

# ASPECTES QUÍMICS EN L'APROFITAMENT DE L'ENERGIA SOLAR\*

per  
JOSEP FONT I CIERCO

## INTRODUCCIÓ

Les necessitats energètiques d'un món cada cop més industrialitzat són enormes i les possibilitats de produir fàcilment energia semblen exhaurir-se per moments. El paràgraf anterior és un tòpic però a força d'ésser-ho s'està convertint en una realitat. No voldria aquí donar massa dades sobre les reserves petrolíferes o les reserves de carbó, ni vull entrar tampoc en una discussió ecològica sobre l'establiment o no de les centrals nuclears. Més aviat voldria reduir el problema de l'energia a consideracions bàsiques, de les quals el científic i especialment el químic podem dir quelcom, establint unes bases de treball o si més no un punt de partida per a futures investigacions.

De fet això que exposaré ha estat fruit de lectures d'estiueig i esperonat per la manca de subvencions a què estem sotmesos els investigadors... i estic segur que el tema energètic serà afalagador per als polítics, tal com fa anys ho foren els d'interès farmacològic o els temes relacionats amb el càncer, juntament amb els de la contaminació.

## FONTS ENERGÈTIQUES

Tampoc em sortiré dels tòpics si dic que tradicionalment les fonts d'energia utilitzades per l'humanitat han estat: i) l'energia humana i animal, ii) l'energia produïda en la combustió de la fusta, iii) l'energia eòlica, iv) l'energia continguda en els combustibles fòssils, v) l'energia hidràulica.

De tota manera les fonts energètiques primàries són solament: i) energia gravitatòria, ii) energia solar, iii) energia nuclear, iv) energia geotèrmica. (En

---

\* Conferència pronunciada el 7 de novembre del 1979 i que inaugurarà el curs 1979-80 de la Secció de Química.

puritat hom hauria de parlar només de l'energia involucrada amb la gravetat, els fotons, els leptons i els hadrons...). L'energia química no la incloc, perquè en realitat és energia solar condensada en matèria orgànica, i l'energia elèctrica és subsidiària de qualsevol de les altres (en realitat és una forma de transport de l'energia produïda en un punt per efecte de la utilització d'alguna de les energies esmentades).

Les revolucions industrials han descansat o han recolzat fonamentalment en l'energia extreta dels combustibles fòssils: la primera revolució es va fer entorn del carbó i la segona al voltant del petroli.

El gran avantatge de les fonts energètiques fòssils es basa en llur extracció relativament fàcil, la (pràcticament fins ara) inesgotabilitat i, especialment, la possibilitat d'emmagatzematge i transport i per tant d'ús discrecional.

#### ALTERNATIVES ENERGÈTIQUES

Davant la possibilitat de l'exhauriment del petroli ens hem de plantejar alternatives de fonts energètiques que puguin, en un principi, alimentar el món tècnic que ens hem construït, sense massa trasbalsos i amb una evolució lenta de la tècnica.

L'energia nuclear, sens dubte, serà una alternativa vàlida per a la producció d'energia elèctrica. Però fixem-nos que el món modern s'ha fet al voltant de fonts energètiques que impliquen només reaccions químiques, no transformacions nuclears que, tots n'estem convençuts, comporten un perill ecològic indubtable. De fet, la natura, aquí a la terra, només ha utilitzat transformacions químiques per a donar-nos la fusta, el carbó i el petroli, combustibles orgànics tradicionals que l'home ha utilitzat i utilitza en grans quantitats.

D'on ha tret la natura l'energia per a fer tanta matèria orgànica, a partir de materials inorgànics, que en forma de fusta, carbó o petroli és utilitzada ara discrecionalment per l'home per tal de tenir energia en punts perfectament localitzats? És un altre tòpic: de l'energia solar. És a dir, d'unes transformacions nuclears de fusió que tenen lloc en el sol i de les quals aquí rebem les espurnes en forma de fotons de llum.

Se'n parla molt, de l'energia solar com a font energètica alternativa; però, en quines condicions tècniques estem per a aprofitar-la? Podem confiar que en un futur dependrem únicament i exclusiva de l'energia que ens envia el sol? Què ha fet l'home fins ara per tal de dominar l'energia solar? Aquestes preguntes són les que voldria contestar en aquesta conferència.

ENERGIA SOLAR

El sol emet  $3,79 \times 10^{23}$  kw d'energia radiant. En un any arriben a la terra  $7 \times 10^{17}$  kw-hora. Això és equivalent a les necessitats energètiques durant 30.000 anys (vegeu quadre 1).

**ENERGIA SOLAR**

---

**SOL -----  $3.79 \cdot 10^{23}$  kw**

$7.10^{17}$  kw-hora any<sup>-1</sup> ó 2-100 kcal cm<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>

A la Terra hi arriben:

Fins 1850 es calcula que s'havien consumit				$3,10^{15}$ kw-h
De 1850-1950	»	»	»	$1,5.10^{15}$ kw-h
De 1950-2050	»	»	s'hauran	$30.10^{15}$ kw-h

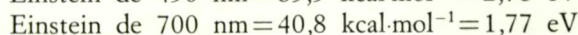
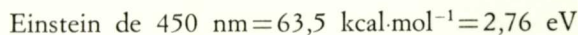
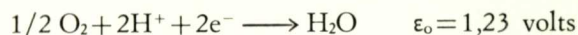
---

Quadre 1

Segons uns autors, per cada metre quadrat arriben 1-2 kw-h-dia<sup>-1</sup>. Això equival a 2 kcal cm<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup>. Altres autors fan pujar aquesta xifra a 100 kcal·cm<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup> en països del tròpic. Un altre punt de referència és el que ens diu que l'energia que arriba del sol equival a 10<sup>6</sup> vegades l'energia produïda per totes les centrals elèctriques actuals.

Potser el valor per cm<sup>2</sup> ens pot semblar petit, però si el traslladem a energia per Km<sup>2</sup> el convertim en 10<sup>12</sup> kcal o bé 10<sup>9</sup> kw-hora per dia.

Per tal de tenir una idea d'allò que signifiquen aquests valors, donarem unes dades d'una reacció química molt simple, la de la descomposició de l'aigua, que si es pogués produir amb l'energia solar ens donaria un combustible ben adequat: l'hidrogen.



Bé, independentment de les quantitats, que ja veiem que són molt grans i ens indiquen l'inesgotable font de l'energia solar, aquesta energia és emprada fonamentalment per a:

- i) Escalfar l'atmosfera i la terra en general
- ii) Induir la síntesi de material orgànic a partir de material inorgànic (aigua i diòxid de carboni) en els éssers vius proveïts de pigments adequats (fotosíntesi).

De fet, com ja hem dit, els principals combustibles utilitzats fins ara per l'home (fusta, carbó i petroli) no són sinó energia solar acumulada.

Estudiem doncs una mica més de prop aquesta reacció de fotosíntesi, ja que si la natura ha desenvolupat aquest sistema per tal de captar l'energia solar amb gran eficàcia, potser del mecanisme que en resultarà es podran treure conseqüències pràctiques.

#### FOTOSÍNTESI

La fotosíntesi consisteix essencialment en un procés d'òxido-reducció induït per la llum i sensibilitzat per un pigment que generalment és clorofilla. En la part reductora del procés, el diòxid de carboni es converteix en glucosa (un monosacàrid), en la part oxidant l'aigua és oxidada a oxigen, que es desprèn. La fotosíntesi no és sinó una transferència electrònica fotoquímica. La figura 1 ilustra això que volem dir.

Una molècula que absorbeix llum (el sensibilitzador S) fa de portadora en la transferència d'un electró des d'una molècula (donadora D) a una altra acceptadora (A). Transferència que normalment no tindria lloc, puix que significa un increment energètic considerable. Inicialment el donador D, el sensibilitzador S i l'acceptor A estan en llur estat fonamental. Les energies de l'estat fonamental i excitat de D són unes altres que les de S, mentre que les de S són unes altres que les de l'acceptor A. El sensibilitzador S absorbeix un quantum de llum, i l'electró és promogut a l'estat excitat (LUMO) deixant un buit en l'estat fonamental (HOMO). En aquest punt l'electró podria tornar a «caure» i recuperar-se l'estat inicial, però (i això és el més important en la fotosíntesi) alternativament pot ésser transferit en el LUMO de l'acceptor, mentre el buit deixat en l'HOMO de S pot ésser omplert per un electró de D. El resultat final és la formació de  $D^+$  i  $A^-$ . S es recupera i actua solament com a catalitzador.

En el procés fotosintètic, cal considerar D com  $H_2O$ , A com  $CO_2$  i S com clorofilla. Des de fa molts anys hom sap que aquest procés podria ésser escrit



**FOTOSÍNTESI ≡ TRANSFERÈNCIA ELECTRÒNICA**

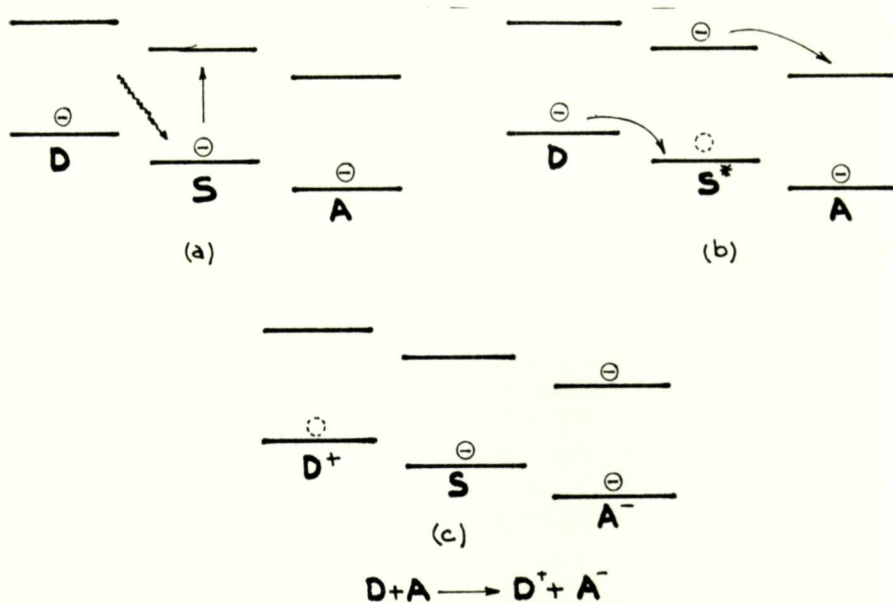
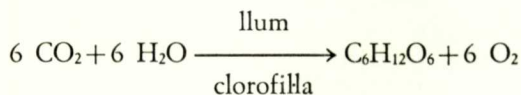
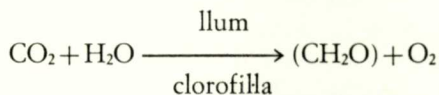


Fig. 1

així:



o bé



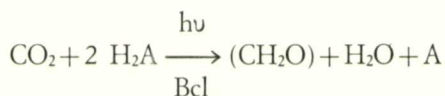
on (CH<sub>2</sub>O) no vol dir formaldehid (puix que mai no se n'hi ha trobat) sinó una sisena part de la molècula d'hexosa. Però no fou fins l'any 1930 que hom començà a comprendre quin podia ésser el mecanisme de la fotosíntesi.

No és el propòsit d'aquesta conferència de parlar de com en fou esbrinat el mecanisme (conegut avui quasi en la seva totalitat) i només vull donar-ne els trets fonamentals.

En el transcurs dels darrers 50 anys, han estat identificats els pigments que sensibilitzen la reacció: les clorofil·les. No solament es van saber les es-

estructures (he d'esmentar els noms de Fischer, Orth i Ficken) sinó que Woodward pogué anunciar entre 1960 i 1963 la síntesi total de la clorofilla a.

D'altra banda, hom sabé que alguns bacteris (organismes protists inferiors —procariotes—), els bacteris fotosintètics, poden viure a les expenses de l'energia lluminosa; el pigment, la bacterioclorofilla o clorofilla c, difereix lleugerament de la clorofilla de les plantes verdes superiors. Però en contra d'aquestes, els bacteris no desprenen oxigen durant la fotosíntesi: l'assimilació del  $\text{CO}_2$  depèn però de la presència d'un substrat capaç d'ésser oxidat com  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , etc. La reacció de fotosíntesi pot ésser escrita doncs:



Això significa que el  $\text{O}_2$  produït en la fotosíntesi prové de l'aigua, i que deuen, per tant, tenir lloc dues reaccions paral·leles en el procés:

- i) Oxidació del substrat  $\text{H}_2\text{A}$  (eventualment aigua)
- ii) Reducció del  $\text{CO}_2$

Aquest suggeriment de van Niel (confirmat d'altra part amb l'ús d'isòtops radioactius) ha estat molt profitós i fructífer, i constitueix l'esquema inicial sobre el qual ha estat bastit el mecanisme actual. El dibuix més o menys complet del quadre mecanístic es basa en els fets següents:

1. La formació del  $\text{O}_2$  a les expenses del  $\text{H}_2\text{O}$  ha estat inequívocament comprovada utilitzant  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .
2. La natura òxido-reductora de la fotosíntesi ha estat comprovada: hom pot fer reaccions dependents de la llum, amb evolució d'oxigen, emprant extractes de fulles, però utilitzant acceptors d'electrons com el ferricinanur o la benzoquinona en lloc de  $\text{CO}_2$ .
3. Algunes algues poden assimilar  $\text{CO}_2$  utilitzant  $\text{H}_2$  com a substrat. No hi ha en aquests casos cap evolució de  $\text{O}_2$ .
4. En l'acte fotosintètic s'acumula, a més, energia en forma d'ATP. És a dir, s'acumulen 8 kcal/mol en cada reacció de fosforilació següent:



En cada acte fotosintètic tenen lloc dues fosforilacions.

5. Calvin i el seu equip descobriren que en la fotosíntesi es genera també NADPH a partir de NADP.

ATP i NADPH són els inductors químics que integren el  $\text{CO}_2$  en un cicle que transforma l'àcid fosfoglicèric en glucosa i ribulosa monofosfat. La incorporació del  $\text{CO}_2$  és, doncs, un procés purament químic i «fosc».

L'acte fotosintètic, en el cantó reductor, és utilitzat doncs per a fer ATP i proporcionar electrons (en realitat ions hidrur  $\text{H}^-$ ) per a reduir el NADP a NADPH.

- Altres fets experimentals han menat a comprendre que la fotosíntesi en les plantes verdes involucra l'operació de dos sistemes fotosintètics diferents: el fotosistema II, reductor dèbil i per tant oxidant fort capaç d'oxidar l'aigua i d'alliberar  $\text{O}_2$ ; i el fotosistema I, oxidant dèbil i reductor suficientment fort per a reduir el NADP (i aquest al  $\text{CO}_2$  a l'obscuritat). Els dos sistemes interaccionen a través d'una cadena transportadora d'electrons; la major part de llurs constituents són coneguts (la figura 2 és una representació esquemàtica d'aquests dos fotosistemes). La diferència d'1,4 eV podria ésser donada per un sol quantum absor-

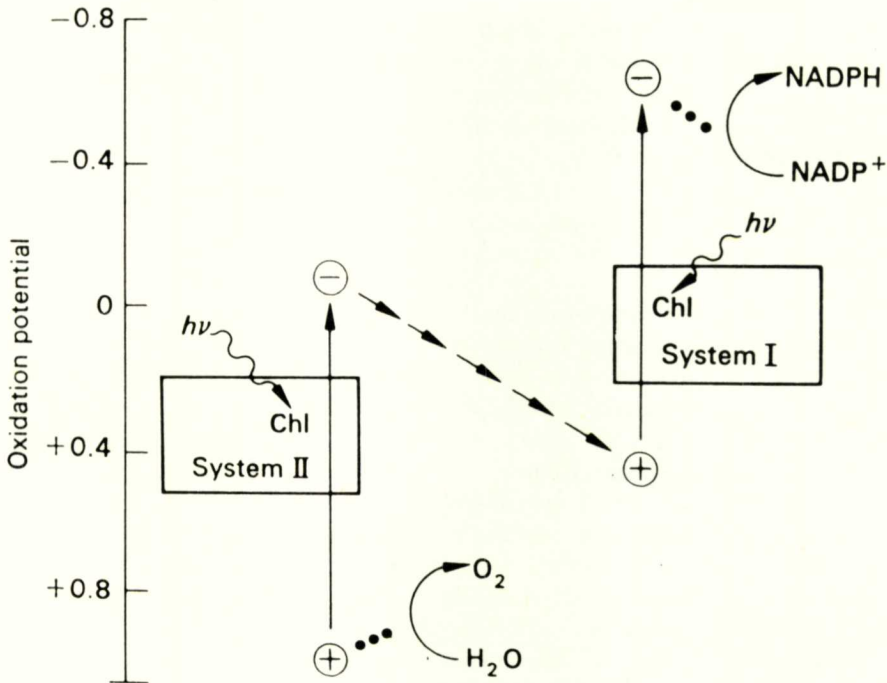


Fig. 2

bit per la clorofilla (670 nm = 1,8 eV), però les plantes treballen amb tots dos fotosistemes absorbint dos quanta, un per a cada fotosistema; d'aquesta manera es pot promoure un electró al llarg de la cadena i sintetitzar alhora una molècula d'ATP. El que és més important, però, és que amb dos fotosistemes l'electró és transferit a través d'una membrana i no pot tornar enrera, fent l'eficiència del procés extremament elevada.

Teòricament 8 quanta transferiran  $4e^-$ , produiran 2 NADPH i 4 ATP. Això és suficient per a assimilar un  $CO_2$ , deixant un ATP acumulat. En realitat i per mesuraments quàntics sembla que 9  $h\nu$  són suficients per a l'assimilació d'una molècula de  $CO_2$ .

7. Ambdós fotosistemes han pogut ésser aïllats químicament. Com a primer exemple —entre altres— diguem que l'herbicida diclorofenil dimetilurea (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) bloca el flux d'electrons del sistema II en el pas que connecta II i I. Hom pot, per tant, inhibir el flux d'electrons cap al sistema I, que pot ésser reemplaçat per electrons procedents d'un agent reductor com indofenol: la reducció del  $NADP^+$  a NADPH pot ésser estudiada sense involucrar el fotosistema II. Com a segon exemple, direm que la connexió entre ambdós sistemes pot ésser debilitada rentant els components solubles. Un acceptor d'electrons com el ferricianur intercepta el flux d'electrons de II a I i el fotosistema II pot ésser estudiat aïllat: estem de fet en la situació dels fotobacteris.
9. D'altra banda hi ha hagut autors que han efectuat una veritable separació física dels dos sistemes (M. B. Allen, etc.); però em sembla que amb tot això que he dit ja ha quedat prou clar el mecanisme fotosintètic.
10. Cal afegir que les plantes tenen un veritable sistema d'antena collectora de fotons. El que fan les plantes és similar a allò que els astrònoms han anat desenvolupant per veure el cel. Amb una cambra hom pot tenir una bona fotografia del cel, però es necessiten telescopis cada cop més grans per a veure els objectes més dèbils. Si tinguéssim un conjunt de telescopis petits però connectats a un ordinador que pogués sumar els senyals, arribaríem a un col·lector de senyals òptics molt potent. Això es el que han fet les plantes. Si cada molècula de clorofilla tingués un rol fotoquímic, la situació seria anàloga a la d'una cambra. Però resulta que només un 1 % de clorofilla és connectada als centres de reacció; la resta fa simplement d'antena collectora, recull la llum absorbint fotons i transferint-los als centres de reacció. Això fa que la fotosíntesi tingui una eficàcia molt gran a intensitats de llum molt més petites que si cada clorofilla hagués de recollir el seu fotó.



Quines són les lliçons que podem treure d'un examen acurat de la fotosíntesi natural? Poden aquestes lliçons ésser aplicades al disseny i construcció d'estrís que converteixin l'energia solar en formes d'energia més convenients? Poden acomplir-se aquests objectius sense costos prohibitius ni trambalsos massa grans per a la societat?

Probablement la reacció de descomposició de l'aigua seria la forma biomimèticament més semblant a la fotosíntesi natural. Per tal de portar a terme aquesta fotosíntesi s'han d'acomplir les condicions següents:

a) Absorció espectral de quasi totes les longituds d'ona fotoquímicament actives.

b) Ràpid i eficient conversió de l'excitació electrònica en separació de la carga elèctrica que pot requerir diferents fotoreaccions per a diferents longituds d'ona excitadores.

c) Estabilització contra la recombinació de càrrega que donaria una pèrdua de reaccionabilitat. Això requereix la separació de les espècies químiques amb una membrana impermeable.

d) Conversió d'una important fracció del gradient elèctric i d'ions en productes químics estables fàcilment assequibles a partir de l'aigua.

#### SIMULACIÓ FOTOSINTÈTICA

Diversos autors treballen en aquests moments per simular la conversió fotosintètica quàntica. D'entre ells m'estendré en els treballs de M. Calvin, M. Grätzel i J. M. Lehn, de Berkeley, Lausana i Estrasburg, respectivament.

Ja hem vist que en la planta els dos processos o passos fotosintètics tenen lloc simultàniament en el temps però separadament en l'espai. La figura 3 ens indica el que hom creu que és el sistema lamellar o de membrana on té lloc la fotosíntesi, sistema que hom podria, més o menys, reproduir en el laboratori. El que és important és veure que una de les reaccions quàntiques té lloc en un costat de la membrana, mentre que la segona reacció quàntica té lloc en l'altre cantó.

Hom podria pensar que en el laboratori seria més senzill de trobar sistemes addicionals en què els passos tinguessin lloc en el mateix espai però separats en el temps.

Treballs teòrics recentment reportats però no publicats, indiquen que el sistema de la transferència fet artificialment, podria reduir el  $\text{CO}_2$  o donar  $\text{H}_2$ , en un costat, i  $\text{O}_2$  en l'altre. Falta esbrinar quin és el complex de manganès que no ha estat isolat encara.

Què s'ha fet fins ara experimentalment? Primer s'ha intentat de dividir la seqüència d'esdeveniments per passes. Eventualment el sistema complet es

MEMBRANA FOTOSINTÈTICA

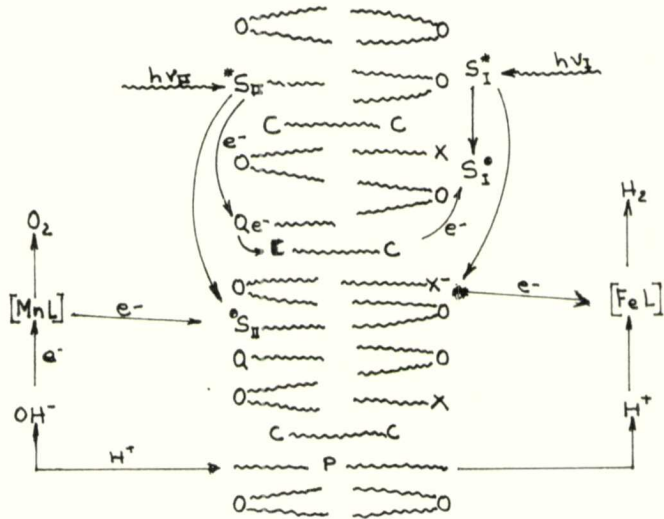


Fig. 3

LIPOSOMES

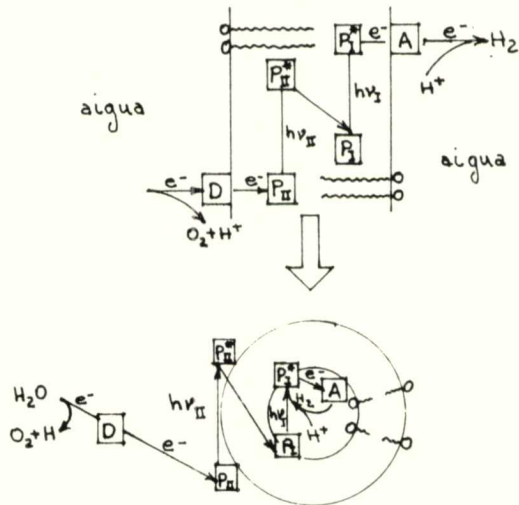


Fig. 4

podria ajuntar («ensamblar») *a posteriori*. La figura 4 mostra la membrana fotoelectrònica amb els dos quanta i els dos fotosistemes PSII i PSI.

Com podeu veure l'electró ha de venir d'un donador (probablement manganès) i eventualment flueix cap al receptor (probablement ferro) on donaria  $H_2$  o eventualment reduiria el  $CO_2$ . En el laboratori hom podria fer la membrana com una membrana plana en la superfície de l'aigua, però això deu ésser molt difícil. Calvin ha pensat de fer simplificacions enrotllant la membrana en una doble esfera per tal de generar allò que anomena liposomes (si els components de la membrana són components naturals) o vacuoles (si els components de la membrana són artificials).

Hom podria fer vacuoles d'aquest tipus amb un pigment i un sistema generador d'hidrogen en un costat i un altre pigment i un sistema generador d'oxigen en l'altra superfície. Però el liposoma o vacuola pot descompondre's en micelles, cadascuna de les quals contingui un fotosistema i tingui per tant superfícies separadores (figura 5).

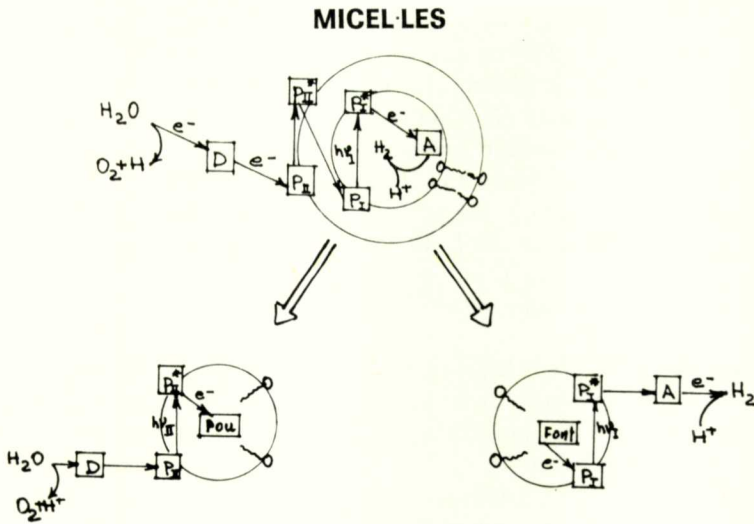


Fig. 5

Calvin ha treballat essencialment amb micelles de sabó ordinari en un medi aquós. Tots els seus sistemes tenen l'aigua fora i l'oli dins. Però sembla que es poden fer micelles inverses i aleshores està provant de tenir el pou d'electrons o la font en l'aigua i el sensibilitzador en l'oli. Calvin i els seus col·labo-

radors han estat capaços de demostrar una transferència d'electrons fotoquímica a través d'una membrana bilipídica en contra d'un gradient de potencial. Així, per exemple, s'ha reportat la reducció fotosensibilitzadora del dicatió metilviologen ( $MV^{+2}$  o 1',1'-dimetil-4,4'-bipiridini) a través d'una membrana fotolipídica que aïlla una vacuola que conté EDTA com a font d'electrons i un complex lipofílic del bis (2,2-bipiridil)ruteni (II) que actua, un cop fotoexcitat, com a donador d'electrons.

Els manca, tanmateix, d'introduir un catalitzador productor d'oxigen en el cantó donador i un catalitzador productor d'hidrogen en el cantó acceptador, si realment hom vol fer la fotosíntesi de l'aigua. Ja veurem més endavant que Grätzel ha estat capaç de resoldre el problema.

Per a intentar fer les coses més biomimètiques faltaria:

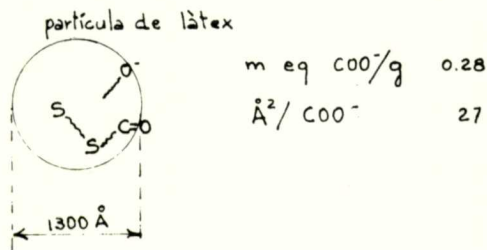
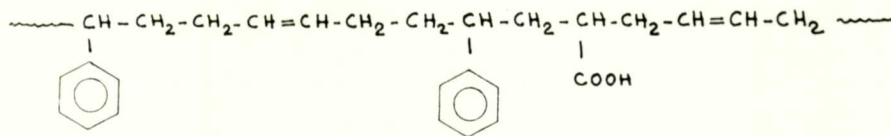
- i) Desenvolupar micelles constants
- ii) Fer l'«ensamblatge» de les micelles de manera que el pou d'una pogués ésser la font de l'altra.

Per tal de tenir micelles constants, és a dir sense canvis dinàmics, Calvin està provant un copolímer entrecruat d'estirè-butadiè-àcid acrílic de manera que pugui penjar materials en aquest làtex estable. Bé, això s'assembla molt a allò que els equips de Química Orgànica de Barcelona han estat desenvolupant en els darrers anys: els polímers funcionalitzats. Les partícules de làtex són d'uns 1300 Å de diàmetre, amb una densitat de  $\sim 1 \text{ g cm}^{-3}$ , contenint 0,28 meq de  $\text{COO}^- \text{ g}^{-1}$ . Hi ha uns 27 Å<sup>2</sup> per cada  $\text{COO}^-$  (figura 6).

En aquests grups  $\text{COO}^-$  hi penja la porfirina  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetra-(4-piridil) porfina, un sensibilitzador fàcil d'obtenir i que s'assembla a la clorofilla. Aquesta porfirina s'ancora a raó de 600 Å<sup>2</sup> porfirina<sup>-1</sup>, mentre que amb la sal formada amb el bromur d'hexadecil ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ ) n'hi queden 180 Å<sup>2</sup> porfirina<sup>-1</sup>.

No sembla que Calvin hagi avançat gaire més, però hom pot pensar que hi voldrà penjar dos sensibilitzadors i tenir en l'aigua els catalitzadors per a l'evolució de  $\text{O}_2/\text{H}_2$ . En lloc d'inventar un pou i una font molt separats, i eventualment portar-los junts, Calvin ha treballat també amb un cristall semiconductor que té una banda de valència i una banda de conducció que poden ésser emprades com a pou i font. També ha intentat d'ajustar el sensibilitzador de manera que l'estat excitat pugui donar electrons a la banda de conducció del semiconductor. Si la banda de conducció és el pou i la banda de valència del semiconductor pot donar electrons en el forat que hi hagi en l'estat excitat d'un altre sensibilitzador, aleshores tindria un sistema que encara retindria l'esquema seqüencial: límit de fase, sensibilitzador, pou, un altre límit de fase, sensibilitzador, font. Eventualment ambdós sistemes podrien ésser connectats per un fil (figura 7).





Funcionalització  
 TPYP 600 Å<sup>2</sup>/ porfirina  
 TPYPALK.180 Å<sup>2</sup>/ porfirina

Fig. 6

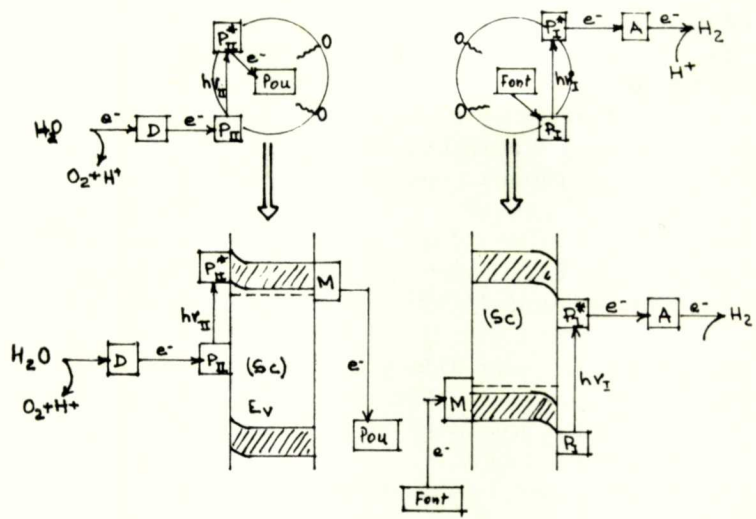


Fig. 7

La selecció dels sensibilitzadors s'ha de fer de manera que un tingui l'estat excitat per sobre de la banda de conducció del semiconductor i l'altre tingui el buit creat en l'HOMO, per sota de la banda de valència.

Quins semiconductors i quins colorants poden ésser utilitzats? El ZnO ha estat el primer semiconductor experimentat. No absorbeix fins per sota de 500 nm, però amb rosa de Bengala el semiconductor queda sensibilitzat i hom pot construir una pila fotoconductora amb un elèctrode de platí. Els corrents fotoinduïts, així creats són molt petits. Utilitzant ZnO sintetitzat, l'eficiència puja fins al 0,1 de rendiment quàntic (és a dir, el 10 %).

El TiO<sub>2</sub> també ha estat utilitzat. El desnivell entre les bandes és més gran. El TiO<sub>2</sub> no cessa d'absorbir fins a 380 nm. Quan s'illumina per sota de 380 nm, a la superfície del TiO<sub>2</sub> apareix O<sub>2</sub> i en el platí H<sub>2</sub>. Perquè l'eficiència sigui gran el quantum ha d'ésser de 320 nm o més curt, i això no té interès des del punt de vista de l'energia solar; no s'han trobat sensibilitzadors que facin possible la reacció a  $\lambda$  més llargues.

També ha estat experimentat el ZnO amb ftalocianines com a sensibilitzadors; el sistema dóna corrent però no genera gasos.

D'altra banda, encara no ha estat construït un semiconductor en el cantó del platí, és a dir per l'altra part del sistema, per tal de fer ús de l'espectre solar sencer. Probablement hauria d'ésser sulfur de cadmi, sulfur de molibdè o algun altre semiconductor positiu més que no pas un semiconductor negatiu. Es fan esforços per a sintetitzar-lo o per a sensibilitzar i protegir del medi àcid semiconductors positius d'aquest tipus, de manera que puguin generar hidrogen sense descomposició.

El tipus de sistema de semiconductor sensibilitzat que persegueix Calvin és el de «límit de fase» sòlid/líquid. Hom creu avui en dia que la *transferència electrònica en un «límit de fase» és l'aspecte essencial* contingut en la membrana fotosintètica natural. És a dir, un límit de fase al llarg de la qual l'electró excitat pugui passar en una direcció però no pugui retornar, que no pugui seguir el camí invers. De fet és només des de fa dos o tres anys que s'ha establert el caràcter de colorant tensioactiu per a la clorofilla. I així, fins ara, no s'han pogut desenvolupar porfirines que fossin tensioactives i que quedessin en la superfície de les interfases de les micelles oli-aigua.

Seguint aquesta idea, Calvin ha pogut estudiar la transferència fotoelectrònica a través de micelles formades per oli (en realitat un fosfolípid, la fosfatidilcolina) i aigua. En la fase lipídica hi ha estat dissolt n-hexadeciltetrapiridilporfirina, i en la fase acuosa una quinona (l'antraquinona-2-sulfonat sòdic) que té un cert caràcter lipofílic, per a portar-la a prop de la interfase. En aquestes condicions Calvin mesura el *quenching* de la fluorescència de la porfirina. Aquest *quenching* només es pot produir amb transferència d'electrons, perquè l'estat excitat de la porfirina és més baix que l'estat excitat de

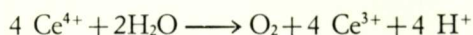
la quinona; si no fos així, hi podria haver una simple transferència d'energia.

L'eficàcia del *quenching* és de  $10^4$ - $10^5$  vegades més gran quan hom treballa en fase heterogènia (micella), comparada amb un valor de 500 en fase homogènia. Això sembla indicar que la quinona actua com a bon acceptor en la interfase però no tant bo en medi homogeni.

Aquesta acció del límit de fase ha estat brillantment demostrat per J. M. Lehn, que ha fet l'experiment següent: separar amb un filtre de Millipore impregnat amb vitamina K<sub>3</sub> (menadiona, un transportador d'electrons) dues solucions, una d'EDTA, proflavina i metilviologen, i l'altra d'una sal de ferro (III). Irradiada la primera solució, la proflavina excitada dona un electró al dicatió metilviologen transformant-lo en  $MV^{+}$  i accepta electrons de l'EDTA. El  $MV^{+}$  és capaç aleshores de donar electrons a través de la membrana i reduir el  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$ . Aquesta fotoreducció no té lloc si la membrana no està impregnada del transportador d'electrons.

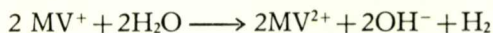
Grätzel, d'altra banda, sembla que ha resolt la investigació apuntada per Calvin en l'ús de semiconductors. És conegut que els catalitzadors redox com  $PtO_2$  i  $IrO_2$  promouen l'evolució d'oxigen de l'aigua. Grätzel ha trobat que les formes col·loïdals d'aquests òxids catalitzen molt més eficaçment aquestes reaccions.

Com a sistema test per a l'evolució de  $O_2$  utilitza una solució acuosa de sulfat de ceri (IV) en  $H_2SO_4$  1N. La reacció cinèticament inhibida:

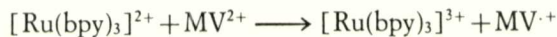


s'accelera per òxids de metalls nobles; així per a  $5 \times 10^{-3}$  mol  $l^{-1}$  de  $RuO_2$ ,  $k = 0,3 h^{-1}$  a  $25^\circ C$ . És a dir, l'espectre d'absorció del  $Ce^{4+}$  passa al del  $Ce^{3+}$  en 4 minuts. Alhora es pot detectar el  $O_2$  evolucionat amb un aparell adequat. Si hom utilitza Ru, el metall esdevé en la seva superfície  $RuO_2$  i el col·loïde queda estabilitzat per l'alcohol polivinílic (PVA) afegit. Les partícules de Ru/ $RuO_2$  actuen com a microelectrodes i transfereixen electrons al  $Ce^{4+}$  donant lloc a una polarització anòdica fins que el potencial de la partícula és suficientment positiu per a alliberar  $O_2$ . La  $k$  que es troba en aquestes condicions és de  $28 h^{-1}$  per a  $1,3 \times 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  de ruteni col·loïdal, és a dir 100 vegades més gran, tot i que la concentració de metall és 40 vegades més petita.

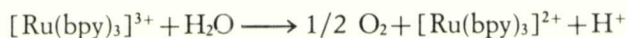
L'avantatge dels catalitzadors col·loïdals esdevé aparent en l'evolució d'hidrogen induïda per la llum a partir de l'aigua. El sistema que hom utilitza és una solució aquosa de tris(bipiridina)ruteni (II), metilviologen ( $MV^{2+}$ ) i EDTA (com a font d'electrons).



El  $MV^{2+}$  es redueix pel  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  fotoexcitat.



i eventualment el  $[Ru(bpy)_3]^{3+}$  reacciona amb l'aigua per a donar  $O_2$



Aquesta reacció, però, necessita un catalitzador del tipus  $RuO_2$ .

Les eficiències relatives dels catalitzadors emprats es veuen en la figura 8.

### EVOLUCIÓ DE $H_2$ FOTOINDUÏDA

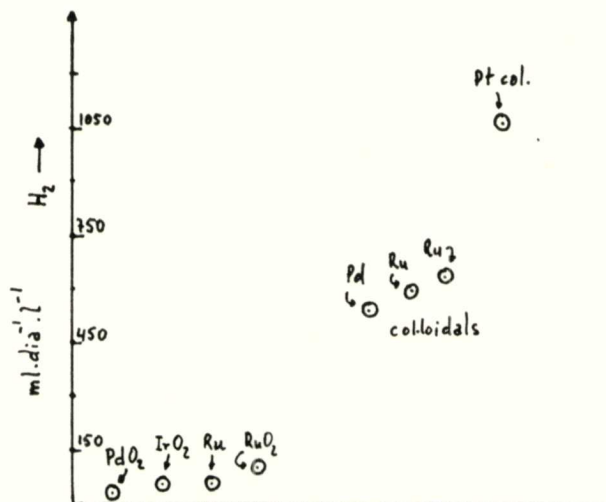
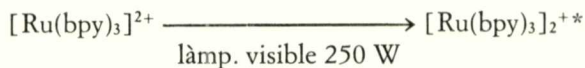


Fig. 8

El Pt coloidal és el catalitzador més eficient per a donar  $H_2$ .

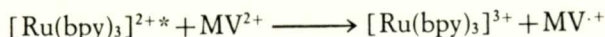
Per tal de fer les coses més atractives Grätzel ha acoblat dos catalitzadors redox que permeten la ruptura àcida de l'aigua per la llum. Els experiments per a la producció simultània de  $H_2$  i  $O_2$  induïda per la llum els fa amb  $RuO_2$  i Pt.

En primer lloc el  $[Ru(bpy)_3]^{+2}$  actua com a fotosensibilitzador:



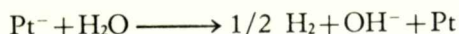
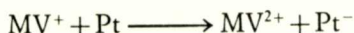


aquest estat excitat redueix el  $MV^{2+}$

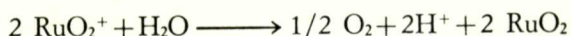
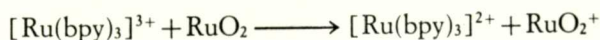


en un procés controlat per difusió. Els productes de reacció tenen les característiques termodinàmiques de produir  $O_2$  i  $H_2$  a partir de l'aigua. Però perquè tinguin lloc es necessiten catalitzadors molt actius, si no la reacció contrària té lloc amb una  $K = 2,4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

El Pt col·loidal, en una concentració de  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  reoxida el  $MV^{\cdot+}$  en microsegons i, en presència d'aigua, la descompon i té lloc l'evolució d'hidrogen.



D'altra banda el  $RuO_2$  mediatitza l'evolució de  $O_2$



La figura 9 indica l'acoblament dels dos catalitzadors

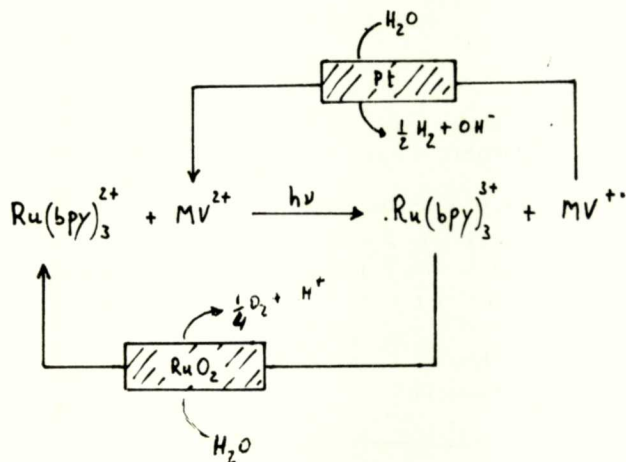


Fig. 9

Una reacció típica consisteix en: una solució  $10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  i  $2 \times 10^{-3}$  mol  $l^{-1}$  de  $MV^{2+}$  a pH 4,7 en presència de  $RuO_2$  col·loidal (4,5 mg en 150 ml); així hom obté 0,3 ml de  $O_2$  i 0,6 ml de  $H_2$  després de 3 hores d'illuminació amb una bombeta de 250 W. No hi ha depleció important en els reactius.

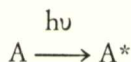
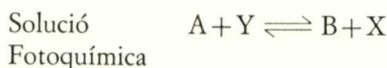
Bé, aquesta evolució de gasos no és massa important, però cal entendre que estem en presència d'una investigació inicial i no hi ha dubte que en un proper futur es millorarà, tot fent el procés industrialment viable.

### PILES FOTOGALVÀNIQUES

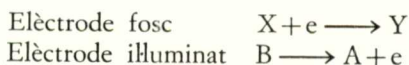
Una altra manera d'abordar el problema és el desenvolupament de piles fotogalvàniques, on el sensibilitzador no és una porfirina sinó un compost orgànic capaç de reduir-se en l'estat excitat i oxidar-se fàcilment.

Una pila fotogalvànica típica consisteix en una fina capa d'electròlit (essessor de 0,1 a 1,0 mm) continguda entre dos elèctrodes paral·lels. La radiació solar penetra en la pila a través d'un elèctrode semitransparents (elèctrode il·luminat) i, com a conseqüència de l'excitació de la solució fotogalvànica, tenen lloc les reaccions que esmentem més avall.

El sistema més simple d'una pila fotogalvànica és constituït per dos parells redox A/B i X/Y, amb els equilibris següents:

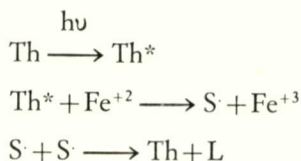


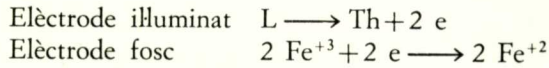
Electroquímica



Els càlculs teòrics portats a terme recentment han demostrat que l'eficiència de la pila fotogalvànica òptima podria ésser del 18 %.

El sistema fotogalvànic més ben estudiat fins al moment present ha estat la pila de ferro ( $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ) i tionina (Th), on tenen lloc les reaccions següents:





Els problemes que presenten els sistemes fotogalvànics actuals són:

- 1) El colorant base (la tionina) és poc soluble en medi aquós (sol. inferior a  $10^{-2}M$ )
- 2) La fem generada per la pila és baixa

La insolubilitat del colorant implica que part de la reacció lluminosa s'absorbeix bastant lluny de l'elèctrode il·luminat, per la qual cosa la reacció



destrueix la leucotionina abans d'arribar a l'elèctrode (la densitat òptica és relativament baixa i la llum penetra considerablement en l'electròlit).

Hom està portant ara la investigació cap a la síntesi de colorants tiazínics més solubles, i a desplaçar al màxim d'absorció del colorant cap al visible i a incorporar al nucli de tiazina grups electrodonants per tal de fer més negatiu el potencial normal d'elèctrode del parell tianina/leucotianina.

#### L'HIDROGEN COM A COMBUSTIBLE

Adaptar-se a les fluctuacions del consum d'energia és relativament simple amb els hidrocarburs: hom pot regular la producció d'un reactor tèrmic en funció de la demanda.

Amb les energies que es desenvolupen actualment, la cosa es pot fer més difícil. Estic pensant especialment en els reactors nuclears i en les cèl·lules fotogalvàniques.

En el cas dels reactors nuclears s'està pensant a derivar l'energia cap a l'electròlisi de l'aigua de manera que es pogués fer un emmagatzematge d'hidrogen. En el cas de l'energia solar ja hem vist que es tendeix a l'aprofitament de manera que ens proporcioni  $H_2$ : les cèl·lules fotogalvàniques són més cares, però àdhuc pensant que aquesta fos l'única sortida actual (esperant el desenvolupament d'una dissociació directa de l'aigua), hom podria aprofitar l'electricitat produïda per elles per a descompondre l'aigua un altre cop en  $H_2$  i  $O_2$ .

En definitiva, l'emmagatzematge del  $H_2$  serà un procés molt més eficaç que no pas l'emmagatzematge tèrmic.

Hi ha dos problemes en la utilització del  $H_2$  com a combustible. En pri-

mer lloc, com s'emmagatzema realment. En segon lloc, com s'utilitza com a combustible, considerant les seves característiques físiques i químiques que el fan extremament perillós.

#### EL PROBLEMA DE L'HIDROGEN

La importància creixent de l'hidrogen en l'economia i la diversificació de la seva utilització han portat a pensar seriosament en el problema del seu emmagatzematge.

L'emmagatzematge fix de grans quantitats podem imaginar-nos que es podrà fer en gran cavitats naturals del tipus de les ja utilitzades per al gas natural. Però la utilització de petites quantitats, l'ús discrecional, porta molts problemes.

Ara es fa en botelles d'acer amb el gas comprimit a 200 bar; la densitat d'emmagatzematge és mol baixa, 20 g H<sub>2</sub>/kg, és a dir, fan falta 50 kg d'acer per emmagatzemar 10 m<sup>3</sup> de gas (cn). D'altra banda la fragilització dels acers per concurs de l'hidrogen implica un control rigorós i periòdic dels envasos.

L'emmagatzematge en forma líquida ha estat desenvolupat per la NASA per als seus vols espacials. Les cisternes criogèniques en aliatges lleugers poden contenir fins a 500 g H<sub>2</sub>/kg. El poder calorífic elevat de l'hidrogen (quasi 3 vegades per kg que la gasolina) ha fet pensar que podria ésser emprat per al transport aeri; però la baixa densitat, 0,07 g cm<sup>-3</sup>, fa preveure l'ús de dipòsits tres vegades més voluminosos que els actuals. El perill d'explosions, d'altra banda, del H<sub>2</sub> líquid és molt gran en cas de fugues. No així per al H<sub>2</sub> gasós, que és, si fa no fa, com el del CH<sub>4</sub>.

La solució sembla que es trobi en la formació d'hidrurs metàl·lics reversibles. La formació d'hidrurs genera calor i la dissociació gradual de l'hidrur en H<sub>2</sub> i metall necessita l'aportació de calor.

Tres hidrurs estan essent estudiats en raó de llurs possibilitats d'aplicació: l'hidrur de ferro i titani (FeTiH<sub>2</sub>), l'hidrur de lantà i níquel (LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) i l'hidrur de magnesi. Els dos primers semblen inadequats per a utilitzar l'hidrogen en vehicles mòbils, per tal com l'alliberament de 10 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> implica 50 kg de hidrur, però es descomponen a temperatura pràcticament ambient.

L'hidrur de magnesi té avantatges com el baix preu del Mg i el fet d'ésser molt lleuger, 1,6 g·cm<sup>-3</sup>, és a dir, només el doble de la gasolina. Té inconvenients com el d'ésser tèrmicament estable i que la seva formació és penosa (lenta). La forta estabilitat tèrmica prové del fet que els enllaços Mg-H són covalents (en contra dels enllaços H-Fe o H-Ti).



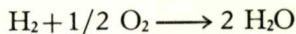
De tota manera, a França i concretament al Centre d'Estudis Nuclears de Grenoble i a Bordeus, han aconseguit de rebaixar la temperatura de dissociació addicionant metalls desestabilitzadors com el níquel o el coure.

La formació ràpida de l'hidrogen també s'ha esdevingut possible addicionant un 10 % d'aliatge LaNi<sub>5</sub>. Sense catalitzador cal una setmana a 30 bar i 350° C per a aconseguir MgH<sub>1,6</sub>. En les mateixes condicions, si hi ha LaNi<sub>5</sub> només cal 1 hora, i a 40 bar només alguns minuts.

Les característiques del nou material són d'un interès evident. Mentre 10 m<sup>3</sup> necessiten 50 kg en ampolles o en forma de FeTiH<sub>2</sub>, sota la forma de MgH<sub>2</sub> són 11 kg, i amb el 10 % de aliatge 13 kg. La mateixa autonomia que amb 100 l de gasolina es té amb 200 kg d'hidrur. D'altra part, la presència de LaNiH<sub>6</sub> permet una primera producció de H<sub>2</sub> en fred, la combustió del qual donarà el calor suficient per a dissociar el MgH<sub>2</sub>.

#### EL PROBLEMA DE «CREMAR» HIDROGEN

Evidentment la reacció més simple és la de l'oxidació directa:



Però han estat desenvolupats altres mètodes, com és ara les cèl·lules de combustible i la hidrogenació de carbó. El primer mètode dona directament energia elèctrica. El segon, hidrocarburs que poden entrar en el cicle ja conegut del petroli.

#### CÈL·LULES DE COMBUSTIBLE

Converteixen l'energia química d'un combustible directament en electricitat. Foren inventades per Grove l'any 1839, però fins ara no han estat utilitzades acuradament (Gèminis i Apollo). Consten de dos elèctrodes (un de positiu —càtode— i un de negatiu —ànode—). El combustible (H<sub>2</sub>) és fornit en l'ànode i l'oxigen (aire) en el càtode. Els elèctrodes estan separats per un electròlit, que avui dia és H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Un catalitzador en l'ànode porós (Pt) dissocia les molècules de H<sub>2</sub> en ions H<sup>+</sup> i electrons. Si l'electròlit és àcid, els H<sup>+</sup> emigren cap al càtode, on reaccionen amb electrons i l'oxigen i donen H<sub>2</sub>O.

El voltatge màxim produït per una cèl·lula de combustible (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) a pressió i temperatura ordinàries és d'1,23 volts. El real és de 0,6 a 0,85 volts. Les cèl·lules d'àcid fosfòric treballen a 150-200° C. Les de HK treballen entre

50-150° C, i han d'operar amb H<sub>2</sub> pur (que aquest seria el cas si es pogués fer H<sub>2</sub> fotoquímicament).

També s'estan estudiant les de carbonat fos. De tota manera, actualment les de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> semblen les més desenvolupades. L'any passat hom esmerçà aproximadament 48 milions de dòlars als EE. UU. en l'estudi de cèl·lules de combustible; 39 milions foren per a les de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

L'eficàcia és molt gran, perquè no és limitada pel cicle de Carnot. D'altra banda estan molt indicades per a proporcionar energia «seguint la càrrega».

Amb tot això que hem dit, sembla que hi hagi una certa esperança en el desenvolupament de la utilització racional de l'energia solar que desembarà en una tecnologia certament diferent de l'actual. Ja és molt que la comunitat científica, des de diferents angles, s'hagi posat a treballar sobre un problema que si és pungent per a la nostra generació, encara ho serà més per a la dels nostres néts si no som capaços de resoldre'l ara.

JOSEP FONT I CIERCO

[*Catedràtic de Química Orgànica. UAB*]