

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**SINTESI FOTOELETTROCATALITICA DELL'ACQUA
OSSIGENATA**

RELATORE: PROF. MARCO ZECCA

LAUREANDO: ALBERTO DAMIAN

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

Sommario

Introduzione	3
1.1 La reazione [1-4]	3
1.2 Struttura generale della cella per la produzione fotoelettrocatalitica di H₂O₂ [4,5]	4
1.3 Effetto del bicarbonato come co-catalizzatore [4-6]	5
Il catalizzatore	7
2.1 Caratteristiche di BiVO₄ [7-12].....	7
2.2 Scelta dell'ossido metallico [3,4,12,13].....	8
Approcci moderni alla sintesi.....	9
3.1 Anodo in WO₃/BiVO₄ e catodo di oro [3-5]	9
3.2 BiVO₄ supportato con nanoparticelle di Au [14-16]	12
3.3 BiVO₄ supportato con nanoparticelle di Pd rivestite di fosfato [17] 	14
Conclusioni	18
Bibliografia	19

Capitolo 1

Introduzione

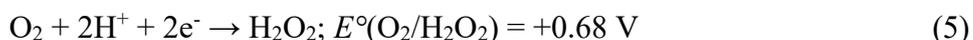
1.1 La reazione [1-4]

L'acqua ossigenata (H_2O_2) ha attirato sempre più attenzione nel campo della ricerca, in particolare nei settori della *green chemistry* e dell'energia. È un ottimo ossidante, potenzialmente ottenibile dall' H_2O e presenta la stessa come unico sottoprodotto; possiede inoltre una densità di energia (2.1 MJ/kg per una soluzione acquosa di H_2O_2 al 60%) comparabile a quella dell'idrogeno compresso (3.5 MJ/kg), che la rende un promettente carburante per impieghi in celle a combustibile [1]. L'acqua ossigenata è attualmente sintetizzata principalmente mediante il processo all'antrachinone, nel quale un alchilantrachinone è ridotto da idrogeno (H_2) al corrispondente antrachinolo usando un catalizzatore a base di palladio. Successivamente l'antrachinolo è ossidato da diossigeno (O_2) ad antrachinone, producendo così una soluzione diluita di H_2O_2 [2]. Gli elevati costi a livello energetico e per i composti organici richiesti hanno reso necessaria la ricerca di metodi di produzione alternativi: una possibilità è la produzione di H_2O_2 in situ da miscele di H_2 e O_2 , ma necessita la diluizione di questi gas in miscele ad elevata pressione con CO_2 o N_2 per prevenire rischi di esplosione, abbassando notevolmente la resa della reazione [2]. È quindi preferibile un metodo di produzione di H_2O_2 per via elettrochimica: Fuku et al. hanno posto, per esempio, la loro attenzione sul recupero dell' H_2O_2 prodotta dai processi di *water splitting*, i quali sono focalizzati sull'ottenimento di H_2 e O_2 dalla decomposizione dell' H_2O . Nel *water splitting* all'anodo avviene l'ossidazione dell' H_2O a O_2 [Eq. (1)] mentre al catodo avviene la riduzione di H^+ a H_2 [Eq. (2)], con un processo globale a 4 elettroni [Eq. (3)].

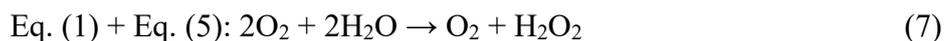


Nel processo di *water splitting* finalizzato alla produzione di H_2 i processi elettrochimici a due elettroni sono indesiderati perché comportano la formazione di H_2O_2 all'anodo [Eq. (4)], risultando così in una minore produzione di H_2 . Questi processi sono invece utili se l'obiettivo è la produzione

elettrochimica di H₂O₂. A tale scopo il sistema ottimale dovrebbe combinare l'ossidazione anodica a due elettroni dell'H₂O [Eq. (4)] con la riduzione catodica di O₂ ad H₂O₂ [Eq. (5)], con un processo globale a 2 elettroni [Eq. (6)].



Inoltre, studi recenti hanno confermato l'importanza di progettare un sistema per l'ossidazione anodica dell'H₂O a H₂O₂, in quanto da un lato è molto meno favorita della sua ossidazione a O₂. Dall'altro lato H₂O₂ prodotta al catodo può migrare all'anodo ed essere ossidata a O₂. Se la reazione anodica principale è l'ossidazione a quattro elettroni di H₂O a O₂ e non quella a due elettroni dell'H₂O a H₂O₂, questo comporta un consumo improduttivo di corrente [Eq. (7)].



L'obiettivo è quindi promuovere selettivamente la produzione anodica dell'H₂O₂ e accumularla efficientemente. Una possibile soluzione è l'impiego di anodi fotosensibili (fotoanodi), con gli studi di Fuku et. al che si sono focalizzati sugli ossidi metallici, in particolare BiVO₄. È stata posta attenzione anche alla soluzione elettrolitica utilizzata per la reazione, che ha dimostrato come l'utilizzo del bicarbonato come co-catalizzatore migliori la produzione di H₂O₂. Infine, l'impiego di metalli nobili quali oro e palladio come supporto a BiVO₄ ha migliorato dell'efficienza della reazione.

1.2 Struttura generale della cella per la produzione fotoelettrocatalitica di H₂O₂ [4,5]

Uno dei sistemi proposti recentemente per la sintesi fotoelettrocatalitica di H₂O₂ prevede una cella a due comparti e tre elettrodi (l'elettrodo di riferimento, il contro elettrodo e l'elettrodo lavorante) in cui il materiale fotosensibile dell'elettrodo lavorante è il fotoanodo, con un ossido metallico supportato da un substrato di FTO (*flourine-doped tin oxide*, SnO₂:F) come materiale fotosensibile. Il substrato di FTO possiede un'elevata stabilità, non è costoso e la sua superficie può essere facilmente modificata con ossidi metallici [4]. I comparti sono generalmente separati da una

membrana semipermeabile in Nafion; nella soluzione elettrolitica vengono fatti gorgogliare Ar o CO₂ e la cella è raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio per sopprimere la decomposizione termica dell'H₂O₂ a O₂ [5]. Sono state confrontate soluzioni contenenti diversi elettroliti, il migliore dei quali è risultato essere il bicarbonato di potassio. Eccetto che per il tampone fosfato, con altri elettroliti si è osservata una scarsa quantità di prodotto. Il confronto tra i vari elettroliti è presentato nella *figura 1* [4].

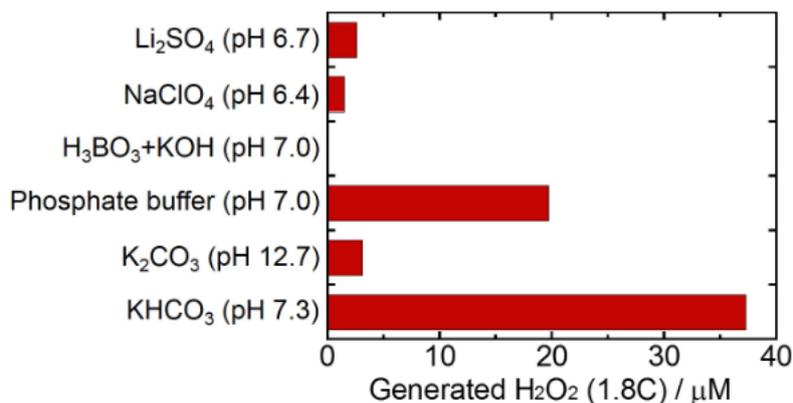
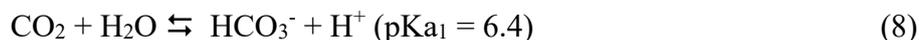


Figura 1. Produzione di H₂O₂ su substrato di FTO, con una carica applicata di 1.8 C e potenziale di 3.0 V, con Ar e CO₂ gorgoglianti in un bagno di acqua e ghiaccio (<5°C) [4].

1.3 Effetto del bicarbonato come co-catalizzatore [4-6]

L'effetto del carbonato sul fotoanodo non si è osservato significativamente a pH elevati (>12): si è supposto quindi che lo ione che regola la selettività del processo ossidativo di produzione di H₂O₂ a due elettroni sia il bicarbonato, HCO₃⁻ [6]. Infatti, in soluzione acquosa i valori di pK_{a1} e pK_{a2} della CO₂ sono rispettivamente di 6.4 e 10.3 (equazioni 8 e 9). Ciò suggerisce che sia lo ione HCO₃⁻, presente maggiormente a pH compresi fra 6.4 e 10.3 e non CO₃²⁻ ad agire come agente riducente e catalizzatore, per il processo selettivo di formazione ossidativa di H₂O₂ [4].



Inoltre, utilizzando basse temperature ed elevate concentrazioni di HCO₃⁻, la reazione parallela di degradazione di H₂O₂ a O₂ è inibita [5]. È stata quindi monitorata la dipendenza dello ione HCO₃⁻ dalla concentrazione, al fine di comprendere al meglio il suo effetto sulla reazione: si è notato

immediatamente che la produzione di H_2O_2 era nettamente favorita all'aumentare della concentrazione della soluzione di HCO_3^- . Soluzioni relativamente poco concentrate di HCO_3^- (per esempio 0.1 M) non avevano un effetto tangibile sulla produzione di H_2O_2 , mentre la massima selettività per il processo è stata osservata per una soluzione di HCO_3^- 2.0 M (figura 2A) [5]. L' H_2O_2 prodotta con una soluzione 2.0 M (figura 2B) è stata stabilmente accumulata fino a concentrazioni maggiori di 2 mM e anche a quantità di carica applicata sempre maggiori: ciò è stato possibile grazie all'elevata concentrazione di HCO_3^- . Il numero di turnover (TON) della reazione ha raggiunto il valore di 108 con carica applicata pari a 100 C [5].

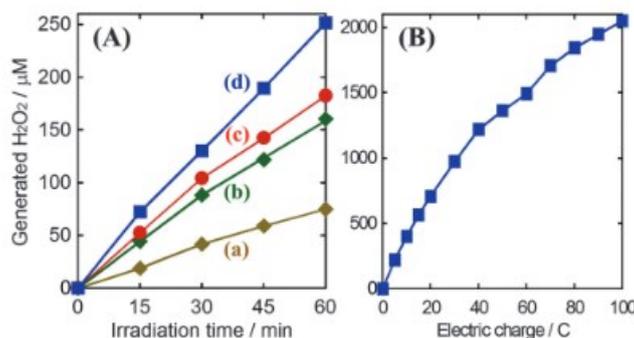


Figura 2. (A) Produzione di H_2O_2 nel tempo utilizzando una soluzione acquosa (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M e (d) 2.0 M di KHCO_3 (35 ml) sotto luce solare simulata. (B) Accumulo di H_2O_2 prodotta utilizzando una soluzione 2.0 M di KHCO_3 e un potenziale di 1.5 V [5].

Infine, è stata anche investigata la dipendenza dal potenziale: si sono osservate minime variazioni alla produzione iniziale di H_2O_2 per un ampio intervallo di potenziale (0.8 – 2.0 V), il che suggerisce che la reazione sia avvenuta principalmente sulla superficie del semiconduttore metallico e che le buche elettroniche formate da quest'ultimo per fotoeccitazione siano attive nel processo ossidativo di produzione di H_2O_2 [5]. HCO_3^- agisce da co-catalizzatore delle buche elettroniche (h^+), generate da un simulatore di radiazione solare, sull'ossido metallico [5]. Con un potenziale applicato abbastanza elevato e a basse temperature, lo ione bicarbonato può ossidarsi all'anodo e generare specie perossicarbiche quali H_2CO_4 e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ($E^\circ(\text{HCO}_4^-/\text{HCO}_3^-) = 1.8 \pm 0.1$ V). Esse in soluzione acquosa sono immediatamente idrolizzate dall'acqua in quanto poco stabili, generando HCO_3^- e H_2O_2 . L'anione HCO_3^- , andando a reagire con le buche elettroniche h^+ , è quindi un ottimo co-catalizzatore per il processo ossidativo di formazione di H_2O_2 . In assenza di HCO_3^- (o comunque di un buon co-catalizzatore) si avrebbe ricombinazione di carica tra gli elettroni (e^-) e le buche elettroniche (h^+), non permettendo così la formazione del prodotto desiderato [4,5].

Capitolo 2

Il catalizzatore

2.1 Caratteristiche di BiVO₄ [7-12]

Grazie al suo basso costo, alla sua bassa tossicità, alla sua elevata foto-stabilità e alla sua resistenza alla foto-corrosione, BiVO₄ è stato oggetto di numerose ricerche e studi per il suo utilizzo come semiconduttore fotosensibile: la sua banda di valenza (VB) è posizionata a ca. 2.4 eV mentre la sua banda di conduzione (CB) è appena sotto il valore termodinamico per H₂, formando così un *band-gap* di 2.4 eV [7]. Esso si trova in tre forme cristalline diverse, due tetragonali e una monoclina, con quest'ultima che presenta le migliori proprietà fotocatalitiche con luce nel visibile [8]: nella fase monoclina diventa infatti possibile la transizione degli elettroni 6s del Bi³⁺ agli orbitali 3d vuoti del V⁵⁺ [9]. La struttura monoclina presenta una banda di valenza formata prevalentemente dagli orbitali 2p. Tuttavia, ad entrambi gli estremi della banda avviene un parziale mescolamento anche con gli orbitali Bi_{6s}. Poiché questa “ibridizzazione” innalza l'energia dei livelli di antilegame al bordo superiore, il *band-gap* risulta ridotto (*figura 3*), con un incremento dell'attività fotocatalitica. Il meccanismo fotocatalitico è descritto nella *figura 4*.

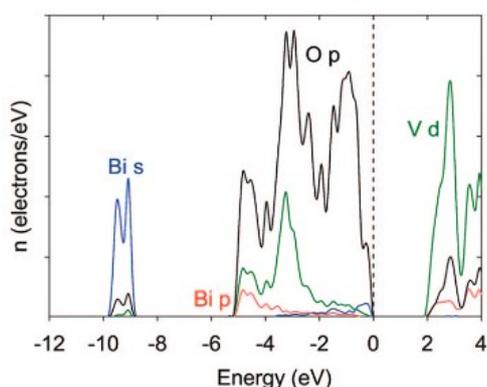


Figura 3. Densità degli stati di BiVO₄. Lo stato eccitato occupato a energia più elevata è posto a 0 eV (linea tratteggiata) [10].

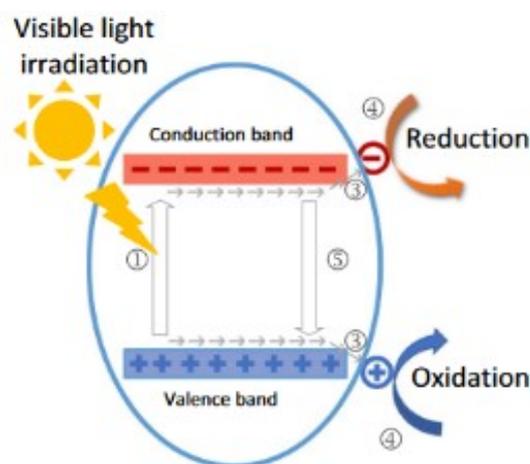


Figura 4. Meccanismo di azione fotocatalitica di BiVO₄ monoclinico irradiato da luce visibile [11].

Quando il BiVO₄ monoclinico è irradiato da luce visibile, gli elettroni della banda di valenza sono eccitati alla banda di conduzione, lasciando nella prima delle buche elettroniche (h⁺). Queste coppie e⁻/h⁺ possono migrare fino alla superficie del BiVO₄ e interagire con eventuali materiali o molecole

adsorbite sulla stessa [11]. Tuttavia, nel caso di utilizzo di solamente BiVO_4 , risulta difficile mantenere la separazione di carica perché avviene facilmente la ricombinazione di elettroni e buche, riducendo così l'attività catalitica: è quindi necessario accoppiare BiVO_4 a un altro semiconduttore in modo da formare una eterogiunzione, migliorando così la separazione e^-/h^+ [12].

2.2 Scelta dell'ossido metallico [3,4,12,13]

La produzione di H_2O_2 per via ossidativa è fortemente dipendente dalla scelta dell'ossido metallico, il quale va ad agire da superficie catalitica per la reazione. Esso è un semiconduttore fotosensibile ed è posto all'anodo. Il concetto di base del funzionamento della fotocatalisi può essere riassunto come segue: la fotoeccitazione del catalizzatore produce buche elettroniche (h^+) nella banda di valenza (VB), le quali vanno a ossidare l' H_2O producendo H_2O_2 e H^+ [Eq. (4)]. Gli elettroni della banda di conduzione (e^- , CB) andranno a ridurre l' O_2 producendo H_2O_2 [Eq. (5)]; quindi, globalmente il prodotto è ottenuto solamente da H_2O e O_2 [Eq. (6)]. Il confronto tra i vari semiconduttori metallici per la produzione di H_2O_2 è riportato nella *figura 5*:

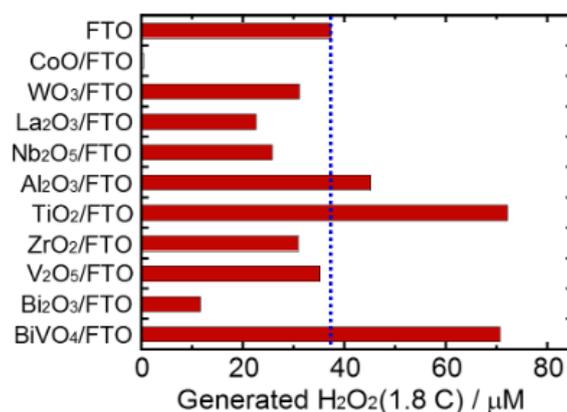


Figura 5. Confronto della produzione di H_2O_2 utilizzando anodi supportati da diversi ossidi metallici, un substrato di FTO, un bagno a ghiaccio ($<5^\circ\text{C}$) e una soluzione acquosa 0.5 M di KHCO_3 (35 ml). Il tutto sotto Ar gorgogliante, con carica applicata di 1.8 C e potenziale di 3.0 V [4].

CoO/FTO non ha mostrato proprietà catalitiche in quanto CoO degrada l' H_2O_2 . Bi_2O_3 inibisce considerevolmente la produzione di H_2O_2 e V_2O_5 presenta scarsa stabilità nelle condizioni di reazione utilizzate [4]. Gli elettrodi con TiO_2 , Al_2O_3 e BiVO_4 supportati hanno mostrato invece attività maggiore rispetto al singolo substrato di FTO: gli ossidi di Ti e Al presentano caratteristiche debolmente acide [13], le quali favoriscono l'adsorbimento sulla superficie dell'ossido e l'interazione con una base debole come HCO_3^- , il cui ruolo è già stato discusso. Lo stesso comportamento è stato osservato anche per BiVO_4 , il quale riesce efficacemente ad adsorbire HCO_3^- . I fotoanodi TiO_2/FTO

e BiVO_4/FTO mostrano una produzione di H_2O_2 quasi doppia rispetto al singolo substrato di FTO, ma gli elettrodi supportati con BiVO_4/FTO sono stati gli unici a presentare produzione di H_2O_2 consistente anche a cariche applicate maggiori (figura 6) [4].

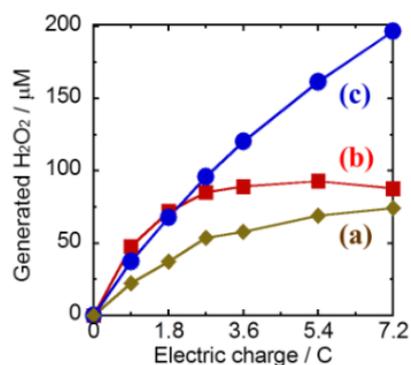


Figura 6. Dipendenza dalla carica elettrica di (a) FTO, (b) TiO_2/FTO e (c) BiVO_4/FTO come substrati all'anodo per la produzione di H_2O_2 , in una soluzione 0.5 M di KHCO_3 (35 ml) con CO_2 gorgogliante, un bagno a ghiaccio ($<5^\circ\text{C}$) e un potenziale di 3.0 V [4].

TiO_2 è stato oggetto di molti studi come foto-catalizzatore in quanto presenta un'elevata attività fotocatalitica, non è tossico ed è fotostabile. Tuttavia, esso è sensibile solo alla luce UV e utilizza solo il 4% dell'energia solare disponibile, restringendo così le sue potenziali applicazioni [12]. Da qui la necessità di trovare altri semiconduttori che possano sfruttare al meglio la luce solare. Di seguito sono riportati i risultati di alcuni studi recenti su varie possibilità di modifica di BiVO_4 per migliorarne la capacità catalitica, oltre che ad ulteriori innovazioni nell'ambito della sintesi fotoelettrocatalitica dell'acqua ossigenata.

Capitolo 3

Approcci moderni alla sintesi

3.1 Anodo in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e catodo di oro [3-5]

Fuku et al. hanno investigato nel dettaglio il funzionamento e proprietà di un fotoanodo composto da $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ volto a migliorare la sintesi di H_2O_2 , oltre ad aver investigato anche le proprietà sullo stesso catalizzatore dello ione HCO_3^- , di cui è stato già precedentemente discusso. Hanno inoltre sviluppato un sistema *stand-alone* per la produzione di H_2O_2 sia al fotoanodo che al catodo senza necessità di una fonte di corrente esterna, utilizzando quindi solo la luce solare come fonte di energia e H_2O , O_2 come reagenti. Un'ulteriore innovazione deriva dall'impiego di un catodo in oro, il quale

ha facilitato la riduzione dell'O₂ e di conseguenza la produzione di H₂O₂ al catodo, il tutto con elevata efficienza faradica [3]. La struttura del sistema *stand-alone* e il diagramma energetico relativo sono rappresentati nella *figura 7* (rispettivamente A e B).

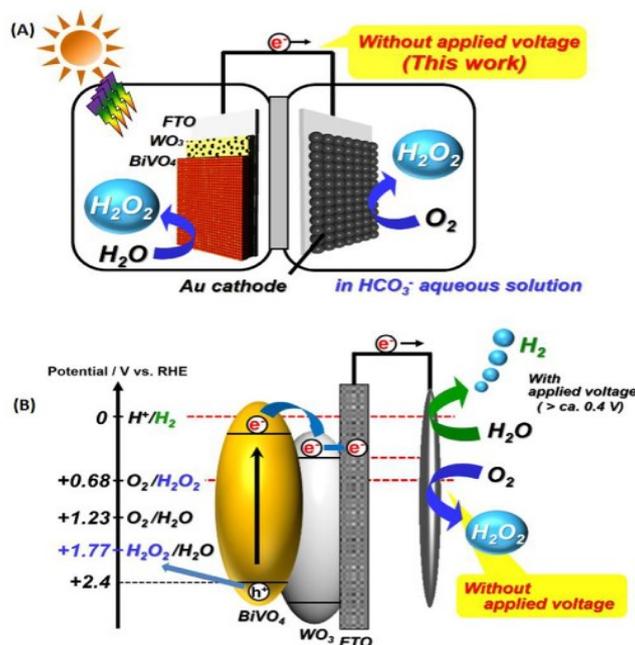


Figura 7. (A) Diagramma del sistema stand-alone per la produzione di H₂O₂. (B) Diagramma energetico del sistema precedente [3].

Come si può notare da quest'ultima, gli elettroni prodotti sul BiVO₄ sono trasferiti allo strato in FTO passando attraverso il substrato di WO₃. Avendo WO₃ una maggiore *carrier diffusion length* (distanza percorsa dai portatori di carica prima della ricombinazione) l'efficienza del processo può essere migliorata aumentando l'area superficiale specifica delle fasi di WO₃ e BiVO₄ e la loro area di contatto, promuovendo così il trasferimento di elettroni eccitati. Sono stati inoltre confrontati i fotoanodi in WO₃/BiVO₄ con quelli dei singoli ossidi non supportati: WO₃ non supportato è decisamente peggiore di BiVO₄ non supportato e di WO₃/BiVO₄, che invece hanno prestazioni simili (*figura 8*).

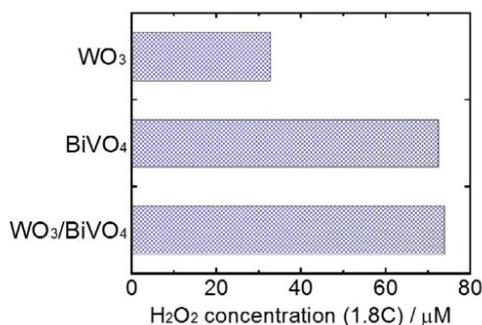


Figura 8. Confronto tra le prestazioni di fotoanodi in WO₃, BiVO₄ e WO₃/BiVO₄ per la produzione di H₂O₂, con carica applicata di 1.8 C, sotto luce visibile, in una soluzione 0.5 M di KHCO₃ (35 ml) e con CO₂ gorgogliante in un bagno a ghiaccio (<5°C) [3].

Il fotoanodo in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, dal punto di vista termodinamico, ha potenziali di banda di conduzione (WO_3 : ca. +0.4 eV, BiVO_4 : ca. 0 eV) sufficienti per ottenere H_2O_2 sia dall'ossidazione dell' H_2O (+1.77 V, Eq. (4)) che dalla riduzione di O_2 (+0.68 V, Eq. (5)). Ciò indica che un sistema *stand-alone* per produrre H_2O_2 sia al catodo che all'anodo è possibile. Per la realizzazione del catodo, l'attenzione di Fuku et al. è stata posta sull'oro, elemento già oggetto di studi per i suoi potenziali utilizzi come catodo o co-catalizzatore per favorire selettivamente la produzione di H_2O_2 dalla riduzione di O_2 . È stato inizialmente fatto un confronto tra un catodo di oro e uno di platino su un substrato di FTO, come si può osservare dalla *figura 9*: il catodo di oro ha mostrato un miglior accumulo, produzione di H_2O_2 e migliore attività nella riduzione di O_2 rispetto al catodo di platino [3].

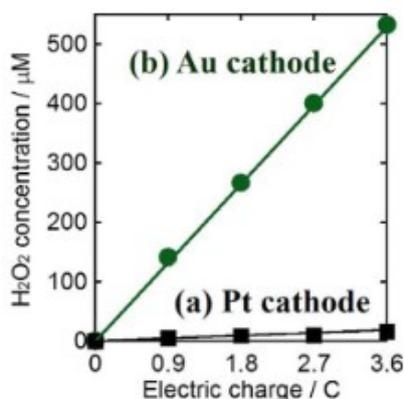


Figura 9. Dipendenza dalla carica di un catodo in (a) Pt e (b) oro per la produzione riduttiva di H_2O_2 con CO_2 e O_2 gorgoglianti in un bagno a ghiaccio ($<5^\circ\text{C}$) in una soluzione 2.0 M di KHCO_3 (35 ml, $\text{pH} = 7.8$) [3].

L'efficienza faradica raggiunta per la produzione di H_2O_2 con il catodo di oro è stata circa il 100%, mentre con il platino è stato raggiunto soltanto il 4% (*figura 9*). Infatti, sul catodo di platino sia la riduzione a quattro elettroni dell' O_2 che quella a due elettroni dell' H_2O_2 avvengono più facilmente [3]. Poiché entrambe le reazioni producono H_2O , quasi tutta la corrente viene usata per formare quest'ultima. Inoltre, è possibile che la maggior parte dell' H_2O_2 sia stata degradata dal Pt, in quanto nel processo di elettrolisi dell'acqua l'anodo di Pt ha proprio questo ruolo [4]. È stata inoltre osservata corrente al catodo fino a potenziali approssimativamente di 0.7 V, mentre all'anodo la fotocorrente è stata osservata a partire da potenziali poco superiori ai 0.4 V. Ciò significa che non è necessario applicare un potenziale tra gli elettrodi. Sono stati quindi combinati il fotoanodo in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e il catodo di oro in una cella a due compartimenti separati da membrana ionica semipermeabile: la produzione di H_2O_2 è avvenuta sia all'anodo ($\eta_{\text{anodo}}(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 50\%$) sia al catodo ($\eta_{\text{catodo}}(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 90\%$) e anche a quantità di carica via via crescenti. Risultati simili sono stati ottenuti anche con l'utilizzo di una cella

a singolo comparto, a indicare che l'impiego di una membrana non è strettamente necessario; lo schema generale di reazione è rappresentato nella *figura 10*.

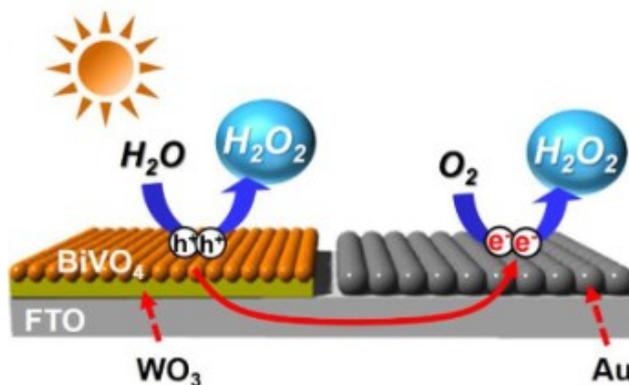


Figura 10. Schema di reazione per la produzione di H_2O_2 con fotoanodo in $WO_3/BiVO_4$ e catodo di oro [3].

3.2 $BiVO_4$ supportato con nanoparticelle di Au [14-16]

Anche Hirakawa et al. hanno proposto un sistema per la produzione di H_2O_2 che comprendesse l'utilizzo dell'oro, ma invece di usarlo al catodo lo hanno utilizzato direttamente all'anodo, sotto forma di nanoparticelle d'oro supportate dallo strato di $BiVO_4$ [14]. L'ispirazione viene dal sistema progettato da Teranishi et al. [15], che hanno usato invece particelle di Au e TiO_2 come semiconduttore metallico. Il confronto tra i catalizzatori è riportato di seguito nella *figura 11*.

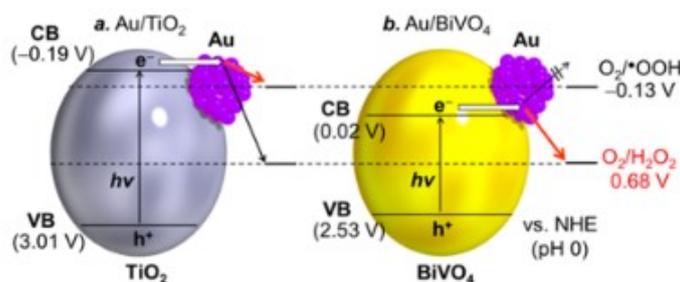


Figura 11. Diagrammi energetici per (a) Au/TiO_2 e (b) $Au/BiVO_4$ [14].

L'elettrone promosso nella banda di conduzione, intrappolato dalla particella d'oro, va a ridurre l'ossigeno. Tuttavia, il *band-gap* di TiO_2 rende necessaria la radiazione UV per la fotoattivazione ed essa favorisce la decomposizione di H_2O_2 . Inoltre, TiO_2 in ambiente acquoso è poco attivo per l'ossidazione di H_2O . Infine, il valore di potenziale della banda di conduzione (-0.19 V) risulta inferiore non solo a quello di riduzione di O_2 a due elettroni (Eq. (5), +0.68 V) ma anche a quello di riduzione monoelettronica ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$, $E(O_2/O_2^{\bullet-}) = -0.13$ V) [16], favorendo così anche questo processo e diminuendo la selettività per la produzione di H_2O_2 . Utilizzando invece $BiVO_4$ come supporto delle particelle di oro è possibile ossidare l' H_2O a H_2O_2 , utilizzando radiazione nel visibile

e poiché la banda di conduzione si trova a un potenziale maggiore (+0.02 V) di quello della riduzione di O₂ a un elettrone, quest'ultima non avviene e viene così favorita la produzione di H₂O₂. L'andamento delle reazioni nel tempo, rappresentato nella *figura 12*, conferma le affermazioni precedenti.

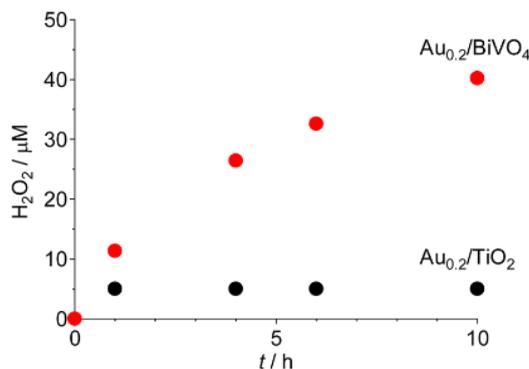


Figura 12. Variazione della concentrazione di H₂O₂ nel tempo su un catalizzatore in Au/BiVO₄ ($\lambda > 420$ nm) e Au/TiO₂ ($\lambda > 300$ nm). Condizioni di reazione: Acqua (30 ml), O₂ (1 atm), temperatura (298 K), tempo (10 h) [14].

Altri tre fattori che influenzano notevolmente l'attività catalitica per la sintesi di H₂O₂ sono la temperatura di calcinazione, la dimensione delle particelle di oro utilizzate e la quantità di oro utilizzato: questi andamenti possono essere osservati nella *figura 13*.

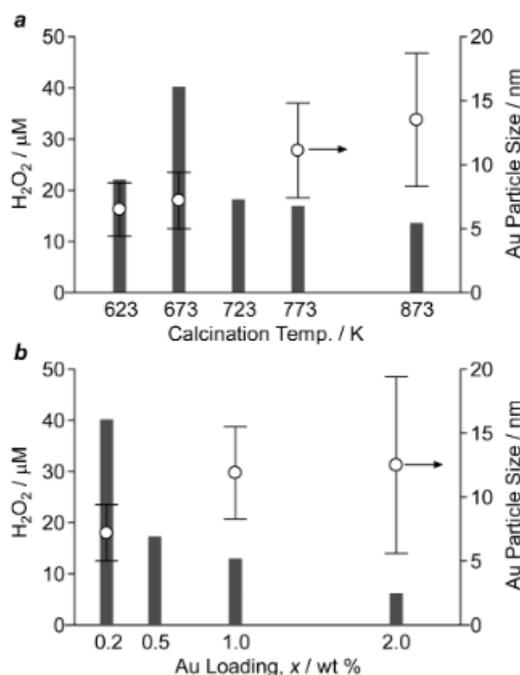


Figura 13. Effetti della (a) calcinazione e (b) quantità di Au utilizzato sulla concentrazione di H₂O₂. Condizioni di reazione: Acqua (30 ml), O₂ (1 atm), tempo (10 h). I cerchi indicano il diametro medio delle particelle. Per il grafico (b) la temperatura di calcinazione è 673 K [14].

All'aumentare della temperatura di calcinazione (623, 673, 773 e 873 K) sono state ottenute particelle d'oro con diametro rispettivamente di 6.5, 7.2, 11.1 e 13.5 nm, con la maggior produzione di H₂O₂ registrata col catalizzatore calcinato a 673 K (*figura 13a*). Scaldando si favorisce il contatto tra BiVO₄

e Au, ma con la temperatura di calcinazione aumentano anche la dimensione delle particelle di oro e la possibilità di rilassamenti termici e ricombinazione di carica. D'altro canto, temperature troppo basse non generano sufficiente adesione delle particelle di oro sul catalizzatore, ostacolando il trasferimento elettronico dal BiVO₄ all'oro. La dimensione delle particelle deve invece essere più piccola possibile, in quanto va ad aumentare il rapporto superficie/volume della particella e quindi la superficie catalitica a disposizione. All'aumentare invece della percentuale in massa di Au_x/BiVO₄ utilizzato (x = 0.2, 0.5, 1.0 e 2.0 % in massa) si ha una significativa diminuzione dell'attività catalitica e un aumento delle dimensioni delle particelle, con diametri medi registrati di 7.2, 11.9 e 12.5 nm per percentuali in massa pari a 0.2, 1.0 e 2.0 (*figura 13b*). Al crescere della quantità di oro utilizzato aumentano le dimensioni delle particelle e cala il rapporto superficie/volume: se la diminuzione del rapporto è più rapida dell'aumento della quantità di particelle, la superficie disponibile per la reazione diminuirà e verrà soppresso il passaggio dell'elettrone dal BiVO₄ alle particelle di oro. Nel semiconduttore si andrà a creare una *Schottky barrier*, un gradino di potenziale che tanto aumenta la sua altezza quanto più oro viene utilizzato, inibendo così l'attività catalitica.

3.3 BiVO₄ supportato con nanoparticelle di Pd rivestite di fosfato [17]

Sempre Fuku et al. hanno ricercato ulteriori co-catalizzatori da accoppiare a BiVO₄ per la produzione di H₂O₂ per via fotoelettrocatalitica, concentrando questa volta il loro interesse sulla produzione di H₂O₂ dalla riduzione di O₂ a due elettroni sotto luce visibile. L'oggetto di questo studio sono state le nanoparticelle metalliche, andando a valutare i loro effetti sulla produzione di H₂O₂ una volta depositate sulla superficie di BiVO₄. Per la deposizione è stato innanzitutto usato il metodo di impregnazione (IMP): 0.495 g di BiVO₄ sono stati posti in 20 ml di H₂O e poi il tutto in una soluzione di un precursore del metallo di interesse (1% in massa del corrispondente metallo zerovalente) [17]. La sospensione ottenuta è stata tirata a secco a 333 K, poi lasciata a secco per 1h a 383 K e infine calcinata per 2h a 723 K. I precursori metallici utilizzati sono stati HAuCl₄, IrCl₄, RuCl₃, RhCl₃, AgNO₃, H₂PtCl₆, (NH₄)₂[PdCl₄], MnCl₂, NiCl₂, CoCl₂, e CuCl₂ e in *figura 14* sono riportati i risultati delle prove fotocatalitiche condotte. Il foto-catalizzatore è stato sospeso in H₂O (45 ml) in una provetta. Dopo aver fatto gorgogliare O₂ per 15 min a 200 ml/min nella provetta raffreddata in un bagno a ghiaccio, sono stati aggiunti 5 ml di CH₃OH alla sospensione e si è lasciato gorgogliare l'O₂ per altri 5 min, chiudendo la provetta con silicone. La provetta, sempre raffreddata in un bagno a ghiaccio, è stata poi irradiata per 2h a $\lambda > 420$ nm.

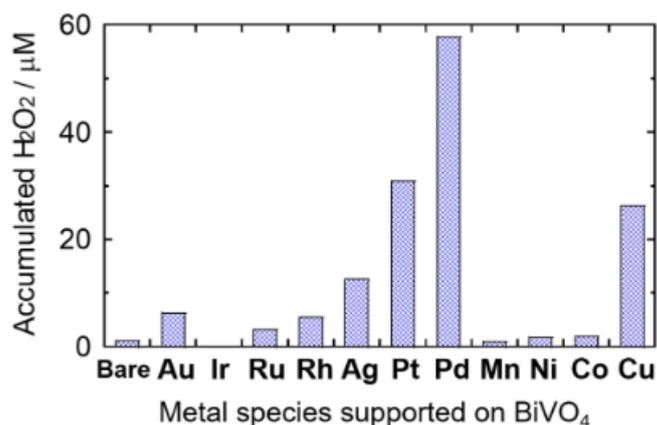


Figura 14. Effetti dei vari metalli come co-catalizzatori (preparati con metodo IMP) sulla superficie di BiVO₄ per la produzione di H₂O₂ dall'O₂, in presenza di CH₃OH come co-catalizzatore e sotto luce visibile ($\lambda > 420$ nm) per 2h [17].

Quasi tutti i metalli hanno mostrato un incremento della produzione di H₂O₂ rispetto al solo BiVO₄, ad eccezione di Ir e Mn. Il metallo dalle migliori prestazioni è stato il Pd, con una produzione di H₂O₂ ca. 9.3 volte maggiore di quella ottenuta con Au, metallo molto utilizzato come co-catalizzatore: ciò è attribuito al fatto che Au richiede una sovratensione maggiore rispetto a Pd per la riduzione a due elettroni di O₂ a H₂O₂. Cu e Pt hanno dato risultati soddisfacenti ma non buoni quanto quelli del Pd: il Pt infatti, a basse sovratensioni, predilige la riduzione a quattro elettroni dell'O₂, riducendo così la selettività per la produzione di H₂O₂. Per il Pd sono stati poi utilizzati due ulteriori metodi di deposizione: il metodo di deposizione e precipitazione per riduzione chimica (DP-CR), che però ha fornito risultati poco soddisfacenti, e il metodo di deposizione foto-assistita (PAD): 0.495 g di BiVO₄ sono stati sospesi in 100 ml di una soluzione acquosa al 10% in volume di CH₃OH (co-catalizzatore) con e senza una soluzione tampone di fosfato (90 mM), utilizzata per mantenere il pH rispettivamente a 5.1, 7.2, 8.9 o 10.9. Come precursore metallico è stata utilizzata una soluzione acquosa di (NH₄)₂[PdCl₄] e la sospensione finale è stata irradiata a $\lambda > 300$ nm per 2h sotto agitazione in un bagno a ghiaccio. Il metodo PAD senza soluzione tampone ha presentato una produzione di H₂O₂ ca. 2.1 volte migliore di quella del metodo IMP: è stata quindi indagata la dipendenza della produzione di H₂O₂ dalle condizioni utilizzate per la deposizione PAD, ovvero dal pH, dalla percentuale in massa utilizzata per la deposizione e dalla soluzione tampone. Sia per il metodo PAD che per il metodo IMP, all'aumentare della percentuale in massa di Pd⁰ nel precursore metallico (nell'intervallo 0.1–1 %) è diminuita la produzione di H₂O₂, dovuta alla peggior dispersione delle particelle e una grandezza maggiore di quest'ultime: particelle più piccole e disposte unicamente sulla superficie di BiVO₄ facilitano la riduzione di O₂ a H₂O₂. È stato anche osservato che il pH influenza notevolmente la dimensione delle nanoparticelle di Pd, a significare che lavorando in condizioni ottimali e controllate di pH è possibile depositare particelle più piccole sulla superficie di BiVO₄. I risultati sono riportati nella figura 15.

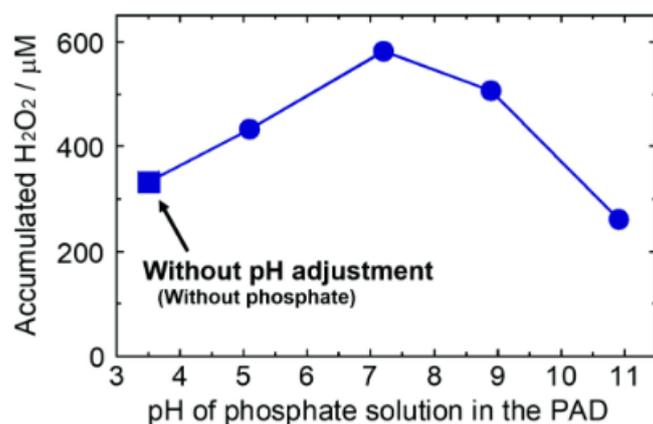


Figura 15. Produzione di H₂O₂ utilizzando 0.1 % Pd-BiVO₄ come catalizzatore, preparato con metodo PAD e tampone fosfato a diversi pH. Soluzione con CH₃OH come *co-catalizzatore* e irradiata per 2h con luce visibile ($\lambda > 420$ nm) [17].

La produzione di H₂O₂ ha mostrato il suo massimo con il catalizzatore preparato a pH = 7.2 (ca. 600 µM), ca. 1.8 volte maggiore della produzione di H₂O₂ senza l'ausilio della soluzione tampone (ca. 340 µM). È stata misurata anche la dimensione media delle particelle (d_{av}) grazie a delle immagini al TEM, in modo da verificare i fattori responsabili della dipendenza dal pH. Le misure sono state fatte a pH 3.5 (senza soluzione tampone), 7.2 e 10.9 e i risultati sono riportati di seguito nella *figura 16*.

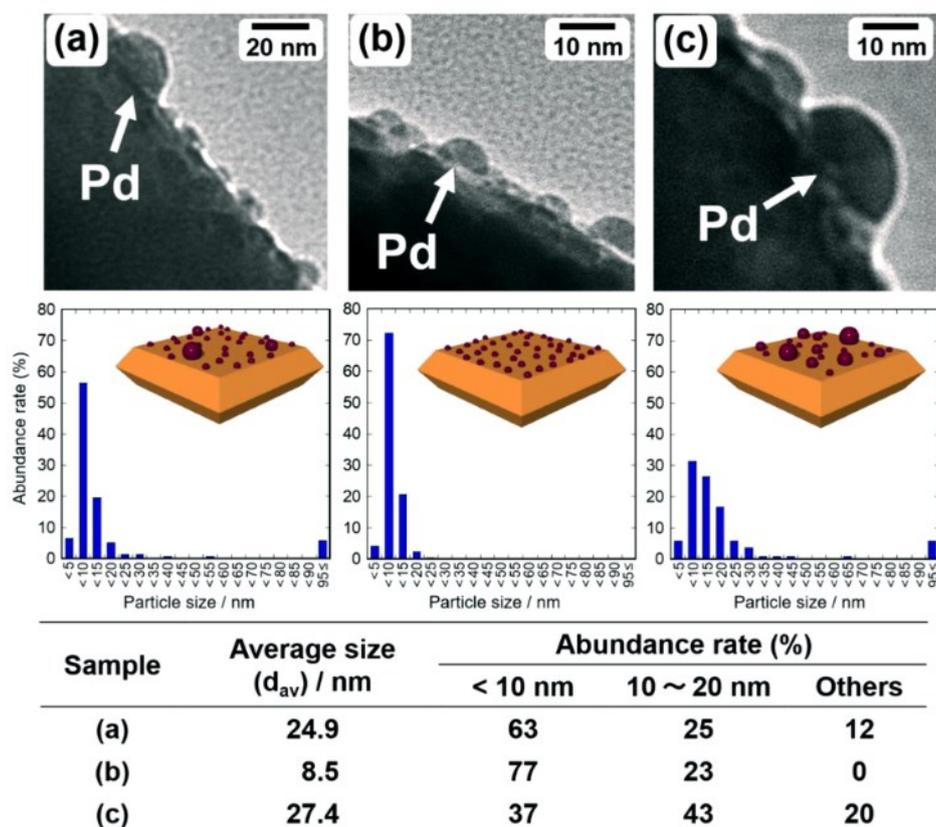


Figura 16. Immagini al TEM, distribuzione e dimensione media (d_{av}) delle particelle di 0.1% Pd-BiVO₄ preparato con metodo PAD, rispettivamente a pH (a) 3.5 (senza tampone fosfato), (b) 7.2 e (c) 10.9 [17].

I campioni preparati a pH = 7.2 presentano i valori minori del diametro medio e la miglior disposizione sulla superficie del metallo rispetto a quelli preparati a pH = 3.5 e 10.9 ed è stato sottolineato che il $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ utilizzato come precursore subisce sostituzione di leganti al variare del pH della soluzione. Il cloruro nello ione $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ viene sostituito gradualmente da OH^- all'aumentare del pH oltre pH = 6 ($[\text{PdCl}(\text{OH})_3]^{2-} / [\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$), mentre a pH inferiori (pH < 3.8) si formano complessi quali $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ e $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: i complessi $[\text{PdCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^{2-}$ che si formano a pH = 7.2 depositano particelle di Pd più piccole e con una distribuzione migliore. Si è notato inoltre che con il catalizzatore preparato a pH = 3.5, nonostante un numero maggiore di nanoparticelle di grandezza inferiore a 10 nm, un diametro medio inferiore e distribuzione delle particelle migliore, la produzione di H_2O_2 è simile a quella del catalizzatore preparato a pH = 10.9 con tampone fosfato (figura 16a e 16c), a indicare un possibile effetto del tampone fosfato sulla produzione di H_2O_2 . Si è quindi verificata questa ipotesi preparando un catalizzatore 0.1% Pd-BiVO₄ con metodo PAD a pH = 7 utilizzando diverse soluzioni tampone: i risultati sono riportati di seguito nella figura 17.

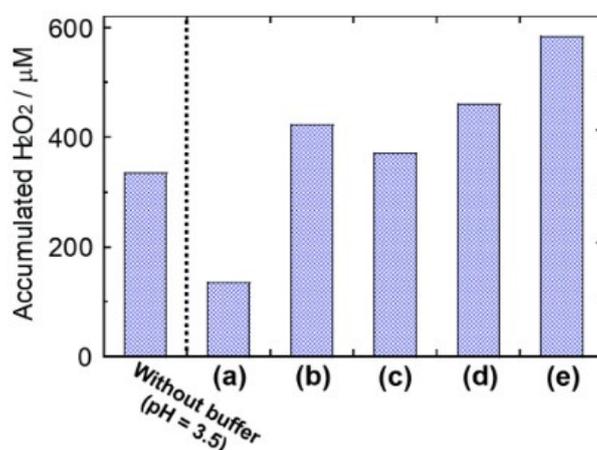


Figura 17. Produzione di H_2O_2 utilizzando 0.1 % Pd-BiVO₄ come catalizzatore, preparato con metodo PAD a pH = 7 con tampone (a) citrato, (b) acetato, (c) carbonato, (d) borato ed (e) fosfato. Soluzione con CH_3OH come co-catalizzatore e irradiata per 2h con luce visibile ($\lambda > 420 \text{ nm}$) [17].

Il citrato è il tampone che ha fornito i risultati peggiori, in quanto è noto come lo ione citrato agisca da inibitore di aggregazione e agente riducente nella formazione di nanoparticelle metalliche. I catalizzatori preparati con i tamponi acetato, carbonato e borato hanno presentato migliore produzione di H_2O_2 , ma comunque inferiore al tampone fosfato. Le immagini al TEM del catalizzatore preparato con tampone carbonato hanno mostrato come il diametro medio e la distribuzione delle dimensioni fossero simili a quelle ottenute con l'utilizzo del fosfato, a significare che quest'ultimo contribuisce alla produzione di H_2O_2 non solo come regolatore di pH. È stato proposto che utilizzando il metodo PAD, ioni $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ rivestano parzialmente le nanoparticelle di Pd e agiscano da stabilizzanti per l' H_2O_2 , favorendone la produzione per riduzione a due elettroni dell' O_2 e inibendone la degradazione.

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro è stata fornita una breve panoramica sulla sintesi fotoelettrocatalitica dell'acqua ossigenata, andando a discutere la reazione in sé, la struttura generale della cella elettrochimica, del foto-catalizzatore e riportando qualche recente approccio alla produzione dell' H_2O_2 . Le sfide principali sono legate a:

1. Selettività della reazione: la presenza di processi competitivi rende necessario lo sviluppo di catalizzatori che favoriscano selettivamente la produzione di H_2O_2 . Attualmente la soluzione risiede nell'impiego di ossidi metallici semiconduttori come supporto all'anodo e l'utilizzo di metalli nobili al catodo.
2. Decomposizione del prodotto: l'impiego di particolari metalli, soluzioni e alcuni ambienti di reazione possono portare alla degradazione dell' H_2O_2 . È bene quindi sviluppare sistemi in grado di ridurre al minimo le perdite di prodotto.
3. Caratteristiche del foto-catalizzatore: al momento la ricerca è concentrata su BiVO_4 , in quanto presenta un ottimo assorbimento di luce visibile grazie al *band-gap* relativamente piccolo. L'obiettivo di studi futuri è lo sviluppo di ulteriori catalizzatori, specialmente ossidi metallici, con un *band-gap* più stretto.
4. Stabilità a lungo termine: la produzione di H_2O_2 per ossidazione di H_2O comporta il rilascio di protoni nell'ambiente di reazione, acidificando la soluzione e favorendo eventuali processi di corrosione. Vanno quindi sviluppati sistemi in grado di mantenere l'efficienza produttiva all'aumentare dell' H_2O_2 prodotta e accumulata.
5. Produzione su larga scala: sviluppare un metodo che riesca a produrre e accumulare H_2O_2 per fotocatalisi in quantità almeno dell'ordine delle centinaia di mmol risulta fondamentale per una sua buona applicazione a livello industriale.

L'introduzione di un catodo d'oro e un supporto in WO_3 da parte di Fuku et al. ha permesso di sviluppare un sistema capace di produrre H_2O_2 sia all'anodo che al catodo con buona efficienza e l'utilizzo della luce solare come fonte di energia ($\eta_{\text{anodo}}(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 50\%$, $\eta_{\text{catodo}}(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 90\%$). L'obiettivo è quello di ottimizzare l'efficienza faradica all'anodo, ricercando ulteriori materiali impiegabili come catalizzatori o co-catalizzatori.

Hirakawa et al. hanno provato a utilizzare Au come co-catalizzatore sulla superficie di BiVO_4 , verificando come esso rappresentasse un'opzione migliore rispetto a un sistema simile con l'impiego

di TiO₂ come foto-catalizzatore; hanno inoltre osservato l'effetto delle condizioni di reazione sulla dimensione delle nanoparticelle di oro. Il loro studio offre una base per lo sviluppo di ulteriori sistemi sostenibili per la produzione di H₂O₂.

Sempre Fuku et al. hanno studiato l'utilizzo del Pd come co-catalizzatore sulla superficie di BiVO₄ e i metodi di produzione del catalizzatore stesso, osservando come la variazione del tampone utilizzato per la sintesi del catalizzatore influenzi non solo la dimensione delle nanoparticelle di Pd ma anche indirettamente la produzione di H₂O₂. L'efficacia di Pd-BiVO₄ come catalizzatore e la sua produzione con tampone fosfato ha permesso un accumulo H₂O₂ di ca. 600 μM in sole 2h. Pertanto, gli effetti e possibili utilizzi delle specie di palladio come catalizzatori o co-catalizzatori sono attualmente oggetto di studio.

Capitolo 5

Bibliografia

- [1] Xue, Y.; Wang, Y.; Pan, Z.; Sayama, K. Electrochemical and Photoelectrochemical Water Oxidation for Hydrogen Peroxide Production. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (19), 10469–10480.
- [2] Fukuzumi, S.; Lee, Y.-M.; Nam, W. Recent Progress in Production and Usage of Hydrogen Peroxide. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42* (8), 1241–1252.
- [3] Fuku, K.; Miyase, Y.; Miseki, Y.; Funaki, T.; Gunji, T.; Sayama, K. Photoelectrochemical Hydrogen Peroxide Production from Water on a WO₃/BiVO₄ Photoanode and from O₂ on an Au Cathode Without External Bias. *Chem. – Asian J.* **2017**, *12* (10), 1111–1119.
- [4] Fuku, K.; Miyase, Y.; Miseki, Y.; Gunji, T.; Sayama, K. Enhanced Oxidative Hydrogen Peroxide Production on Conducting Glass Anodes Modified with Metal Oxides. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (18), 5721–5726.
- [5] Fuku, K.; Sayama, K. Efficient Oxidative Hydrogen Peroxide Production and Accumulation in Photoelectrochemical Water Splitting Using a Tungsten Trioxide/Bismuth Vanadate Photoanode. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (31), 5406–5409.
- [6] Miseki, Y.; Sayama, K. Photocatalytic Water Splitting for Solar Hydrogen Production Using the Carbonate Effect and the Z-Scheme Reaction. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (23), 1801294.

- [7] Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K.-S. Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (6), 2321–2337.
- [8] A., M.; J., M.; Ashokkumar, M.; Arunachalam, P. A Review on BiVO₄ Photocatalyst: Activity Enhancement Methods for Solar Photocatalytic Applications. *Appl. Catal. Gen.* **2018**, *555*, 47–74.
- [9] Kudo, A.; Omori, K.; Kato, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (49), 11459–11467.
- [10] Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S.-H. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (3), 547–551.
- [11] Nguyen, T. D.; Nguyen, V.-H.; Nanda, S.; Vo, D.-V. N.; Nguyen, V. H.; Van Tran, T.; Nong, L. X.; Nguyen, T. T.; Bach, L.-G.; Abdullah, B.; Hong, S.-S.; Van Nguyen, T. BiVO₄ Photocatalysis Design and Applications to Oxygen Production and Degradation of Organic Compounds: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18* (6), 1779–1801.
- [12] Wang, Y.; Long, Y.; Zhang, D. Novel Bifunctional V₂O₅/BiVO₄ Nanocomposite Materials with Enhanced Antibacterial Activity. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *68*, 387–395.
- [13] Wang, F.; Shen, Y. R. General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (20), 206806.
- [14] Hirakawa, H.; Shiota, S.; Shiraishi, Y.; Sakamoto, H.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Au Nanoparticles Supported on BiVO₄: Effective Inorganic Photocatalysts for H₂O₂ Production from Water and O₂ under Visible Light. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 4976–4982.
- [15] Teranishi, M.; Naya, S.; Tada, H. In Situ Liquid Phase Synthesis of Hydrogen Peroxide from Molecular Oxygen Using Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Dioxide Photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (23), 7850–7851.
- [16] Tsukamoto, D.; Shiraishi, Y.; Hirai, T. Selective Side-Chain Oxidation of Alkyl-Substituted Aromatics on TiO₂ Partially Coated with WO₃ as a Photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (9), 2270.
- [17] Fuku, K.; Takioka, R.; Iwamura, K.; Todoroki, M.; Sayama, K.; Ikenaga, N. Photocatalytic H₂O₂ Production from O₂ under Visible Light Irradiation over Phosphate Ion-Coated Pd Nanoparticles-Supported BiVO₄. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *272*, 119003.