



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TITOLO DELLA TESI

Foglie Artificiali per lo Sfruttamento dell'Energia Solare

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Laureando: Christophe Dainelli

Matricola: 2006264

Anno Accademico 2022/2023

INDICE

1. Introduzione	1
1.1 Panoramica sull'energia solare come fonte rinnovabile	1
1.2 La fotosintesi	1
1.2.1 Scissione dell'acqua e ruolo del complesso che evolve ossigeno	4
Scopo della tesi	5
2. Approcci artificiali per la cattura della luce solare	5
2.1 Analoghi artificiali del complesso che evolve ossigeno	6
2.1.2 Studi elettrochimici di diverse tipologie di Co-OEC	7
2.2 Perché proprio il cobalto?	9
3. Elettrolisi promossa dalla luce solare	11
3.1 Sistemi PV-EC	12
3.2 Sistemi Pv-ES-EC	12
3.3 Sistemi di scissione dell'acqua PEC	13
4. Catalizzatori NiCoP	14
4.1 Supercondensatori HSC	14
4.1.1 Preparazione dei NiCoP/CC	14
4.1.2 Analisi dei NiCoP/CC	15
4.2 Drogaggio dei catalizzatori NiCoP/CC	15
Conclusioni	17
Bibliografia	18

1 INTRODUZIONE

1.1 PANORAMICA SULL'ENERGIA SOLARE COME FONTE RINNOVABILE

La fonte energetica rinnovabile più promettente è sicuramente l'energia solare in quanto la più abbondante: il sole, infatti, emette $3.8 \cdot 10^{23}$ kW di energia l'anno dei quali "solo" $1,4 \cdot 10^{14}$ kW vengono raccolti dalla terra, il resto viene perso principalmente per scattering, riflessione ed assorbimento delle nuvole. Molti studi indicano che l'energia solare, che arriva sulla terra sotto forma di luce e di calore, possa bastare a soddisfare l'intero fabbisogno energetico della terra se sfruttata in maniera efficiente. L'altra caratteristica fondamentale, che rende l'energia solare particolarmente interessante, è la circostanza di essere inesauribile.

L'intensità e la distribuzione dell'irraggiamento solare sono i due parametri chiave che determinano l'efficienza di un sistema fotovoltaico. Questi fattori cambiano fortemente a seconda dell'area geografica e risultano particolarmente favorevoli per molti paesi asiatici (Figura 1.1)

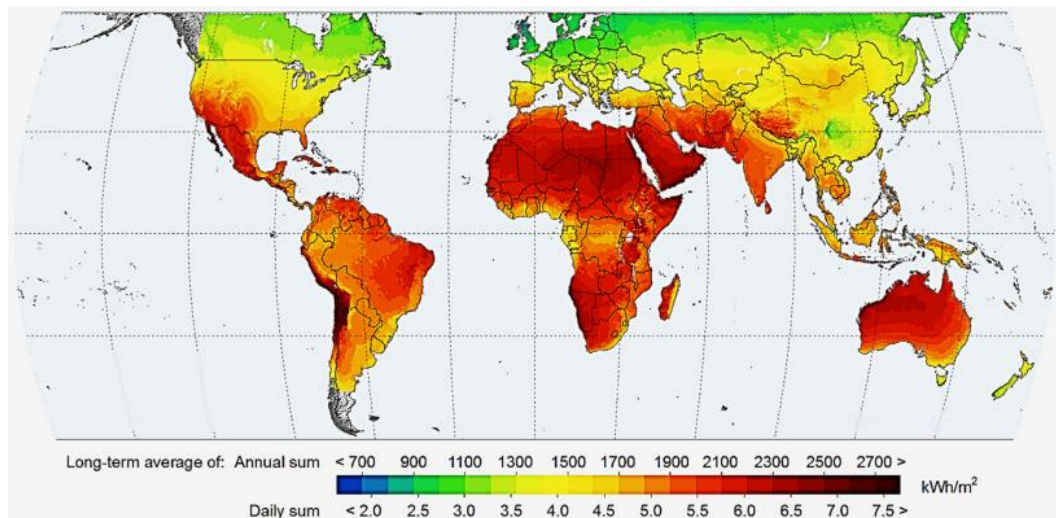


Figura 1.1 Mappa dell'intensità di irraggiamento della luce solare^{1}

Inoltre, contrariamente a quanto accade con il consumo dei combustibili fossili, l'utilizzo dell'energia solare non ha alcun impatto dannoso sull'ecosistema, che rimane in equilibrio. Inoltre, è possibile utilizzare questa energia per applicazioni molto diverse, da quelle industriali a quelle domestiche, grazie alla sua convenienza dal punto di vista economico.

Di conseguenza, l'uso appropriato dell'energia solare risulta molto interessante e promettente per combattere le conseguenze della crisi energetica.^{2}

1.2 LA FOTOSINTESI

La fotosintesi è il processo di trasformazione dell'energia luminosa in energia chimica, attraverso il quale gli organismi fotosintetici ricavano ATP ed NADPH dall'energia solare, che vengono sfruttati per condurre reazioni endoergoniche di riduzione di composti inorganici a composti organici stabili a più alta energia.^{3}

Il sole emette radiazioni ad ampio spettro, che spaziano dai raggi gamma alle onde radio. Si riporta in Figura 1.2 la regione spettrale principale che arriva sulla superficie terrestre, tra 400 e 700 nm, chiamata radiazione fotosinteticamente attiva (PAR), che cade nel visibile.

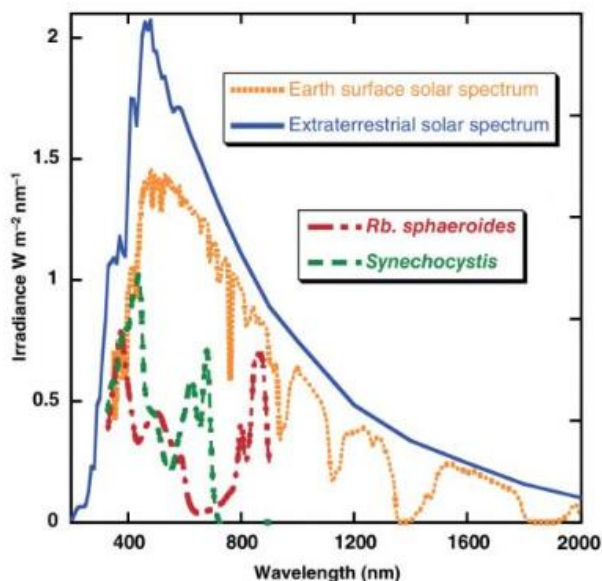


Figura 1. 2 Spettri di Irradianza Solare e di Assorbimento di Organismi Fotosintetici⁽⁴⁾

L'ampiezza dell'intervallo spettrale è dovuta alla presenza nell'atmosfera di vapore acqueo e altri composti, come il diossido di carbonio, che assorbono fortemente nell'infrarosso, e dell'ozono, che assorbe nell'ultravioletto. Le radiazioni a lunghezza d'onda inferiore a 400 nm rappresentano solo l'8% dell'intero spettro, mentre quelle a lunghezza d'onda inferiore a 700 nm sono circa il 47%. Perciò l'IR è una regione ad elevata energia, la quale potrebbe essere utile da punto di vista fotosintetico, ma attualmente non sono stati identificati organismi in grado di svolgere la fotosintesi utilizzando lunghezze d'onda superiori a 1000 nm. Il motivo per cui non viene utilizzata questa regione è che i fotoni di essa possiedono una bassissima energia e ne servirebbe un numero molto elevato per realizzare la fotosintesi.^{4}

Il processo di fotosintesi, che prevede l'assorbimento e la trasformazione dell'energia solare, viene condotto da complessi multiproteici chiamati fotosistemi. In ognuno di questi sono presenti un'antenna ed un centro di reazione. L'antenna è costituita da complessi pigmento-proteina che servono alla raccolta di quanti di luce, tramite i pigmenti, e al trasferimento dell'energia verso il centro di reazione. Il centro di reazione è un complesso pigmento-proteina idrofobico che contiene il pigmento fotochimicamente attivo (P), che assorbe a lunghezze d'onda maggiori di quelle dei pigmenti dell'antenna e funge da collettore finale dell'energia raccolta dal fotosistema. In questo centro di reazione si trova anche l'accettore primario di elettroni (A) che promuove la reazione (1.1) fotochimica di separazione di carica, che permette il guadagno energetico dell'intero processo fotosintetico.



Questa reazione può avvenire perché il quanto di energia assorbito, promuove P allo stato eccitato P* che presenta un potenziale redox inferiore a quello di A, che viene quindi ridotto.

Affinché il fotosistema possa funzionare è necessario rimpiazzare l'elettrone perso da P* con quello che viene donato al pigmento fotoossidato P⁺ da un ulteriore donatore; inoltre l'elettrone acquistato da A deve essere allontanato rapidamente. Il processo è reso possibile da una catena di trasportatori che sposta questo elettrone fino all'accettore finale. Il processo è esoergonico e fornisce l'energia libera in grado di produrre ATP. I prodotti finali di questo flusso elettronico sono perciò ATP e NADPH.^{3}

All'interno di un organismo fotosintetico sono presenti due fotosistemi, il Fotosistema I (PS I), che produce NADPH, ed il Fotosistema II (PS II), che scinde l'acqua in ossigeno ed idrogeno.

Gli stadi fondamentali della scissione dell'acqua che avviene nel PS II possono essere riassunti nella reazione 1.2:



Nel PS I l'idrogeno è trasferito per ossidare la nicotinammide adenina dinucleotide fosfato (NADP⁺) che raggiunge lo stesso potenziale di riduzione dell'H₂. Il processo può essere riassunto con la reazione 1.3:



L'ossigeno formato nella reazione 1.2 viene rilasciato nell'atmosfera, l'idrogeno, immagazzinato come NADPH, non viene liberato, bensì riutilizzato, in quanto viene combinato con la CO₂ atmosferica per produrre carboidrati ed altri composti inorganici.

Il processo di fotosintesi può essere descritto con la reazione 1.4 e la Figura 1.3:^{5}

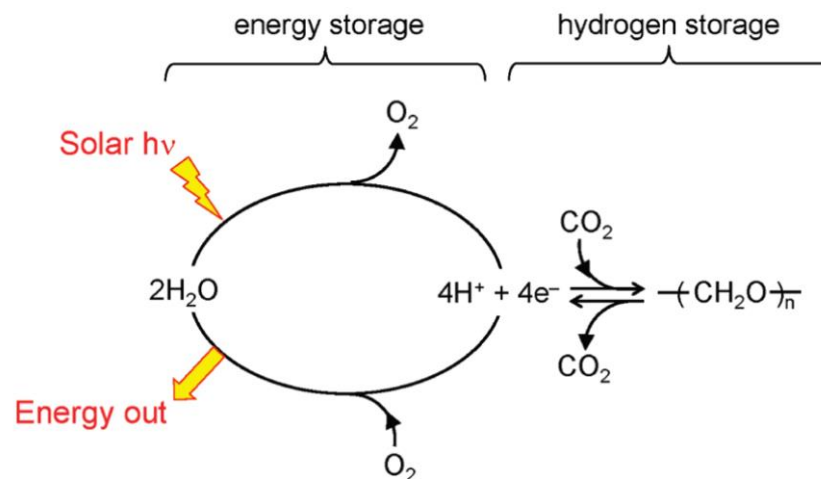
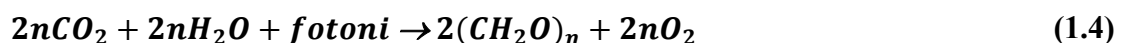


Figura 1. 3 Schema Riassuntivo dei Passaggi Principali della Fotosintesi^{6}

1.2.1 SCISSIONE DELL'ACQUA E RUOLO DEL COMPLESSO CHE EVOLVE OSSIGENO

La scissione dell'acqua avviene nel PS II e nello specifico nel complesso che evolve ossigeno (OEC), il quale ha ricevuto energia dalla radiazione solare (Paragrafo 1.2). Questa radiazione produce un elettrone eccitato che viene trasferito: si forma una buca di potenziale che passa dal PS II all'OEC che, a sua volta, riesce ad effettuare lo stadio critico della scissione dell'acqua liberando O₂ e 4 protoni. Attraverso una serie di reazioni redox, l'elettrone viene trasferito alla ferredoxina (Fd) legata al PS I, dove gli elettroni energizzati riducono i protoni per formare il NADPH.

Il passaggio chiave risiede nella separazione delle funzioni deputate alla raccolta e alla conversione della luce da quella di catalisi, governata dalla termodinamica della scissione dell'acqua. Al fine di fornire gli equivalenti di ossidante e riducente, necessari ad effettuare la scissione dell'acqua e la riduzione di NADP⁺, PS I e PS II sono limitati a generare una coppia elettrone-buca per ogni fotone. La scissione dell'acqua necessita però di quattro coppie elettrone-buca e la riduzione di NADP⁺ altre due. Perciò è essenziale la presenza di un catalizzatore multi-elettronico che permetta la scissione dell'acqua e la riduzione di NADP⁺.

Mediante diffrazione a raggi X è stata determinata la struttura del PS II-OEC, un passaggio fondamentale per poter riprodurre artificialmente la fotosintesi. L'OEC è composto da un cubo di 3 atomi di Mn ed uno ione Ca, mentre un quarto atomo di Mn è legato al cubo tramite atomi di ossigeno a ponte. Questo cluster funge da catalizzatore multi-elettronico e permette lo splitting dell'acqua (Figura 1.4).^{7}

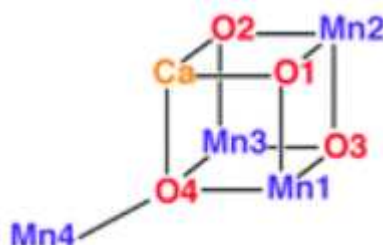


Figura 1. 4 Cluster di Mn₄Ca che Permette la Scissione dell'Acqua^{7}

SCOPO DELLA TESI

In questa Tesi verranno affrontati lo studio della fotosintesi ed alcune ricerche su di essa volti a riprodurla in maniera artificiale. Nello specifico verrà trattato l'immagazzinamento della luce solare sotto forma di energia tramite la scissione dell'acqua. Verranno infine analizzati diversi tipi di catalizzatori, con particolare attenzione verso quelli a base di cobalto, presentandone vantaggi e svantaggi.

2 APPROCCI ARTIFICIALI PER LA CATTURA DELLA LUCE SOLARE

Ispirati dal processo naturale, sono stati sviluppati i *Light-Harvesting Systems* (LHSs), cioè sistemi artificiali in grado di "raccogliere" l'energia proveniente dalla radiazione solare per simulare efficacemente la fotosintesi naturale. Un modo efficiente per sviluppare i LHSs sfrutta il *Fluorescence Resonance Energy Transfer* (FRET), un processo di trasferimento energetico non radiativo che avviene tra interazioni dipolo-dipolo a lungo raggio tra lo stato eccitato del fluoroforo donatore e lo stato fondamentale dell'accettore. Inoltre, il FRET è influenzato dalla distanza tra il donatore e l'accettore e dalla sovrapposizione tra lo spettro di emissione del donatore e quello di assorbimento dell'accettore. L'efficacia del trasferimento può essere determinata mediante la formula 2.1:

$$\varphi_{ET} = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (2.1)$$

dove I_D e τ_D sono rispettivamente l'intensità di fluorescenza e la durata della fluorescenza del donatore, I_{DA} e τ_{DA} sono invece riferiti agli stessi parametri del donatore in seguito al processo FRET.

L'efficienza di trasferimento energetico è data dal rapporto donatore-accettore ed un valore elevato di quest'ultimo indica un FRET più efficiente.

Gli LHSs possono essere basati su interazioni covalenti o non covalenti. Molti LHSs hanno mostrato buone prestazioni e sono stati prodotti inizialmente con strategie di sintesi covalenti, come assemblaggio di porfirine, dendrimeri e nanocristalli organici.

Sono stati comunque osservati alcuni limiti per i materiali basati su interazioni covalenti quando sono stati messi a confronto con quelli basati su materiali non covalenti quali una sintesi più complessa ed una difficile separazione. Sono stati perciò sviluppati complessi supramolecolari, basati su interazioni non covalenti, la cui sintesi risulta più semplice. Vanno però tenute in conto alcune condizioni: per avere un FRET efficiente la distanza tra donatore ed accettore deve essere di circa 10 nm, lo spettro di emissione del donatore deve avere una buona sovrapposizione con quello di assorbimento dell'accettore ed inoltre i donatori devono essere densamente impaccati.

In generale questi LHSs si basano su interazioni idrofobiche, legami ad idrogeno, interazioni di coordinazione ed interazioni elettrostatiche.^{8}

2.1 ANALOGHI ARTIFICIALI DEL COMPLESSO CHE EVOLVE OSSIGENO

Emulando il processo di fotosintesi è stato prodotto un OEC artificiale costituito da cobalto e anioni fosfato (P_i) o da nichel e anioni borato (B_i). I catalizzatori si auto-assemblano e sono strutturalmente analoghi a quelli naturali del PS II-OEC.

In un OEC naturale avviene una catalisi *Proton-Coupled Electron Transfer* (PCET). Questa porta le singole coppie elettrone-buca ai quattro equivalenti, necessari al fine di svolgere la scissione dell'acqua, tramite l'assorbimento di fotoni che avviene negli stati S (rappresentanti i vari stati di ossidazione del Mn nel PS II-OEC) del ciclo di Kok (Figura 2.1). L'avanzamento attraverso questi stati S provoca l'immagazzinamento di quattro equivalenti di ossidante all'interno dell'OEC tramite l'aumento dello stato di ossidazione del Mn.

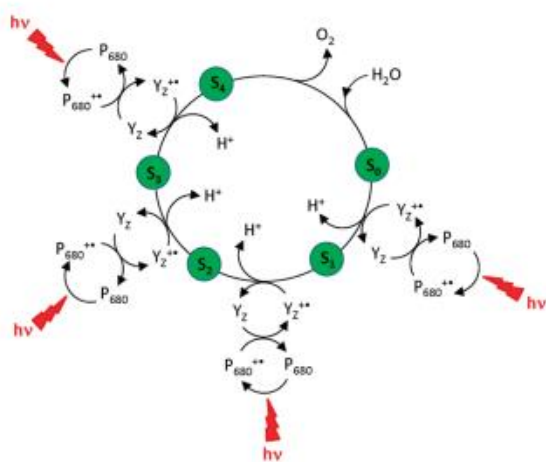


Figura 2. 1 Il Ciclo di Kok che Mostra come l'Assorbimento di 4 Fotoni Permetta la Scissione dell'Acqua^[6]

Anche nell'OEC artificiale la scissione dell'acqua avviene tramite PCET, ma in questo caso gli anioni fosfato (o borato) accoppiano i protoni agli elettroni rilasciati dall'ossidazione dell'acqua. Questi catalizzatori sono inoltre estremamente versatili e riescono ad operare anche in condizioni ambiente.

Un'altra caratteristica da tenere in conto nello sviluppo di OEC artificiali è l'auto-assemblaggio. Nei PS II-OEC naturali, l'autoassemblaggio avviene attraverso un meccanismo ossidativo che porta gli ioni Mn^{2+} a Mn^{3+} , mentre nel caso dei complessi artificiali avviene una ossidazione del cobalto, da Co^{2+} a Co^{3+} , in soluzione acquosa. In alternativa è possibile sviluppare un Co-OEC (un OEC a base di cobalto anziché manganese) a partire da un film di metallo in condizioni anodizzanti. Si nota in particolare che è possibile ottenere strati sottili se si sottopone il metallo ad un potenziale leggermente inferiore a quello di ossidazione dell'acqua, mentre strati più spessi si ottengono applicando potenziali ai quali può avvenire anche l'ossidazione dell'acqua. Sia strati sottili che spessi sono attivi cataliticamente nella reazione di scissione dell'acqua, anche in soluzioni contenenti esclusivamente fosfato.

La struttura di questi Co-OEC è stata determinata tramite la cristallografia a raggi X e risulta analoga a quella dei PS II-OEC. Entrambe le strutture presentano distanze metallo-metallo di 2,82Å e legami metallo-ossigeno presentano una distanza di 1,89Å. Nel PS II-OEC il cubo è completato con uno ione Ca^{2+} legato a tre atomi di ossigeno, mentre nel Co-OEC è presente lo ione fosfato. Nella Figura 2.2 vengono confrontate le strutture del PS II-OEC e del Co-OEC.^{6}

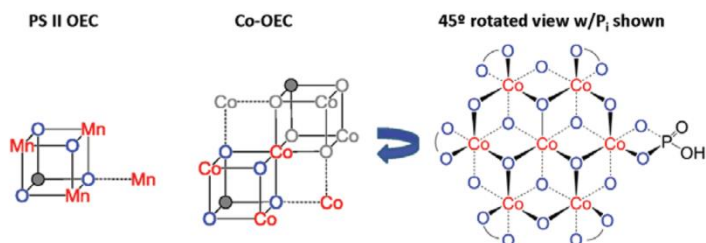


Figura 2. 2 Strutture di un PS II-OEC e di un Co-OEC^{6}

2.1.2 STUDI ELETTROCHIMICI DI DIVERSE TIPOLOGIE DI Co-OEC

Applicando un potenziale anodico ad elettrodi immersi in soluzioni di anioni fosfato o borato contenenti Co^{2+} , Brodsky e collaboratori^{9} hanno ottenuto 4 tipi di film in grado di simulare un PS II-OEC (CoP_i7 , CoP_iB_i7 , CoB_i7 , CoB_i9). Questi cluster sono stati studiati a pH 7 e pH 9. In particolare, a pH 7 è stato possibile confrontare CoP_i7 e CoB_i7 , mentre non è possibile a pH 9, in quanto, l'elevata concentrazione di ioni PO_4^{3-} farebbe precipitare velocemente $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. A pH 9 invece, è stato studiato CoB_i9 . CoP_iB_i7 è stato studiato ulteriormente per verificare quale anione fosse dominante nella struttura del film di Co-OEC.

Nella Figura 2.3 sono stati riportati i risultati delle voltammetrie cicliche dei cluster CoP_i7 , CoP_iB_i7 , CoB_i7 e CoB_i9 in una soluzione 0,1M di fosfato di potassio (KP_i) a pH 7-12.

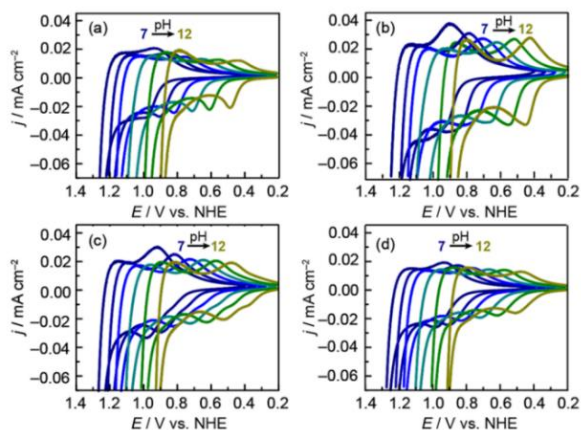


Figura 2. 3 Diagnostica CV. Si Inizia a Circuito Aperto Svolgendo Prima una Scansione Anodica e poi una Catodica a 50 mV/s.

(a) CoP_i7 , (b) CoP_iB_i7 , (c) CoB_i7 , (d) CoB_i9 ^{9}

È possibile notare come ogni curva si sposti di 80 mV per ogni unità di pH. La prestazione catalitica dei 4 film è stata valutata misurando il rapporto tra la sovretensione (η) e la densità di corrente (j) in una soluzione di borato di potassio (KBi) 1M a pH 9 con un η compreso tra 250 e 450 mV. Gli andamenti in Figura 2.4 sono descritti dall'equazione di Tafel (2.2). L'analisi è stata effettuata preparando film a diverso spessore facendo passare correnti di deposizione di 2, 25, 100, 200 e 400 mC·cm⁻²

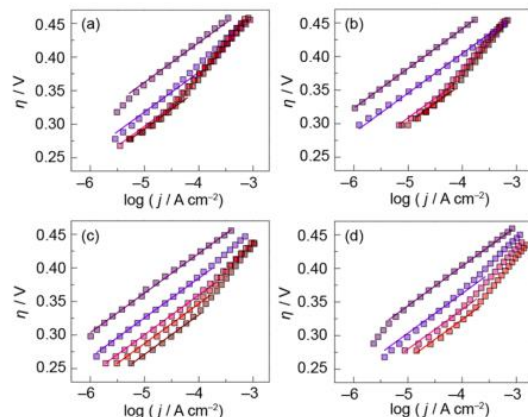


Figura 2. 4 Plot dell'Equazione di Tafel con i film di diverso spessore preparati facendo passare una diversa corrente di deposizione a seconda del colore. Magenta 2 mC/cm², viola 25 mC/cm², rosa 100 mC/cm², rosso 200 mC/cm² e marrone 400 mC/cm²

(a) CoP_i7, (b) CoP_iB_i7, (c) CoB_i7, (d) CoB_i9^[9]

$$\eta = \frac{RT \ln(10)}{\alpha F} [\log(j) - \log(j^0)] \quad (2.2)$$

La pendenza è determinata dal coefficiente di trasferimento di carica (α) determinato dal meccanismo catalitico. Un meccanismo guidato da un pre-equilibrio monoelettronico reversibile che precede un rate-determining step aumenta α di 1 e conferisce a b ($b = \frac{RT \ln(10)}{\alpha F}$) un valore di 59 mV. Questi valori rendono dunque i cluster CoP_i7, CoP_iB_i7, CoB_i7, CoB_i9 operativi come Co-OEC. Si osserva che con valori di b elevati i complessi spessi mostrano limitazioni nel trasporto di massa e/o carica.

In Figura 2.5 sono illustrati i valori di densità di corrente scambiata in funzione della carica del catalizzatore per i quattro tipi di catalizzatore. Questa misura indica la velocità della reazione catalizzata: maggiore sarà la carica del catalizzatore, più velocemente la reazione raggiungerà l'equilibrio.

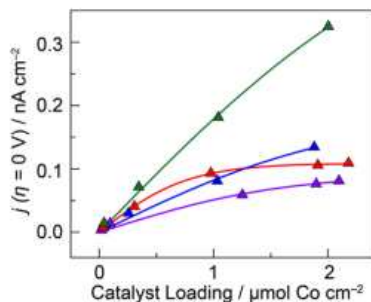


Figura 2. 5 Plot di Densità di Corrente Scambiata contro la Carica del Catalizzatore

Rosso CoP_i7, Viola CoP_iB_i7, Blu CoB_i7, Verde CoB_i9^[9]

La pendenza della curva aumenta con la carica del catalizzatore e nel caso di CoP_i si nota un limite che non può essere superato. Dalla Figura 2.5 si nota perciò come i composti contenenti P_i abbiano un limitato aumento della carica del catalizzatore, e quindi della velocità della reazione, rispetto a quelli contenenti B_i .^{9}

2.2 PERCHÈ PROPRIO IL COBALTO?

L'elettrolisi convenzionale può essere condotta in modo ottimale a pH molto alti o molto bassi, situazioni in cui la concentrazione delle cariche è maggiore. Tuttavia, la maggior parte dei semiconduttori utilizzabili per raccogliere la luce degrada rapidamente a pH estremi. Perciò si sceglie di operare a pH più moderati.

Nocera e collaboratori^{10} hanno utilizzato un osso-idrossido di cobalto per svolgere la reazione di evoluzione di ossigeno (OER) per molte ore applicando una leggera sovratensione (Paragrafo 2.1). In figura 2.6 viene illustrato il meccanismo tramite cui il catalizzatore ossida l'acqua.

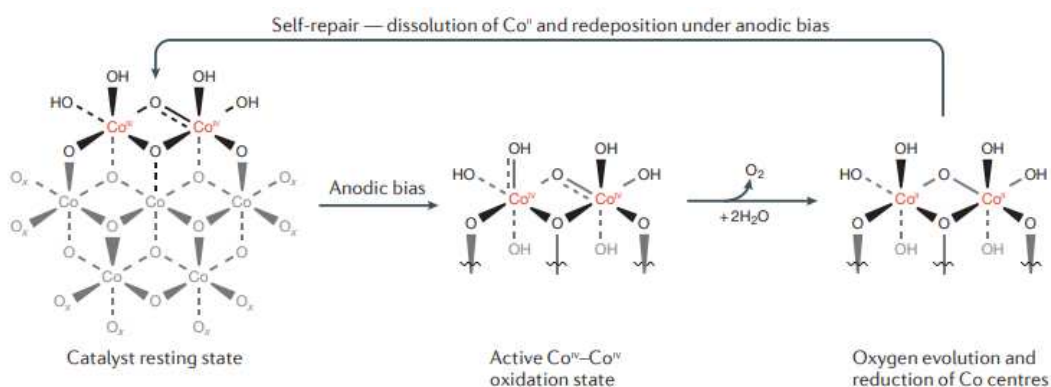


Figura 2. 6 La Struttura ed il Funzionamento dell'Ossi-Idrossi Cobalto proposto da Nocera per l'Ossidazione Elettrocatalitica dell'Acqua^{11}

I centri Co (III) vengono ossidati a Co (IV), i quali a loro volta ossidano l'acqua, per formare ossigeno molecolare; contemporaneamente i centri di Co (IV) vengono ridotti a Co (II). Questi ultimi si sciolgono facilmente, ma fornendo una polarizzazione anodica i centri di Co (II) vengono rapidamente riossidati e ridepositati come ossidi di Co (III), donando stabilità strutturale al catalizzatore. Questi catalizzatori a base di cobalto sono particolarmente interessanti e sono inoltre in grado di operare in modo efficiente in soluzioni di acqua marina o di fiume, al contrario di molti altri catalizzatori che necessitano di acqua ultrapura.

Successivamente allo sviluppo di questo catalizzatore sono stati riportati numerosi studi su catalizzatori di cobalto che operano in un intervallo ampio di pH, che indicano come gli ossidi di cobalto mostrano prestazioni accettabili in condizioni molto basiche. Alcuni di essi mostrano una certa attività anche a pH molto bassi.^{11}

Come osservato nello studio del 2021 di Kumaravel,^{12} l'elettrolisi alcalina può essere promossa da nanoframe di CoP applicando un basso voltaggio, 1,7 V per 10 mA·cm⁻²: questo risultato rappresenta un'ottima indicazione dell'efficienza del CoP come catalizzatore. È stata inoltre svolta anche una cronoamperometria per 30 ore che indica l'elevata stabilità di questo composto.

Al fine di migliorare ulteriormente questi catalizzatori sono stati studiati anche catalizzatori a Nichel Cobalto fosfato (NiCoP) che mostrano una attività, durabilità e sostenibilità maggiore nell'elettrolisi alcalina. Lo studio di Yin e collaboratori^{13} riporta per i composti Ni_{1-x}Co_xP un voltaggio di cella pari a 1,59 V per 10 mA*cm⁻² ed una stabilità di 10 ore in una soluzione 1 M di KOH (Figura 2.7).

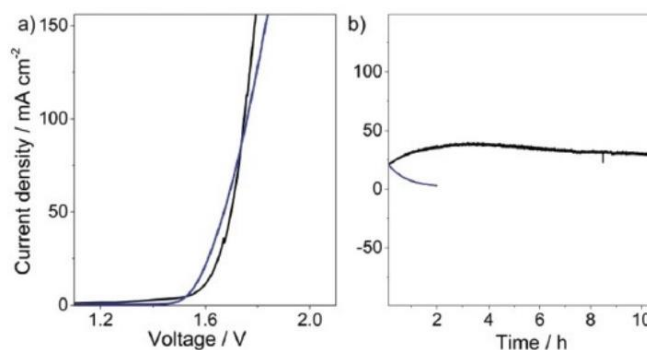


Figura 2. 7

- a) Curva di Polarizzazione per Ni_{1-x}Co_xP in 10 mA*cm⁻² in una soluzione 1 M di KOH
- b) Stabilità dello stesso catalizzatore per 10 ore^{12}

Se questi sistemi NiCoP vengono successivamente drogati con Fe si osserva un aumento dell'attività. Sono stati infatti confrontati NiFeP, NiCoP, CoFeP e NiCoFe_xP e proprio quest'ultimo è il catalizzatore migliore: la curva di polarizzazione mostra un voltaggio di 1,51 V per 10 mA*cm⁻².

Svolgendo invece una cronoamperometria si osserva che la densità di corrente rimane stabile per 150 ore evidenziando una buona stabilità del catalizzatore (Figura 2.9).^{12}

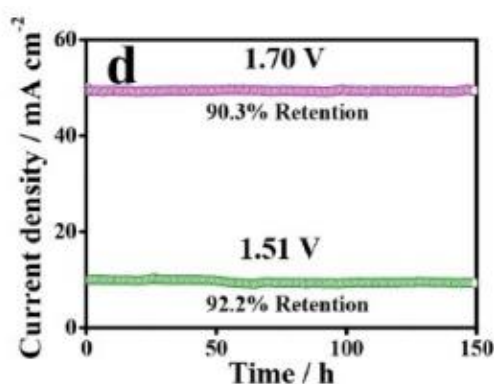


Figura 2. 8 Stabilità del catalizzatore NiCoFe_xP durante una cronoamperometria^{12}

3 Elettrolisi Promossa dalla Luce Solare

Al fine di produrre idrogeno mediante elettrolisi è necessario applicare un potenziale di circa 1,9 V, molto superiore al valore teorico di 1,23 V: in questo modo è possibile ottenere una OER lenta all'anodo ed una Reazione di Evoluzione di Idrogeno (HER) veloce al catodo. Per essere più efficiente dal punto di vista energetico e minimizzare la sovratensione, l'elettrocatalizzatore deve essere bifunzionale e molto attivo. È necessario dunque sviluppare un elettrocatalizzatore economico, con una elevata attività catalitica ed un'alta stabilità.

L'elettrolizzatore costituito da tre componenti: elettrolizzatore fotovoltaico (PV-EC), sistema di splitting dell'acqua fotoelettrochimico (PEC) e elettrolizzatore fotovoltaico per lo stoccaggio di energia (PV-ES-EC).

Un sistema PV-EC consiste in un dispositivo in cui l'assorbimento della luce solare e la produzione di idrogeno vengono separate tramite un pannello fotovoltaico per generare l'elettricità che verrà applicata ad un elettrolizzatore d'acqua esterno. (Figura 3.1)

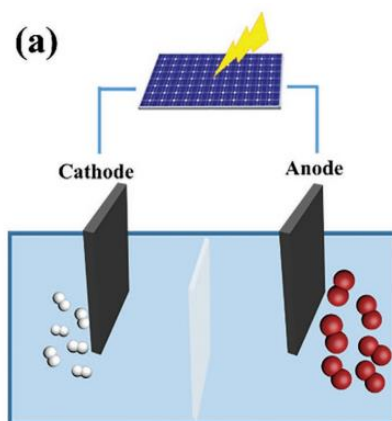


Figura 3. 1 Schema di un sistema PV-EC^[14]

Questo approccio è il più semplice, ma il problema è l'elevato costo che comporta un impianto fotovoltaico.

Poiché l'energia solare non è costante, diventa importante quindi immagazzinarla. Costruendo un impianto di raccolta si può ottenere un sistema PV-ES-EC. (Figura 3.2)

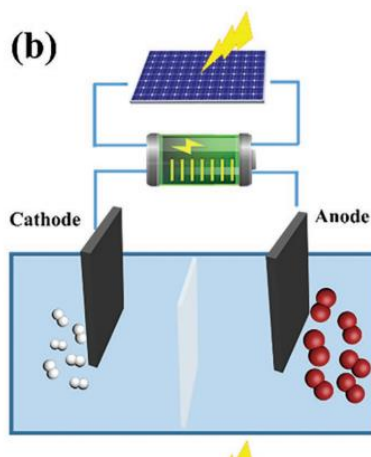


Figura 3. 2 Schema di un sistema PV-ES-EC^[14]

Questo sistema deve possedere le stesse proprietà delle batterie agli ioni di litio (LIB): deve essere in grado di fornire un elevato voltaggio, deve essere molto sicuro, deve avere una buona densità di energia ed una stabilità elevata. Questi sistemi hanno la capacità di lavorare ininterrottamente per 24 ore senza problemi.^{14}

3.1 SISTEMI PV-EC

L'elettrolisi divide l'acqua in idrogeno e ossigeno. Per ottenere una buona prestazione in un sistema PV-EC risultano molto importanti la sovratensione ed il voltaggio a circuito aperto. Per il momento i sistemi fotovoltaici (PV) sono principalmente a base di silicio e perovskite, materiali ampiamente disponibili commercialmente.

Per minimizzare la sovratensione è vantaggioso svolgere la scissione dell'acqua in presenza di un elettrolita forte. Queste condizioni però risultano svantaggiose per i metalli di transizione a causa della loro bassa stabilità o addirittura inattività in forti elettroliti. Perciò è preferibile un ambiente neutro o basico, in cui possono essere impiegati ossidi o fosfati di metalli di transizione, rispetto ad un ambiente acido che rischierebbe di sciogliere l'elettrocatalizzatore di metallo non-nobile.

Per aumentare l'attività elettrocatalitica si può effettuare il drogaggio con eteroatomi. Questo, infatti, può ridistribuire gli elettroni in modo da attivare l'atomo drogante, o uno vicino, e renderlo un sito cataliticamente attivo (Paragrafo 4.2). Anche la scelta dell'interfaccia risulta fondamentale ai fini dell'efficienza. Eterostrutture supportate su un substrato conduttivo, come fibra di carbonio o Carbon Cloth (CC), possono portare ad una ottima struttura 3D e migliorare sia il trasferimento di massa e carica che l'accessibilità dei siti attivi e l'assorbimento di intermedi.

Anche il separatore è una componente importante per l'elettrolisi alcalina, in quanto garantisce il contatto ionico tra gli elettrodi e al tempo stesso impedisce il mescolamento dei gas prodotti. Generalmente come conduttore ionico si utilizza KOH concentrato mentre come separatore un diaframma di ossidi ceramici.^{14}

3.2 SISTEMI PV-ES-EC

I dispositivi di immagazzinamento di energia nei sistemi PC-ES-EC vengono utilizzati sia come fonte energetica che come una riserva energetica. Si ottengono le migliori prestazioni con batterie a ioni di metallo, come ioni litio, zinco o potassio. Una struttura base di una LIB è composta da un catodo (a base di LiCoO_2), un separatore ed un anodo (a base di C): questi sono attualmente i sistemi più utilizzati a causa della loro elevata densità di energia, velocità di ricarica e longevità.^{14}

3.3 SISTEMI DI SCISSIONE DELL'ACQUA PEC

La scissione dell'acqua può essere condotta con un fotoelettrodo applicando un potenziale esterno. L'obiettivo, per migliorare il fotoelettrodo, è quello di rimuovere la parte esterna. A questo scopo sono stati ideati dispositivi fotoanodo-fotocattodo (PEC-PEC) o fotoelettrodo-fotovoltaico (PEC-PV, Figura 3.3).

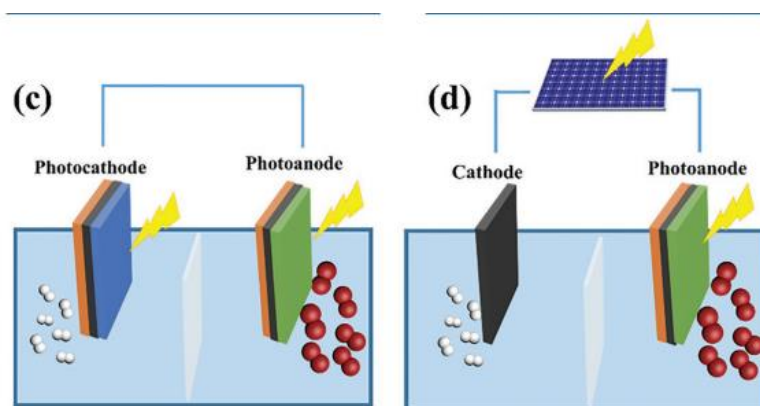


Figura 3. 3 (c) Schema di un Sistema PEC-PEC, (d) Schema di un sistema PEC-PV^{14}

I sistemi PEC-PEC sono costituiti da un fotocattodo (di tipo p che svolge la HER) ed un fotoanodo (di tipo n che svolge la OER) integrati in una cella tramite un filo di metallo conduttivo oppure una connessione senza fili. Il voltaggio viene fornito da un fotoanodo o da un fotocattodo eccitato. I due semiconduttori devono essere scelti in modo che la banda di conduzione del fotoanodo sia più negativa della banda di valenza del fotocattodo e che la differenza di energia tra le bande del fotoelettrodo copra il potenziale standard di H^+/H_2 o O_2/H_2O . Teoricamente la massima efficienza raggiungibile è del 29,7%, ma, a causa della grande differenza di energia tra le bande degli ossidi dei metalli, la densità di corrente del fotoanodo è molto inferiore rispetto a quella del fotocattodo e perciò l'efficienza è ulteriormente limitata.

I sistemi PEC-PV sono costruiti con un pannello fotovoltaico esterno direttamente connesso all'elettrolizzatore al quale fornisce il potenziale richiesto. In questo caso non sussiste una relazione diretta tra i livelli delle bande dei fotoelettrodi ed il potenziale di riduzione dell'acqua. L'efficienza è determinata da quella del PV e dalla sovratensione di generazione di H_2 e di O_2 che dipendono a loro volta dal catalizzatore dell'HER e dell'OER.^{14}

4 CATALIZZATORI NiCoP

4.1 SUPERCONDENSATORI HSC

Poiché i supercondensatori sono caratterizzati da un trasferimento energetico veloce, una potenza enorme ed una elevata sicurezza, questi dispositivi stanno diventando sempre più importanti per l'immagazzinamento dell'energia. Questi possono essere classificati in tre categorie: Condensatori elettrici a doppio strato (DELCS), Pseudo-condensatori e supercondensatori ibridi (HSCs). Gli HSC, basati su un catodo a batteria ed un anodo a condensatore, forniscono maggiore capacità all'interfaccia elettrodo-elettrolita. In questo caso l'energia viene descritta come nell'equazione (4.1):

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4.1)$$

da cui si può notare che i fattori fondamentali per poter ottenere una elevata energia sono la capacità ed il voltaggio. Poiché solitamente le prestazioni de HSC sono influenzate principalmente dal catodo, è fondamentale sviluppare un catodo con una capacità di immagazzinamento di carica eccellente ed una buona prestazione, anche dopo un numero elevato di cicli.

I fosfati dei metalli di transizione sono il punto di partenza migliore, grazie alla loro ottima attività elettrochimica e la loro elevata conduttività. Oltre alla scelta dei materiali risulta fondamentale anche la loro microstruttura che può determinare, come nel caso di nano-strati di NiCoP, una quantità elevata di siti elettroattivi ed un percorso più breve per il trasferimento elettronico e la diffusione elettrolitica. In questo modo è possibile ottenere una eccellente capacità ed una buona stabilità ciclica. A questo scopo, è stato studiato l'inserimento di atomi di Co in composti Ni₂P, per formare strutture NiCoP/CC.^{15}

4.1.1 PREPARAZIONE DEI NiCoP/CC

I catalizzatori più efficaci sono quelli a base di NiCoP (Paragrafo 2.2). La prestazione di un determinato materiale è prevalentemente dovuta alla sua misura, forma e morfologia. I nanocatalizzatori 3D, per la loro superficie elevata, l'esposizione dei siti attivi e la velocità di trasferimento di massa, possiedono caratteristiche adeguate. Con il passare del tempo però questi dispositivi presentano un trasferimento elettronico lento, una diffusione lenta degli elettroliti ed una scarsa stabilità. Per superare questo problema sono stati sviluppati catalizzatori NiCoP a nido su strati di carbonio (CC). Questi catalizzatori NiCoP/CC mostrano attività e durabilità eccellenti.

Per preparare questi catalizzatori, NiCo₂O₄/CC e NaH₂PO₂ posti in due crogioli diversi, vengono scaldati in una fornace tubolare per 2 ore a 300°C in atmosfera di N₂, la temperatura viene raggiunta con una rampa di riscaldamento di 2°C/min. Dopo un lavaggio con acqua deionizzata, il NiCo₂O₄/CC viene immerso in acido solforico 0,5 M, lavato con acqua deionizzata ed etanolo ed asciugato sotto vuoto ad 80°C. Come riferimento lo studio include anche CoP/CC ed Ni₂P/CC.^{16}

4.1.2 ANALISI DEI NiCoP/CC

È stato riportato che l'urea (utilizzata nella preparazione di NiCo₂O₄/CC), il CC e la coesistenza di precursori di Ni e Co sono fattori chiave per ottenere la morfologia a nido. In assenza di CC si ottengono solo aggregati microsferici di NiCoP. Utilizzando quantità di urea troppo basse si possono ottenere blocchi irregolari di NiCoP/CC o sottili strati esagonali.

Per verificare la stabilità di NiCoP/CC sono stati svolti 2000 cicli di voltammetria a 10 mA*cm⁻² ed è stato notato che la perdita corrisponde a solo 2 mV. Questo risultato indica una prestazione elettrocatalitica migliore di molti altri catalizzatori in condizioni alcaline. È stato anche costruito un elettrolizzatore alcalino utilizzando due elettrodi NiCoP/CC identici come catodo e come anodo. L'attività dell'elettrolisi dell'acqua è stata valutata tramite voltammetria a scansione lineare e NiCoP/CC mostra l'attività più elevata a 1,52 V a 10 mA*cm⁻². Ni₂P/CC e CoP/CC nelle stesse condizioni mostrano prestazioni inferiori (Figura 3.1).^{16}

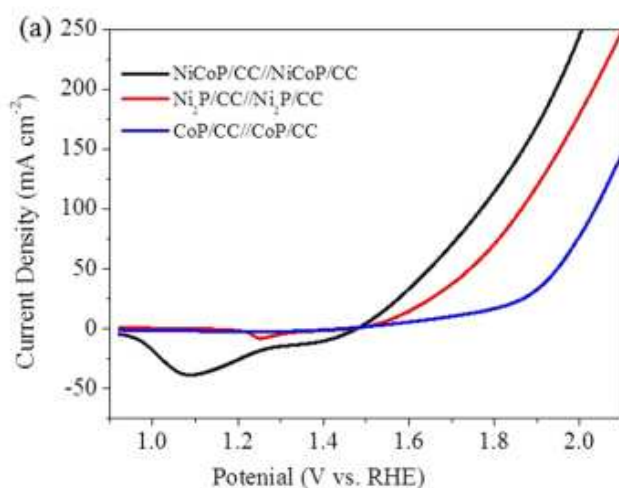


Figura 4. 1 Curve LSV comparando NiCoP/CC, Ni₂P/CC e CoP/CC in KOH 1 M^{16}

4.2 DROGAGGIO DEI CATALIZZATORI NiCoP/CC

Una ulteriore modifica applicabile a questi catalizzatori è il drogaggio con eteroatomi, che occupano alcuni siti attivi e inducono una conducibilità ancora maggiore, un migliore trasferimento elettronico ed una più elevata attività elettrochimica. Infine, il drogaggio cambia la microstruttura, favorendo la penetrazione di elettroliti, migliorando ulteriormente le prestazioni elettrochimiche.

Il drogaggio può essere svolto con non metalli o metalli. Nel primo caso attualmente è stato possibile utilizzare esclusivamente O e S. L'introduzione di ossigeno modifica la struttura elettronica aumentandone la conduttività. Zhang e collaboratori^{17} hanno evidenziato che drogando il grafene con ossigeno si creano canali superficiali che facilitano la diffusione di elettroliti e il decorso di reazioni redox. Inoltre aumenta notevolmente anche la capacità del catalizzatore NiCoP. Lin e collaboratori^{18} hanno invece provato a drogare il NiCoP con zolfo, utilizzando NiCo₂S₄ come precursore. È stato osservato che anche pochi atomi di S causano una deformazione del reticolo che aumenta l'attività elettrocatalitica.

Il drogaggio con metalli viene tipicamente effettuato con elementi di transizione. Chang e collaboratori^{19} hanno preparato campioni a diverse concentrazioni di Fe: si osserva come all'aumentare del contenuto di metallo la microstruttura del catalizzatore Fe-NiCoP cambi da nano-fili a nano-strati. Utilizzando Mo le strutture elettronica e cristallina cambiano, con conseguente miglioramento della cinetica delle reazioni e della stabilità dopo diversi cicli.

In conclusione, drogando con S, rispetto ad O, migliorano la capacità, la densità di energia e la stabilità dopo un numero elevato di cicli di utilizzo. Tra i metalli invece il molibdeno permette di ottenere le prestazioni migliori.

È possibile effettuare anche un drogaggio doppio, utilizzando due metalli diversi: questo processo permette di ottenere una attività elettrochimica notevolmente superiore. Ad esempio, AlCu-NiCoP mostra una capacità più elevata dei materiali corrispondenti ottenuti drogando NiCoP con un solo metallo.

Risulta evidente che gli approcci più efficaci per drogare il catalizzatore NiCoP sono utilizzare S o due metalli diversi.^{20}

CONCLUSIONI

Per motivi economici e ambientali è sempre più importante sfruttare l'energia solare. A questo scopo, vengono sviluppati sistemi studiati appositamente per emulare il processo di fotosintesi, il cui stadio principale consiste nella scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno. Proprio l'idrogeno, che viene immagazzinato come NADPH, rappresenta la fonte energetica.

A questo riguardo è stato riportato un catalizzatore contenente cobalto ed anioni fosfato per mimare il complesso che svolge la fotoossidazione dell'acqua negli organismi fotosintetici. Questi Co-OEC funzionano assorbendo fotoni in 4 diversi stadi del ciclo di Kok e, inoltre, possono essere utilizzati con successo in condizioni basiche. Aggiungendo nichel a questi sistemi è stato osservato come la stabilità del materiale aumenti significativamente, fino a 10 ore di utilizzo in una soluzione di KOH 1M.

Poiché per riuscire ad ottenere l'idrogeno è necessario applicare un potenziale di 1,9 V, va quindi fornita una sovratensione che può essere ottenuta sfruttando tre diversi sistemi per ottenere l'elettrolisi (PV-EC, PV-ES-EC e PEC). Questi permettono di svolgere l'elettrolisi, immagazzinano l'energia per utilizzi futuri senza dover applicare un potenziale esterno per far funzionare un fotoelettrodo. La presenza di questa sovratensione non risulta essere un problema per il catalizzatore in quanto il composto di cobalto e fosfato risulta comunque stabile.

Si è inoltre visto come i catalizzatori NiCoP abbiano la forma, la misura e la morfologia adatta per avere la migliore prestazione possibile. Il problema è che dopo un certo tempo di utilizzo la velocità di trasferimento elettronico dei NiCoP diminuisce. Per risolvere questo problema è stato sviluppato il catalizzatore NiCoP/CC, costruito da NiCoP a nido su strati di carbonio, che presenta una attività e durabilità eccellenti.

Infine, è stato studiato il processo di drogaggio del catalizzatore NiCoP, sia con non metalli che con metalli. Si ottengono i risultati migliori drogando il materiale con S, in quanto solo pochi atomi di S causano una deformazione del reticolo che facilita l'attività elettrocatalitica. Si possono ottenere ottimi risultati anche drogando il catalizzatore con due metalli di transizione: il processo permette di aumentare la capacità rispetto al drogaggio con un solo metallo.

BIBLIOGRAFIA

- {1}: https://solargis.info/doc/_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-World-map-en.png; accesso in rete 20/07/2023
- {2}: Kannan, N.; Vakeesan, D. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – **2016** – Vol.62 – pp. 1093-1094
- {3}: Rascio, N. - “La Luce Come Risorsa Energetica: Le Reazioni Luminose Della Fotosintesi” – *Elementi di Fisiologia Vegetale* – Carfagna, S.; Esposito, S.; La Rocca, N.; Lo Gullo, M. A.; Trifilò, P.; Trost, P.; Vona, V. (Eds.) – EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli – **2021** – p. 111-121
- {4}: Blankenship, R. E. - “The basic principles of photosynthetic energy storage” – *Molecular Mechanisms of Potosynthesis* – Blankenship, R. E. – John Wiley & Sons Ltd. – **2021** – p. 3
- {5}: Zhou, H.; Fan, T.; Zhang, D. – *ChemCatChem* – **2011** – 3 – p. 514
- {6}: Nocera, D. G. – *Accounts of Chemical Research* – **2012** – Vol. 45, No. 5 – pp. 768-770
- {7}: Satadal, P.; Neese, F.; Pantazis, D. A. – *Green Chem.* – **2017** - 19 – p. 2310
- {8}: Wang, Y.; Han, N.; Li, X.; Yu, S.; Xing, L.- *ChemPhysMater* – **2022** – 1 – pp. 281-282
- {9}: Brodsky, C. N.; Bediako, D. K.; Shi, C.; Keane, T. P.; Costentin, C.; Bilinge, S. J. L.; Nocera, D. G. – *ACS Appl. Energy Mater* – **2019** – 2 – pp. 4-5
- {10}: Kanan, M. W.; Nocera, D. G. – *Science* – **2008** – 321 – pp. 1072-1075
- {11}: Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. – *Nat. Rev. Chem.* – **2017** – 1 – pp. 2-7
- {12}: Kumaravel, S.; Karthick, K.; Sankar, S. S.; Karmakar, A.; Madhu, R.; Bera, K.; Kundu, S. – *ChemElectroChem* – **2021** – 8 - pp. 4656-4676
- {13}: Yin, Z.; Zhu, C.; Li, C.; Zhang, S.; Zhang, X.; Chen, Y. – *Nanoscale* – **2016** – 8 – p. 19129
- {14}: Zhao, H.; Yuan, Z. – *Adv. Energy Mater.* – **2023** – 13 - pp. 2-15
- {15}: He, X.; Niu, Y.; Sun, H.; Chen, X.; Wang, Z.; Jiang, J.; Wang, C. – *Journal of Alloys and Compounds* – **2023** – 930 – pp. 1-2
- {16}: Du, C.; Yang, L.; Yang, F.; Cheng, G.; Luo, W. – *ACS Catal.* – **2017** – 1 – pp. 4131-4136
- {17}: Zhang, Y.; Sun, L.; Zhang, L.; Li, X.; Gu, J.; Si, H.; Wu, L.; Shi, Y.; Sun, C.; Zhang, Y. – *Compos. Part B* – **2020** – 182 – p. 107611
- {18}: Lin, Y.; Chen, X.; Tuo, Y.; Pan, Y.; Zhang, J. – *J. Energy Chem.* – **2022** – 70 – pp.27-35
- {19}: Chang, X.; Liu, T.; Li, W.; He, M.; Ren, Z.; Bai, J. - *Nanoscale* – **2021** – 13 – pp. 17442-17456

{20}: Deng, C.; Hong, X.; Wang, G.; Dong, W.; Liang, B. – *Journal of Energy Storage* –
2023 – 58 – pp. 5-7