

WORKSHOPS
RIMINI 26-27 AGOSTO 2008
PROGETTO FISR VETTORE IDROGENO
SISTEMI INNOVATIVI DI PRODUZIONE DI IDROGENO DA ENERGIE
RINNOVABILI

PROGETTAZIONE, REALIZZAZIONE E PRIME PROVE SPERIMENTALI DI UN
DISPOSITIVO INNOVATIVO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE
PROCESSI FOTOELETTROLITICI

A.Nicolini, M.Filipponi, F.Rossi

U.O. 3: CIRIAF (Centro Interuniversitario di Ricerca di Inquinamenti da Agenti Fisici)
Via Duranti 67, 06125 Perugia

SOMMARIO

Il presente studio riguarda lo sviluppo di un sistema per la produzione di idrogeno a partire dall'acqua attraverso il processo combinato di elettrolisi e fotocatalisi.

L'elettrolisi è una tecnologia ben conosciuta per la produzione dell'idrogeno, ma necessita di energia elettrica rendendola energeticamente poco vantaggiosa. Per aumentare la compatibilità ambientale e ridurre i costi di produzione si è realizzato un sistema fotoelettrolitico, in grado di utilizzare la radiazione solare per far avvenire processi fotocatalitici in combinazione a quelli elettrolitici.

In questo lavoro sono state illustrate le fasi di progettazione e realizzazione del sistema fotoelettrolitico, descrivendo le soluzioni tecniche adottate. In fine si riportano i risultati della sperimentazione condotta con il suddetto sistema.

INTRODUZIONE

Un sistema fotoelettrolitico è un sistema ibrido formato strutturalmente da una cella elettrolitica alla quale è abbinato un processo fotochimico, al fine di aumentare a parità di condizioni di funzionamento la produzione di idrogeno e ossigeno. Di fondamentale importanza è la scelta del fotocatalizzatore. Questo può essere una sostanza disciolta nella soluzione elettrolitica o costituente degli elettrodi.

Un fotocatalizzatore tipico è un semiconduttore che, assorbendo un fotone di energia superiore al gap tra banda di valenza e banda di conduzione, modifica la struttura dei suoi orbitali molecolari. Gli elettroni, definiti fotoelettroni, della banda di valenza passano alla banda di conduzione con formazione di fotolacune positive nella stessa banda di valenza. Questi trasportatori di carica hanno vita breve: possono, tramite diversi meccanismi, ricombinarsi e tornare alla configurazione originaria del semiconduttore ovvero generare un flusso di corrente superficiale, a causa del gradiente di potenziale creatosi a livello delle bande. Il più basso livello di energia della banda di conduzione definisce il potenziale di riduzione dei fotoelettroni mentre, rispettivamente, il più alto livello energetico della banda di valenza determina il potere ossidante delle fotolacune.

Quando i reagenti diffondono sulla superficie del fotocatalizzatore vengono chemiassorbiti su un sito attivo e possono partecipare a reazioni redox. La specie assorbita può essere fotoridotta se il suo potenziale standard di riduzione è maggiore rispetto a quello dei fotoelettroni. In caso contrario le fotolacune possono provocare l'ossidazione, se il loro

potenziale è maggiore rispetto a quello delle molecole in oggetto. I meccanismi di reazione non sono ancora esattamente noti: si pensa che le molecole siano direttamente ossidate o ridotte oppure reagiscano, in fase assorbita o in soluzione, tramite intermedi radicalici molto reattivi. Questi radicali sono il risultato dell'iterazione dei fototrasportatori di carica con ossigeno e acqua contenuti in una soluzione. Dal punto di vista energetico la validità del processo è data dal rendimento di produzione della cella fotoelettrolitica:

$$\eta = \frac{(\dot{m}_1 H_i)_{H_2\text{elettrolisi}} + (\dot{m}_2 H_i)_{H_2\text{fotolisi}}}{P_{ele}}$$

Se il sistema è efficace è evidente che è possibile produrre una stessa quantità di idrogeno, di una cella elettrolitica, risparmiando in energia elettrica. Oltretutto il risparmio energetico è legato all'utilizzo di energia rinnovabile, quale l'energia solare. Un processo energeticamente corretto necessita di energia elettrica in esubero o proveniente da fonti rinnovabili.

Ad esempio se la corrente proviene da un pannello fotovoltaico, con un rendimento massimo del 15% , sarà sicuramente di molto inferiore all'unità. Però ciò che alimenta il pannello è il sole, una fonte di energia pulita ed inesauribile. L'unico deficit ambientale è associato solo alle emissioni nocive derivate dalla produzione e dall'istallazione del sistema.

Una considerazione simile può essere fatta per tutte le fonti rinnovabili, ma anche il nucleare può essere inserito nella filiera del processo di produzione dell'idrogeno.

PROTOTIPO CELLA ELETTROLITICA

Scelta del fotocatalizzatore

I fotocatalizzatori classici sono rappresentati da composti metallici quali TiO_2 , il più attivo tra quelli individuati, ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS ecc. Il TiO_2 è facilmente reperibile sul mercato perché molto utilizzato nell'industria chimica nel settore delle vernici. Molto spesso è usato come pigmento per il suo alto indice di rifrazione; inoltre è un noto catalizzatore in grado di degradare per ossidazione numerosi composti organici.

Date le sue buone caratteristiche, le prove sono state svolte con questo ossido metallico, che si presenta come una polvere bianca. Il TiO_2 è stato disciolto nella soluzione elettrolitica evitando la realizzazione di fotoelettrodi particolari.

COMPOSIZIONE DEGLI ELETTRODI E DELL'ELETTROLITA

Per la legge di Faraday, 132 Wh producono due moli di idrogeno a 25° C e 1 bar. Questo però è il dato termodinamico teorico che rappresenta la quantità minima di energia da fornire in condizioni di equilibrio. In un processo reale subentrano diversi fenomeni di perdita dovuti a:

- sovratensione catodica relativa al processo di evoluzione di idrogeno
- sovratensione anodica relativa all'evoluzione dell'ossigeno
- caduta ohmica dovuta alla resistenza opposta alla corrente elettrica da parte della soluzione e dai conduttori di prima specie (elettrodi e contatti) che completano il circuito.

Le reazioni fotoelettrochimiche non avvengono nella semplice forma con la quale vengono schematizzate dal punto di vista termodinamico, ma attraverso una serie di stadi, che coinvolgono l'assorbimento del reagente sull'elettrodo, la rottura e successiva formazione di legami chimici, l'evoluzione dei gas formati. Determinante per la velocità del processo è la natura del materiale con cui sono costituiti gli elettrodi e quella dell'elettrolita impiegato.

Da letteratura si è estrapolato che una soluzione economica ed efficiente è quella di utilizzare al catodo acciaio al carbonio e all'anodo una lega a base di nichel in una soluzione basica di NaOH per evitare la rapida corrosione degli elettrodi. Ma l'idrossido di sodio è incompatibile con le prestazioni del fotocatalizzatore scelto. Così si è optato per un sale ed in particolare il solfato di sodio anidro, Na_2SO_4 .

Dopo diverse ore di funzionamento l'elettrodo di nichel, soggetto a forte corrosione, subisce evidenti danni strutturali comportando una necessaria sostituzione. Inoltre l'ossido formato inquina la soluzione rendendola meno trasparente alla radiazione solare.

Una scelta meno prestazionale, ma anche meno onerosa della precedente è l'utilizzo, sia all'anodo che al catodo, di elettrodi in acciaio inox. Per essi è stata scelta una conformazione tale da rendere possibile il posizionamento in orizzontale senza disturbare l'evoluzione dei gas verso l'alto. In figura 10 sono riportati gli elettrodi utilizzati nella cella fotoelettrolitica.



Figura 1: Elettrodi utilizzati nella cella fotoelettrolitica

SPERIMENTAZIONE CON TUBO A U

Utilizzando un tubo a U si è riprodotto una cella elettrolitica e successivamente sono state effettuate delle prove a diverse concentrazioni di elettrolita per stabilire l'andamento della tensione e della corrente. Utilizzando questo semplice sistema, è stato possibile compiere un'analisi preventiva sull'andamento generale delle grandezze in gioco. Sono state condotte, inoltre, delle prove di durata per esaminare la quantità di idrogeno prodotto nel tempo. Tali dati hanno consentito di acquisire informazioni necessarie per l'ottimizzazione all'atto della progettazione.

La produzione di idrogeno per elettrolisi è doppia, in termini di moli, rispetto a quella dell'ossigeno. Pertanto, al catodo (dove avviene la produzione dell' H_2) è stata collegata una sacca di raccolta da 1 litro mentre all'anodo (dove avviene la produzione di O_2) è stata collegata una sacca di 0,5 litri.



Figura 2: Apparato sperimentale con tubo a U

Le prove effettuate hanno mostrato che le grandezze elettriche variano con la concentrazione dell'elettrolita. A parità di tensione la corrente cresce in maniera quasi lineare aumentando la quantità di Na_2SO_4 .

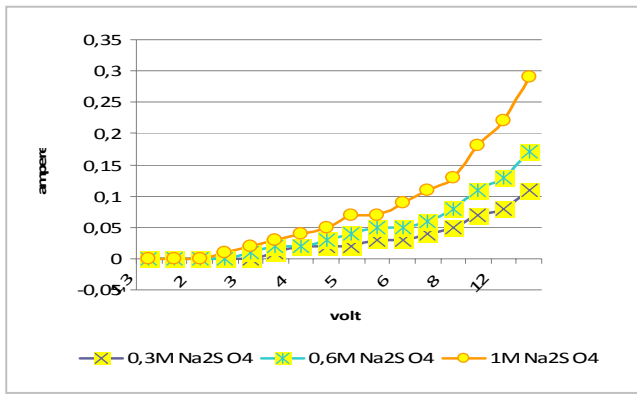


Figura 3: Andamento della tensione e della corrente al variare della concentrazione dell'elettrolita

Come si nota dal grafico, con una soluzione 1M si ottengono le migliori condizioni di flusso elettrico. Per contro, una così elevata concentrazione di elettrolita aumenta l'acidità dell'acqua comportando una rapida degradazione degli elettrodi. Senza perdere la validità delle prove, si è optato per una soluzione 0,3 M.

Per quanto concerne la produzione di idrogeno, si è valutato che mediamente con una alimentazione a 9V e una concentrazione elettrolitica 0,5 molare, si produce mezzo litro di idrogeno dopo circa 24 ore. Il rendimento di trasformazione è molto basso in relazione al fatto che è stato utilizzato per la prova uno strumento molto semplice e una superficie degli elettrodi limitata.

Il dato più interessante emerso dalle prove effettuate, è una chiara dipendenza del processo elettrolitico, quindi della quantità di idrogeno prodotto, dalla durata; tale dipendenza è praticamente lineare.

PROTOTIPO CELLA

La tipologia di prototipo realizzato è a singola cella. Questa è la parte centrale del sistema, dove ha luogo la reazione di fotoelettrolisi dell'acqua. La cella è rappresentata in figura 13 e va considerata come l'unità base di un eventuale pannello fotoelettrolitico capace di captare la radiazione solare. Si nota come la superficie piana superiore serve per aumentare l'assorbimento.

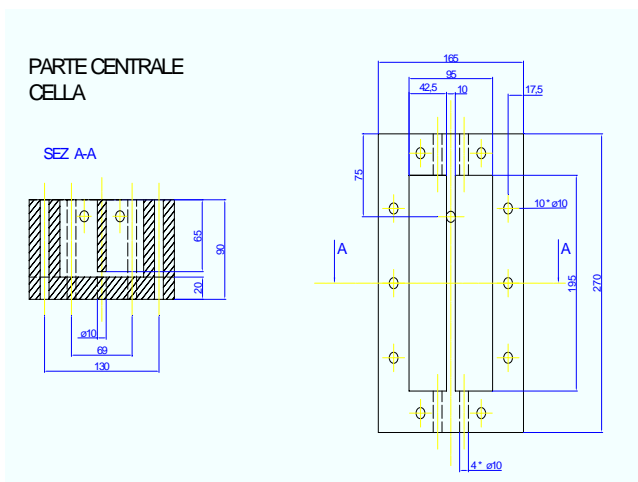


Figura 4: Vista in sezione e dall'alto dell'involucro



Figura 5: Cella fotoelettrolitica

La particolare configurazione del prototipo permette di far entrare la soluzione acquosa scelta ($H_2O+Na_2SO_4+TiO_2$) nella parte inferiore della cella, dove gli comparti anodici e catodici sono comunicanti per facilitare il trasporto ionico associato alla fotoelettrolisi. L'elettrolisi avviene per mezzo degli elettrodi, posizionati nella zona centrale dei scomparti in maniera orizzontale, collegati ai rispettivi cavi di alimentazione. La radiazione solare necessaria per il processo di fotolisi viene trasmessa dalla parte superiore della cella attraverso il vetro al quarzo.

Una volta avviato il processo, i gas prodotti evolvono verso l'alto insieme alla soluzione acquosa spinti da una pompa centrifuga. La parte anodica e catodica nella parte alta non sono comunicanti in modo da rendere possibile una selezione dei gas che vengono successivamente stoccati in serbatoi separati.

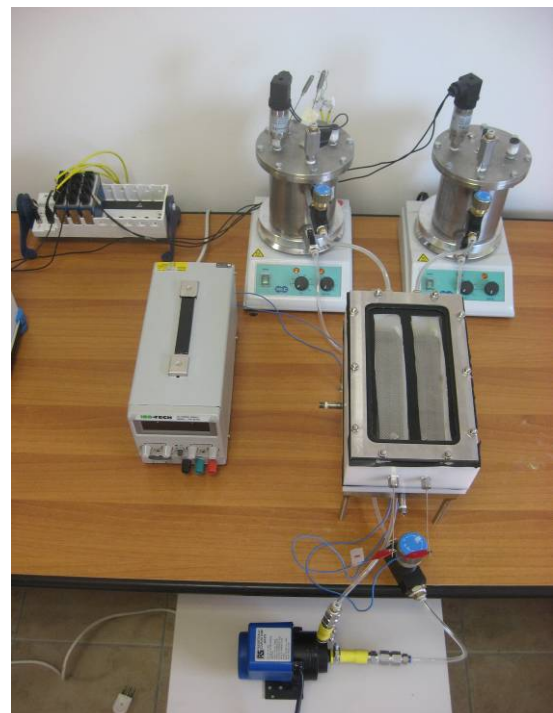


Figura 6: Sistema fotoelettrolitico

La cella fotoelettrolitica è stata inserita in un impianto progettato per il campionamento e per il ricircolo della soluzione acquosa.

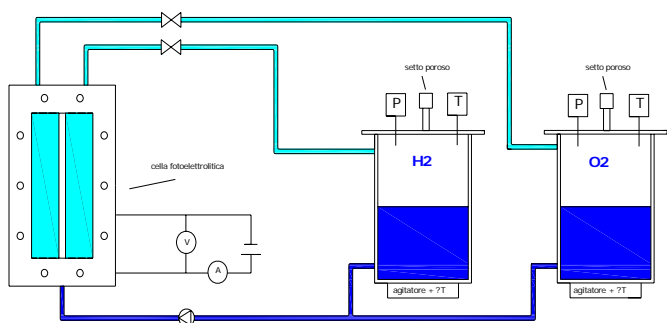


Figura 7: Schema del sistema fotoelettrolitico

PROVE SPERIMENTALI

Le prove effettuate sono mirate alla valutazione quantitativa dei gas prodotti durante il funzionamento del sistema. In particolare è stata analizzata la quantità di idrogeno derivante dal processo fotocitico mettendo a confronto i risultati ottenuti con la radiazione solare con quelli ottenuti in assenza di luce. Un'analisi energetica ha permesso di stimare il rendimento di produzione.



Figura 8: Apparatto sperimentale durante una prova di fotoelettrolisi

I primi dati sperimentali, mirati alla verifica del corretto funzionamento della cella, hanno mostrato che la tensione e la corrente hanno un andamento lineare e questo conferma i dati presenti in Letteratura.

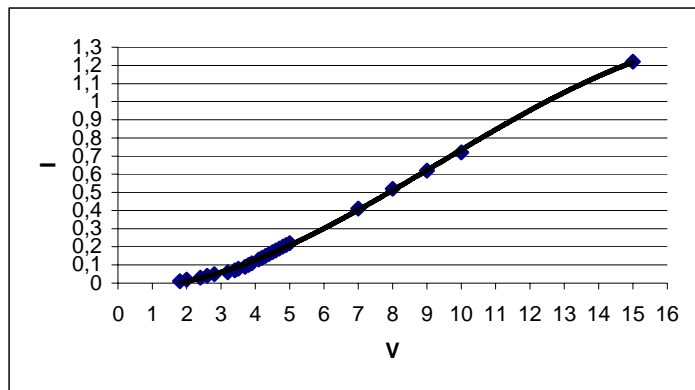


Figura 9: Andamento tensione e corrente della cella

Il gas cromatografo ha fornito le percentuali in volume di idrogeno prodotto come mostrato nelle tabelle seguenti. I valori numerici riportati si riferiscono alla prova che ha avuto il miglior esito.

	SERBATOIO H_2	
	% in Volume, senza radiazione UV	% in Volume, con radiazione UV
Inizio prova	0,00	0,00
Fine prova	22,03	27,09

Figura 10: Analisi al gas cromatografo per il serbatoio collegato al catodo

Per un'analisi accurata è necessario andare a valutare anche il serbatoio dell'ossigeno perché alcune molecole di idrogeno continuano a circolare disciolte in soluzione e possono liberarsi nel serbatoio collegato alla parte anodica come confermato dalle analisi gascromatografiche.

	SERBATOIO O_2	
	% in Volume, senza radiazione UV	% in Volume, con radiazione UV
Inizio prova	0,00	0,00
Fine prova	4,81	5,53

Figura 11: Analisi al gas cromatografo per il serbatoio collegato all'anodo

Nella figura seguente vengono riportati i cromatogrammi sovrapposti relativi alle analisi dei campioni dei gas del serbatoio catodico al termine della prova di elettrolisi (grafico nero) e di fotoelettrolisi (grafico rosso). E' particolarmente evidente che l'area del picco (proporzionale alla percentuale in volume) corrispondente all' sia maggiore nel caso della prova di fotoelettrolisi.

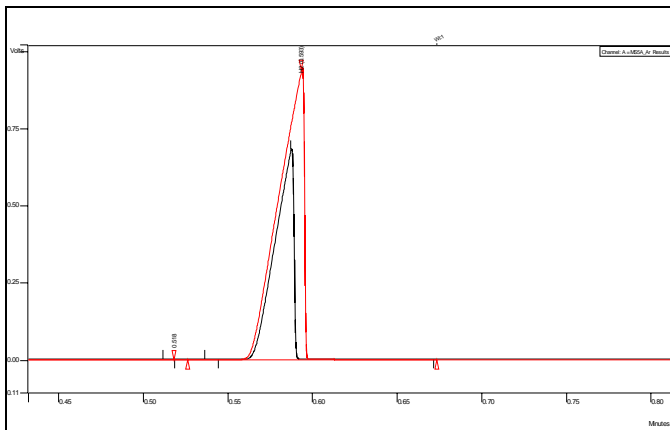


Figura 12: Risultato gascromatografico di una prova sperimentale

Si deduce quindi che il processo fotocatalitico, in aggiunta all'elettrolisi è in grado di aumentare la capacità del sistema di produrre idrogeno.

CONCLUSIONI

Scopo del presente lavoro è lo sviluppo di un dispositivo per la produzione di idrogeno basato sul processo combinato di fotocatalisi e di elettrolisi (fotoelettrolisi).

La cella è stata progettata al fine di realizzare un dispositivo prova tale da consentire una parametrizzazione delle condizioni operative. Tale scelta è andata a scapito del rendimento assoluto del sistema che non è paragonabile a quello di un elettrolizzatore standard.

Lo scopo principale è stato quello di verificare l'incremento della produzione di idrogeno dall'acqua mediante la fotoelettrolisi rispetto al processo basato sulla sola elettrolisi. In particolare è stato registrato un incremento del rendimento di 0,7 punti percentuali.

I fenomeni indagati presentano interessanti prospettive di sviluppo quali:

- impiego di elettrodi ed elettroliti in grado di ottimizzare il processo elettrolitico
- introduzione di diversi tipi di fotocatalizzatori
- far lavorare il sistema in diverse condizioni operative.

BIBLIOGRAFIA

- "L'energia per il futuro: nucleare e fonti rinnovabili", Sandra Rondini
- "Discovery and applications of photocatalysis", Akira Fujishima
- "Photoelectrochemical Generation of Hydrogen", Vikrant Urade
- "L'idrogeno elettrolitico costa troppo?", Energoclub
- "Processi per la produzione di idrogeno", Giorgio Fiori
- "Electron Transport in Porous Nanocrystalline Photoelectrochemical Cells", Fei Cao, Gerko Oskam, Gerald J. Meyer and Peter C. Searson
- "Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects", D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda
- "Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art", Edmond Amouyal
- "Solar water splitting to generate hydrogen fuel: electrochemical analysis", S. Licht
- "Produzione di idrogeno mediante la luce solare: misura delle proprietà spettrofotometriche della miscela", Cotana, F. Rossi, A. Nicolini

- "Produzione dell'idrogeno dall'acqua mediante sonofotolisi", M. Filippini
- "Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces", J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov
- "Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting", V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan
- "Development of photocatalysis materials for water splitting", Akihiko Kudo
- "Photocatalytic Water splitting under visible light with particulate semiconductor catalysts", Jae Sung Lee