

OBȚINEREA HIDROGENULUI ÎN CELULE SOLARE PE BAZĂ DE PIGMENȚI

*Ion MARIN, doctorand,
Laboratorul Chimie Cuantică
și CINETICĂ Chimică,
Institutul de Chimie, A.Ș.M.*

HYDROGEN OBTAINING WITH DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS.

The article is an overview of M. Grätzel's work towards the conversion of solar energy into electricity. The paper briefly describes the work of several scientific teams in the area of hydrogen obtaining from the photocatalytic splitting of water using Ru(II) polypyridyl complexes and TiO₂.

Dependența economiei de carburanții fosili a adus țările la o situație economică grea. Dezvoltarea surselor regenerabile de energie, ca o resursă energetică semnificativă și nepoluantă, este unul din principalele obiective ale politicilor energetice mondiale care, în contextul dezvoltării durabile, are ca scop creșterea siguranței în alimentarea cu energie, protejarea mediului înconjurător și dezvoltarea la scară comercială a tehnologiilor energetice viabile.

Una dintre aceste surse este lumina solară. Multe grupuri de savanți și-au focusat cercetările pe procesele fotosintetice naturale, care unesc împreună două reacții fotochimice separate¹: fotosistemul I (FS I) responsabil de fixarea și reducerea oxidului de carbon (IV) în carbohidrat; fotosistemul II (FS II), responsabil de foto-oxidarea apei în O₂. De la bun început s-a ajuns la concluzia că carbohidratul nu este un combustibil viabil, și astfel H₂ a fost propus ca un combustibil alternativ viabil². Cercetările efectuate în această direcție, în special mecanismul reacțiilor în FS I, au pus în evidență principiile fundamentale ale proiectării sistemului chimic ce poate genera H₂. Însă, la moment, producerea eficientă a hidrogenului pe cale fotochimică nu a fost soluționată definitiv.

Deși există numeroase metode moderne de generare a hidrogenului, precum procesul Kvaerner,³ fermentarea biomasei⁴ și electroliza apei la presiune înaltă,⁵ totuși problema scindării fotochimice a apei se bucură de noi cercetări promițătoare.⁶ Studiile anterioare cuprinse între anii 1970 și 1980 pe această temă s-au soldat cu următoarele realizări: a fost

propusă sistema de atașare a moleculelor cromofore la particulele de TiO₂,⁷ reducerea fotochimică a soluțiilor de HBr⁸ și scindarea apei folosind complexul cromofor acetilură terpiridil platina (II).⁹

În mod firesc, celulele solare cu coloranți sensibilizatori (CSCS) conțin un substrat nanoparticulat semiconductor funcționând cu materia colorată ce posedă o zonă interzisă mai îngustă ca la semiconductor.¹⁰ În tipul obișnuit de CSCS, numite celule Grätzel, ca parte componentă figurează semiconductorul cu proprietăți asemănătoare TiO₂ și materialele colorate asemănătoare complexelor ruteniului-oligopiridine.^{11,12} Al treilea component al celulei este electrolitul.¹³

La iluminarea cu lumină vizibilă, colorantul excitat poate injecta electroni în banda de conducție a semiconductorilor, inițiind reacții catalitice așa cum este ilustrat în Fig. 1.

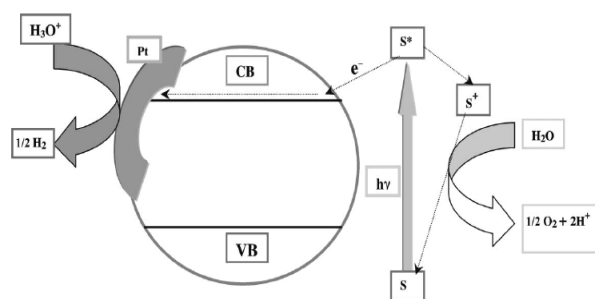


Fig. 1. Mecanismul producerii hidrogenului fotocatalitic cu coloranți sensibilizați sub iradierea luminii vizibile. CB – banda de conducție; BV – banda de valență; S - sensibilizatorul

Descrierea proceselor în celulă

În calitate de fotoanod pot fi utilizați diferiți semiconductori: WO₃, CuI etc. În calitate de pigmenți utili pentru celula Grätzel pot fi utilizați diferiți coloranți cu banda de absorbție care apare în domeniul luminii vizibile ($\lambda = 380 \div 780$ nm). Pigmentul deja clasic ce dispune de proprietăți necesare fotolizei apei este complexul ruteniului(II) cu structura prezentată în fig.2.

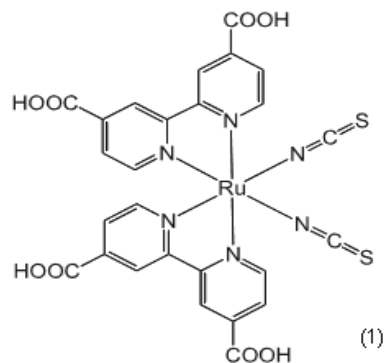
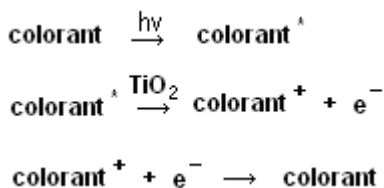


Fig. 2. Complexul Ru(II) cu proprietăți fotocatalitice înalte

Din substanțele naturale ale acestei clase este necesar de a menționa clorofila, antocian (din mure), dar care au o durată de viață foarte redusă, beta-carotina, ficoeritrina și ficocianina.

Cercetările efectuate au permis elaborarea unei scheme de absorbție eficientă a luminii vizibile, transferul eficient al electronilor de la colorantul excitat la banda de conducție a TiO_2 și ca urmare regenerarea colorantului. Banda de conducție a electronilor din electrodul respectiv (TiO_2) realizează transferarea electronilor la metalele nobile (Pt) pe suprafața căreia are loc inițierea reducerii apei. În ordinea regenerării, coloranți precum I_3^-/I^- și EDTA¹⁵, pot fi adionați la soluție pentru susținerea ciclului reacției. Excitarea colorantului, injectarea electronului și regenerarea colorantului pot fi prezentate schematic astfel¹⁶:



Gurunathan¹⁷ a investigat efectele diferitor coloranți în producerea hidrogenului fotocatalitic de oxidul de staniu (IV) SnO_2 , cu și fără, astfel ca EDTA. Banda de excitare a SnO_2 este 3.5 eV și, prin urmare, el nu poate fi excitat în lumina vizibilă. La oxidul de staniu (IV), sensibilizat de coloranți, s-a observat producerea hidrogenului la iluminarea cu lumină vizibilă. Calitativ, s-a constatat că rangul coloranților în condițiile de mărire a ratei de producere a hidrogenului este în ordinea următoare: albastru eosina > roz Bengal > $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ > rodamina B \approx acriflavina > fluoresceina. Cu toate că, în baza structurilor și proprietăților acestor coloranți, concluzia generală nu poate fi trasă. De exemplu, rodamina B având cea mai mare lungime de undă maximă a absorbției, împreună cu alți reducători ce posedă potențiali negativi (-0.545V) față de nivelul benzii de conducție a SnO_2 (-0.34V), n-a sporit semnificativ rata producerii hidrogenului. Așadar, diferența în caracteristicile injectării electronului poate influența varierea ratei producerii hidrogenului. Se cer cercetări noi pentru a compara dinamicele excitării sarcinii, recombinării și injectării electronului la diferiți coloranți pentru a înțelege mecanismele dintre fenomene.

În lucrarea [18] s-a demonstrat că complexul ruteniului(II) *cis*- $\text{Ru}(4,4'$ -bis(5-octiltieno[3,2-b]tiofen-2-il)-2,2'-bipiridine)(4,4-dicarboxil-2,2-bipiridine)(NCS)₂ (compusul 2, Fig.3) posedă un coeficient de extincție înalt $20.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ la 553 nm și ca rezultat poate fi considerat un pigment eficient în celulele fotovoltaice cu un coeficient de conversie de 10.53% măsurat la o iradiere în aer de 1.5 G lumină solară.

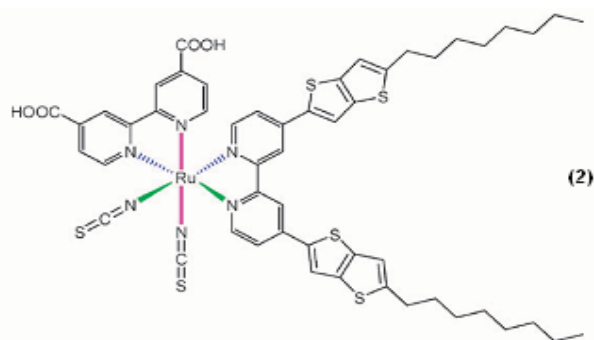


Fig.3 Structura moleculară a C104 sensibilizatorului.

Pentru a forma compuși stabili care pot fi în legătură cu TiO_2 , liganzii trebuie (i) să posedă substituenți ai acidului carboxilic sau fosfonic care înlanțuie suprafața și (ii) substituenți în pozițiile 6- și 6'- care stabilizează starea de oxidare a metalului.

Benzile transferului sarcinii de la metal la ligand (TSML) ale acestor complecși sunt largi și roș-deplasat de 140 nm. Energia minimă a tranzițiilor TSML în aceste serii a fost deplasată de la 486 la 608 nm, nivelul orbitalilor moleculari superiori ocupați variază în jur de 0.45V al electrodului de calomel saturat. Energia tranziției TSML în acești complecși descrește odată cu descreșterea în forța π - acceptor a ligandului auxiliar, CN^- , NCS^- , H_2O sau Cl^- .

Un alt aspect important al sensibilizatorilor coloranți în celulele solare este desorbția indusă a apei a sensibilizatorului de la suprafața TiO_2 . S-au depus eforturi extensive în laboratoare de a depăși această problemă prin introducerea proprietăților hidrofobice în liganzi (3-7, Fig.4). Spectrul de absorbție al acestor complecși arată un peak larg în regiunea vizibilă și arată maxima în jur de 530 nm. Performanța acestor complecși hidrofobi prin transferul sarcinii fotosensibilizatorului în baza TiO_2 nanocrystalin al celulelor solare arată o stabilitate excelentă față de desorbția indusă a apei.¹⁹

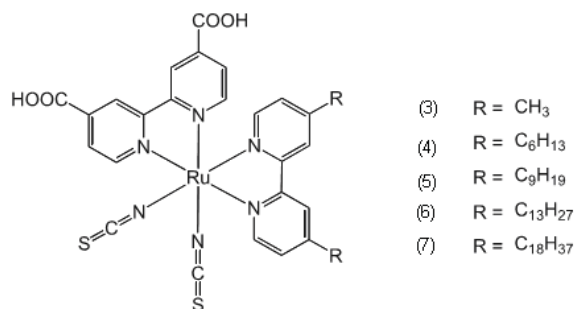


Fig.4. Complecși ai (RuII) cu radicali hidrofobi.

Complexul **1** devenise un model în aria filmelor sensibilizatorilor coloranți nanocristalini TiO_2 .²⁰ Cu toate acestea, principalul neajuns al sensibilizatorilor constă în lipsa absorbției în regiunea roșie a spectrului vizibil și, de asemenea, coeficientul molar de extincție relativ mic. De aceea, o serie nouă de sensibilizatori cu coeficient molar de extincție înalt (**8-11**) prezintă grupele oxialchil care au fost sintetizate și utilizate în celulele solare ca sensibilizatori coloranți.



Fig. 5. Complecși ai Ru(II) cu coeficientul de extincție mare

În paralel cu studierea intensă a pigmentilor fotovoltaici ai ruteniului, o atenție pe măsură se acordă complecșilor altor metale mai puțin costisitoare. Unul din aceste metale este cuprul.

Takeru Bessho²¹ a demonstrat că complexul Cu(I) cu 6,6'-R-2,2'-dipy, adsorbit pe suprafața oxidului de titan(IV), posedă proprietăți de sensibilizator efective cu maximul peak-ului de absorbție în domeniul vizibil și poate fi considerat o substanță alternativă mai ieftină (de cca 4 ori) în procesul fotolizei apei.

Investigarea acestor materiale științifice dovedește că în urma modificării unui număr mare de aditivi chimici, precum complecși ai Ru(II) și Cu(I) cu derivații polipiridinei, este valabilă ideea utilizării activității fotocatalitice a TiO_2 de descompunere a apei în hidrogen la iluminare cu lumină vizibilă.

Bibliografie

- (a) M. Wasielewski, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 435; (b) T. Meyer, *Acc.Chem. Res.*, 1989, 22, 163; (c) D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 40.
- (a) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, 1, 83; (b) E. Amouyal, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 1995, 38, 249; (c) M. Graetzel, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 376.
- U. Wagner and S. Richter, *Renewable Energy*, Springer, 2006, p.483.
- (a) E. Palazzi, B. Fabiano and P. Perego, *Bioprocess. Eng.*, 2000, 22, 205; (b) S. A. Markov, E. R. Eivazova and J. Greenwood, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2006, 31, 1314.

- K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori and K. Ito, *J. Power Sources*, 2004, 132, 64.
- (a) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, 11, 401; (b) O. Kruse, J. Rupprecht, J. R. Mussgnug, G. C. Dismukes and B. Hankamer, *Photochem. Photobiol. S.*, 2005, 4, 957.
- M. Ni, M. K. H. Leung, D. C. Leung and K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, 11, 401.
- M. Aihara, M. Sakurai, A. Tsutsumi and K. Yoshida, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 1992, 17, 719.
- P. Du, J. Schneider, P. Jarosz and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 7726.
- (F. O. Lenzmann and J. M. Kroon, *Advances in OptoElectronics*, 2007, DOI:10.1155/2007/65073)
- B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, 353, 737;
- N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 23183).
- A. Luzzi (ed.) *Photoelectrolytic Production of Hydrogen*, Final Report of Annex 14, International Energy Agency, Hydrogen Implementing Agreement (www.ieahia.org), 2004.}
- Abe R, Sayama K, Arakawa H. Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I^- and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation. *Chem Phys Lett* 2002;362:441-4.
- Gurunathan K. Photobiocatalytic production of hydrogen using sensitized TiO_2 -MV2+ system coupled *Rhodospseudomonas Capsulata*. *J Mol Catal A: Chem* 2000;156:59-67.
- Regan BO, Gratzel M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 1991;353:737-40.
- Gurunathan K, Maruthamuthu P, Sastri VC. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO_2 and $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ in aqueous methyl viologen solution. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22(1):57-62.
- Feifei Gao, Yuan Wang, Jing Zhang, Dong Shi, Mingkui Wang, Robin Humphry-Baker, Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin and Michael Grätzel * *Chem. Commun.*, 2008, 2635-2637.
- Nazeeruddin MK, Pe'chy P, Renouard T, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Comte P, Liska P, Le C, Costa E, Shklover V, Spiccia L, Deacon GB, Bignozzi CA, Grätzel M (2001) *J Am Chem Soc* 123:1613
- Nazeeruddin MK, De Angelis F, Fantacci S, Seloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Bessho T, Grätzel M (2005) *J Am Chem Soc* 127:16835
- Takeru Bessho, Edwin C. Constable, Michael Graetzel, Ana Hernandez Redondo, Catherine E. Housecroft, William Kylberg, Md. K. Nazeeruddin, Markus Neuburger and Silvia Schaffner *Chem. Commun.*, 2008, DOI: 10.1039/b808491b]