

PRODUZIONE DI IDROGENO DALL'ACQUA MEDIANTE FOTOLISI ASSISTITA DA FOTOCATALIZZATORI INNOVATIVI

Fausto Elisei¹, Federico Rossi², Andrea Nicolini², Fausto Ortica¹, Pier Luigi Gentili¹,
Margherita Giulioello³, Mirko Amantini².

¹ Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia

² Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia, Via Duranti 67, 06125 Perugia

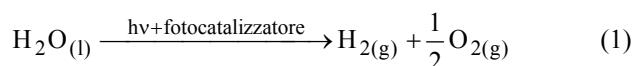
³ IPASS-Consorzio Ingegneria Per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile, Via G. Guerra 23 – 06127 Perugia

SOMMARIO

Le attività di ricerca svolte dal presente gruppo di lavoro nell'ambito della produzione di idrogeno dall'acqua mediante sonofotolisi catalizzata hanno mostrato interessanti ed originali risultati [1]. Tuttavia, tale tecnologia, sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti sperimentazioni, non consente una produzione di idrogeno elevata senza l'impiego di energia aggiuntiva dall'esterno. I fotocatalizzatori finora impiegati, a base di Lantanio, Indio e Gallio, non hanno consentito infatti elevati rendimenti in termini di produzione di idrogeno dall'acqua. Pertanto, sono stati individuati, sulla base dei suddetti studi, ulteriori fotocatalizzatori innovativi, sempre a base di Lantanio, Indio e Gallio, ma ottenuti ottimizzandone la composizione sulla base dei risultati precedenti. Sono state eseguite prove sperimentali in un reattore mediante l'impiego di lampade a spettro solare (xeno). I risultati ottenuti hanno confermato che la soluzione proposta consente una maggiore produzione di idrogeno dall'acqua mediante fotolisi rispetto ai precedenti fotocatalizzatori. Sviluppi futuri della ricerca prevedono l'effettuazione di test sperimentali utilizzando ulteriori fotocatalizzatori innovativi. Infine, un interessante sviluppo della ricerca è quello di effettuare prove sperimentali di sonofotolisi in presenza dei nuovi fotocatalizzatori, alimentando i generatori di ultrasuoni con celle fotovoltaiche.

INTRODUZIONE

La fotolisi dell'acqua prevede la scissione delle molecole di H₂O ad opera della radiazione solare con l'ausilio di un fotocatalizzatore (Eq.1):



Il fotocatalizzatore può essere un semiconduttore. La scissione dell'acqua si realizza in tre passaggi: il primo consiste nell'assorbimento di fotoni da parte del semiconduttore con formazione di coppie elettrone-buca. Il secondo step prevede la migrazione dei portatori di carica verso la superficie del fotocatalizzatore senza che si abbia ricombinazione. Il terzo passaggio consiste nelle reazioni ossidoriduttive sulla superficie del semiconduttore. Al fine di produrre H₂ è necessario che il potenziale elettrico associato alla banda di conduzione sia più negativo del potenziale di riduzione dell'idrogeno dell'acqua (Eq.2):

$$E(\text{CB}) < E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \approx (0) \text{V} - 2.3(\text{RT}/\text{F})\text{pH} \quad (2)$$

Al fine di produrre O₂ è necessario che il potenziale elettrico associato con la banda di valenza sia più positivo di quello della coppia O₂/H₂O (Eq.3):

$$E(\text{VB}) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx (1.23) \text{V} - 2.3(\text{RT}/\text{F})\text{pH} \quad (3)$$

Le condizioni fissate dall'equazioni (2) e (3) e la necessità di una coppia di elettroni per ottenere una molecola di H₂, implicano l'uso di semiconduttori con un band gap dell'ordine o più grande di 3 eV, per cui essi saranno in grado di assorbire solo radiazione UV e non visibile.

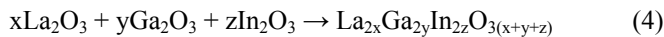
Se l'obiettivo principale della sonofotolisi dell'acqua consiste nel produrre H₂ da utilizzare come combustibile, si può pensare di utilizzare un semiconduttore che abbia un band gap ristretto e che quindi sia in grado di assorbire anche radiazione visibile, facendo ricorso ad un reagente sacrificale più facilmente ossidabile dell'ossigeno dell'acqua. Il fotocatalizzatore sarà scelto tra i semiconduttori che hanno un potenziale elettrico associato alla banda di conduzione che verifica l'eq.(2).

E' noto [2] che soluzioni solide degli ossidi di Ga ed In hanno attività fotocatalitiche per la produzione di idrogeno da soluzioni di acqua e metanolo. L'indio ha la caratteristica di ridurre il band gap del materiale semiconduttore mentre il gallio garantisce un potenziale ossidoriduttivo della banda di conduzione sufficientemente negativo. Per migliorare le proprietà catalitiche, si è pensato di aggiungere La⁺³ come terzo componente. La scelta è stata effettuata tenendo in considerazione le proprietà ossidoriduttive del lantanio (esso è un forte agente riducente) ed il valore del raggio ionico di La⁺³, che non deve differire di molto da quello degli ioni Ga⁺³ ed In⁺³ (tabella 1).

Tabella 1: Potenziali ossidoriduttivi (E⁰ (V)), raggi ionici (R(M⁺³) (Å)) ed elettronegatività (Xe, secondo la scala di Pauling) degli ioni di La, Ga ed In.

	E ⁰ (V)	R(M ⁺³) (Å)	Xe
La ⁺³	-2.37	1.06	1.1
Ga ⁺³	-0.35	0.62	1.81
In ⁺³	-0.34	0.81	1.78

Soluzioni solide degli ossidi di La, Ga ed In sono state ottenute per mezzo di reazioni acido-base condotte ad alta temperatura. Esse sono del tipo:



$$x + y + z = 1 \quad (5)$$

in cui La_2O_3 agisce da ossido basico cioè cede ioni O^{2-} , data la bassa elettronegatività di La^{+3} , mentre Ga_2O_3 e In_2O_3 agiscono da ossidi acidi.

MATERIALI E METODI

Gli ossidi Ga_2O_3 (purezza 99.999%), In_2O_3 (99.999%) e La_2O_3 (99.999%) della Sigma-Aldrich sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

Per preparare le soluzioni solide, i tre ossidi sono stati dapprima mescolati e macinati finemente. Quindi sono stati calcinati (scaldandoli fino a 1100 °C) per circa 12 h in un crogiolo di platino, all'interno di una muffola.

Gli spettri di riflettanza UV-Vis. delle soluzioni solide sono stati registrati con uno spettrofotometro Varian 4000 dotato di sfera integratrice. Il BaSO_4 è stato utilizzato come materiale di riferimento con riflettanza del 100%.

Indagini sperimentali

Sono state preparate tre serie di soluzioni solide di ossidi di lantano, gallio ed indio di diversa composizione stechiometrica. Una prima serie con la frazione molare (χ_{La}) di La costante e pari ad 1:

- (a) LaInO_3 ,
- (b) $\text{LaGa}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{O}_3$,
- (c) $\text{LaGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_3$,
- (d) $\text{LaGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$,
- (e) LaGaO_3 .

Una seconda serie con la frazione molare di Ga costante ($\chi_{\text{Ga}}=1$):

- (e) LaGaO_3 ,
- (f) $\text{La}_{0.8}\text{GaIn}_{0.2}\text{O}_3$,
- (g) $\text{La}_{0.5}\text{GaIn}_{0.5}\text{O}_3$,
- (h) $\text{La}_{0.2}\text{GaIn}_{0.8}\text{O}_3$,
- (i) GaInO_3 .

Una terza serie con la frazione molare di In costante ($\chi_{\text{In}}=1$):

- (i) GaInO_3 ,
- (l) $\text{La}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{InO}_3$,
- (m) $\text{La}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{InO}_3$,
- (n) $\text{La}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{InO}_3$,
- (a) LaInO_3 .

In Figura 1 è riportato il grafico del sistema ternario costituito dagli ossidi di La, Ga ed In con le soluzioni solide preparate, indicate con quadratini neri. In Fig. 2 sono riportati gli spettri in riflettanza UV-visibile delle soluzioni solide con la $\chi_{\text{La}}=1$ costante. La soluzione solida binaria LaInO_3 presenta il band gap più piccolo ($E_{\text{bg}}=3.6$ eV). In Fig. 3 ed in Fig. 4, rispettivamente, sono riportati gli spettri in riflettanza delle soluzioni solide con $\chi_{\text{Ga}}=1$ costante e con $\chi_{\text{In}}=1$ costante. Nella serie con il contenuto di gallio costante, il semiconduttore caratterizzato dal band gap più ristretto è

$\text{La}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{GaO}_3$ che ha $E_{\text{bg}}=2.94$ eV. Nella serie con il contenuto di indio costante, il semiconduttore in grado di assorbire la porzione più ampia dello spettro solare è $\text{La}_{0.2}\text{InGa}_{0.8}\text{O}_3$ poiché esso ha $E_{\text{bg}}=2.88$ eV.

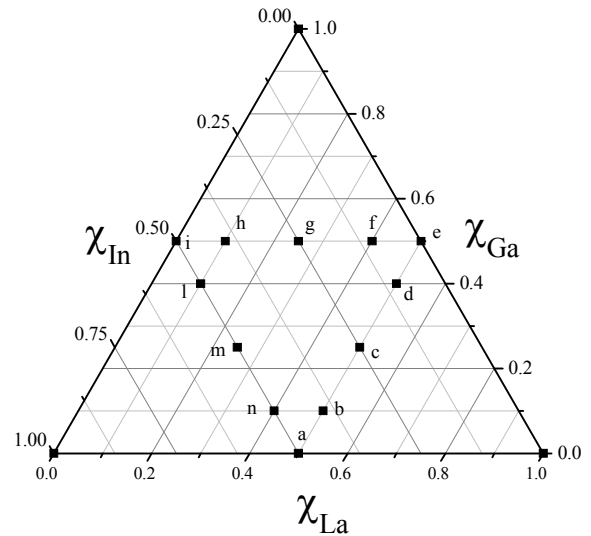


Figura 1. Rappresentazione del sistema ternario costituito dagli ossidi di La, Ga ed In e dalle loro soluzioni solide. Il significato delle lettere è indicato nel testo.

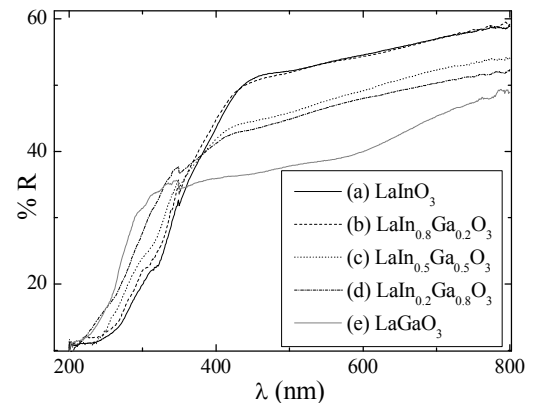


Figura 2. Spettri in riflettanza UV-Vis. per le soluzioni solide con la frazione molare di La costante ($\chi_{\text{La}}=1$).

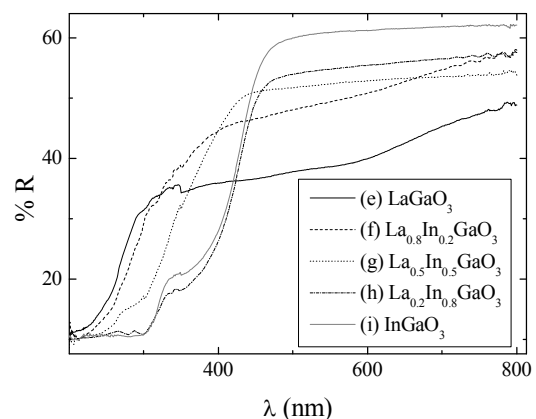


Figura 3. Spettri in riflettanza UV-Vis. per le soluzioni solide con la frazione molare di Ga costante ($\chi_{\text{Ga}}=1$).

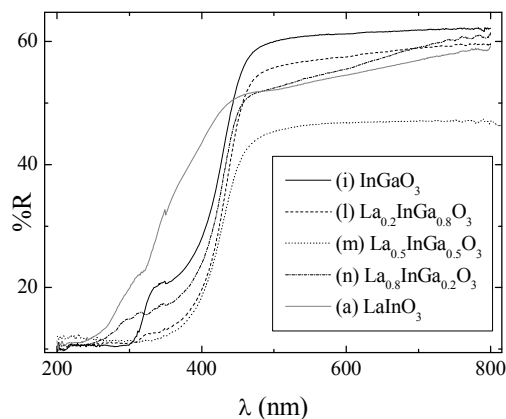


Figura 4. Spettri in riflettanza UV-Vis. per le soluzioni solide con la frazione molare di In costante ($\chi_{In}=1$).

In Tabella 1 sono riportati i band gap delle soluzioni solide individuate. In generale si osserva che per ridurre il band gap è opportuno aumentare la frazione molare di indio.

Tabella 1. Band gap dei semiconduttori espressi in nm ed eV.

Soluzione solida	BG (nm)	BG (eV)
(a) $LaInO_3$	348	3.6
(b) $LaIn_{0.8}Ga_{0.2}O_3$	339	3.7
(c) $LaIn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$	308	4.0
(d) $LaIn_{0.2}Ga_{0.8}O_3$	290	4.3
(e) $LaGaO_3$	270	4.6
(f) $La_{0.8}In_{0.2}GaO_3$	296	4.20
(g) $La_{0.5}In_{0.5}GaO_3$	344+264	3.61+4.71
(h) $La_{0.2}In_{0.8}GaO_3$	423+319	2.94+3.90
(i) $InGaO_3$	427+320	2.91+3.88
(l) $La_{0.2}InGa_{0.8}O_3$	431+321	2.88+3.87
(m) $La_{0.5}InGa_{0.5}O_3$	426	2.92
(n) $La_{0.8}InGa_{0.2}O_3$	424	2.93

Per le soluzioni solide che presentano due punti di flessi nei loro spettri in riflettanza è stato possibile definire due band gap. L'ossido che sembra in grado di assorbire la porzione più ampia dello spettro solare è $La_{0.2}InGa_{0.8}O_3$; $E_{bg}=2.88$ eV. Sulla base dei precedenti studi, svolti anche con l'ausilio di lampade UV, oltre al suddetto catalizzatore, sono state individuate altre due soluzioni ottime per la fotocatalisi: $LaIn_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ e $La_{0.8}InGa_{0.2}O_3$.

Nei precedenti studi erano state testate le attività catalitiche di $La_{0.5}InGa_{0.5}O_3$, $LaIn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ e $La_{0.5}In_{0.5}GaO_3$ [1]. Usando una lampada allo Xenon come sorgente di irradiazione, la più alta produzione di idrogeno si è avuta con $LaIn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$, mentre sfruttando una sorgente in grado di emettere in maniera significativa anche nella regione dell'ultravioletto, si è osservata una notevole attività catalitica con $La_{0.5}In_{0.5}GaO_3$. In questo lavoro vengono presentati i risultati delle prove di fotolisi condotte su un campione di acqua bidistillata, etanolo (agente sacrificale) ed il fotocatalizzatore ottimizzato $LaIn_{0.8}Ga_{0.2}O_3$.

PROVE SPERIMENTALI

L'apparato sperimentale (Fig.5) utilizzato è costituito da un reattore di forma cilindrica, nel quale viene inserito il campione d'acqua per l'esecuzione delle prove, da un sistema di generazione di ultrasuoni e da un apparato per la generazione di radiazione luminosa. Le prove sperimentali descritte si riferiscono all'impiego della sola fotolisi per la produzione di idrogeno dall'acqua.

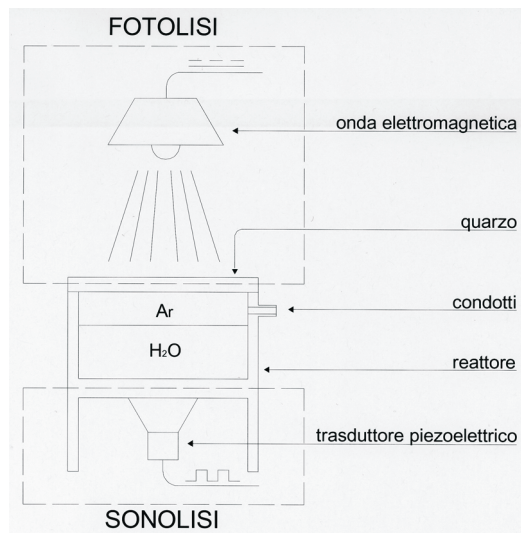


Figura 5: Schematizzazione dell'apparato di sonofotolisi.

Il reattore è realizzato in acciaio, chiuso superiormente da una lastra di vetro al quarzo di elevata purezza al fine di garantire, grazie alle sue proprietà di trasparenza ottica, il passaggio di tutte le lunghezze d'onda prodotte dal sistema di generazione della radiazione luminosa; la tenuta è garantita da un collegamento flangiato e da due O-Ring in Viton (Fig.6).

Per successive prove di sonofotolisi, saranno poi impiegati ultrasuoni, con frequenza di funzionamento di 38 kHz, generati da un trasduttore piezoelettrico posizionato nella parte inferiore del reattore; in virtù delle proprietà spettrali analoghe a quelle dell'emissione solare, per la generazione della radiazione luminosa è stata impiegata una lampada allo xenon.



Figura 6: Reattore sonofotolitico realizzato.

Per le analisi delle specie prodotte all'interno del reattore è stato impiegato un gascromatografo MicroGC CP-4900 della Varian, provvisto di una colonna con setacci molecolari, con detector di tipo TCD (Thermal Conductivity Detector).

Le prove di fotolisi sono state effettuate con condizioni di temperatura e pressione all'interno del reattore sonofotolitico

costanti (20 °C, 1 bar) su un campione di acqua bidistillata ed etanolo (1000 ml di H₂O, 100 ml di CH₃CH₂OH) e con l'aggiunta di 0,4 g di LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti in termini di produzione di idrogeno con l'aggiunta del fotocatalizzatore LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃ (Fig. 7).

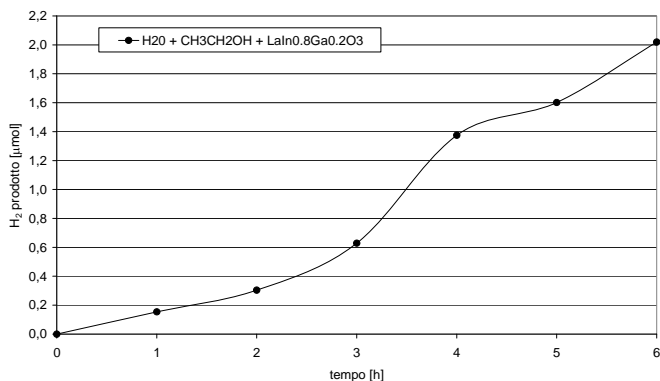


Figura 7: Fotolisi campione acqua bidistillata, etanolo e fotocatalizzatore LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃; lampada allo xeno.

I risultati della sperimentazione precedentemente condotta con i fotocatalizzatori La_{0,5}InGa_{0,5}O₃, LaIn_{0,5}Ga_{0,5}O₃ e La_{0,5}In_{0,5}GaO₃ [1] sono riportati nella figura seguente.

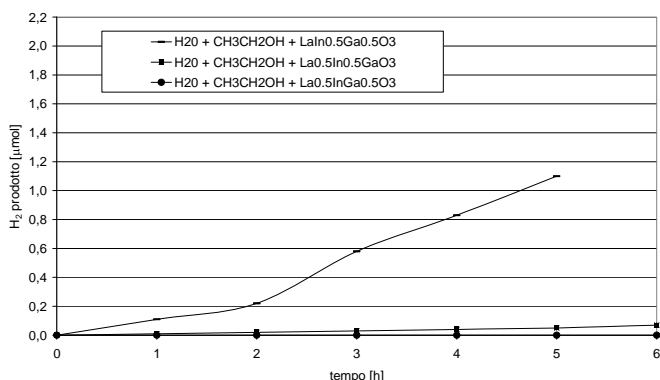


Figura 8: Fotolisi campione acqua bidistillata, etanolo e fotocatalizzatori La_{0,5}InGa_{0,5}O₃, LaIn_{0,5}Ga_{0,5}O₃e La_{0,5}In_{0,5}GaO₃; lampada allo xeno.

Dal confronto con i dati ottenuti in questa fase di sperimentazione si evince che le prove di fotolisi effettuate con la lampada allo xeno mostrano una produzione di idrogeno significativamente maggiore rispetto a quella ottenuta nei precedenti studi, grazie all'impiego in soluzione del fotocatalizzatore LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃ (vedi Fig. 7). In particolare, il fotocatalizzatore LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃ consente una produzione di idrogeno circa doppia rispetto ai migliori risultati ottenuti nella precedente sperimentazione, ossia con il fotocatalizzatore La_{0,5}InGa_{0,5}O₃.

Scopo finale della sperimentazione è l'ottimizzazione della produzione di idrogeno mediante l'impiego di energia solare ed ultrasuoni pertanto le prove successive di sonofotolisi verranno condotte con l'ausilio di un trasduttore piezoelettrico da 38 kHz, della lampada allo xeno (in virtù delle proprietà

spettrali analoghe a quelle dell'emissione solare) e del fotocatalizzatore LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃. Saranno inoltre testate sperimentalmente, sia con prove di fotolisi che di sonofotolisi, le prestazioni di ulteriori fotocatalizzatori innovativi, individuati sulla base degli studi riportati nel presente lavoro.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stata studiata la produzione di idrogeno dall'acqua mediante processi di fotolisi catalizzata. Sono stati individuati mediante uno studio teorico fotocatalizzatori innovativi che possono consentire un'ottimizzazione della produzione di idrogeno rispetto a catalizzatori testati in precedenti studi [1]. Sono state eseguite prove sperimentali su un fotocatalizzatore innovativo, (LaIn_{0,8}Ga_{0,2}O₃) che ha consentito di ottenere una produzione di idrogeno dall'acqua mediante luce solare circa doppia rispetto al migliore dei fotocatalizzatori utilizzati nella sperimentazione precedente [1].

Sviluppi futuri della ricerca prevedono l'effettuazione di test sperimentali di fotolisi impiegando altri fotocatalizzatori innovativi, individuati sulla base degli studi teorici riportati nel presente lavoro. Per quanto riguarda le prove di sonofotolisi, queste verranno effettuate impiegando il fotocatalizzatore che ha mostrato la produzione maggiore di idrogeno mediante fotolisi, poiché l'unico di reale interesse applicativo nella prospettiva di impiego con sistemi di captazione della radiazione solare.

I fenomeni indagati presentano inoltre ulteriori interessanti prospettive di sviluppo futuro quali lo studio del fenomeno sonofotolitico al variare delle condizioni di temperatura e le prestazioni di agenti sacrificali differenti.

Un interessante sviluppo della ricerca, anche alla luce delle ultime novità tecniche riguardanti i convertitori fotovoltaici, è inoltre quello di studiare e verificare sperimentalmente l'impiego di metodi di scomposizione spettrale della luce solare per l'ottenimento di idrogeno. In base a tale principio, le lunghezze d'onda corrispondenti alla regione dell'ultravioletto possono essere utilizzate per l'ottenimento diretto di idrogeno dall'acqua mediante fotolisi mentre la componente visibile e infrarossa può essere impiegata mediante opportuni convertitori fotovoltaici per la produzione di energia elettrica.

L'energia elettrica ottenuta potrebbe essere utilizzata per alimentare gli attuatori ad ultrasuoni che consentono di aggiungere energia alla radiazione UV per migliorare l'efficienza di decomposizione dell'acqua.

LISTA DEI SIMBOLI

E	= energia;
H	= costante di Planck;
ν	= frequenza della radiazione;
E(CB)	= potenziale elettrico della banda di conduzione;
E(H ₂ O/H ₂)	= potenziale elettrico della coppia H ₂ O/H ₂ ;
R	= costante universale dei gas;
T	= temperatura;
F	= costante di Faraday;
pH	= cologaritmo dell'attività protonica;
E(VB)	= potenziale elettrico della banda di valenza;
E(O ₂ /H ₂ O)	= potenziale elettrico della coppia O ₂ /H ₂ O.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. F. Elisei, P. L. Gentili, F. Ortica, F. Rossi, M. Urbani, Produzione di idrogeno mediante sonofotolisi catalizzata: impiego di soluzioni solide di ossidi di lantanio, indio e gallio. CIRIAF 2007, Atti del Congresso, pag. 301-306.
2. A. Kudo, I. Mikami, Photocatalytic activities and photophysical properties of Ga_{2-x}In_xO₃ solid solution, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, pp. 2929-2932, 1998.
3. H. Harada, Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, International Journal of Hydrogen Energy 26, pp. 303-307, 2001.
4. P. R. Williams, P. M. Williams, S. W. J. Brown, Cavitation phenomena in water involving the reflection of ultrasound pulses from a free surface, or from flexible membranes, Phys. Med. Biol., 43, pp. 3101-3111, 1998.
5. H. Yanagida, Y. Masubuchi, K. Minagawa, T. Ogata, J. Takimoto, K. Koyama, A reaction kinetics model of water sonolysis in the presence of a spin-trap, Ultrasonics Sonochemistry 5, pp. 133-139, 1999.
6. CeramTec AG, Innovative Ceramic Engineering – Piezo Applications Division: “Piezoceramics”, 2001.
7. G.C. Pimental, A.L. McClellan: “The Hydrogen Bond”, 1960, Freeman, San Francisco.
8. J. R. Bolton, Solar photoproduction of hydrogen: a review, Solar Energy, vol. 57, pp. 37-50, 1996.
9. T. Kurz, W. Lauterborn, B. Metten: “Molecular dynamics approach to bubble dynamics and sonoluminescence”, Physical acoustics – part B, 17th International Congress on Acoustics, 2-7 settembre 2001, Roma.

