



Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

Anno Accademico 2021-2022

Fotocatodi per la riduzione della CO₂

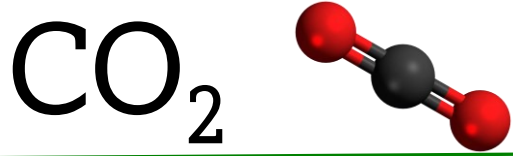
Relatrice : Prof.ssa Glisenti Antonella

Laureando : Trevisan Matteo

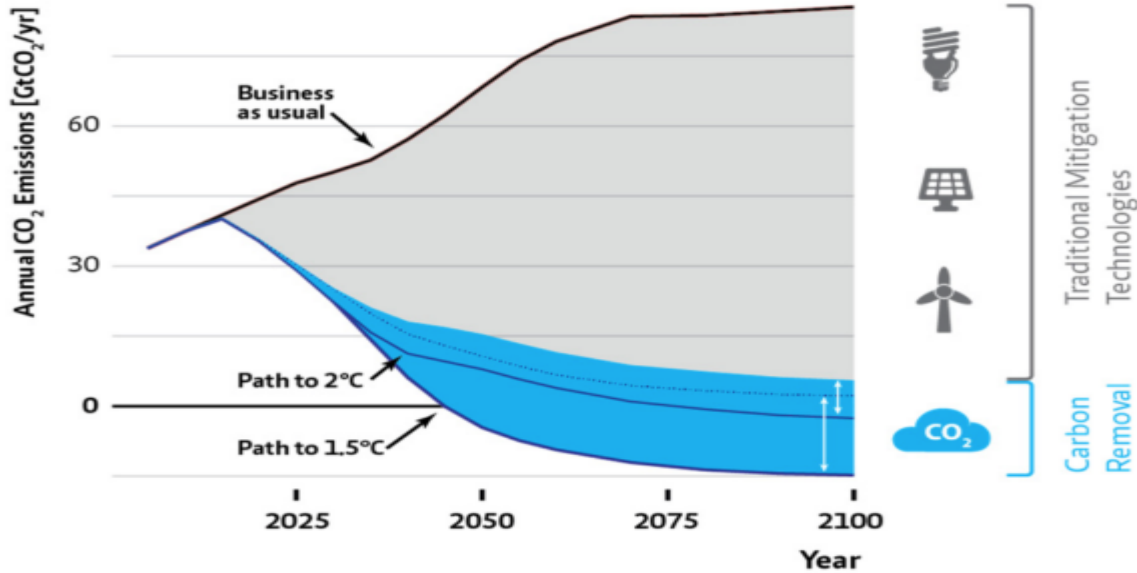
Matricola : 1224792

Indice

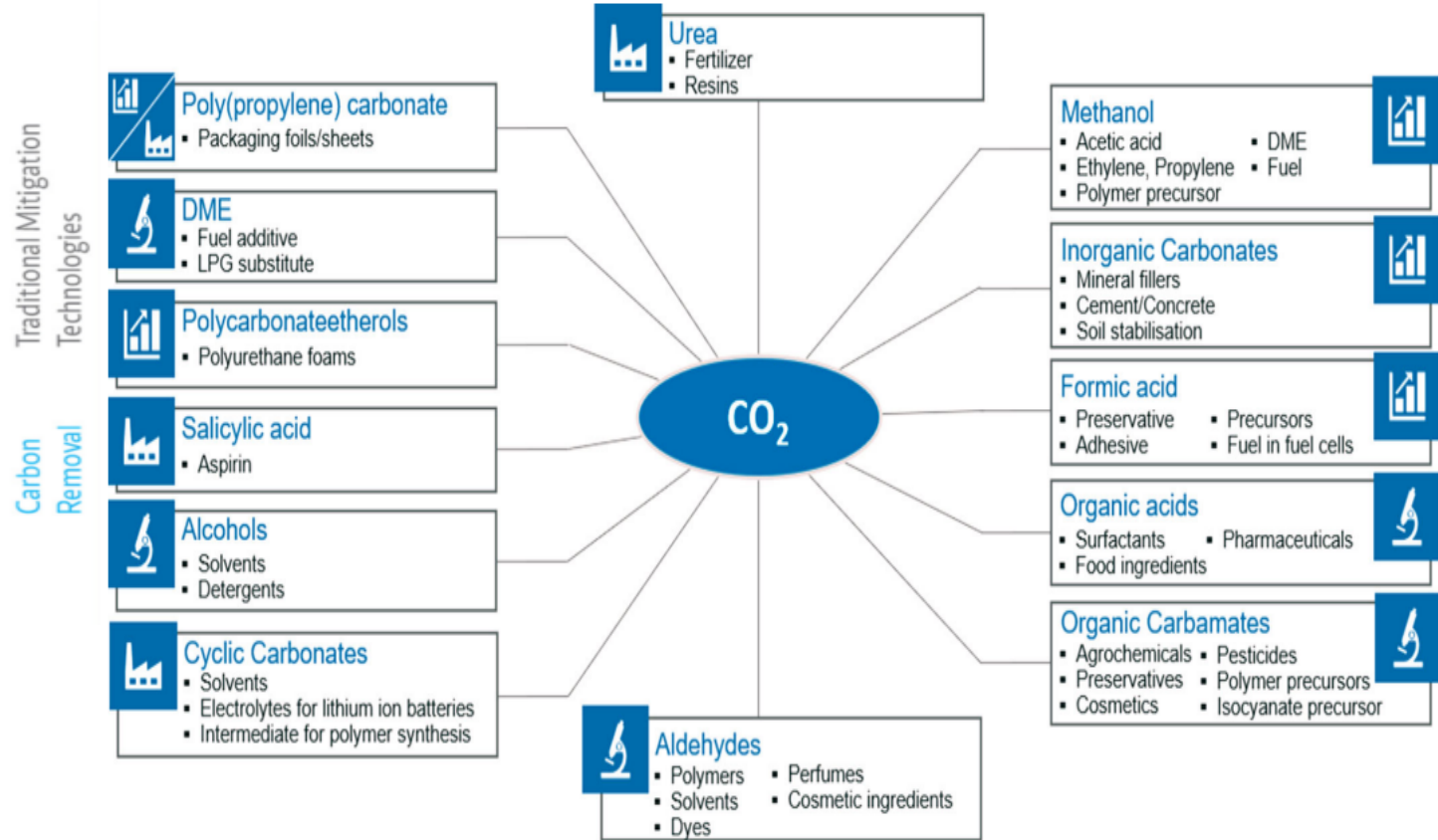
- CO₂
- Fotoelettrodi
- Photo-Electrochemical Cell (PEC)
- Materiali



How to keep global warming below 1.5 or 2 degrees Celsius:



- Molecola stabile ΔG_f° : $-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- La sua riduzione avviene fornendo energia: varietà di prodotti ottenibili.



BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte.
2020, 165, 5, 221–226

Commercial Demonstration Lab scale

Fotocatodi

- **Semiconduttori:** se esposti a radiazione e.m. adeguata si crea **coppia elettrone-lacuna** che può portare avanti reazioni di **riduzione** o **ossidazione**
- Generalmente **p-type**.

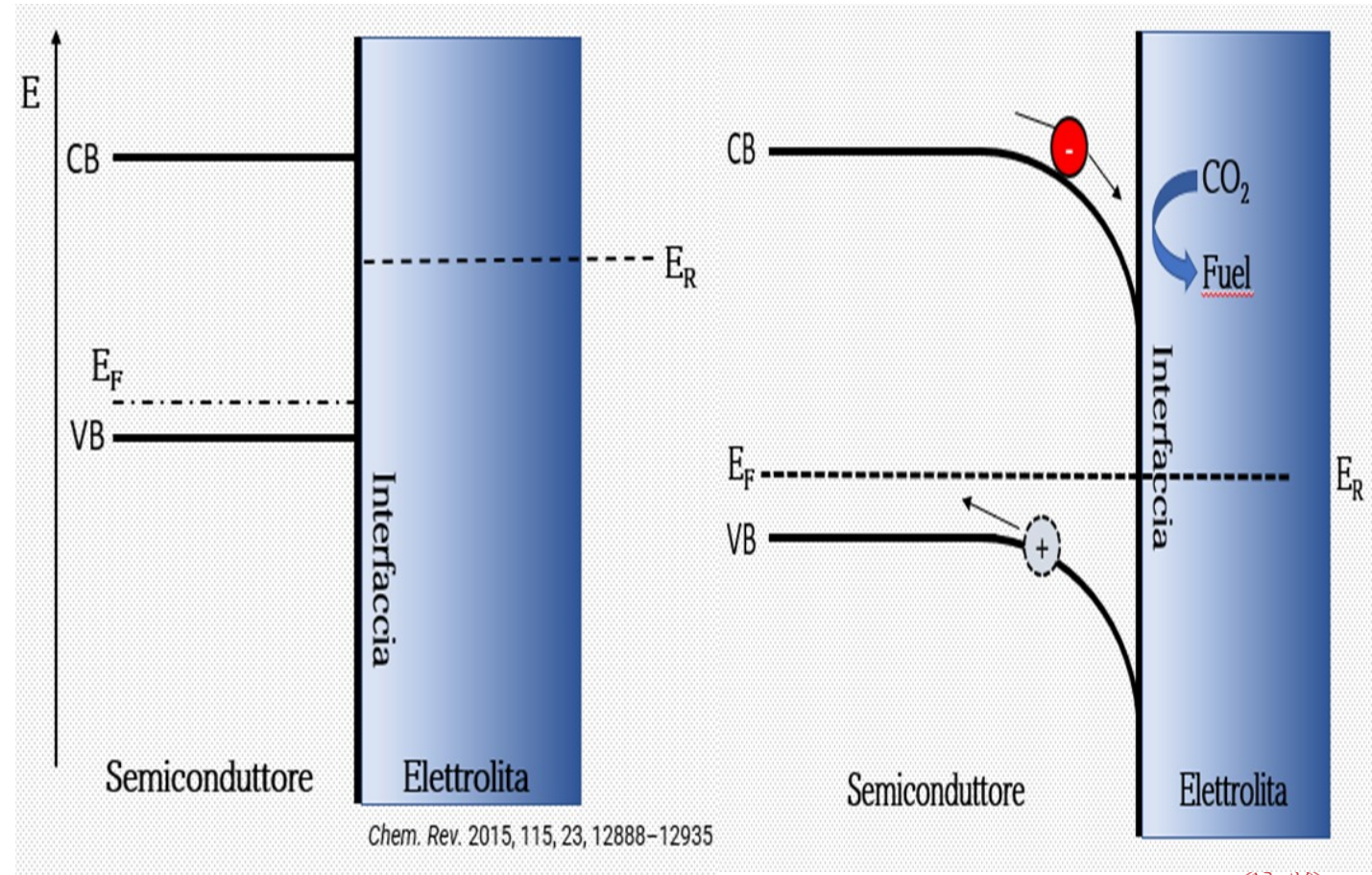
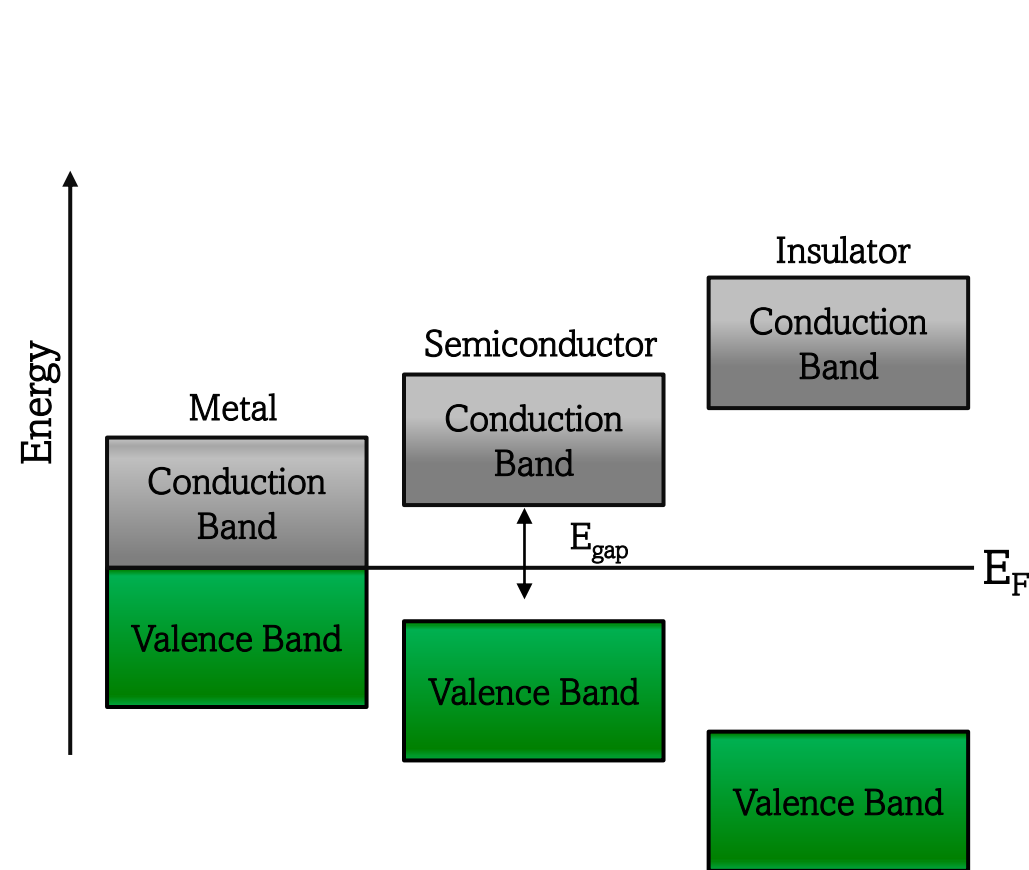
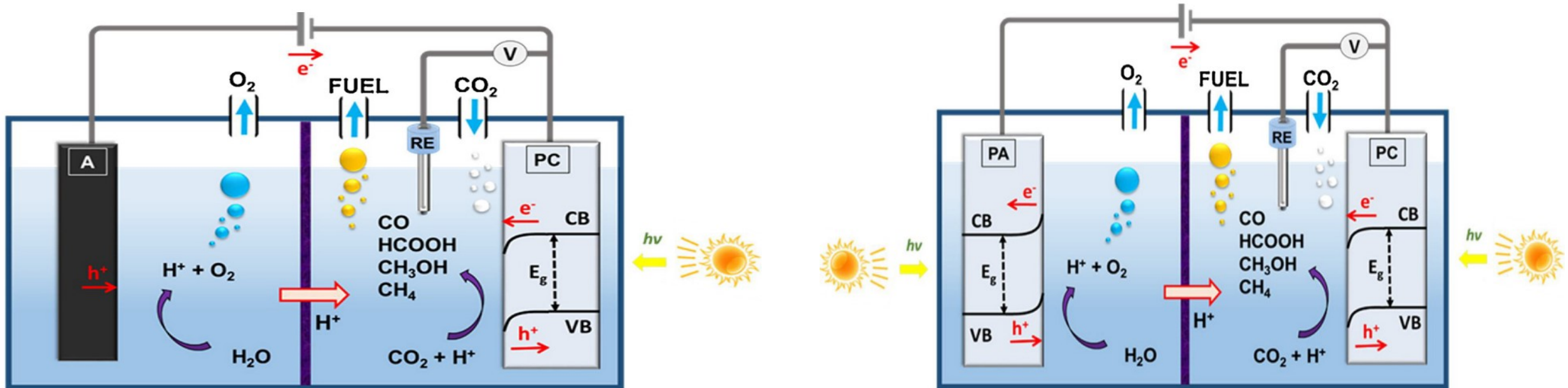


Photo-Electrochemical Cell (PEC)

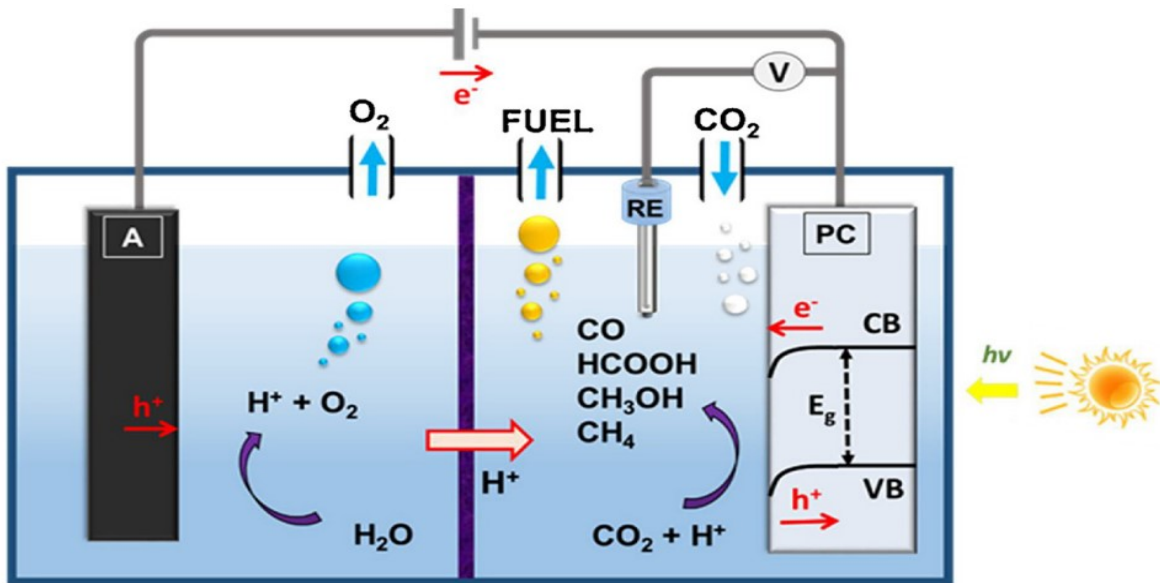
- Fotocatodo elettrodo di lavoro (WE): avviene la riduzione
- Bias esterno per promuovere separazione
- Diverse configurazioni possibili.



Catalysis Today (2018), 317, 56-75.

Photo-Electrochemical Cell (PEC)

- Difficile selettività dei prodotti
- Presenza di altre reazioni (HER)
- Degradazione dei fotoelettrodi
- Scalabilità del processo

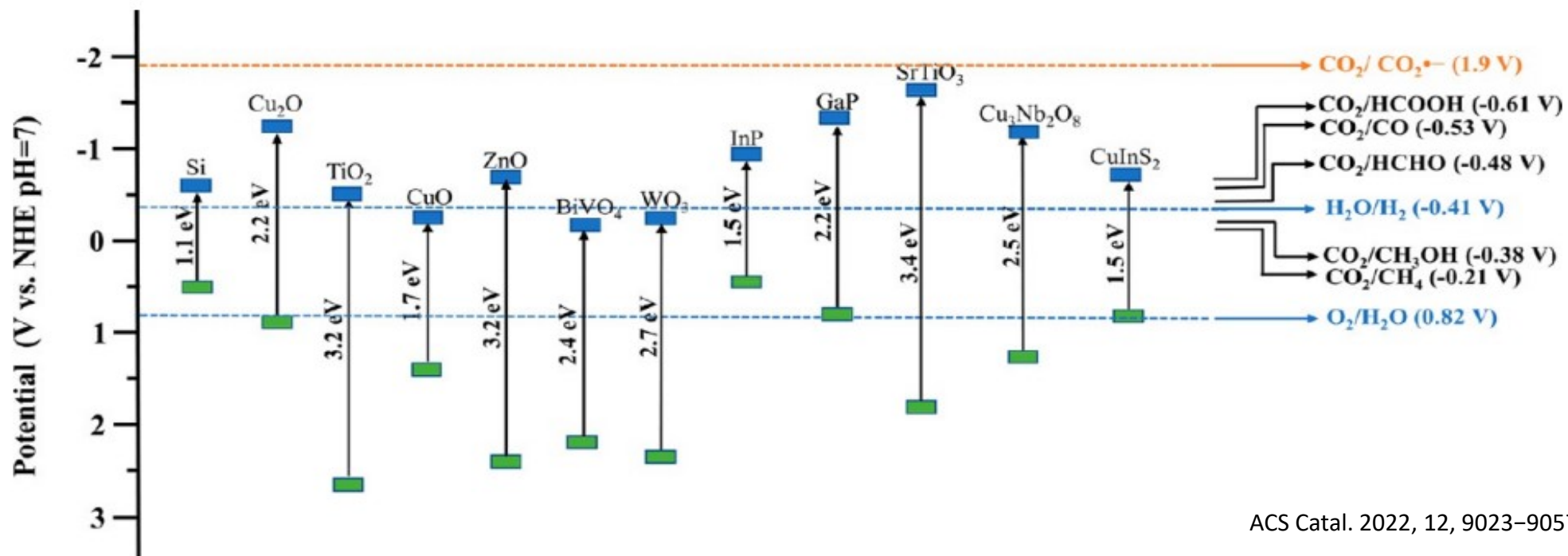


Catalysis Today (2018), 317, 56-75.

eq	reaction	$E^{0'}$ vs SHE (V)
2	$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1.85
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{HCOO}^- (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$	-0.665
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.521
5	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4e^- \rightarrow \text{HCOH}(\text{l}) + 4\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.485
6	$\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 6\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.399
7	$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 8\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.246
8	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.414

Chem. Rev. 2015, 115, 23, 12888-12935

Requisiti del Materiale

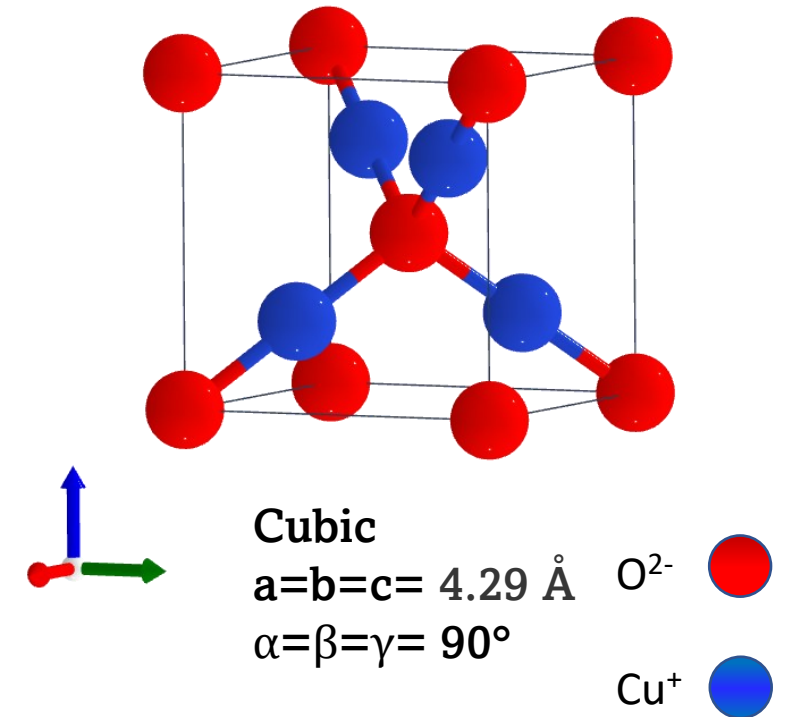
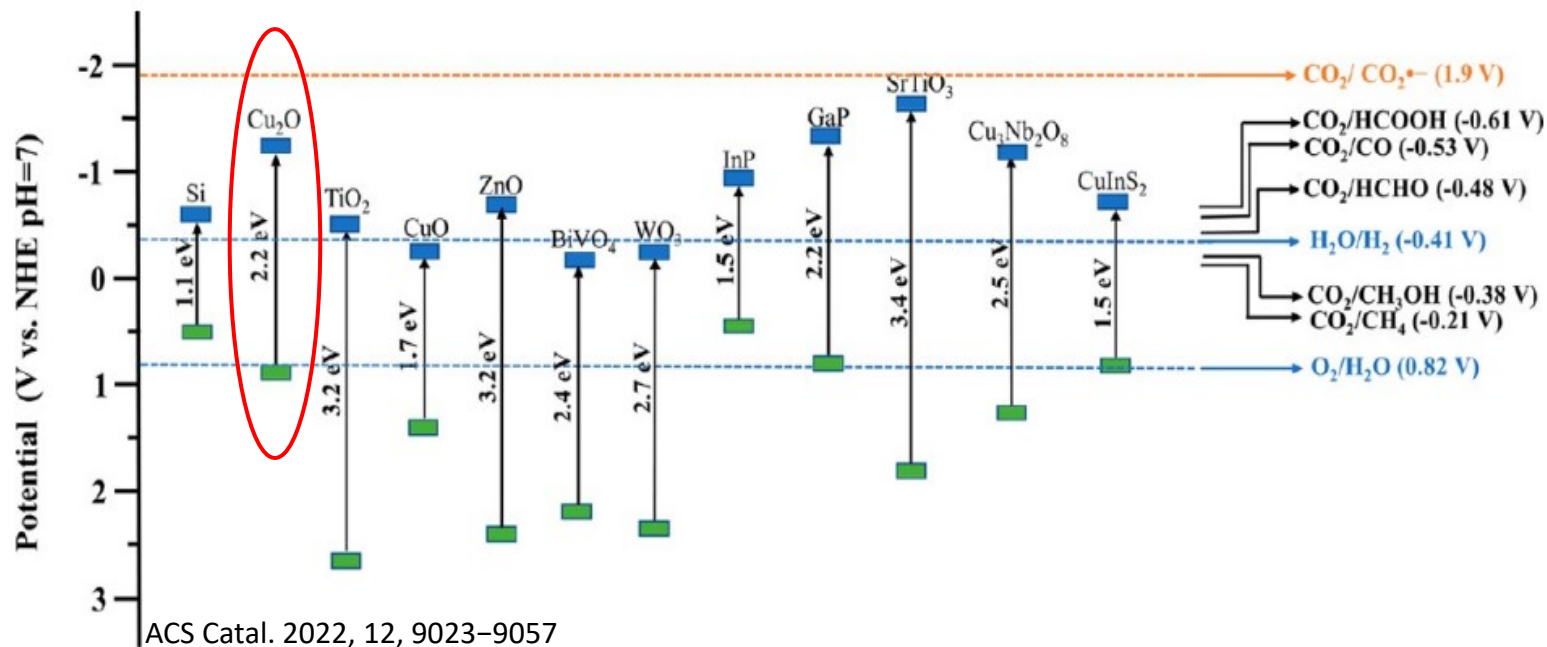


- Band gap adeguato
- Posizione corretta delle bande rispetto potenziale CO_2
- Stabilità contro fotodegradazione
- Abbondante, economico e a bassa tossicità

Cu₂O Ossido Rameoso

Punti di forza:

- Band gap 2.0-2.2 eV
- Posizione delle bande adeguata
- Abbondante e a bassa tossicità
- Vari metodi di sintesi (sol-gel, CVD, elettrodeposizione).

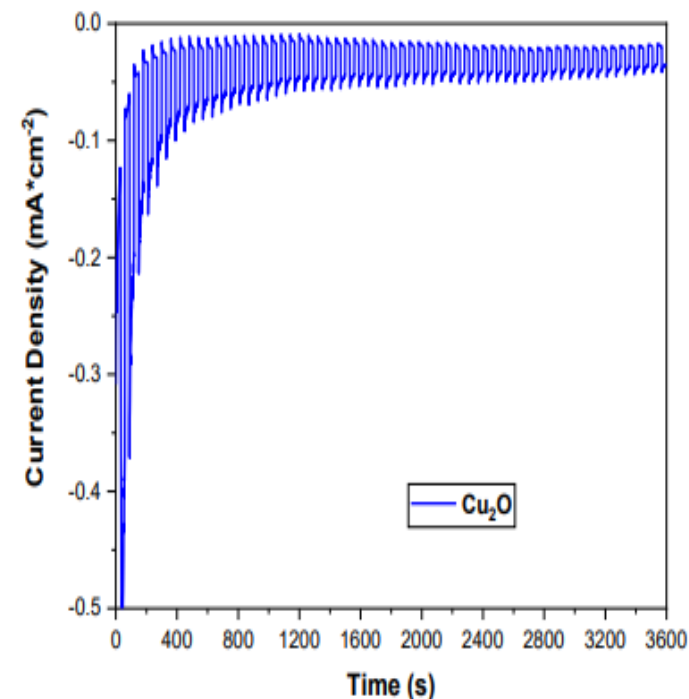
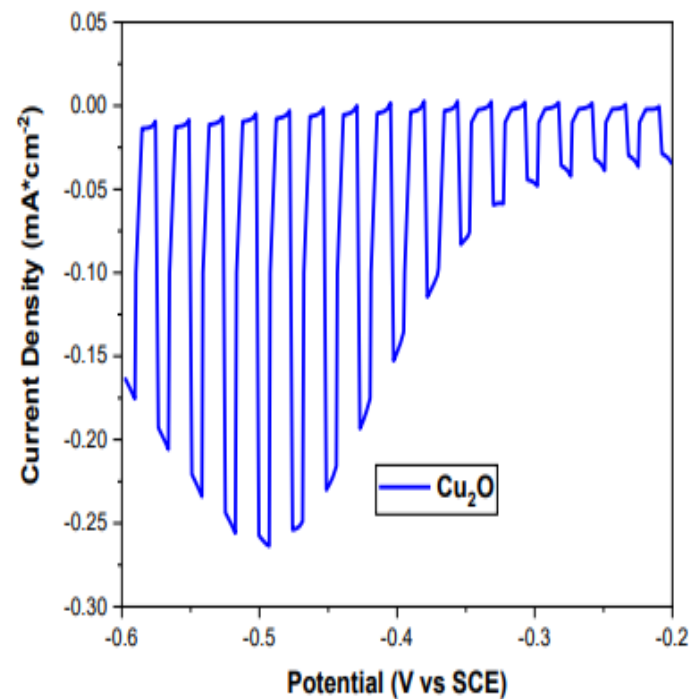
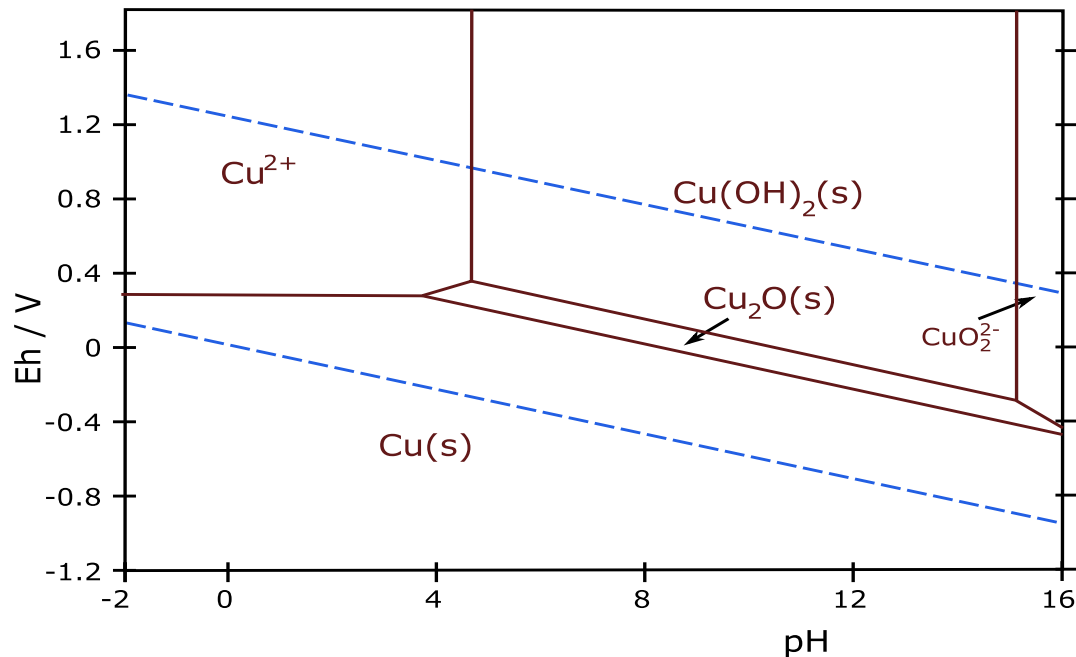
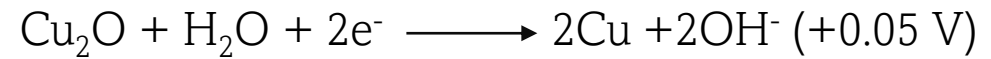


Cu₂O Ossido Rameoso

Punti deboli:

- Sensibile al pH.
Difficoltà nella preparazione elettrochimica

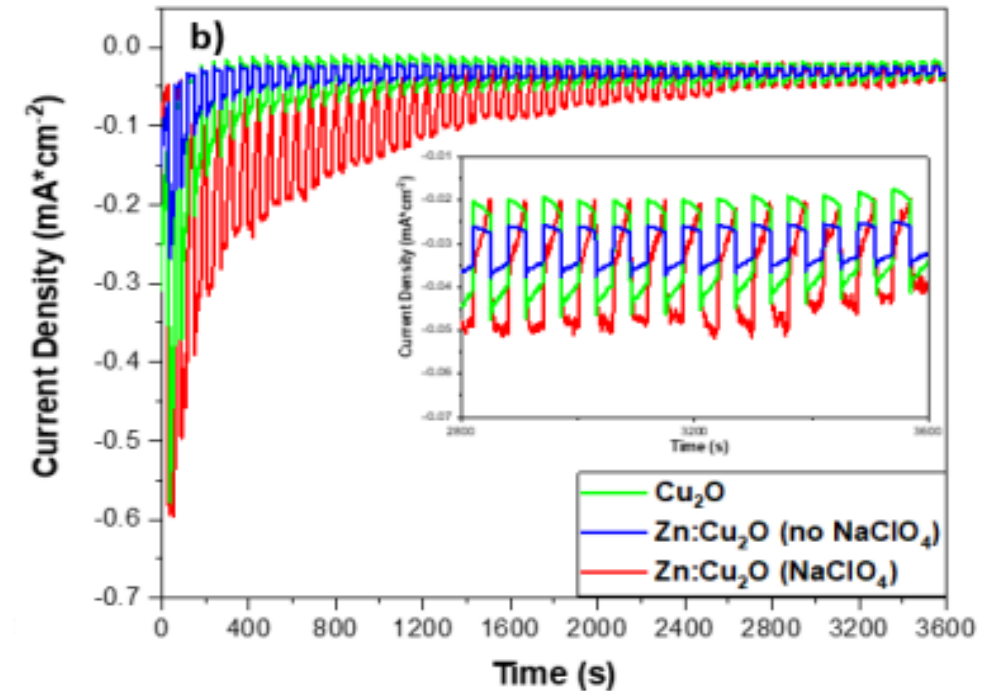
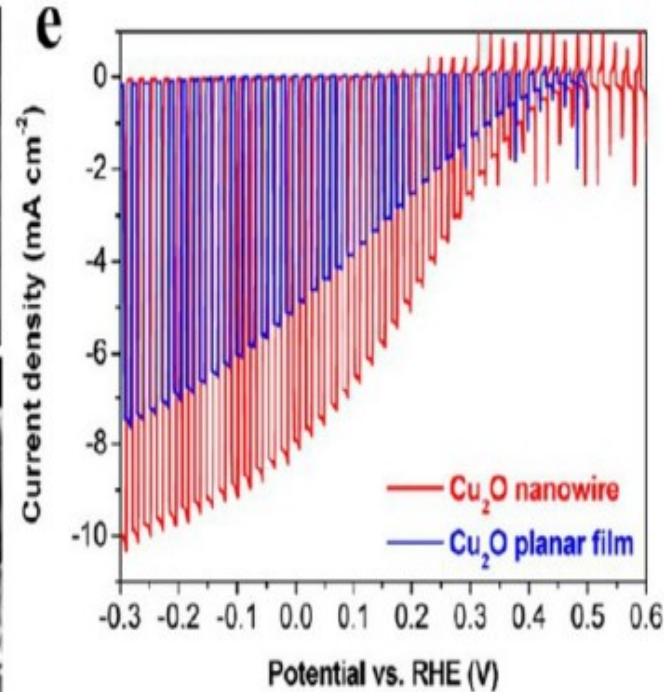
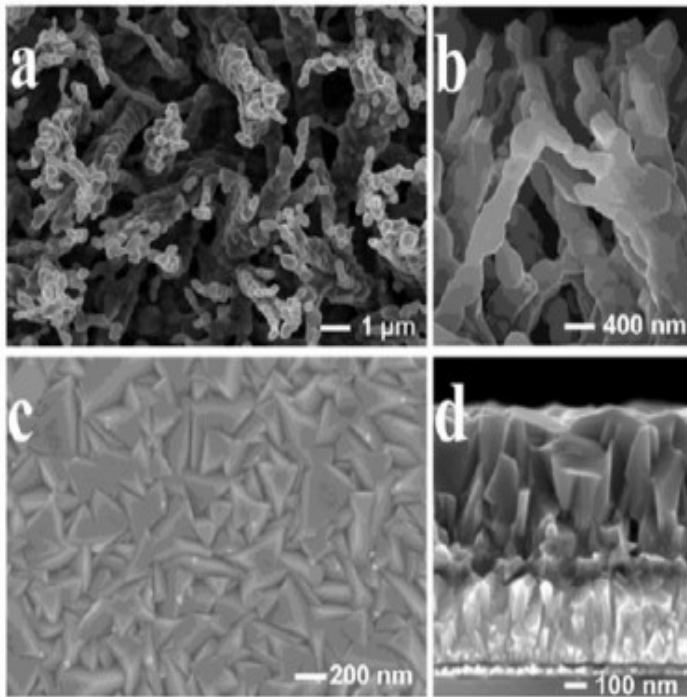
- Sensibile alla fotodegradazione:
 - Potenziali di riduzione e ossidazione all'interno del Band Gap



Cu₂O Ossido Rameoso

Possibili approcci:

- Drogaggio cationico con atomi metallici (es: Zn)
- Giunzioni eterogenee:
(es: Cu₂O/Fe₂O₃).



Fotoelettrocatalizzatori per la riduzione della CO₂,
Cianciaruso Francesco, Tesi di Laurea Magistrale

- Nanostrutturazione:
 - Maggiore superficie elettro-attiva
 - Ricombinazione diminuita.

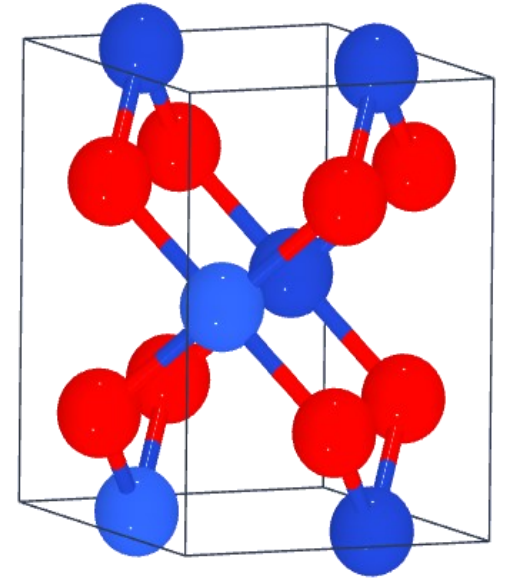
CuO Ossido Rameico

Punti di forza:

- Band gap 1.3-1.7 eV
- Posizione delle bande adeguata
- Più stabile di Cu_2O
- Maggiore fotocorrente rispetto a Cu_2O .

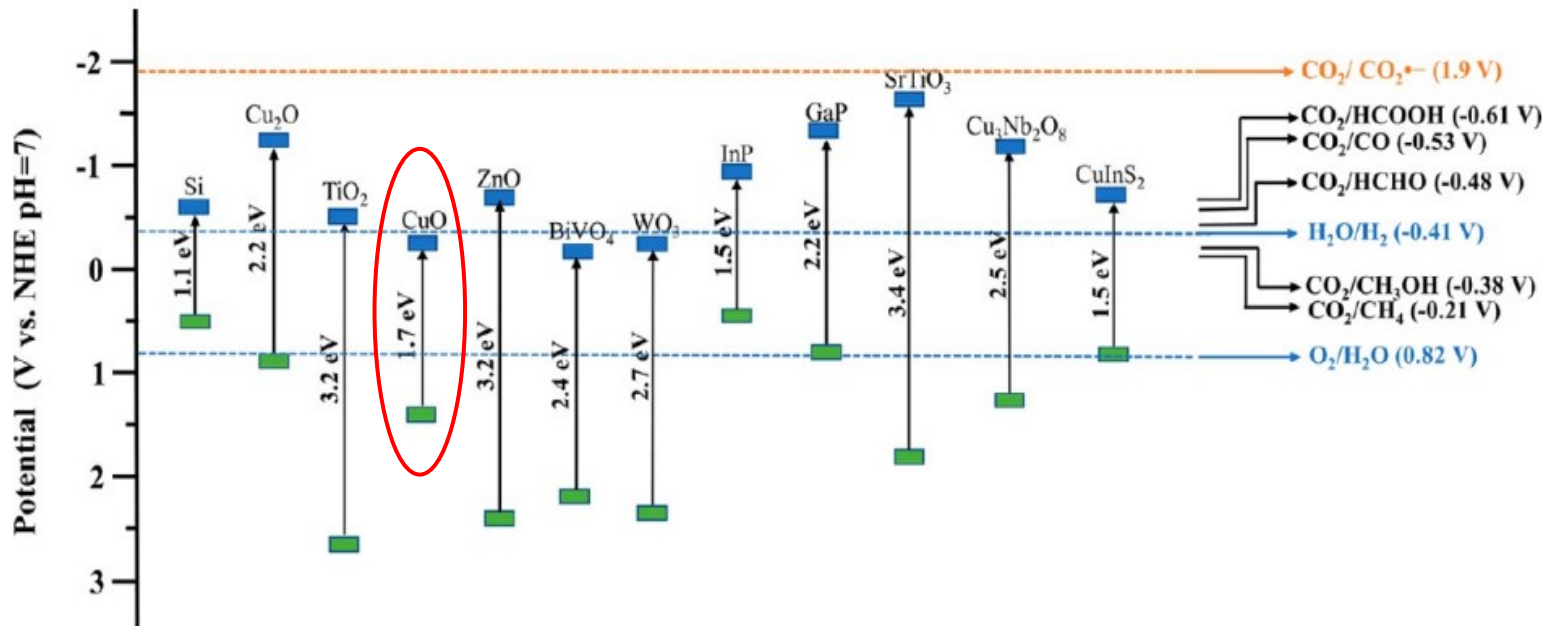
Punti deboli:

- Fotodegradazione rimane un problema.



Monoclinic

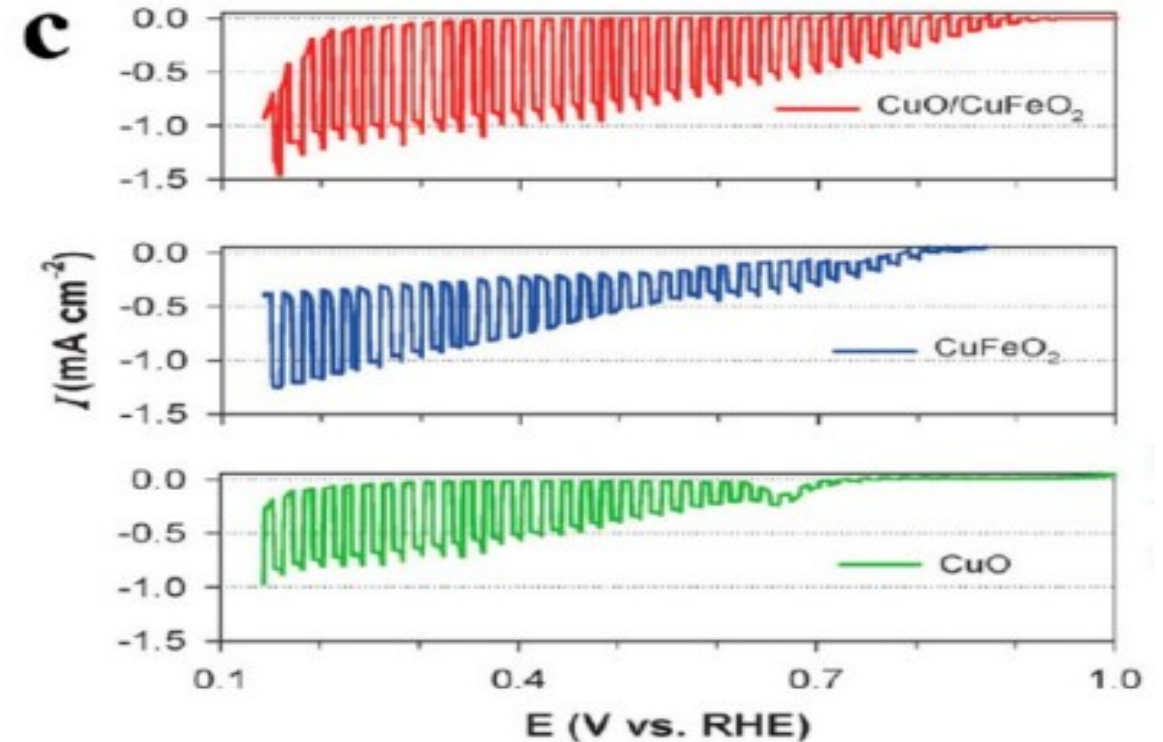
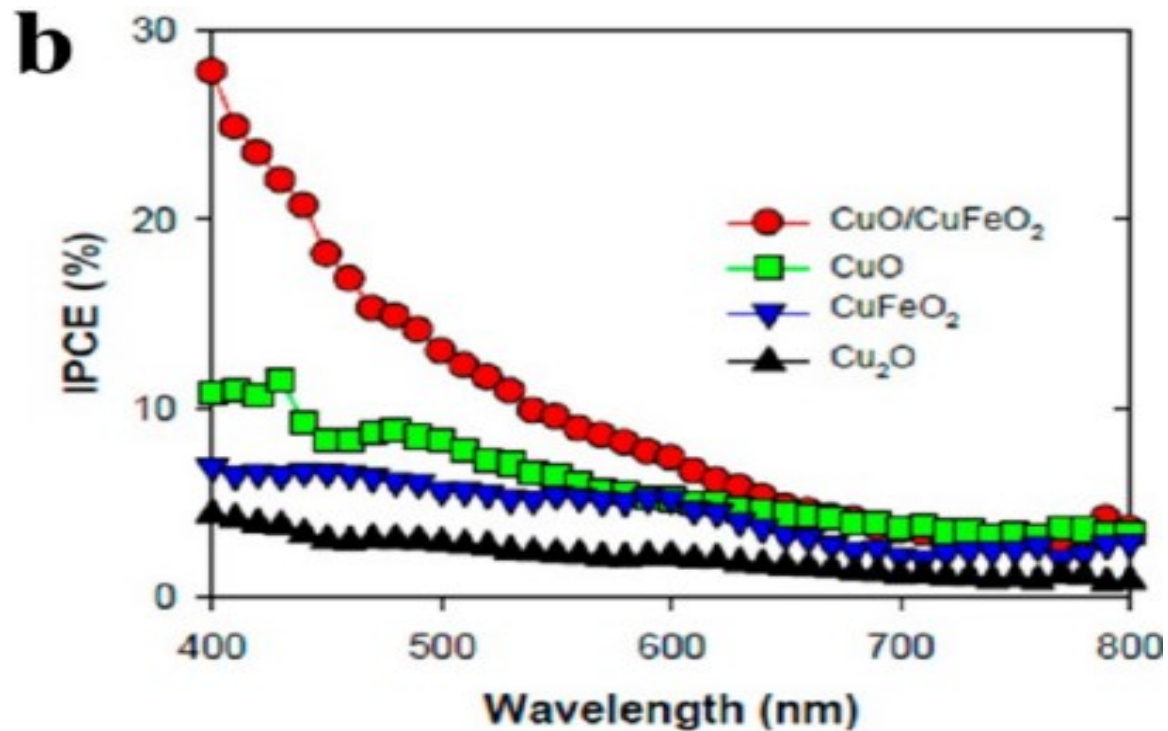
$$\begin{aligned}
 a &= 4.25 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\
 b &= 4.06 \text{ \AA} & \beta &= 92.50^\circ \\
 c &= 5.16 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ
 \end{aligned}$$



CuO Ossido Rameico

Possibili approcci:

- Giunzione eterogenea
- Drogaggio
- Nanostrutturazione
- Trattamenti superficiali.



Considerazioni

Obiettivi da raggiungere:

- Materiali adeguati
- Selettività dei prodotti
- Efficienza
- Scalabilità del processo.

Ringraziamenti

Un ringraziamento al Professor G.A. Rizzi per il supporto fornito e a tutti voi per l'attenzione!

Bibliografia

- Cianciaruso, F. (2022). Fotoelettrocatalizzatori basati su singoli atomi metallici supportati su una giunzione p-n Cu₂O/g-C₃N₄ per la riduzione della CO₂, Tesi di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali
- Draxler, M., Schenk, J., Bürgler, T., & Sormann, A. (2020). The Steel Industry in the European Union on the Crossroad to Carbon Lean Production—Status, Initiatives and Challenges. *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, 165(5), 221-226
- Kalamaras, E., Maroto-Valer, M. M., Shao, M., Xuan, J., & Wang, H. (2018). Solar carbon fuel via photoelectrochemistry. *Catalysis Today*, 317, 56-75.
- Tang, B., & Xiao, F. X. (2022). An overview of solar-driven photoelectrochemical CO₂ conversion to chemical fuels. *ACS Catalysis*, 12(15), 9023-9057.
- White, J. L., Baruch, M. F., Pander III, J. E., Hu, Y., Fortmeyer, I. C., Park, J. E., ... & Bocarsly, A. B. (2015). Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chemical reviews*, 115(23), 12888-12935.

