

Evoluzione di bolle di ossigeno all'anodo (a sinistra) e di idrogeno al catodo (a destra) in cella per fotoscissione dell'acqua

Laura Meda
Istituto eni-Donegani
Novara
laura.meda@eni.com

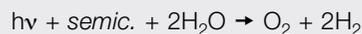
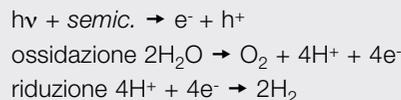
FOTOSCISSIONE DELL'ACQUA PER IMMAGAZZINARE ENERGIA

Dalla fotosintesi naturale e dalla scienza dei semiconduttori si è tratta l'ispirazione per convertire l'energia del sole in energia chimica. I materiali semiconduttori assorbono l'energia maggiore del loro bandgap e la traducono in portatori di carica capaci di promuovere reazioni redox. Le morfologie nanometriche offrono alte superfici reattive ed è possibile preparare elettrodi fotoattivi che operino in celle fotoelettrochimiche per scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno. Questo approccio si sta sviluppando ed ingegnerizzando per rispondere ad esigenze di stoccaggio energetico e di trattamento delle acque inquinate.

L'esempio più formidabile di fotosplitting dell'acqua, con conseguente energia immagazzinata, è offerto dalla natura con la fotosintesi che, quando attivata dalla luce solare, si avvia scindendo l'acqua in ossigeno e protoni. Ciò avviene ad opera di un particolare sito attivo accettore di elettroni posto nei cloroplasti delle foglie sulla membrana dei tilacoidi. Questo particolare complesso molecolare, formato da 4 atomi di manganese non equivalenti, catalizza la formazione di ossigeno chelando due molecole d'acqua per volta in un processo a 4 stadi, in cui per ogni molecola di O₂ sono prodotti 4 protoni e 4 elettroni [1-8]. In questo modo la natura si avvale dell'energia del sole, convertendola in energia chimica e combustibile (glucosio) attraverso una complicata serie di reazioni biochimiche di trasformazione. La fotosintesi naturale ci insegna che non è necessaria un'alta efficienza di conversione per produrre un utile immagazzinamento di energia, piuttosto è importante avere collettori molto estesi e convertitori stabili nel tempo.

Da un versante apparentemente scorrelato, la scienza dei semiconduttori ci ha insegnato a sfruttare le giunzioni (p-n) per tradurre

l'energia solare in risposta fotovoltaica, cioè in cariche elettriche separate (positive-negative). Dalla sinergia di queste conoscenze nasce negli anni Settanta la prima cella fotoelettrochimica [9] che, avvalendosi dell'energia solare, si proponeva lo *splitting* dell'acqua utilizzando come fotoelettrodo un materiale semiconduttore ad alto *bandgap* (TiO₂). Il materiale semiconduttore è in grado di assorbire una porzione della radiazione solare in relazione al suo *bandgap* e di generare coppie elettricamente cariche (elettrone-buca), potenzialmente capaci di attivare reazioni *redox* con l'acqua:



La reazione che genera acqua da ossigeno e idrogeno libera 1,23 eV (56 kcal/mol). Occorre pertanto fornire all'acqua un'energia pari o ancor meglio superiore (circa >2 eV) a quella soglia termodinamica

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.



Fig. 1 - Fotoanodi prodotti con diversi ossidi nanostrutturati

perché la reazione di *splitting* avvenga [10]. Si comprende quindi perché occorre partire con l'assorbire la frazione dello spettro solare a più bassa lunghezza d'onda (UV-vis <600 nm), cioè a più alta energia, che contribuisce a fornire l'energia necessaria allo scopo. Per un'efficiente generazione ed iniezione dei portatori di carica nell'acqua sono richiesti alcuni requisiti imprescindibili al materiale semiconduttore. *In primis* occorre raggiungere una buona qualità cristallina, che consente il trasporto dei portatori di carica nel materiale; importante è anche la morfologia su scala nanometrica, che offre un'alta superficie specifica all'interazione con la fase liquida [11]. La buona qualità cristallina si ottiene di regola con trattamenti termici ad alta temperatura; la nanostruttura si ottiene mediante specifiche tecniche di preparazione (Fig. 1). Citiamo fra queste:

- la sintesi chimica sol-gel che, partendo da dispersioni colloidali, genera strati di particelle interconnesse per spalmatura del gel su substrati conduttivi trasparenti [12];
- la spray-pirolisi che, da precursori liquidi metallorganici, forma cristalli condensati su substrati caldi;
- l'anodizzazione elettrochimica che, partendo da lamine metalliche poste in cella elettrochimica in presenza di ossidante e acido fluorurato in soluzione, realizza un ossido poroso dalle morfologie interessanti (nanotubi, nanofili ecc.) [13-17].

Il principale ruolo del semiconduttore è di fungere da assorbitore di luce e generare cariche; tuttavia quando si tratta di un ossido ad alto *bandgap* (>3 eV) solo una frazione di luce UV verrà assorbita. Per favorire ulteriore assorbimento si usa sensibilizzare il semiconduttore con un colorante a basso gap, che ha il ruolo di contribuire alla generazione di elettroni per trasferirli al semiconduttore. Tali coloranti possono essere di natura organica (porfirine, Me-piridili, perileni...) o inorganica (solfuri, selenuri, tellururi...) ma, dato il basso *bandgap*, risultano poco stabili sia in ambiente acquoso che, in

particolare gli organici, sotto radiazione UV. È possibile anche scegliere un semiconduttore a gap minore di quello della TiO_2 (2 eV < *bandgap* < 3 eV): in letteratura ci sono molti esempi che privilegiano WO_3 o Fe_2O_3 [18-22].

Per favorire l'iniezione di carica attraverso l'interfaccia solido-liquido, qualora non sia già buona, si può ricorrere alla deposizione anche discontinua (ad isole) di un buon catalizzatore di ossidazione all'anodo (Co-ossido, Fe-ossido, NiO, RuO_2 , IrO_2 , CeO_2 ...) e di riduzione (Pt, Au, Ni, Mo_2S , Me-carburi...) al catodo. In molti casi la presenza di un catalizzatore sottile e ben ancorato all'ossido del semiconduttore ha consentito di ottenere un sostanziale abbassamento dei sovra potenziali di cella [23-25].

La caratterizzazione tipica dei fotoelettrodi avviene in cella elettrochimica a tre elettrodi (*working-counter-reference*); in tal modo si prescinde dalle cadute di potenziale dovute all'elettrolita ed ai contatti e si valuta solo la prestazione del materiale di cui è composto l'elettrodo. Per la misura della fotocorrente prodotta si collegano direttamente anodo e catodo, interponendo un generatore di tensione, e si pone il tutto in cella elettrolitica con una soluzione conduttiva (acida o basica) (Fig. 2). Illuminando con simulatore solare e mantenendo il circuito aperto, si registra la V_{oc} o tensione a circuito aperto, che rappresenta il punto di partenza (zero) della rampa di tensione. Chiudendo il circuito ed incrementando la tensione sotto illuminazione si vedrà salire la fotocorrente generata e si potrà raccogliere la curva caratteristica corrente-tensione. Tale curva sale con una pendenza che è inversamente legata alla resistenza elettrica del

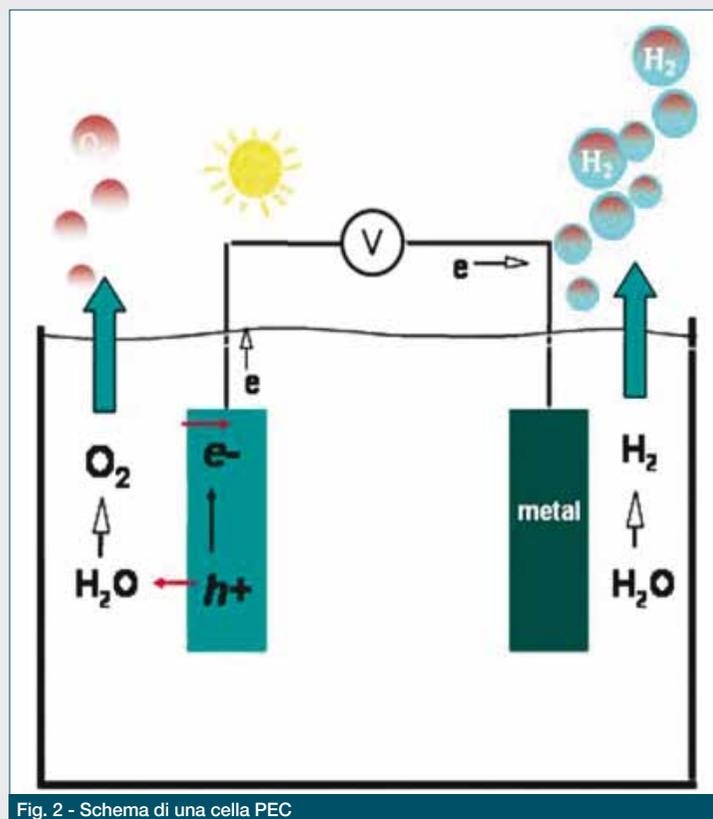


Fig. 2 - Schema di una cella PEC

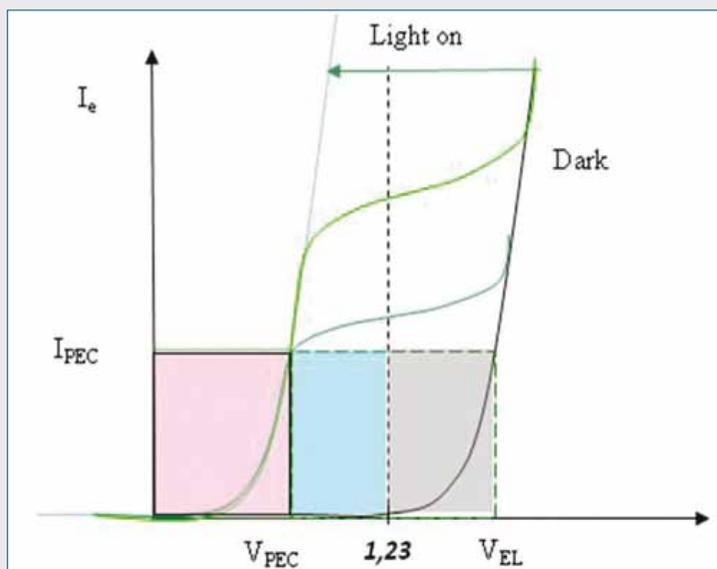


Fig. 3 - Curve caratteristiche corrente-tensione ottenute al buio (elettro-corrente: nero) ed alla luce (fotocorrente: verde)

materiale in esame poi, superato il punto di massima efficienza, la curva rallenta e si piega denotando una fotocorrente di saturazione, fino a raggiungere in impennata la curva di elettro-corrente prodotta al buio [26].

La distanza fra le curve ottenute alla luce ed al buio, sulla scala energetica delle tensioni, rende conto del vantaggio energetico che il sistema ha acquisito assorbendo la luce. In particolare, la partenza (*onset*) della curva al buio dipende dai sovra potenziali necessari ad attivare la conduzione della cella. La partenza della curva alla luce rende conto del guadagno energetico favorito dall'assorbimento e conversione del materiale all'elettrodo. Se l'incremento di fotocorrente avviene prima della soglia *redox* di 1,23 V, allora l'area rettangolare (blu) sottesa dalle curve rappresenta la potenza guadagnata dal sistema fotoattivo; l'area complessiva da 0 a 1,23 V (rosa+blu) rappresenta la potenza totale immagazzinata sotto forma di idrogeno gassoso (Fig. 3). Attraverso la costante di Faraday ($1 F = 9,65 \times 10^4$ Coulomb/moli) si passa dalla densità di corrente misurata alle moli di H_2 prodotte: $J/2 F$ in termini di $[A/cm^2] \times [moli H_2/Coulomb] \rightarrow [moli H_2 / cm^2 s]$, qualora non si abbiano perdite per ricombinazione [27].

Per valutare l'entità dei gas svolti si deve operare il *water splitting* in una cella chiusa, con generazione dei gas separata (eventualmente da una membrana) e con raccolta dei gas ed invio ad un sistema di misura. I sistemi volumetrici sono semplici e precisi ma non molto sensibili alle piccole quantità. Esistono comunque contatori volumetrici detti "*milli-gas-counters*" che partono da volumi minimi di circa 3 ml. Per valutare anche la tipologia del gas svolto si può utilizzare un gascromatografo o uno spettrometro di massa a quadrupolo.

Negli ultimi due anni, presso l'Istituto eni-Donegani di Novara, abbiamo sviluppato due impianti dimostrativi per fotoproduzione di H_2 . Le dimensioni delle superfici fotoattive esposte sono pari a circa 900 cm^2 . Lo scopo dei dimostratori è di far lavorare i nostri

materiali fotoanodici in condizioni reali di insolazione all'aperto, monitorando non solo le fotocorrenti prodotte, ma anche i parametri di temperatura, conducibilità dell'elettrolita ed insolazione, nel tempo. Le celle prototipo sono state realizzate in PVC con vasche quadrangolari che comprendono sia un comparto catodico (sotto-stante) che uno anodico (sovrastante), separati da una membrana in tessuto di PVC, e collegabili mediante viti passanti con interposta guarnizione. Il coperchio è realizzato in PMMA ad alta trasmissione UV. Gli elettrodi catodici sono realizzati in titanio platinato a maglie incrociate (commerciali), mentre i fotoelettrodi anodici sono realizzati in laboratorio, in collaborazione con Venezia Tecnologie, per ossidazione anodica di lamine metalliche (di titanio o di tungsteno); si tratta di 8 elettrodi 16×7 cm^2 collegati in parallelo tra loro ed in serie al catodo (Fig. 4). Le fotocorrenti misurate fino ad ora sono tra 225-900 mA e le curve "corrente vs. tempo" seguono quelle dell'insolazione giornaliera, monitorata in continuo da due piranometri che registrano lo spettro globale e la sola porzione UV rispettivamente. Prossimamente ci si attrezzerà per raccogliere l'idrogeno prodotto in un cilindro di idruri metallici allo stato solido, al fine di poterlo immagazzinare ed utilizzare eventualmente in cella a combustibile in un secondo momento. Tale filiera, nella quale bisognerà cercare di limitare le perdite ad ogni passaggio, rappresenta la conversione da energia solare ad energia elettro-chimica associata al suo immagazzinamento, data la possibilità di realizzare una scorta energetica sotto forma di idrogeno.

Un modo per potenziare la produzione di idrogeno solare è di aggiungere nella soluzione acquosa dei contaminanti organici che fungono da donatori di elettroni sacrificali durante il loro processo di ossidazione. L'accoppiamento della generazione di idrogeno dall'acqua con simultaneo trattamento di acque inquinate da organici rende ancor più interessante la tecnologia PEC (Photo Electro Chemical). Sono numerosissimi gli articoli già apparsi in letteratura dedicati al trattamento dell'acqua inquinata con la fotocatalisi promossa da pol-

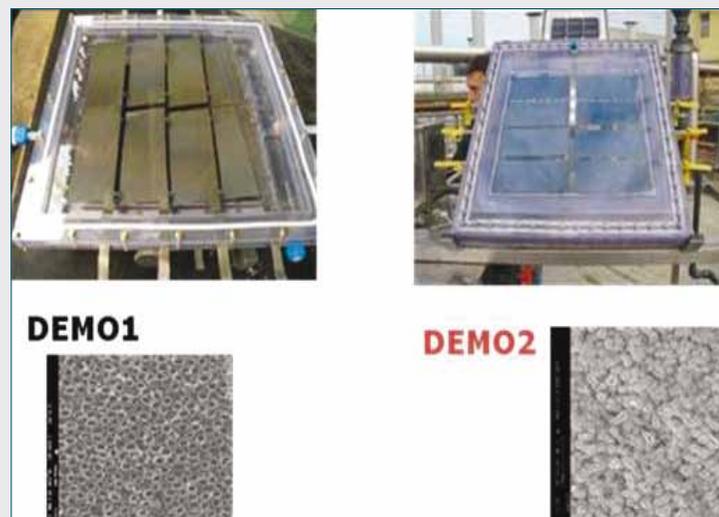
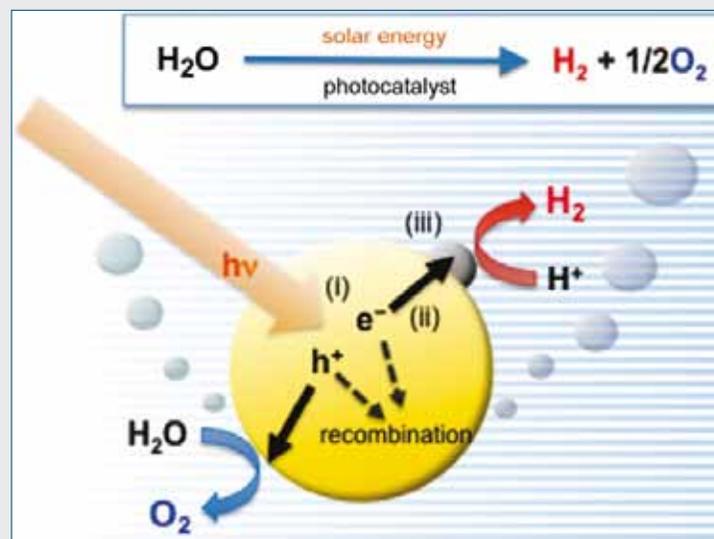


Fig. 4 - Celle PEC prodotte a scopo dimostrativo presso i laboratori del Centro Ricerche eni-Donegani in collaborazione con Venezia Tecnologie

veri di TiO_2 , associata a nanoparticelle metalliche [28]. La fotocatalisi, operata con polveri disperse nell'acqua o supportate su lastre, ha il grande vantaggio di poter lavorare in assenza di elettrolita, senza circuito elettrico, senza elettrodi conduttori. Le polveri disperse nell'acqua da trattare presentano alte superfici di reazione, ma richiedono un sistema filtrante che le trattenga nel volume di reazione. Inoltre, lo svantaggio più grave è rappresentato dal fatto che la particella catalitica stessa contiene in sé sia la funzione anodica (TiO_2) che quella catodica (metallo), ciò comporta pesanti fenomeni di ricombinazione in prossimità della superficie della particella, con conseguente scarsa resa dei processi redox verso il reagente organico e con il problema di separare i gas eventualmente svolti. Il sistema PEC ha invece il vantaggio di mantenere separate le funzioni reattive anodo e catodo, promuovendo le diverse reazioni alle superfici degli elettrodi distinti. I gas svolti possono così essere raccolti più facilmente. Inoltre, l'eventuale applicazione di un potenziale esterno (*bias*), che polarizza la cella fornendo ai portatori di carica una direzione di scorrimento preferenziale, limita i fenomeni ricombinativi ed offre un aiuto nel superare piccole barriere energetiche che si oppongono alle reazioni. L'apporto del *bias* potrebbe anche essere usato selettivamente per favorire alcune vie di reazione piuttosto che altre.

In conclusione, molteplici sono le applicazioni della tecnologia foto-elettrochimica (PEC) che impiega celle elettrochimiche con elettrodi semiconduttori catalizzati e si avvale della luce solare per diminuire l'apporto energetico richiesto per far avvenire le reazioni *redox*. Nata

per favorire lo *splitting* dell'acqua a dare idrogeno e ossigeno, come curiosità dimostrativa di conversione dell'energia solare in energia chimica, va progredendo nell'intento di fungere da stoccaggio di energia. L'esperienza acquisita nello studio dei sistemi PEC si pone oggi al servizio di importanti settori di sviluppo: dalla possibilità di produzione di H_2 da rinnovabili; al suo stoccaggio per alimentare celle a combustibile; alla reazione di H_2 con CO_2 a dare combustibili; dall'accumulo energetico con batterie *redox* in flusso; alla fotoreazione elettro-assistita per trattamenti di acque reflue.



Bibliografia

- [1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**(43), 15729.
- [2] J. Barber *et al.*, *Trends. Biochem. Sci.*, 1999, **24**, 43.
- [3] J. Barber, *Philos. Transac. R. Soc. A*, 2007, **365**, 1007.
- [4] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 185.
- [5] D.G. Nocera, *Accounts of Chem. Res.*, 2012, **45**(5), 767.
- [6] A. Mershin *et al.*, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 234.
- [7] L.Z. Wu *et al.*, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 407.
- [8] A. Regalado, *Scientific American*, Oct. 2010.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [10] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 765.
- [11] M. Graetzel, *Nature*, 2001, **414**, 338.
- [12] L. Meda *et al.*, *SOLMAT*, 2010, **94**, 788.
- [13] S. Caramori *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3320.
- [14] S. Caramori *et al.*, *Topics in Current Chem.*, 2011, **303**, 215.
- [15] A. Tacca *et al.*, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3025.
- [16] C. A. Bignozzi *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2228.
- [17] V. Cristino *et al.*, *Langmuir*, 2011, **27**(11), 7276.
- [18] C. Santato *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 936.
- [19] K. Sivula *et al.*, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2862.
- [20] K. Sivula *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7436.
- [21] S.D. Tilley *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1.
- [22] B.D. Alexander *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2298.
- [23] M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072.
- [24] D.A. Lutterman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3838.
- [25] S. Y. Reece *et al.*, *Science*, 2011, **334**, 645.
- [26] Z. Chen *et al.*, *J. Mater. Res.*, 2010, **25**, 3.
- [27] L. Meda, L. Abbondanza, *Rev. Adv. Sci. Eng.*, 2013, **2**, in press.
- [28] C. He *et al.*, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **157**, 71.

ABSTRACT

Water Photo-splitting for Energy Storage

From natural photosynthesis and from semiconductor science the sunlight conversion into chemicals was inspired. Semiconductor materials can absorb energy and produce charge carriers able to promote redox reactions. The nanometric morphologies give high reactive surfaces and it is possible to prepare photo active electrodes operating in photo-electrochemical cells to split water into hydrogen and oxygen with sunlight. This approach is under development to give an answer to energy storage problems and to wastewater treatments.