crescente** di ossido di grafene [6], a destra immagine TEM di nanocompositi TiO_2 -GO [6].



Drogaggio con boro

Abbassa il *band gap* favorendo il processo nel range del **visibile**, una miglior risposta alla fotocorrente più alta velocità di **trasferimento** e minor **ricombinazione**.

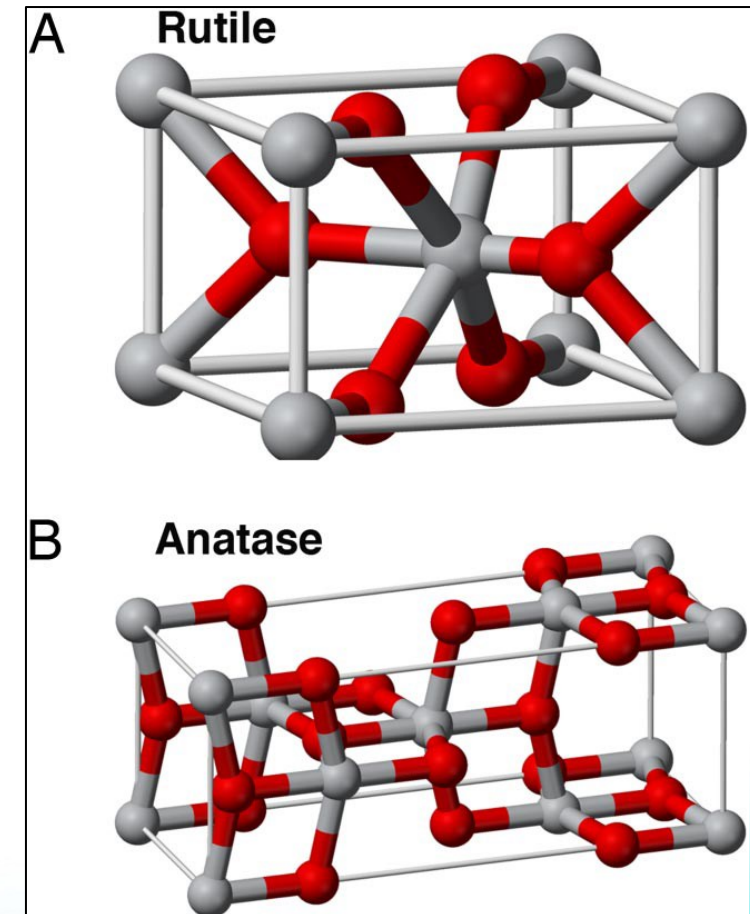
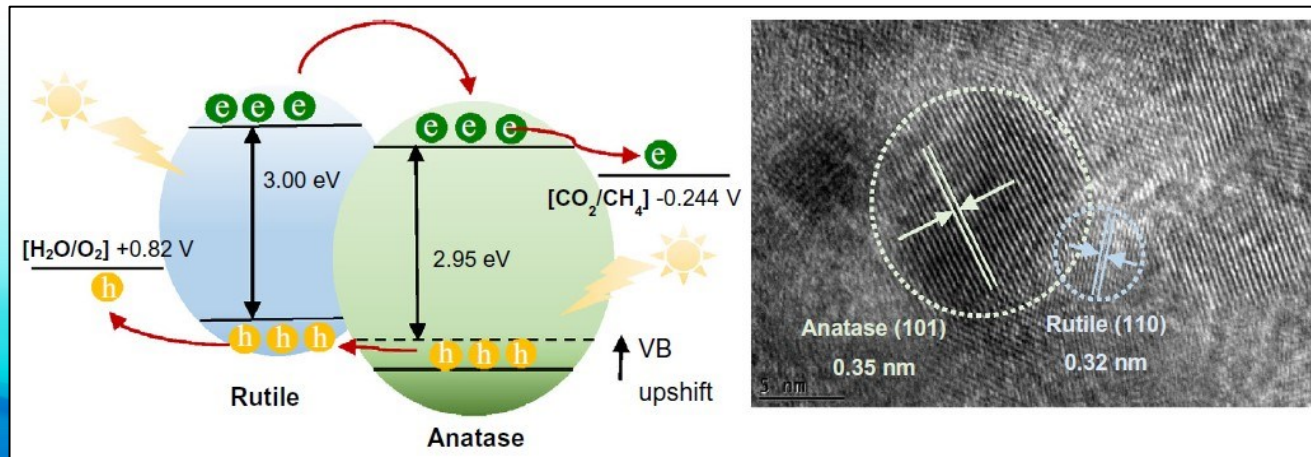
In basso (A) DRS in UV-visibile e (B) grafico di Tauc di TiO₂ normale e dopata [7].



TiO₂ e le sue fasi cristalline

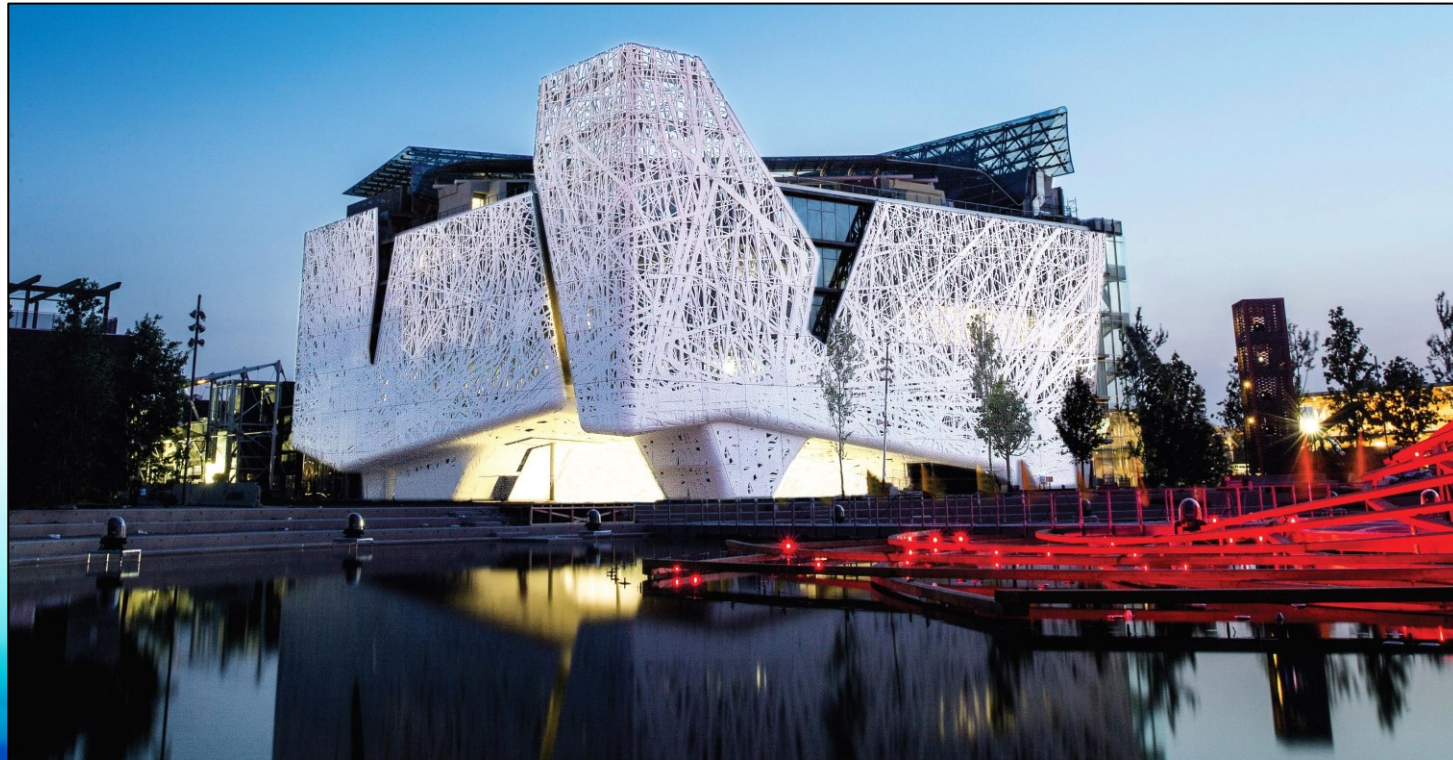
L'eterogiunzione è formata dalle due fasi che portano ad una **maggior separazione di carica**. È un singolo materiale che porta ad un **abbassamento finale dei costi**.

Immagine in basso: a sinistra eterogiunzioni indotte da fasi cristalline di rutile ed anatasio, a destra immagine TEM delle due fasi di TiO₂ [8]. A lato strutture dei due allotropi [9].



Proprietà antinquinanti

Palazzo Italia di EXPO Milano 2015 [10], ricoperto da cemento mescolato a diossido di titanio che consente di **ridurre l'anidride carbonica**.



Produzione di combustibili sintetici

Una delle reazioni principali di **riduzione** del diossido di carbonio è la sua conversione in **monossido**.

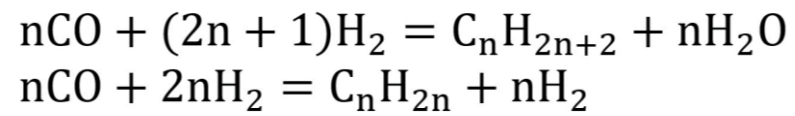
Una volta addizionato ad H_2 forma il *syngas*.



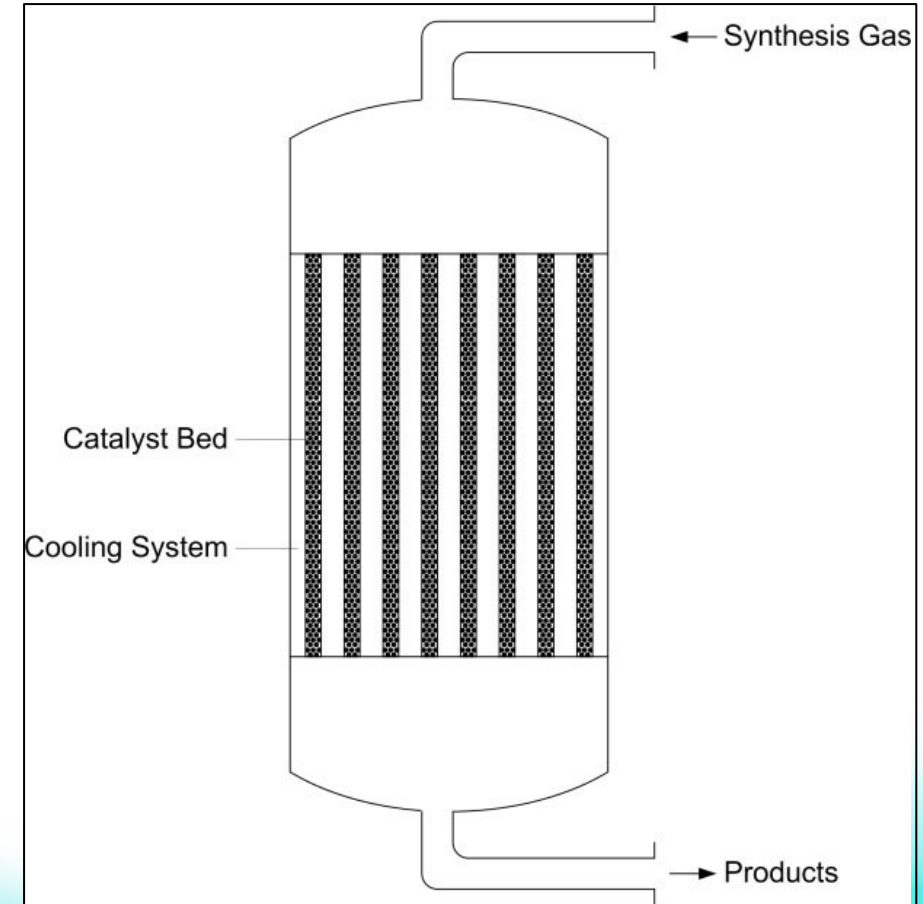
$$E = - 0.53 \text{ V}$$



Successivamente si può svolgere il processo **Fisher-Tropsch** per ottenere **idrocarburi** a catena variabile come alcani e alcheni.

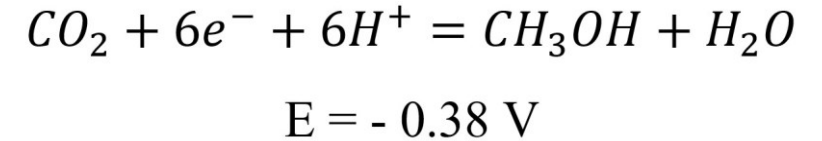
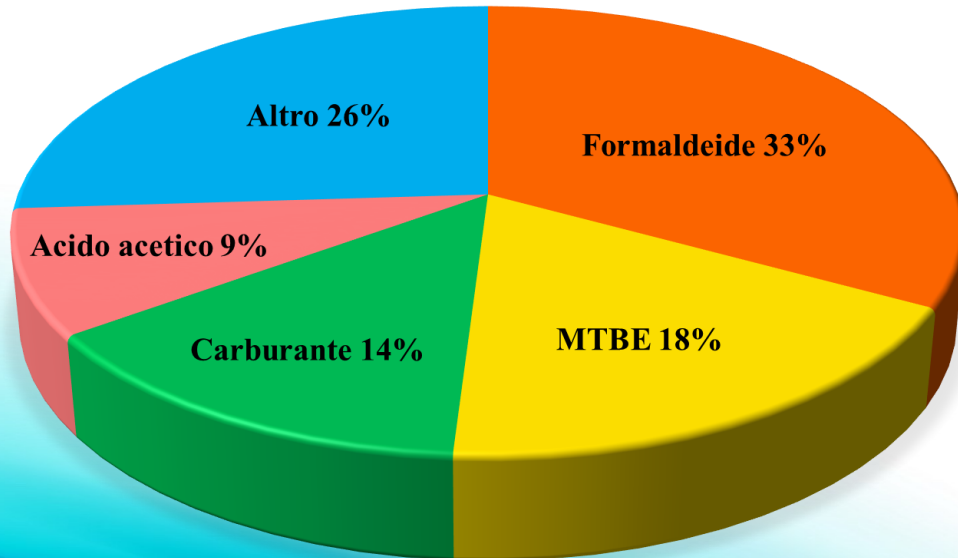


Reattore multitubolare a letto fisso [11]



Produzione di metanolo

Percentuale mondiale della conversione di metanolo nel 2018



Sfruttando specifiche reazioni fotocatalitiche mediate da TiO_2 è possibile svolgere la **conversione di CO_2 in CH_3OH** . Il metanolo è una sostanza ampiamente utilizzata, sia per la formazione di **composti utili** in ambito industriale che per la **sostituzione di combustibili fossili**.

Bibliografia e sitografia

- 1) **Our World in Data**, Hannah Ritchie, Max Roser, Pablo Rosado <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>
- 2) **Our World in Data**, Hannah Ritchie, Max Roser, Pablo Rosado <https://ourworldindata.org/co2-emissions>
- 3) **Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂-Based Photocatalysts and TiO₂ Z-Scheme Heterojunction Composites: A Review**, Zia Ur Rehman, Muhammad Bilal, Jianhua Hou, Faheem K. Butt, Junaid Ahmad, Saif Ali, Asif Hussain, *Molecules* 2022, vol. 27, 1-30
- 4) **Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction**, Oluwafunmilola Ola, M.Mercedes Maroto-Valer, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, vol. 24, 16-42
- 5) **Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review**, Nisha T. Padmanabhan, Nishanth Thomas, Jesna Louis, Dhanu Treasa Mathew, Priyanka Ganguly, Honey John, Suresh C. Pillai, *Chemosphere*, 2021, vol. 271, 1-33

Bibliografia e sitografia

- 6) **Photocatalytic Reduction of CO₂ Using TiO₂-Graphene Nanocomposites**, Jinghua Liu, Yinghua Niu, Xiong He, Jingyao Qi, and Xin Li, *Journal of Nanomaterials*, 2016, vol. 2016, 1-6
- 7) **Optimization of Boron Doped TiO₂ as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability**, Pingping Niu, Guanghui Wu, Pinghua Chen, Huitao Zheng, Qun Cao, Hualin Jiang, *Front. Chem.*, 2020, vol. 8, 1-8
- 8) **Visible-light-activated oxygen-rich TiO₂ as next generation photocatalyst: Importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide**, Lling-Lling Tan, Wee-Jun Ong, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 283, 1254-1263
- 9) **The Sackler Colloquium on promises and perils innanotechnology for medicine**, Robert H. Austinaan, Shuang-fang Lim, *PNAS*, 2008, vol. 105, 17217–17221
- 10) **Italiana Costruzioni**, <http://www.italianacostruzionispa.it/palazzo-italia-expo-2015.html>
- 11) **Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis**, Robert Guettel, Ulrich Kunz, Thomas Turek, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, vol. 31, 746-754

Ringrazio la professoressa Glisenti per il costante aiuto in questo ultimo periodo universitario; i familiari e gli amici che mi hanno sostenuto in ogni mia scelta.