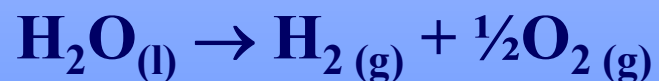
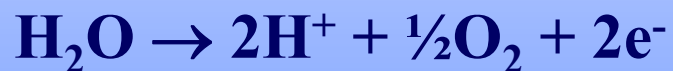

La produzione di idrogeno da radiazione solare diretta: fotolisi con ultrasuoni

Ing. Andrea Nicolini

OBIETTIVO: *PRODUZIONE DI IDROGENO DALL'ACQUA PER MEZZO DI DUE TIPI DI ENERGIA:*

1. **ENERGIA ELETTRROMAGNETICA** *della RADIAZIONE SOLARE;*
2. **ENERGIA MECCANICA** *degli ULTRASUONI (f > 20 kHz)*

DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA CON PRODUZIONE DI H₂:
REAZIONE DI OSSIDORIDUZIONE ENDOERGONICA



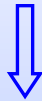
$$\Delta G^0 = 237.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0 = 2.46 \text{ eV/molecola di acqua}$$

$$\Delta G^0 = 1.23 \text{ eV/e}^-$$

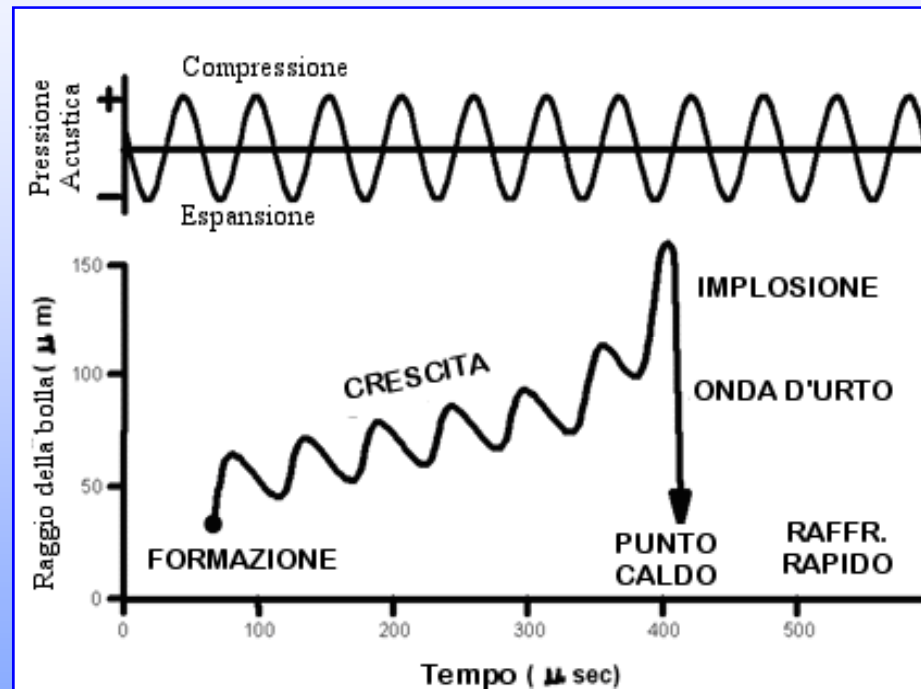
SONOLISI DELL'ACQUA → scissione della molecola provocata dagli ultrasuoni

onde meccaniche → $f > 20$ kHz



CAVITAZIONE

- FORMAZIONE
- CRESCITA
- IMPLOSIONE
- PUNTO CALDO
- RAFFREDDAMENTO



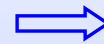
localmente

TEMPERATURA → ~ 5000 °C
 PRESSIONE → fino a 500 atm

FOTOLISI DELL'ACQUA → scissione della molecola indotta dalla radiazione luminosa

Energia fornita dalle onde elettromagnetiche solari

IN TERMINI DI POTENZA
mediamente 1350 W/m^2
(fuori dall'atmosfera)



~ 500 W/m^2 sulla Terra
(distribuiti su tutte le lunghezze
d'onda emesse dal Sole)

LUNGHEZZA D'ONDA NECESSARIA?



$$E = h \nu \rightarrow \nu_{\text{diss}} = E / h \rightarrow \lambda_{\text{diss}} = c / \nu_{\text{diss}} = 261 \text{ nm (UVC)}$$

Tenendo in considerazione il fatto che la componente UV nello spettro solare è presente in misura minore rispetto a quella del visibile e dell'infrarosso e che lo strato di ozono presente nella parte superiore dell'atmosfera costituisce una vera e propria barriera all'ultravioletto, si deduce che la radiazione solare disponibile al suolo sia quasi totalmente priva dell'energia richiesta a tale scopo. L'obiettivo è stato pertanto anche di trovare fotocatalizzatori sensibili alla luce solare visibile, la quale è molto più abbondante (circa 46%) rispetto alla luce ultravioletta che copre soltanto il 4% circa dello spettro solare.

SONOFOTOLISI DELL'ACQUA → effetto combinato di sonolisi e fotolisi

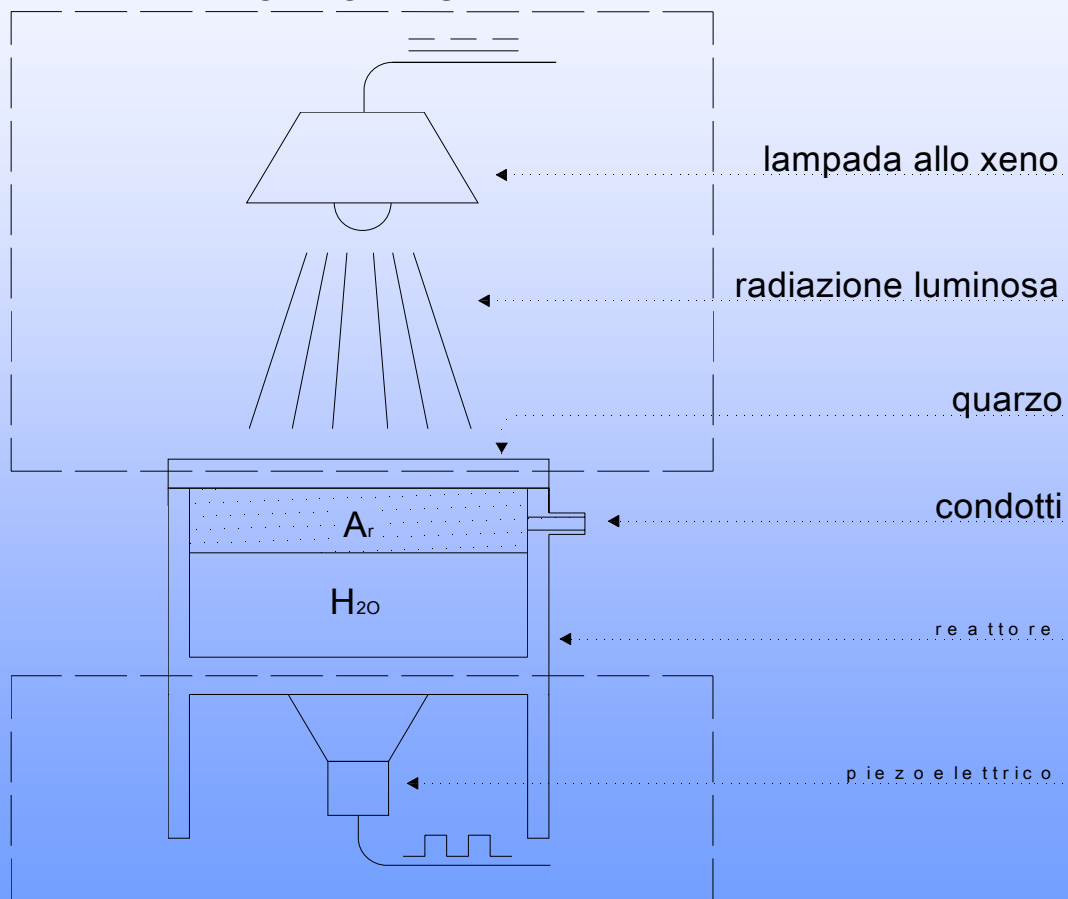
Ultrasuoni applicati all'acqua → prove spettrofotometriche
abbassamento coefficiente di trasmissione



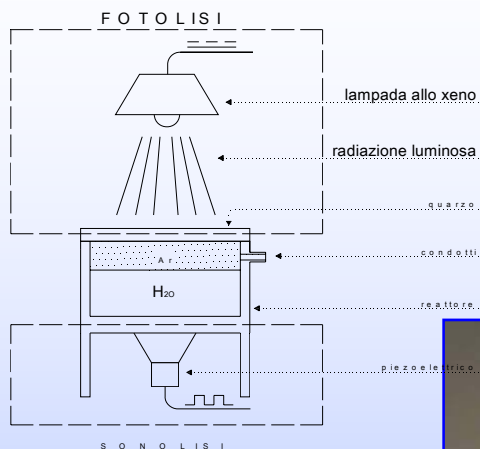
INCREMENTO ENERGIA
ASSORBITA DALL'ACQUA

SCHEMATIZZAZIONE APPARATO SPERIMENTALE

FOTOLISI

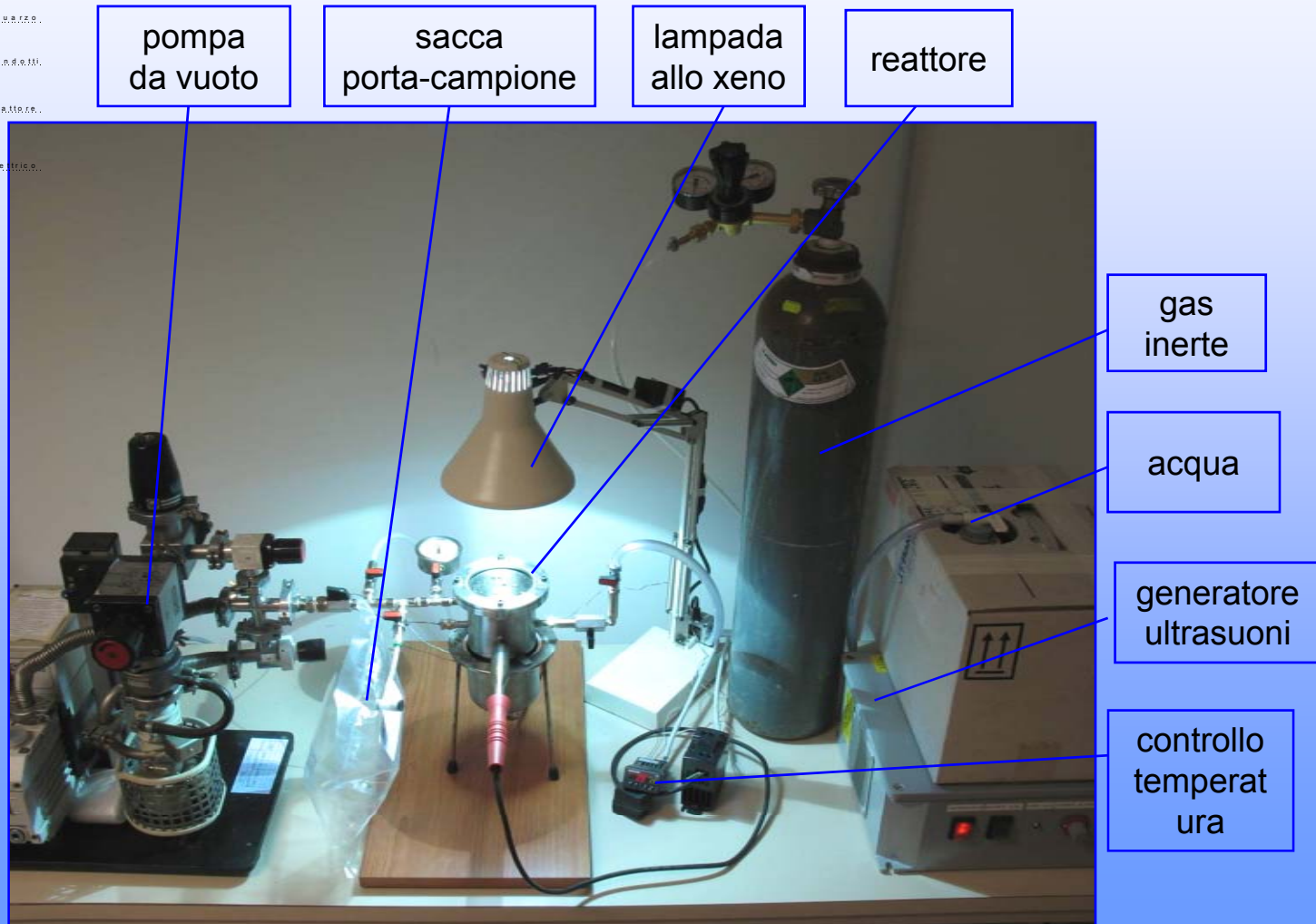


S O N O L I S I



APPARATO SPERIMENTALE n° 1

SCHEMATIZZAZIONE
APPARATO
SPERIMENTALE





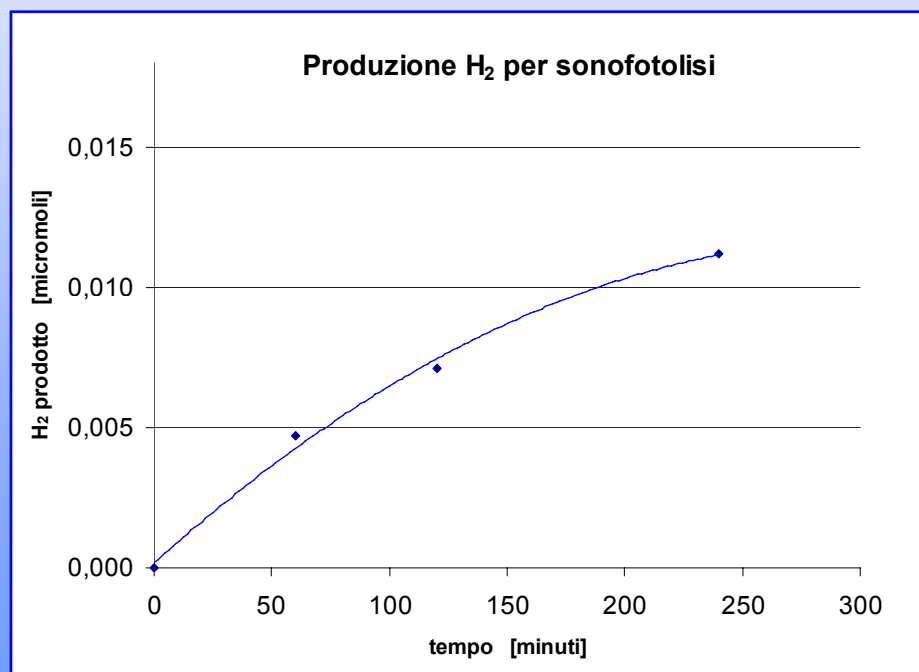
PROVE SPERIMENTALI



Prove di sonofotolisi



Campionamento tramite
sacche con inerte



- produzione di H₂
conferma previsioni teoriche
- limite tecnologico
accoppiamento
piezoelettrico-acqua



secondo prototipo

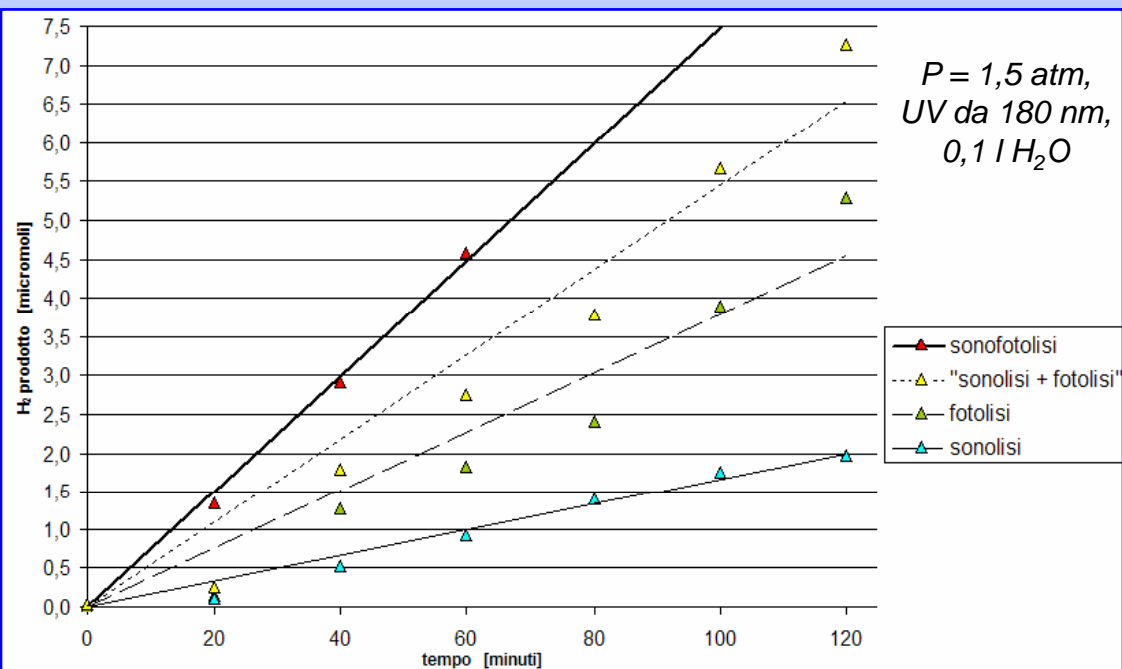


PROVE SPERIMENTALI

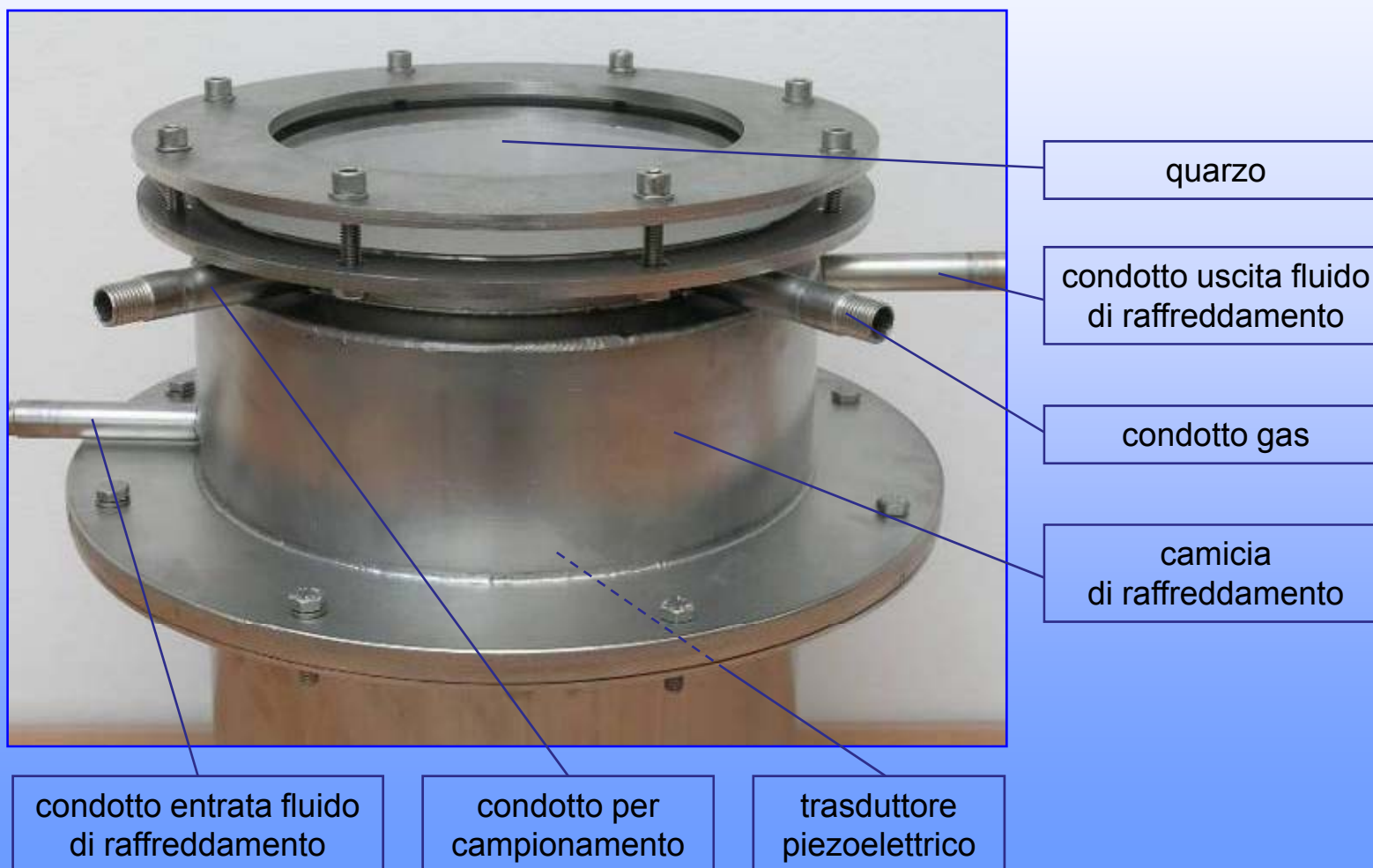


prove di
 fotolisi
 sonolisi
 sonofotolisi

- incremento dell'idrogeno prodotto ($0,004 \mu\text{mol} \rightarrow 2,4 \mu\text{mol}$)
- dipendenza lineare nel tempo
- dipendenza dalla pressione ($P \downarrow$ $[\text{H}_2] \uparrow$)
- H_2 (sonofotolisi) $>$ H_2 (sonolisi) + H_2 (fotolisi)



REATTORE: TERZO PROTOTIPO

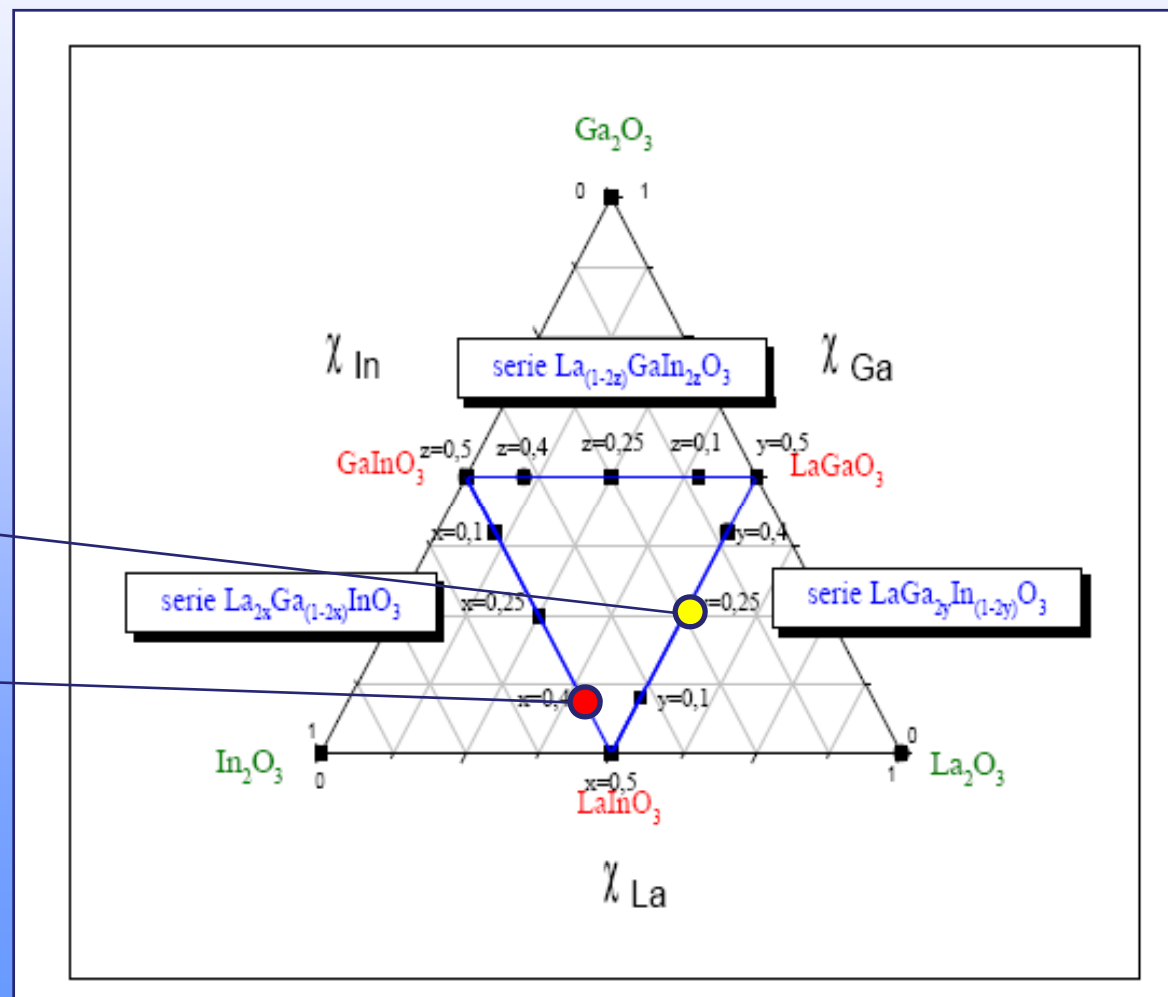
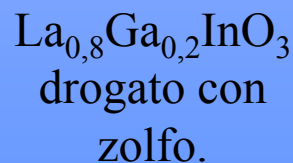
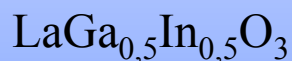


Fotocatalizzatori

Fotocatalizzatori testati sperimentalmente (semiconduttori)



Soluzioni solide di
ossidi di indio,
gallio e lantanio



Utilità di una specie sacrificale

Affinché sia possibile la produzione di idrogeno mediante fotolisi catalizzata è necessario che il potenziale elettrico associato alla banda di conduzione del semiconduttore individuato sia più negativo del potenziale di riduzione dell'idrogeno dell'acqua, mentre per la produzione di ossigeno, è necessario che il potenziale elettrico associato con la banda di valenza sia più positivo di quello della coppia O_2/H_2O .

Le condizioni fissate implicano l'uso di semiconduttori caratterizzati da un band gap maggiore di 3 eV per cui essi saranno in grado di assorbire solo radiazione UV e non visibile.

Per ovviare a questo inconveniente si può introdurre in acqua una specie chimica sacrificale, la quale consente l'impiego di semiconduttori dotati di band gap ristretti, capaci di assorbire un'ampia porzione dello spettro solare. Infatti l'energia dei fotoni solari è compresa nell'intervallo tra 3,5 eV (Ultravioletto) e 0,5 eV (Infrarosso), la regione del visibile va da 3,0 eV (violetto) a 1,8 eV (rosso). In particolare, se l'obiettivo della sonofotolisi dell'acqua consiste nella produzione di idrogeno, la specie sacrificale deve essere scelta tra i composti chimici più facilmente ossidabili rispetto all'ossigeno.

E' stato scelto ETANOLO (ottenibile anche da biomasse).

Prove sperimentali

Soluzioni da 200 ml e da 1100 ml composte da:

- Acqua distillata;
 - 10% etanolo;
 - 0,4 g fotocatalizzatore
- {

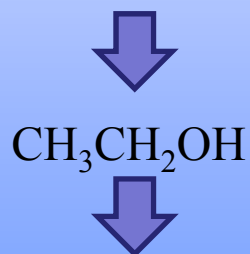
 $\text{LaGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$

 $\text{La}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{InO}_3$

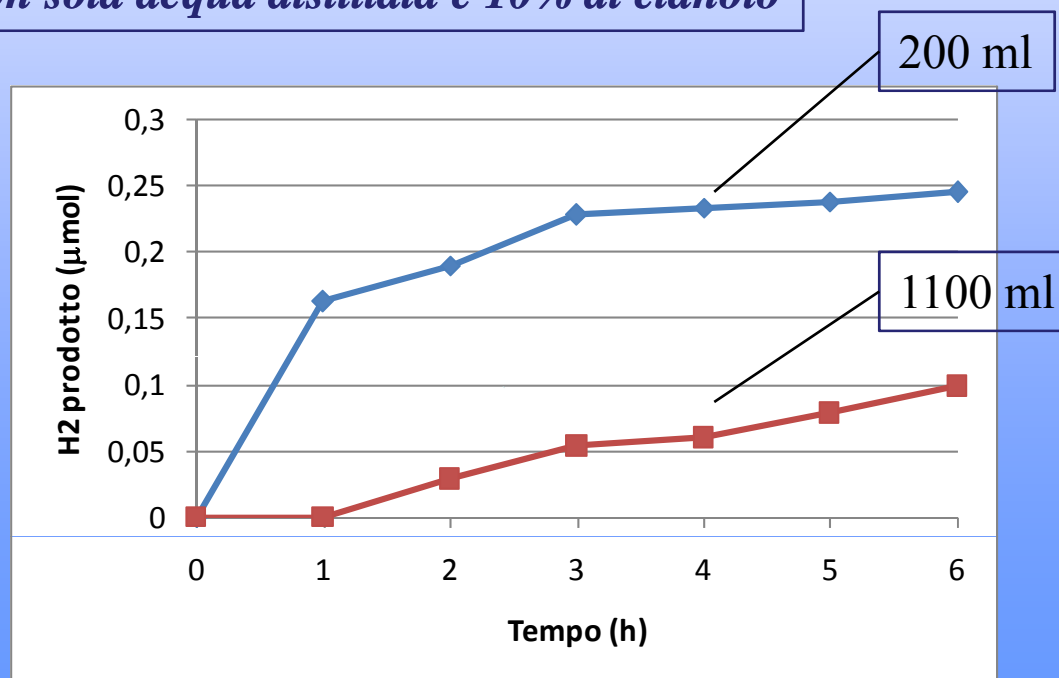
 $\text{La}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{InO}_3$ drogato con zolfo.

Prove di fotolisi con sola acqua distillata e 10% di etanolo

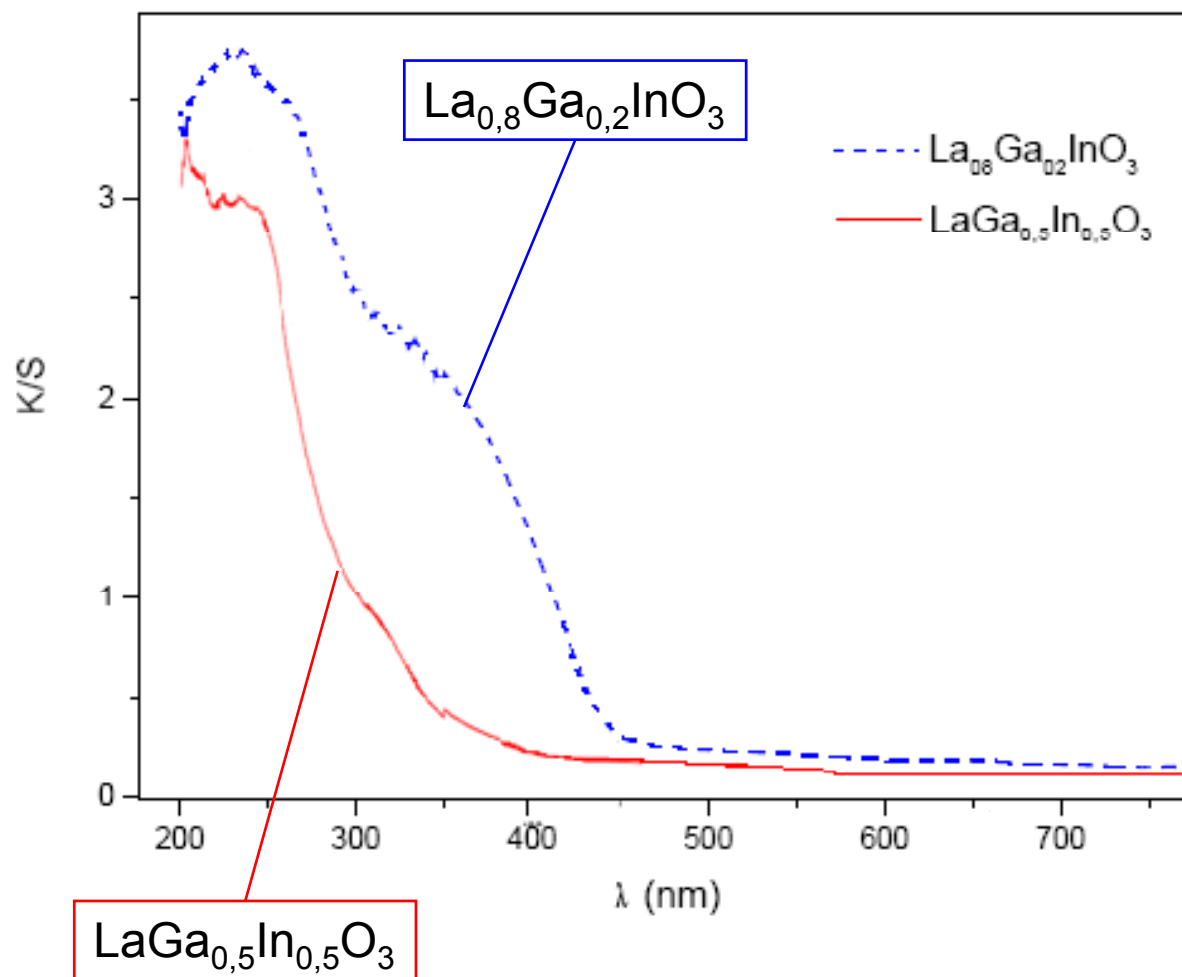
Sostanza sacrificale



- Permette l'utilizzo di catalizzatori con band gap ristretti;
- Contribuisce esso stesso alla produzione di H_2 .



Spettri di assorbimento

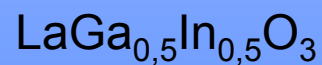
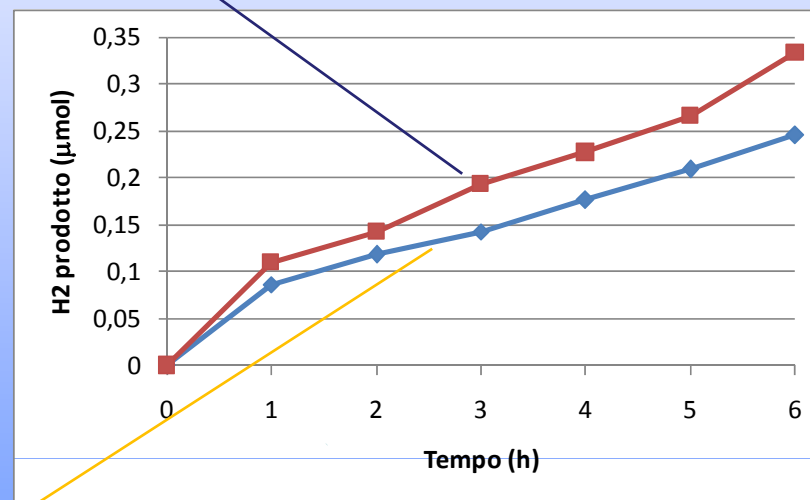
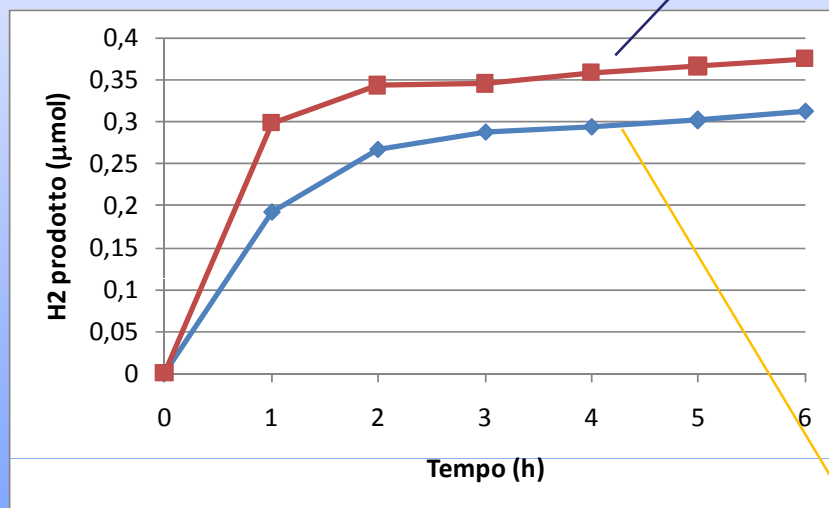


Prove sperimentali: Fotolisi

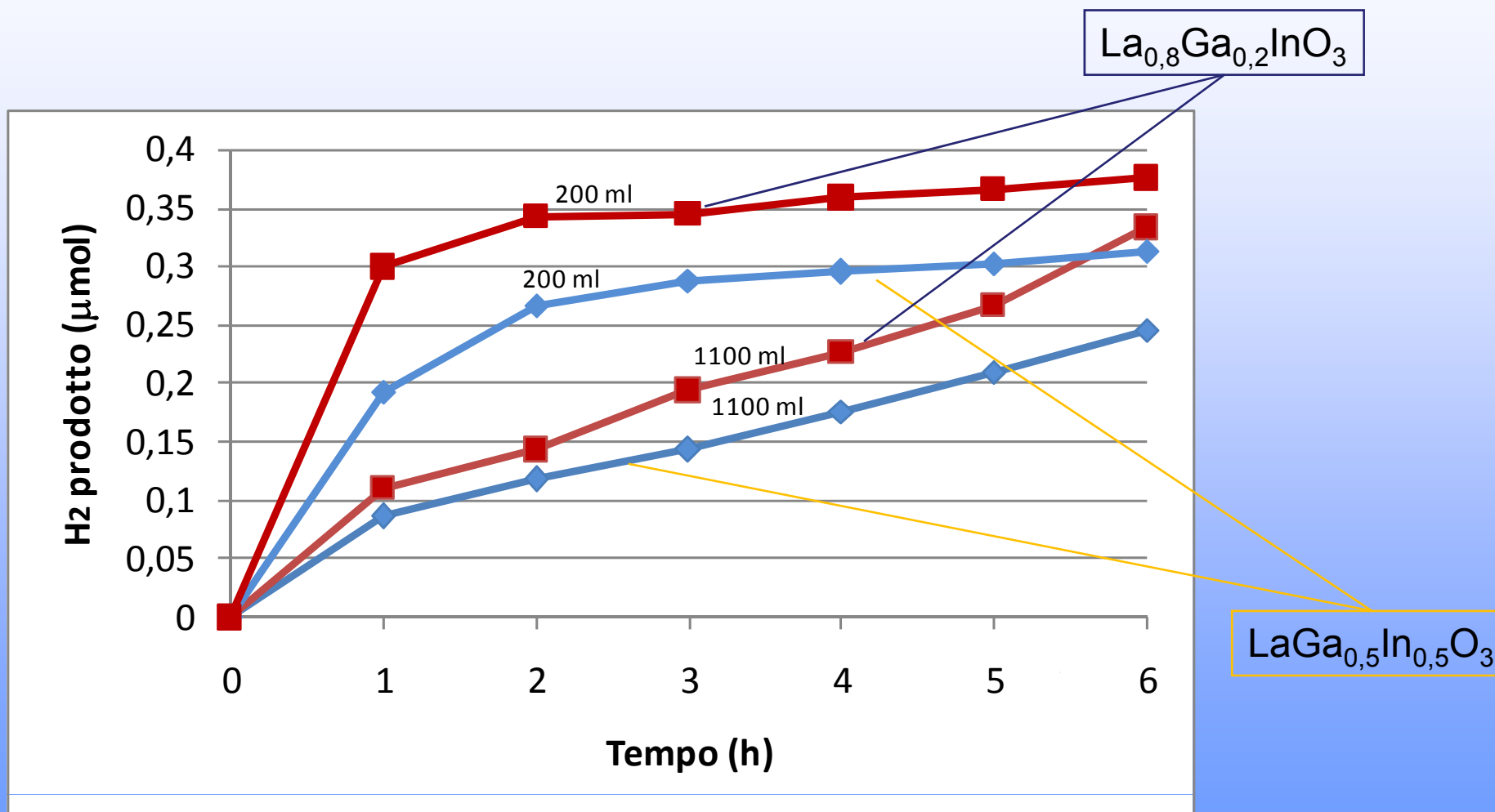


200 ml

1100 ml



Prove sperimentali: Fotolisi



Scelta del trasduttore piezoelettrico

Calcolo ampiezza θ delle fluttuazioni di pressione delle onde sonore:

$$\theta = \rho c \omega A \quad [\text{Pa}]$$

dove:

ρ = densità dell'acqua = 1000 kg/m³;

c = velocità del suono nell'acqua = 1498 m/s;

$\omega = 2\pi f$ con $f = 38000$ Hz o 22500 Hz a seconda del piezoelettrico in esame;

A è il rapporto tra la velocità v delle particelle e la frequenza angolare ω_r :

$$A = \frac{v}{\omega} = \frac{P}{Z_0 \omega} = \frac{1}{\omega} \sqrt{(I/Z_0)} = \frac{1}{\omega} \sqrt{(E/\rho)}$$

con:

$\omega_r = 2\pi f_r =$ frequenza angolare [rad/sec];

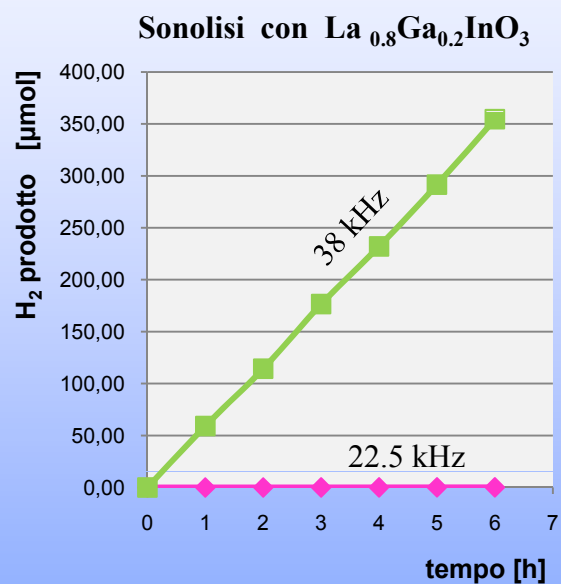
$f_r = 238761,04$ rad/sec per il piezoelettrico da 38 kHz;

$f_r = 8482300,16$ rad/sec per il piezoelettrico da 22,5 kHz;

P = pressione del suono [Pa];

$I = 4973,63971$ W/m² = intensità del suono calcolata per un diametro del reattore pari a 16 cm.

Scelta del trasduttore piezoelettrico



$$38 \text{ kHz} \quad \theta = 13737,67 \text{ Pa}$$

$$22,5 \text{ kHz} \quad \theta = 228,96 \text{ Pa}$$



$$\theta_{38 \text{ kHz}} \gg \theta_{22,5 \text{ kHz}}$$

Prove sperimentali: Sonolisi

I processi di sonolisi dipendono dall'energia E introdotta nel sistema

$$E = E_h + E_{act}$$

dove:

E_h = energia spesa nel riscaldamento del liquido;

E_{act} = energia necessaria all'attivazione dell'acqua.

In particolare:

$$E_h = mc(T_k - T_0)$$

con:

m = massa unitaria di acqua [kg];

c = calore specifico dell'acqua [J/kg°C];

T_k = temperatura dopo il processo [°C];

T_0 = temperatura iniziale [°C].

➔ Produzione H_2 200 ml > Produzione H_2 1100 ml

Sonolisi: Coefficiente di assorbimento ultrasuoni

Coefficiente di assorbimento del suono

$$\alpha = (5 \cdot \eta_C \cdot \omega^2) / (6 \cdot c^3)$$

con η_C = viscosità cinematica



Indica la quantità di energia assorbita dall'acqua e trasformata in calore



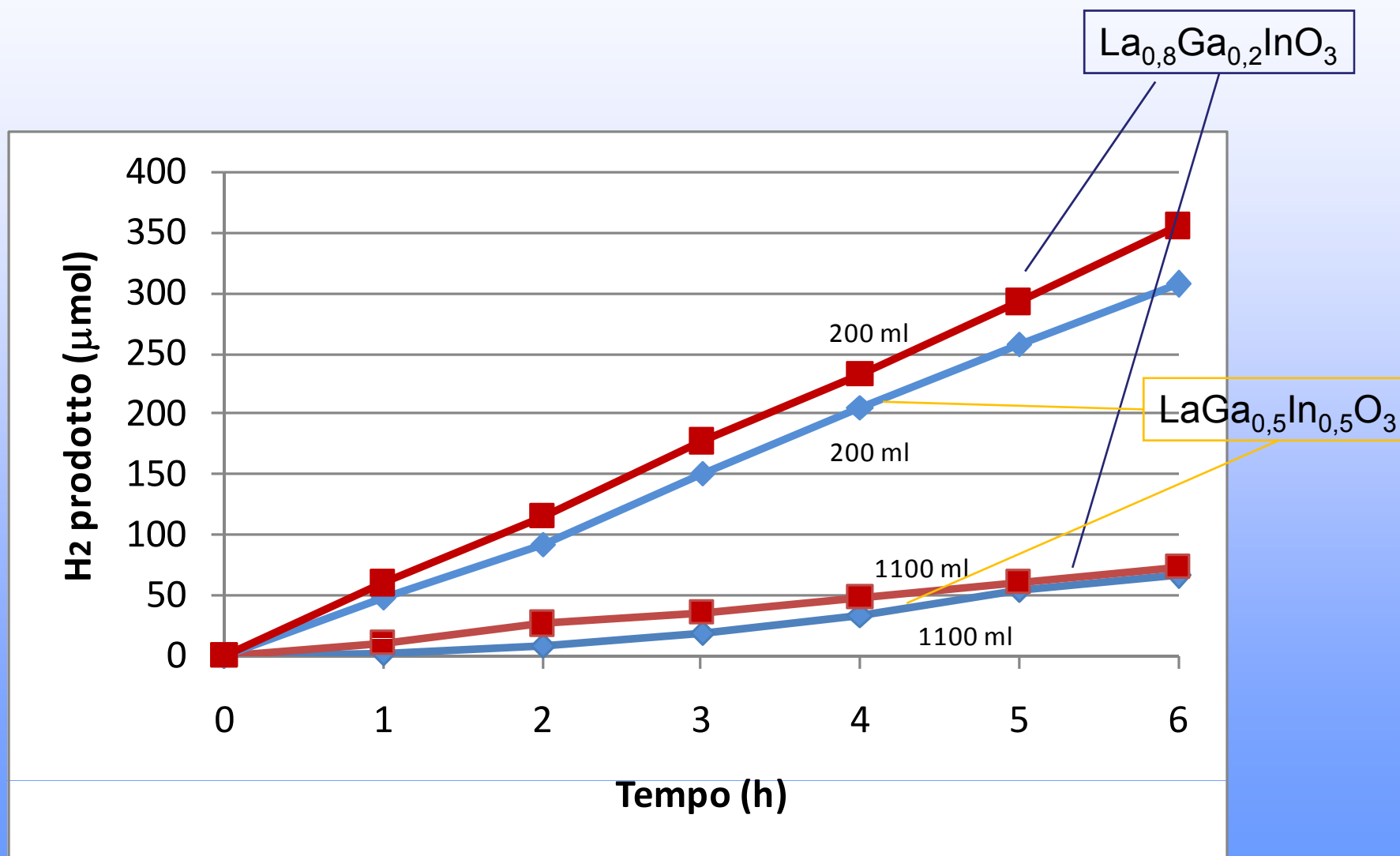
Sonolisi: Coefficiente di assorbimento ultrasuoni



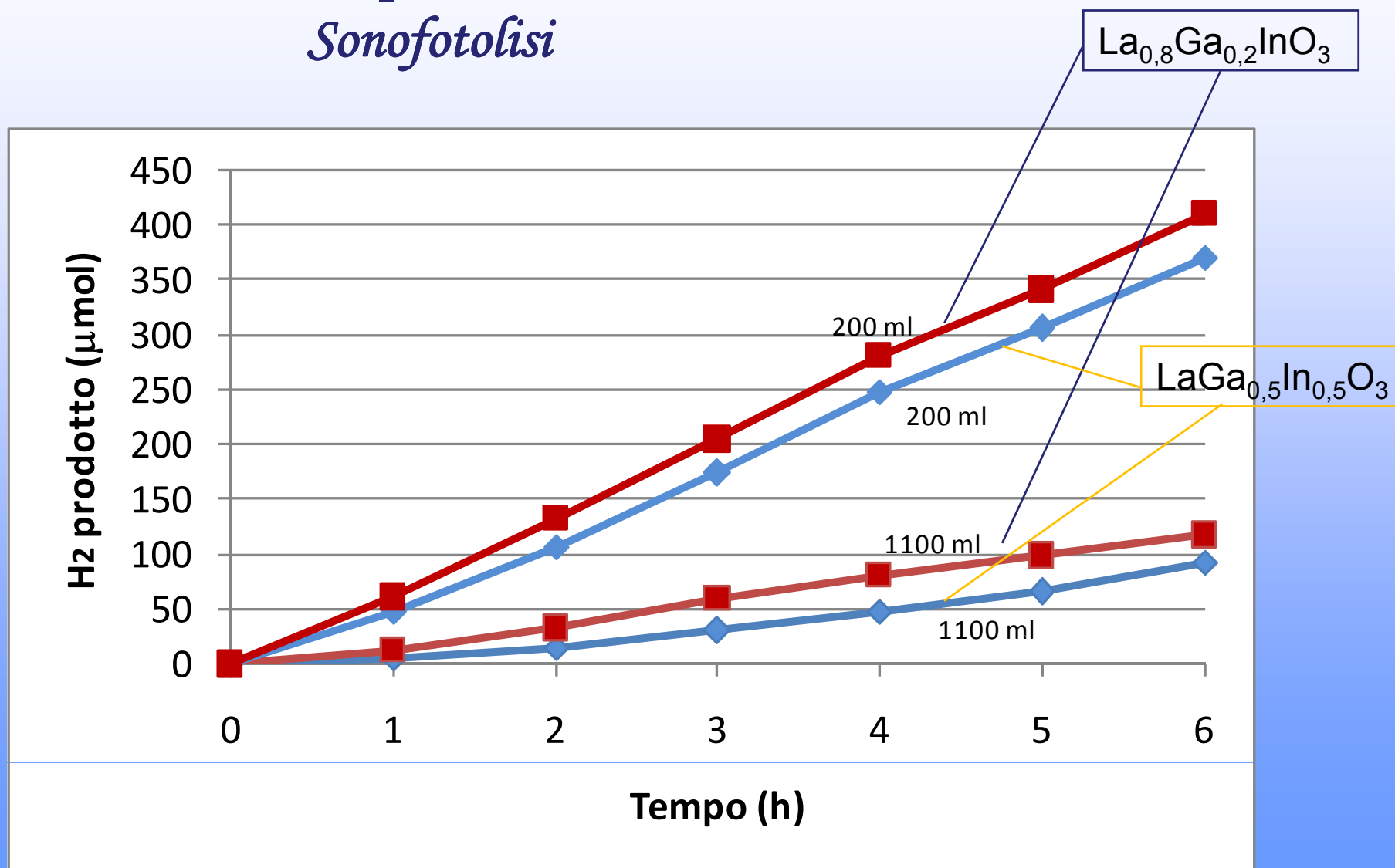
Risultati ottenuti utilizzando un *viscosimetro a capillare*:

	η_c [cS]	η_c [m ² /s]	α [m ⁻¹]
LaGa _{0,5} In _{0,5} O ₃	1.267±0.001	0.01267	0.17905
La _{0,8} Ga _{0,2} InO ₃	1.174±0.001	0.01174	0.16591
S:La _{0,8} Ga _{0,2} InO ₃	1.146±0.001	0.01146	0.16120

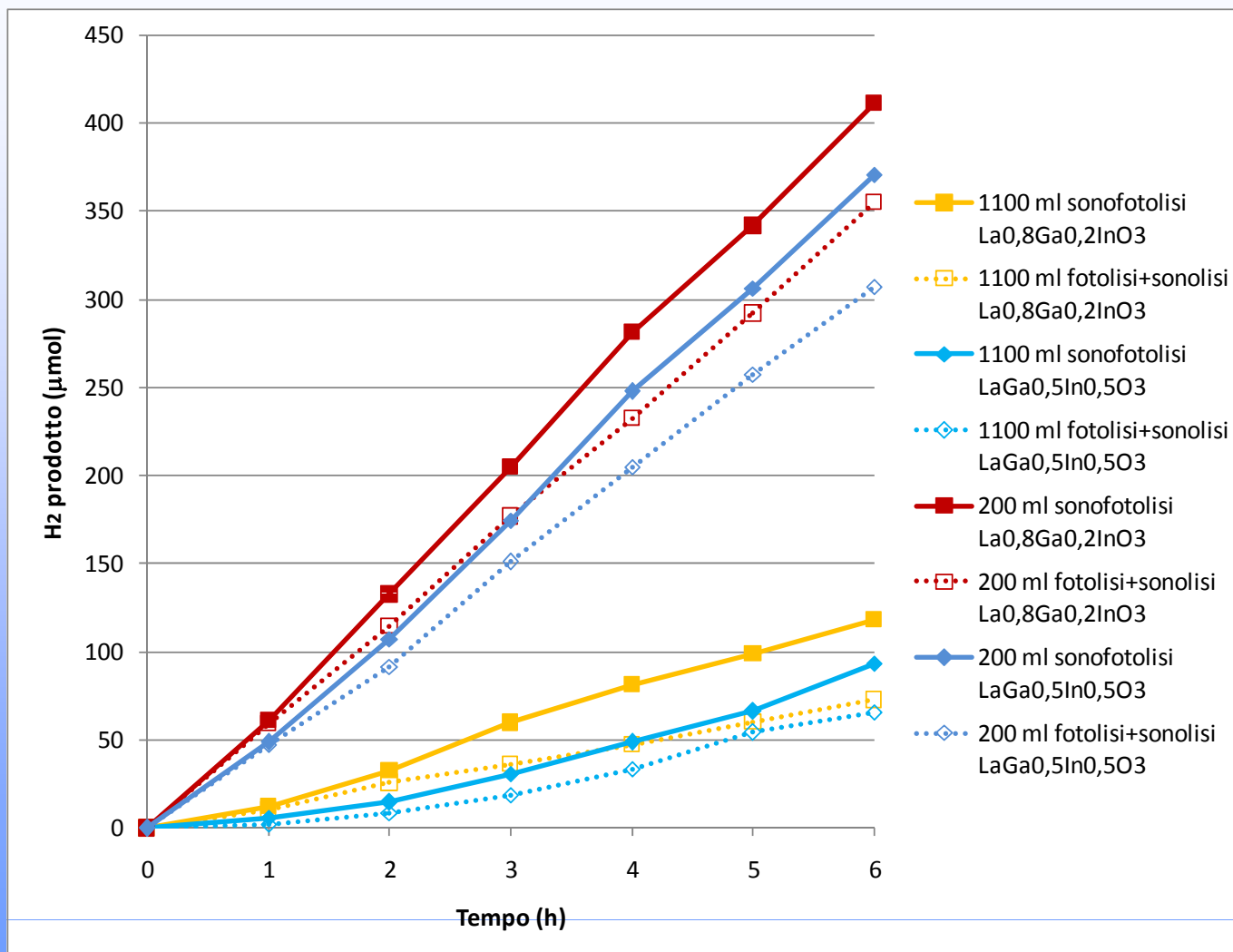
Prove sperimentali: Sonolisi



*Prove sperimentali:
Sonofotolisi*



Sonofotolisi: Effetto Sinergico

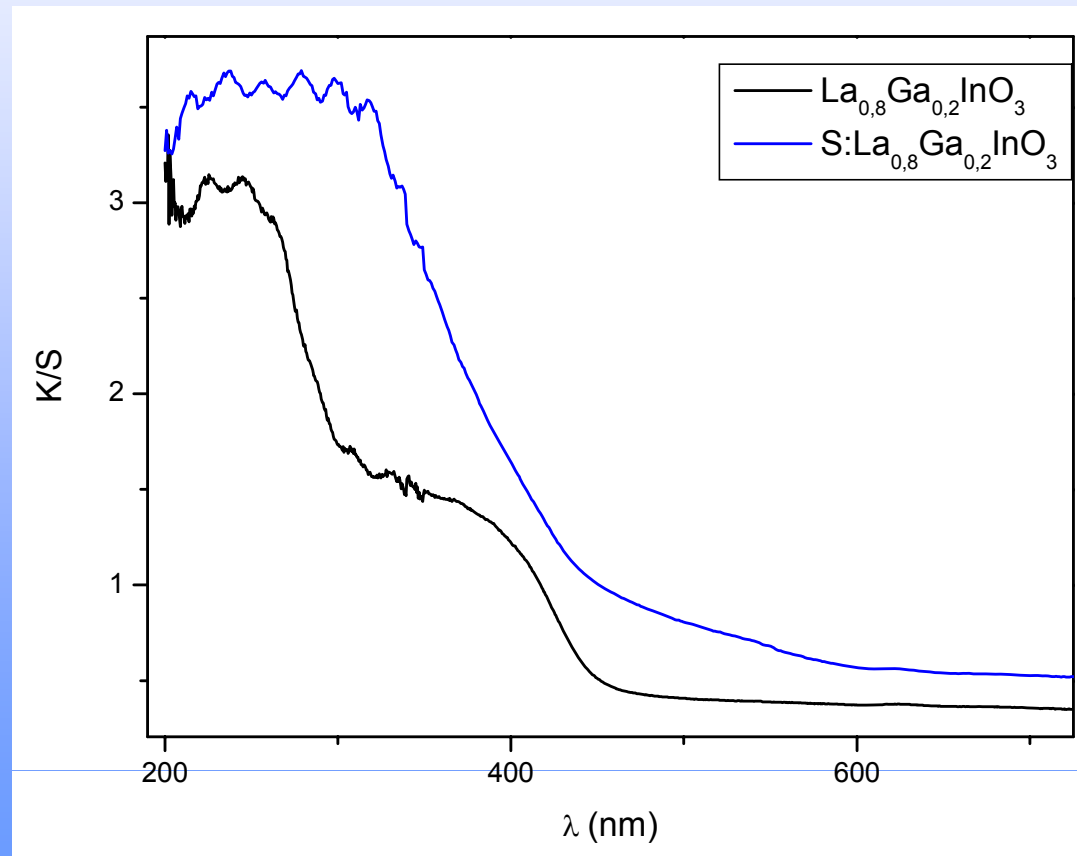


L'idrogeno prodotto dall'effetto combinato di sonolisi e fotolisi è maggiore della somma algebrica dell'idrogeno prodotto dal solo processo di sonolisi e di quello prodotto dal solo processo di fotolisi

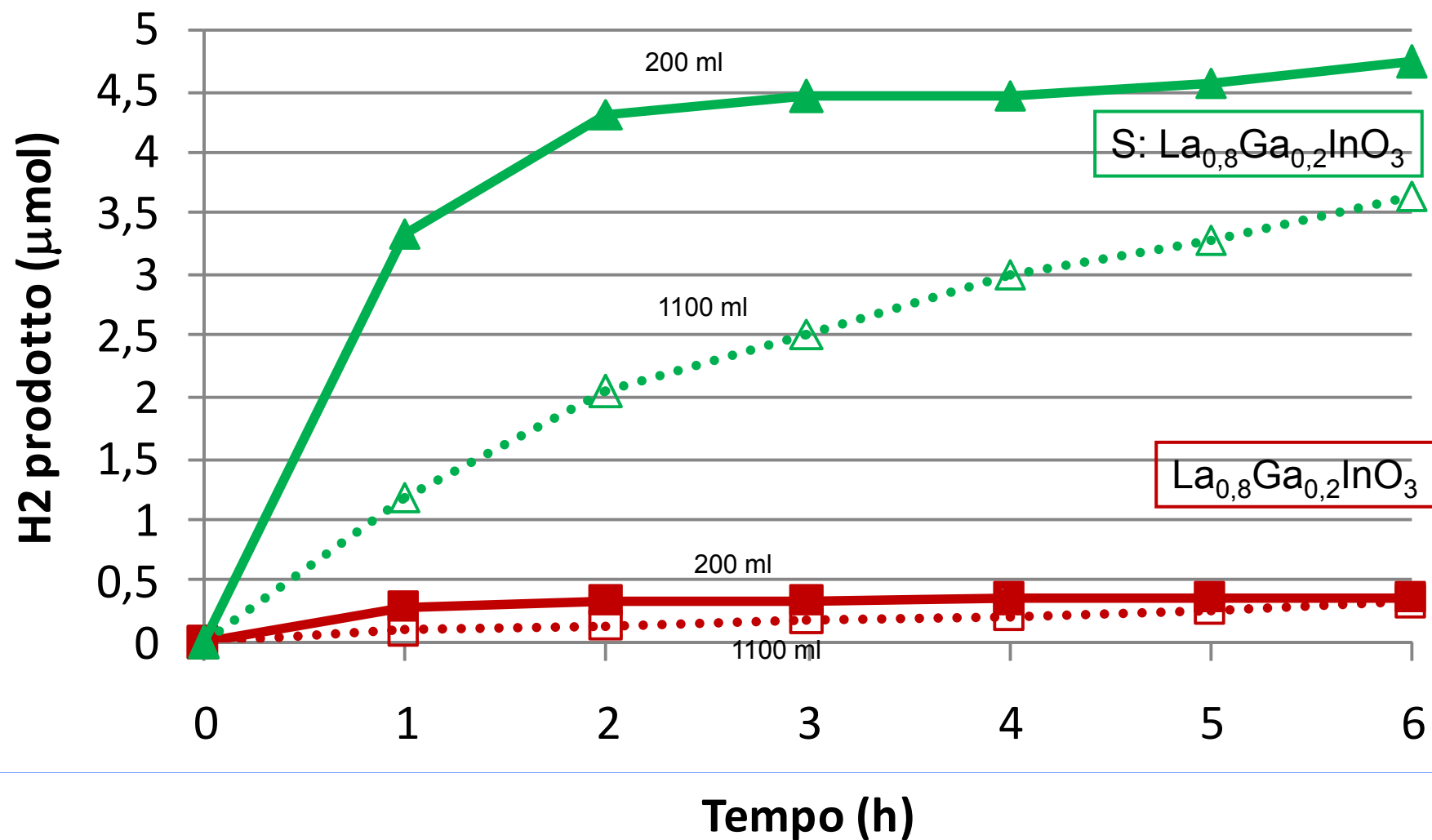
Prove sperimentali

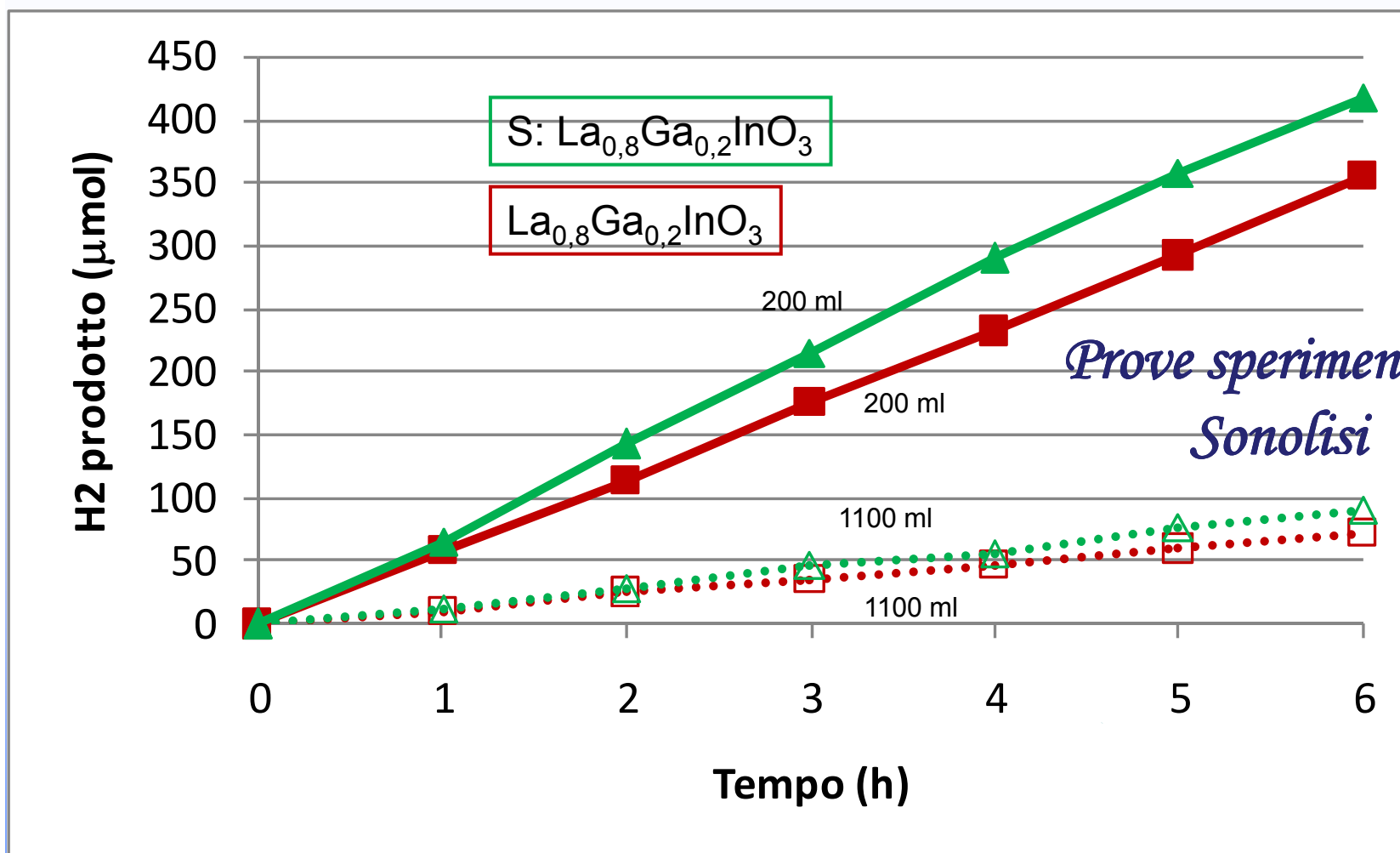
$\text{La}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{InO}_3$ drogato con zolfo → controllo e riduzione del band gap

↓
migliore spettro di assorbimento

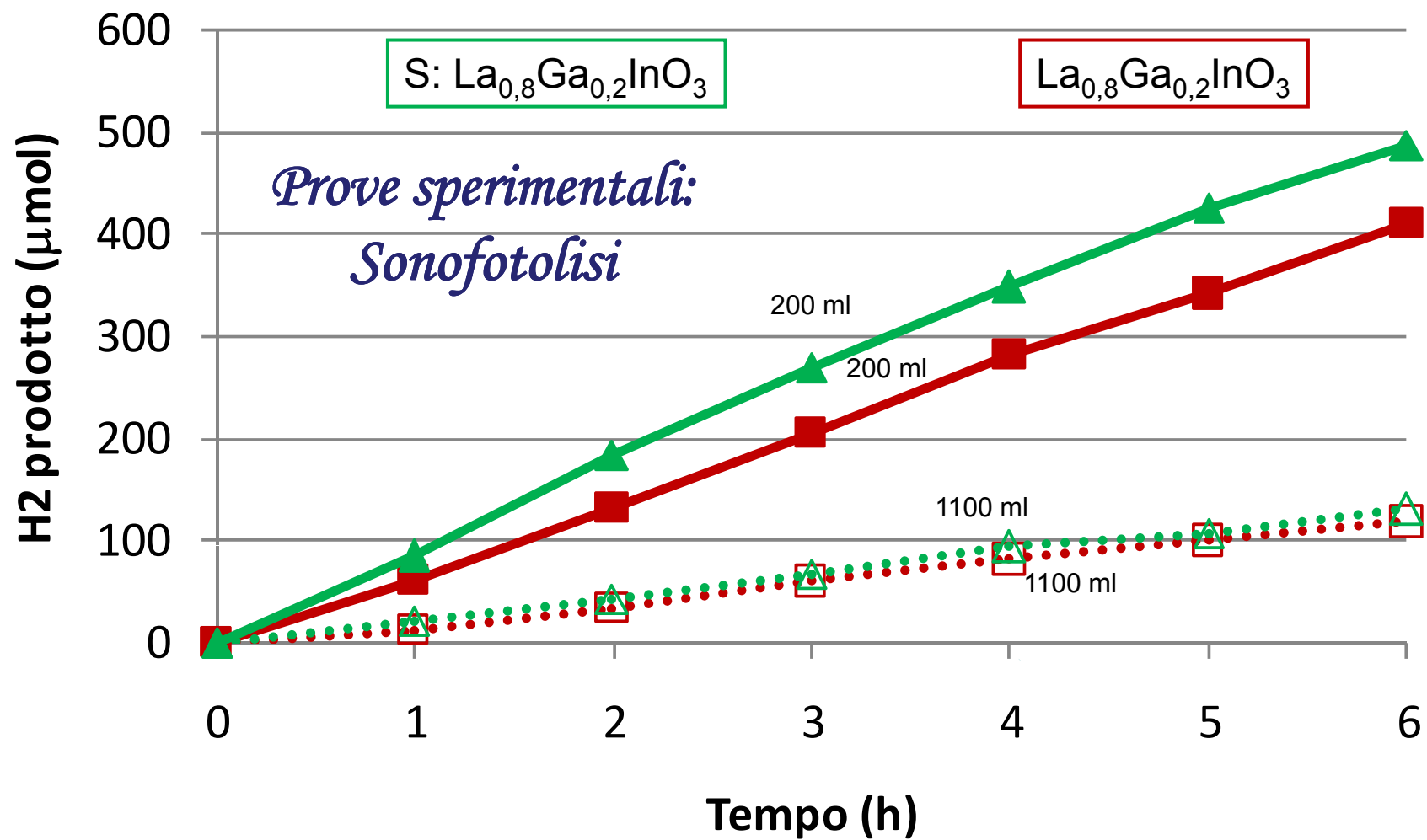


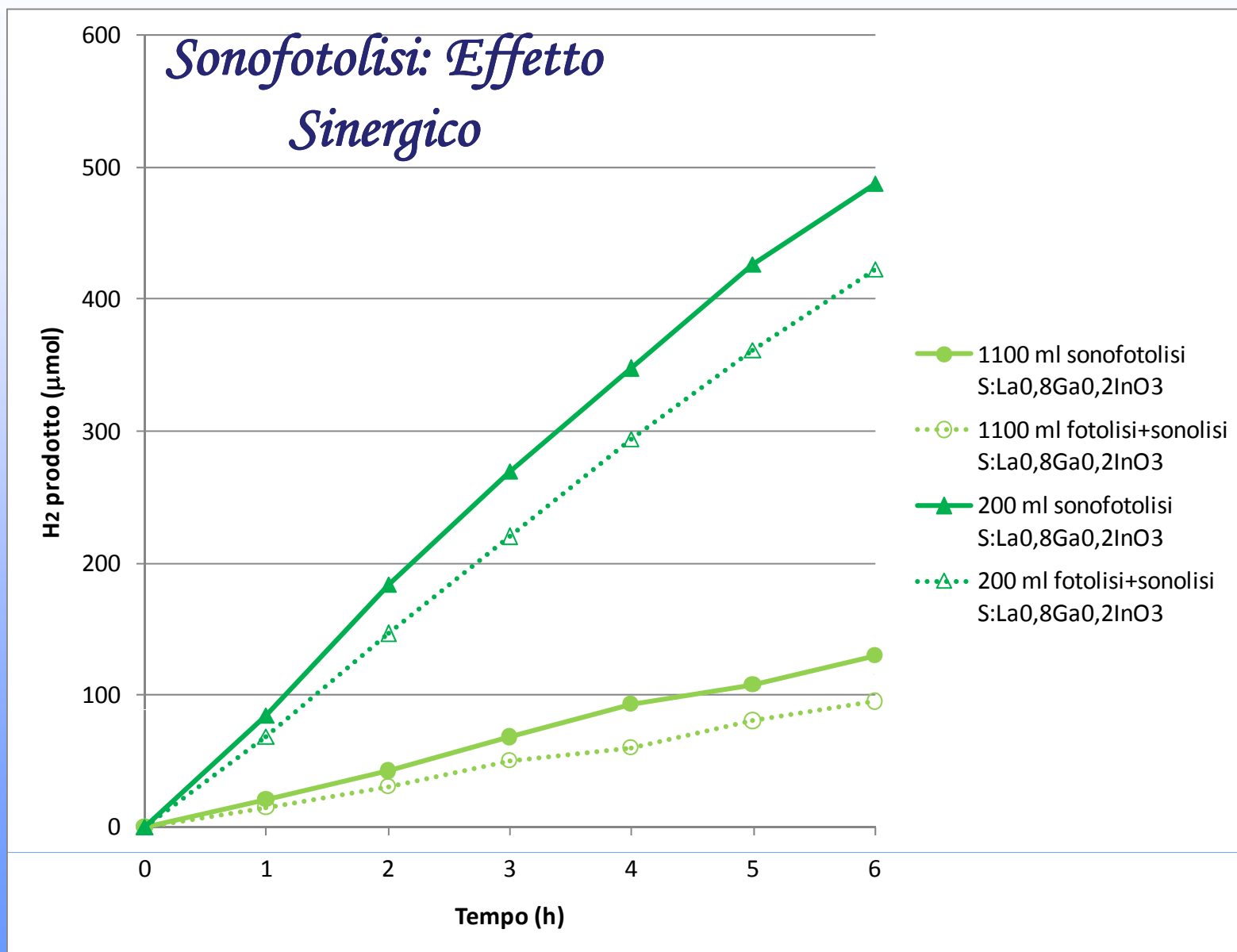
Prove sperimentali: Fotolisi



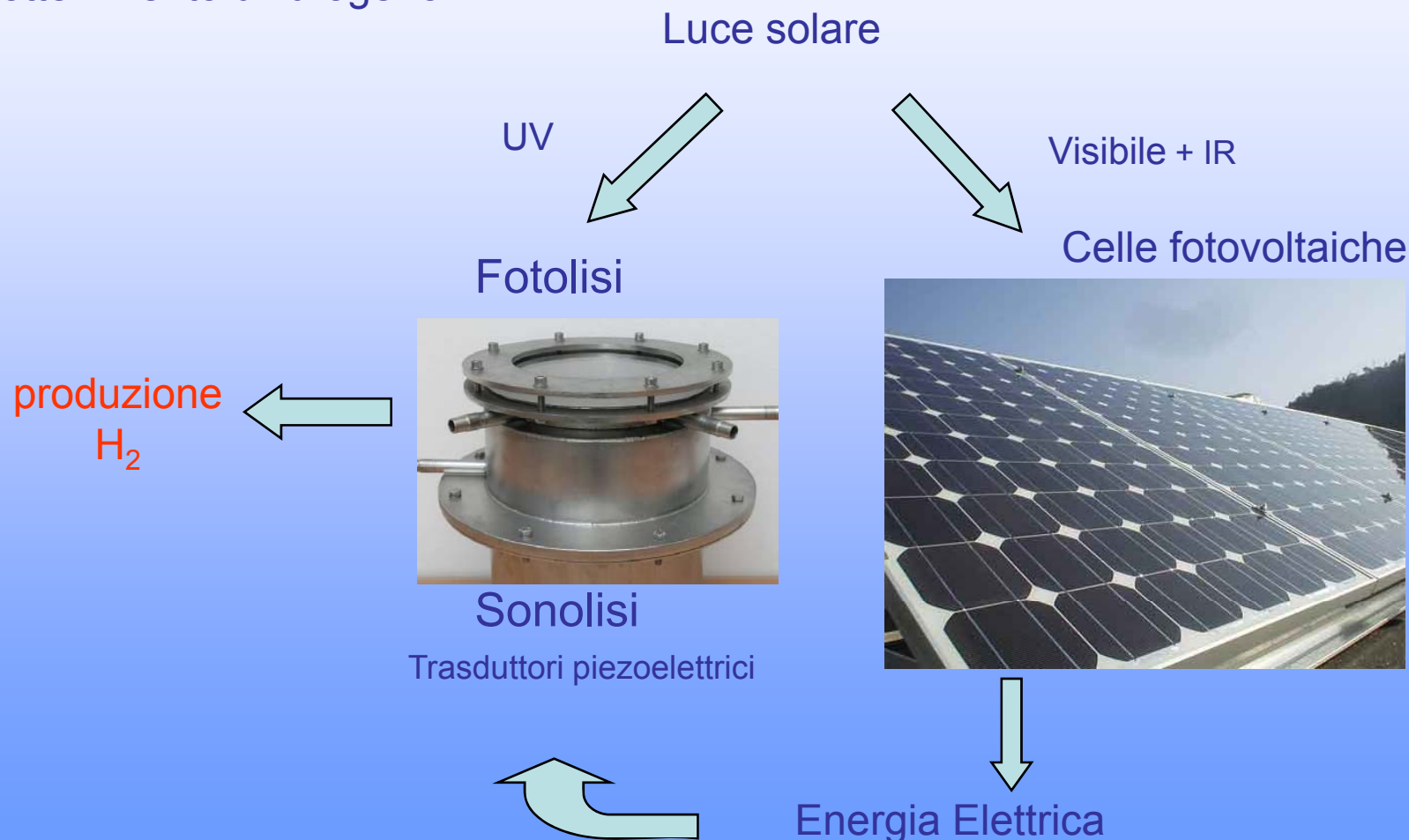


	η_c [cS]	η_c [m^2/s]	α [m^{-1}]
$\text{La}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{InO}_3$	1.174 ± 0.001	0.01174	0.16591
S: $\text{La}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{InO}_3$	1.146 ± 0.001	0.01146	0.16120





Dal punto di vista energetico, anche alla luce delle ultime novità tecniche riguardanti i convertitori fotovoltaici, è stato verificato sperimentalmente (e studi sono attualmente in corso) l'impiego di metodi di scomposizione spettrale della luce solare per l'ottenimento di idrogeno.



È stato possibile trarre le seguenti considerazioni:



- è possibile prevedere l'efficacia di un fotocatalizzatore sottoposto a fotolisi dall'andamento dello spettro di assorbimento;
- le prestazioni in termini di produzione di idrogeno aumentano al diminuire della pressione (è sufficiente realizzare con bassi costi reattori che lavorano a pressione atmosferica);
- diminuire la viscosità delle soluzioni significa ridurre il coefficiente di assorbimento degli ultrasuoni e quindi aumentare la produzione di idrogeno nelle prove di sonolisi;
- l'energia dissipata nel riscaldamento del liquido nelle prove di sonolisi è proporzionale alla massa di soluzione interessata;
- Effetto sinergico della prova di sonofotolisi;
- le prove di fotolisi, sonolisi e sonofotolisi hanno consentito attualmente (ulteriori prove sono in corso) di individuare il fotocatalizzatore $\text{La}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{InO}_3$ drogato con zolfo come il migliore da poter essere impiegato in un reattore di produzione di idrogeno da sonofotolisi.

Considerazioni energetiche:

L'obiettivo principale della ricerca, al fine di rendere il processo descritto commercializzabile, è ottenere idrogeno mediante un processo a bilancio energetico nullo o positivo: il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto deve essere uguale o maggiore dell'energia consumata. Attualmente, non si è ancora raggiunto tale scopo (l'energia corrispondente all'idrogeno prodotto è inferiore a quella consumata per la produzione degli ultrasuoni).

Comunque, prove sperimentali sono in corso a tale scopo, basate su:

- 1) Ottimizzazione del rapporto acqua/etanolo e sintesi di nuove soluzioni solide da utilizzare come catalizzatori;
- 2) Ottimizzazione dell'accoppiamento acustico tra sorgente sonolitica e acqua;
- 3) Ottimizzazione della frequenza ultrasonica della sorgente e della relativa forma d'onda;
- 4) Ottimizzazione del rapporto superficie/volume del campione d'acqua sotto test;
- 5) Implementazione di tecniche di separazione della luce solare al fine di alimentare le sorgenti di ultrasuoni con pannelli fotovoltaici.