

# DESCOMPUNEREA FOTOCATALITICĂ A APEI CA SURSĂ DE ENERGIE REGENERABILĂ

Doctorand Ion MARIN  
Institutul de Chimie al AȘM

## PHOTOCATALYTIC WATER SPLITTING AS RENEWABLE ENERGY SOURCE

**Summary.** This article describes the attainment of molecular systems and their use in the photo-electro-chemical cell designed by the author to convert the solar energy into chemical and/or electrical energy. The tests of the sensitizers, the semiconductor layers and different cathodes designed by the author showed significant photoactivities, generating yields ranging from 0,4 % to 4,3 %.

**Keywords:** titanium dioxide, photo-electro-chemical cell, water photolysis, ruthenium.

**Rezumat.** În acest articol se descrie obținerea sistemelor moleculare și utilizarea lor în celula fotoelectrochimică elaborată de autor pentru conversia energiei solare în energie chimică și/sau electrică. Testările sensibilizatorilor, straturilor de semiconductori și catozilor elaborați de autor au demonstrat fotoactivități însemnate ale acestora, generând randamente de la 0,4 % la 4,3 %.

**Cuvinte-cheie:** bioxid de titan, celula fotoelectrochimică (FEC), fotoliza apei, ruteniu.

## INTRODUCERE

O echipă de cercetători de la Centrul Științific de Chimie Fizică și Anorganică al Institutului de Chimie al AȘM studiază, mai mulți ani la rând, conversia energiei solare în energie chimică sau electrică, fiind centrată pe elaborarea sistemelor moleculare ce provoacă fotocataliza moleculelor de apă în vederea obținerii hidrogenului gazos ca sursă de energie. Astfel, au fost efectuate un șir de cercetări fizico-chimice care s-au soldat cu rezultate fundamentale și aplicative demne de luat în seamă. Obiectivele principale ale echipei respective de cercetare au fost: sintetizarea noilor coloranți cu benzi de absorbție în domeniul vizibil al undelor electromagnetice și cu un coeficient de extincție înalt, obținerea complexilor ruteniului(II) cu astfel de liganzi; acoperirea suprafeței electrodului cu oxid de Ti (IV); absorbția fiecăruia dintre complexii sintetizați ai ruteniului(II) pe suprafața  $\text{TiO}_2$  de pe electrod; montarea și testarea celulei fotoelectrochimice (FEC).

Republica Moldova dispune de puține resurse fosile proprii, din care cauză importă peste 90% din consumul total de energie. Potențialul surselor regenerabile de energie în spațiul autohton este însă unul considerabil, deosebit de promițătoare în acest sens fiind biomasa, energia solară, energia eoliană și energia geotermală. Doar la utilizarea, de exemplu, a 0,1% din suprafața teritoriului Republicii Moldova pentru conversia energiei solare cu un randament de conversie de 15%, se poate acoperi dublu necesarul de energie.

Celulele FEC utilizate în descompunerea apei funcționează aidoma celulelor solare pe bază de co-

loranți (CSC), numite celule Grätzel. Eficiența lor este strict legată de variația liganzilor, grupelor funcționale și metalelor de tranziție în complexii coordinativi [1], electrolit [2] ș.a. În scop demonstrativ se pot folosi și alți pigmenți naturali, de exemplu clorofila sau antociana (din mure), care au însă o durată de viață foarte redusă [3]. Dintre coloranții sintetizați astăzi în lume [4], cei mai eficienți s-au dovedit a fi complexii ruteniului cu derivații terpiridinei și dipiridinei. Pe parcurs, în diferite țări au fost sintetizați complecși cu benzi de absorbție care acoperă practic tot segmentul luminii vizibile și o parte din segmentul infraroșu apropiat. Fotosensibilizarea electrozilor semiconductori s-a studiat intens și sub aspectul conversiei energiei prin fotoelectrochimie. O serie de coloranți organici au fost folosiți ca sensibilizatori care absorb energia solară și transferă electronii din starea lor excitată în banda conductibilă a semiconductorului generând fotocurentul [5].

Pentru funcționarea eficientă a CSC, coloranții folosiți trebuie să respecte anumite cerințe de design. Una din condiții este formarea legăturilor chimice cu  $\text{TiO}_2$  prin grupe de „legătură”. Acest rol, de regulă, îl joacă grupările carboxilice sau fosforice, provocând injecția electronilor în banda de conducție (BC) a  $\text{TiO}_2$  și prevenind trecerea lor treptată în electrolit. O altă cerință ține de energia orbital molecular inferior liber (LUMO) a colorantului care trebuie să fie mai mare ca energia BC a  $\text{TiO}_2$ , iar pentru regenerarea colorantului oxidat energia orbitalului molecular superior ocupat (HOMO) trebuie să fie mai joasă de nivelul

energiei redox [6]. Electronul, generat în substratul de  $\text{TiO}_2$ , ajunge la electrodul din sticlă prin difuziune. În continuare, prin electroconductor, sarcina se scurge la al doilea electrod. Cu pierderea electronului, molecula se oxidează. În procesul de fotoliză, la fotoanodul din  $\text{TiO}_2$  se produce oxigenul, iar la catodul din Pt – hidrogenul.

## MATERIALE ȘI METODE

Chimia organică propune un set bogat de substanțe cu benzi de absorbție într-un spectru larg al lungimilor de undă de la ultraviolet până la infraroșu [7]. Autorul articolului și-a propus să sintetizeze și caracterizeze câteva clase de substanțe care corespund criteriilor înaintate față de pigmentii utilizați în celulele FEC: coloranți organici în bază de ruteniu, coloranți în baza halconilor și semiconductorii de  $\text{TiO}_2$ . Scopul final a fost montarea celulei FEC și deducerea mecanismului de descompunere a apei în conformitate cu acest tip de celulă. Compușii sintetizați au fost caracterizați în baza datelor spectrale IR, UV-vis, RMN, HRPD, SEM.

### 1. Compușii coordinativi ai ruteniului

O serie de produși din clasa liganzilor ce conțin azot, precum 2,2-bichinolinpiridina și altele, au fost sintetizați printr-o etapă directă pornind de la acetofenone. Complexul Ru(II) cu 2,6-bis(4-carboxichinolin-2-il)piridina, având un ligand cu structură aromatică extinsă cu ajutorul a două inele chinolinice legate de inelul de piridină (figura 1), a demonstrat proprietăți fizico-chimice valoroase în calitate de coloranți și „capcane de e<sup>-</sup>” [8].

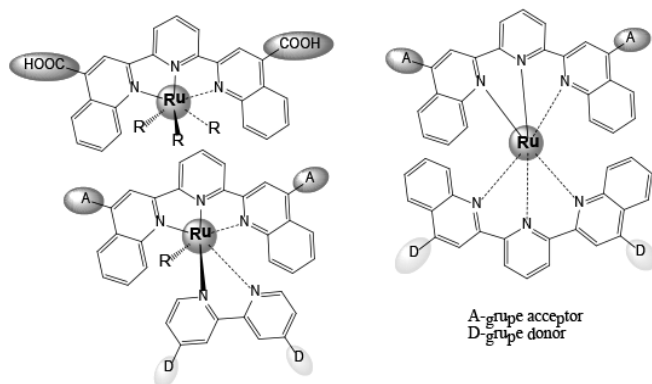


Figura 1. Structura compușilor coordinativi ai ruteniului tridentatați și mixdentatați.

### 2. Trifenilaminohalconele

Una din căile de sinteză a compușilor sensibilizatori constă în sinteza unor substanțe din seria trifenilamini [9]. S-a apelat la o metodă originală de a modela și obține un compus care să conțină gruparea trifenilamini și halconă cu proprietăți accentuate de absorbție a

luminii și de luminiscentă. În cazul în care colorantul posedă proprietăți de absorbție a luminii, acesta poate dona electronii necesari procesului de conversie a energiei. În [10] sunt prezentate metodele de sinteză a colorantului și unele proprietăți fizico-chimice ale acestuia.

### 3. Bioxidul de Ti (IV)

Rezultate dintre cele mai bune au demonstrat suprafețele semiconductoră fotoactive din bioxidul de titan (IV),  $\text{TiO}_2$ , amorf, obținut prin metoda de anodare a plăcii de Ti în soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  sau  $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_3\text{PO}_4$  [11]. Prin tratarea termică în atmosfera de aer, modificația amorfă a  $\text{TiO}_2$  fusese transformată în modificația „anatas”, confirmată prin metoda difracției de raze-x pe pulbere (HRPD). Morfologia suprafețelor probelor  $\text{TiO}_2$  anatas a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic SEM (UTM). Potrivit observațiilor, se obțin suprafețe nanoporoase cu diametrul porilor între 50-100 nm (figura 2).

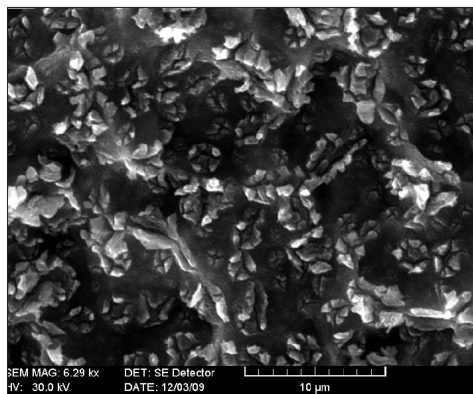
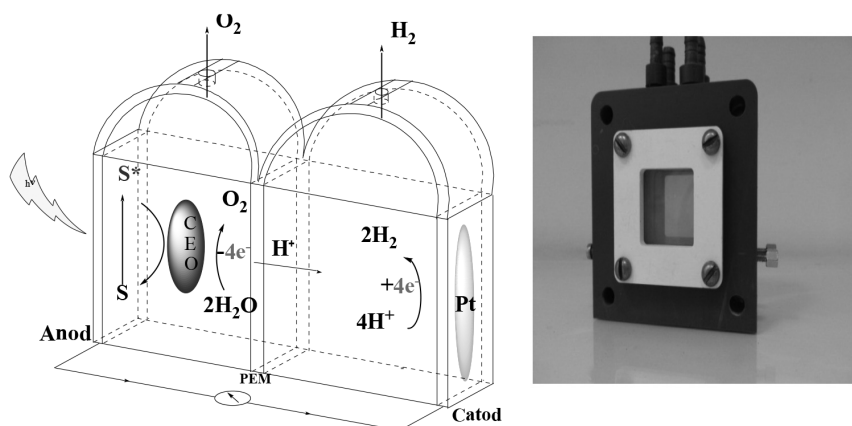


Figura 2. Imaginea suprafeței de  $\text{TiO}_2$  studiată cu ajutorul microscopului electronic (SEM).

### 4. Montarea și testarea instalației de fotocataliză a apei

Descompunerea FEC a apei necesită o diferență de potențial la electrozi de minim 1,23 V. Prin urmare, dacă energia luminii este folosită eficient în sistemul electrochimic, atunci va fi posibil de descompus apa cu lumină. În figura 3 este descris noul tip de celulă electrochimică, capabilă să descompună apa, elaborată de autor.

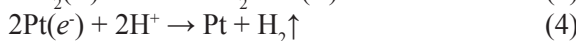
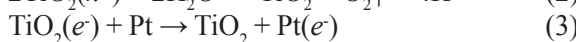
Celula este bisectională. Secțiunile ei sunt unite printr-un conductor ionic PEM. Pentru cazul fotolizei moleculelor de apă cu lumină UV, sistemul se umple cu electrolit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) în secția catodului și cu KOH (1 M) în secția anodului, sau cu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1 M) în ambele secții. La iradierea suprafețelor cu lumină, se declanșează reacția de descompunere a apei cu eliminarea gazelor în ambele secții, la anod eliminându-se  $\text{O}_2$  și la catod  $\text{H}_2$ .



**Figura 3.** Schema celulei fotochimice și imaginea ei foto. Anod: fotoanodul de  $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{TiO}_2$ ; Catod: catod de  $\text{SnO}_2/\text{F}/\text{Pt}$ ; PEM: membrană de schimb protonic; S: sensibilizator; COA: complecși de oxidare a apei; Pt: platina.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Reacția de fotocataliză a apei în prezența  $\text{TiO}_2$  decurge în câteva etape:



Generală:

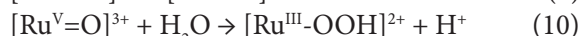
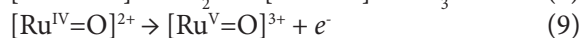


unde simbolul  $\text{TiO}_2(e^-)$  reprezintă electronul generat pe suprafața de semiconductor și  $\text{TiO}_2(h^+)$  – gaura generată pe suprafață. Reacția globală de descompunere a apei are o energie Gibbs pozitivă. Este o reacție termodinamic ascendentă și ca urmare poate fi considerată drept un proces de fotosinteză artificială în care energia fonică este transformată și stocată sub formă de energie chimică, în cazul nostru, în formă de moleculă H-H ce poate fi folosită în calitate de combustibil. Vorbind de aspectele energetice ale procesului de descompunere în care este implicat drept catalizator semiconductorul de  $\text{TiO}_2$  (conform mecanismului de mai sus), la  $\text{pH} = 7$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  și presiunea de 101,3 kPa, diferența de potențial totală minimă ( $\Delta E$ ) este de 1,23 V.

Conform schemei din figura 3, autorul a măsurat diferența de potențial dintre electrozi ce apare la iluminarea semiconductorului de  $\text{TiO}_2$  (anod). În cazul iluminării cu unde UV (256 nm, 120 W) se observă o creștere a curentului, ceea ce demonstrează că apare un circuit de electroni între electrozi. S-a constatat că diferența de potențial crește în timp de la +0,2 V la +1,13 V fără aplicarea unui curent extern, dar totuși este insuficientă pentru a descompune molecula de apă.

Scopul autorului fiind utilizarea radiației solare din domeniul vizibil, electrozii obținuți pentru măsurările experimentale au fost sensibilizați cu cromoforii

obținuți și descriși anterior. Probele de  $\text{TiO}_2$  sensibilizate își largesc efectiv absorbanta conform spectrului de absorbție a colorantului utilizat. Diferențele de potențial maxime, fotogenerate în urma testărilor coloranților, a tipurilor de semiconductor, a tipului de electrolit și de catod sunt reproduse în tabelul 1. Întrucât sensibilizatorii nu provoacă direct descompunerea moleculelor de apă, este necesar de a implica în acest proces complecși de oxidare a apei (COA). În natură, în procesul de fotosinteză, complexul cuban  $\text{Mn}_4\text{CaO}_4$  are rol de COA și participă direct la descompunerea moleculelor de apă în ioni de hidrogen și oxigen. Complecșii ruteniului în procesul fotocatalitic artificial a apei au un design specific al structurii și pot participa direct la ruperea ionilor de hidrogen din molecula de apă. Cercetători din diferite țări [12] au dedus și utilizat un șir de metode de determinare a etapelor intermediare de evoluție a oxigenului, dar ele sunt foarte costisitoare, complexe, imprecise și necesită investigații îndelungate pentru a ajunge la o eventuală ipoteză. Autorul și-a propus utilizarea rezultatelor calculelor cuanto-chimice pentru a lansa o ipoteză privind mecanismul de evoluție a oxigenului în prezența compușilor coordinativi ai Ru.



Chiar dacă au fost determinate etapele mecanismului de formare a oxigenului gazos din apă, aceasta însă nu a rezolvat problema relației structură–proprietate a sistemelor moleculare elaborate. Totuși s-a reușit demonstrarea anumitor criterii de design al structurii,

Tabelul 1

## Rezultatele experimentale de măsurare diferenței de potențial în celulele FEC

Nr.	Fotoanod (tipul de TiO <sub>2</sub> )	Tipul electrolitului	Colorant	U, V	I, mA	A, cm <sup>2</sup>	Catod	η, %	h <sub>v</sub> , 150 W
1.	Anodare	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,01M)	---	1,143	--	4,9	Pt	--	UV
2.	Anodare	Cat. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,0M) Anol. NaOH (1M)	---	1,126	--	4,9	Pt	--	UV
3.	Anodare	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,01M)	N3	0,830	--	4,9	Pt	--	Soare
4.	Anodare	Cat. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) Anol. NaOH (1M)	N3	0,790	--	4,9	Pt	--	Soare
5.	Pastă din pudră (Aldrich)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. EtOH)	N3	0,400	6,4	4,0	Pt	4,3	Vizibil halogen
6.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. EtOH)	N3	0,360	5,2	4,0	Pt	3,1	
7.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. EtOH)	Ru(DQPCOOH) <sub>2</sub>	0,340	3,6	4,0	Pt	2,0	
8.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. Etilen glicol)	N3	0,217	3,0	4,0	Pt	1,1	
9.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. Etilen glicol)	Antocian	0,214	2,8	4,0	Pt	1,0	
10.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. EtOH)	N3	0,255	3,5	4,0	Ni	1,5	
11.	Pastă (dyesol)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup> (sol. EtOH)	N3	0,195	2,4	4,0	Grafit	0,8	

și anume prezența obligatorie a legăturii donor acceptore dintre centrul metalic și apă. Altfel spus, complexul coordinativ polipiridinic a, Ru (II) trebuie să fie solubil în apă.

## CONCLUZII

De menționat că cercetările autohtone privind conversia energiei solare în energie chimică sau electrică, axate pe elaborarea sistemelor moleculare cu proprietăți fotoelectrochimice ce provoacă fotocataliza moleculelor de apă, sunt în ascensiune. Rezultatele științifice obținute în domeniul sistemelor moleculare pentru descompunerea moleculelor de apă în hidrogen și oxigen constituie începutul unei direcții de cercetare, actuale la nivel mondial și promițătoare pentru Republica Moldova în contextul dezvoltării energiei hidrogenului.

## BIBLIOGRAFIE

1. Argazzi R., Iha N. et.al. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, p. 1299.
2. Tennakone K., Kumara G., et. al. A solid-state photo-voltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex, *Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 1998, p. 1492.
3. Cherepy N. J., Smestad G., Grätzel M. et.al. Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nano-

crystalline electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, p. 9342-9351.

4. Gratzel M., Ralyanasundaram R., Artificial photosynthesis: Efficient dye-sensitized photoelectrochemical cells for direct conversion of visible light to electricity, *Current Sci.*, 66, 1994, p. 706.

5. Parkins B.A. n, Spiteer M.T., Photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes by squarylium cyanine incorporated with a ruthenium bipyridyl complex, *Electrochim. Acta*, 1999, 37, p. 943.

6. Turta C., Duca G., Marin I., Sirbu D. Electrochemical Solar Cells Based on Pigments. *Management of Water Quality in Moldova*. Volume 69, 2014, p. 35-59.

7. Barbă N. A., Dragalina G. A., Vlad P. F. *Chimie organică*, Chișinău, 2009, 722 p.

8. Marin I., Turta C., Benniston A. C. et.al. Homoleptic and Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes based on 2,6-bis(quinolin-2-yl)pyridine Ligands: Multiple Charged State Modules for Potential Density Memory Storage, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, Issue 5, p. 786-793.

9. Shi D., Cao Y., et.al., New Organic Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells with Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes *J.Phys.Chem.C*, 2008, 112, pp. 17478-17485.

10. Sirbu D., Marin I., Synthesis and IR, NMR characterization of new p-(n,n-diphenylamino) chalcones, *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6 (1), p. 86-89.

11. Аверьянов Е.Е., *Справочник по анодированию*. М., Машиностроение, 1988, 224 с.

12. Duan L. Artificial Water Splitting: Ruthenium Complexes for Water Oxidation, *Doctoral Thesis*, Stockholm, 2011, p. 70.