

## Metodi innovativi per la sintesi di idrogeno basati su pressione e fotoattivazione

### I. INTRODUZIONE

La crescente richiesta di energia a livello mondiale pone grossi problemi in termini di disponibilità, approvvigionamento e sostenibilità ambientale delle fonti energetiche. Una delle principali sfide per la ricerca scientifica è infatti rappresentata dalla ricerca di fonti energetiche alternative agli idrocarburi fossili, rinnovabili e a basso impatto ambientale. L'idrogeno, in particolare, è considerato il vettore energetico del futuro per la sua reazione di ossidazione in presenza di ossigeno, dalla quale si ottengono energia e acqua, senza emissione di inquinanti o gas responsabili dell'effetto serra.

L'idrogeno può essere sintetizzato a partire da idrocarburi leggeri, carbone, biomasse e acqua. Attualmente la maggior parte dell'idrogeno prodotto è sintetizzato a partire da reforming di gas naturale. Oltre a essere economicamente dispendioso e a produrre gas nocivi, questo processo si basa sull'impiego di fonti non rinnovabili. Lo studio di metodi innovativi per la sintesi di idrogeno assume quindi un'importanza fondamentale sotto il profilo energetico e ambientale. In particolare la sintesi di idrogeno a partire dalla dissociazione dell'acqua rappresenterebbe una soluzione al problema sia in termini di approvvigionamento che in termini ambientali. La ricerca in questo campo è attualmente focalizzata sullo studio di metodi fotoelettrolitici, basati sull'impiego di catalizzatori in grado di rendere il processo di dissociazione dell'acqua accessibile mediante l'assorbimento di luce solare.

Negli studi presentati in questo lavoro si è deciso di adottare un approccio diverso al problema, studiando la possibilità di sfruttare le condizioni di

\* *LENS - European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy*

elevata densità, realizzabili ad alta pressione, per sintetizzare idrogeno a partire da miscele di sistemi molecolari semplici e acqua. Alcuni studi in cella a incudine di diamante (DAC) hanno infatti messo in evidenza la possibilità di sfruttare le condizioni di alta pressione per indurre reazioni chimiche estremamente efficienti in sistemi molecolari semplici. Nei sistemi molecolari la riduzione delle distanze intermolecolari in seguito all'applicazione di pressioni che arrivano fino alle centinaia di GPa, come quelle generate dalla DAC, offre la possibilità di esplorare regioni della superficie di potenziale intermolecolare dove le molecole si comportano in modo non convenzionale. Per pressioni sufficientemente alte il potenziale di interazione intermolecolare diventa infatti confrontabile con quello intramolecolare. In queste condizioni le molecole diventano instabili e il sistema evolve verso una ridistribuzione della densità elettronica caratterizzata dalla trasformazione chimica delle molecole iniziali verso i prodotti di reazione. Processi di questo tipo possono avvenire in modo reversibile al rilascio della pressione, come ad esempio nel caso dell'oligomerizzazione di  $O_2$  a  $O_8$  (Lundegaard et al., 2006), dell'amorfizzazione della  $CO_2$  (Santoro et al., 2006) per dare un solido esteso con struttura tipo silice e della polimerizzazione di  $N_2$  (Eremets et al., 2004). In altri casi la ricostruzione dei legami avviene in modo irreversibile, con formazione di prodotti di reazione recuperabili a condizioni ambiente, come ad esempio nelle polimerizzazioni, oligomerizzazioni o amorfizzazioni di idrocarburi contenenti legami insaturi (Schettino et al., 2005) o nella sintesi di materiali inorganici amorfi e cristallini (Hubert et al., 1998). Le modalità di ricostruzione dei legami chimici ad alta pressione seguono meccanismi diversi rispetto a condizioni ambiente. Ad alta pressione le molecole sono infatti soggette ai vincoli imposti dall'elevata densità. In fase cristallina questi vincoli definiscono barriere energetiche che individuano percorsi di reazione preferenziali, secondo il principio topochimico, in base al quale risultano favoriti meccanismi in cui il riarrangiamento tra le molecole di reagente e quelle di prodotto è minimo (Boldyreva et al., 1999, Cohen et al., 1964). Inoltre l'attivazione della reazione è regolata dai fononi reticolari della fase cristallina che sono responsabili per il raggiungimento istantaneo delle distanze intermolecolari efficaci (Ciabini et al., 2007).

L'importanza dello studio di questi processi è legata ad aspetti di carattere fondamentale, come l'avanzamento della conoscenza sul comportamento della materia in condizioni estreme di pressione e temperatura, ma anche a potenziali risvolti applicativi per quanto riguarda la messa a punto di nuovi metodi sintetici tra cui la sintesi di materiali innovativi di interesse energetico e tecnologico recuperabili a condizioni ambiente.

Sebbene la possibilità di sintetizzare materiali innovativi di interesse energetico e tecnologico renda questi processi estremamente interessanti, il raggiungimento di pressioni superiori a 1 GPa rappresenta attualmente un limite per le tecnologie industriali, che lavorano su grandi volumi e operano tipicamente al di sotto di tale limite. Tuttavia in alcuni casi il popolamento degli stati elettronici eccitati delle molecole è in grado di abbassare notevolmente la pressione di reazione e di attivare reazioni chimiche in modo estremamente efficiente, rendendo questi processi accessibili alle attuali tecnologie industriali. Ad esempio, impiegando lunghezze d'onda nel visibile e nel vicino UV, è possibile indurre la polimerizzazione selettiva e quantitativa di butadiene (Citroni et al., 2002) ed etilene (Ceppatelli et al., 2004), rispettivamente a trans-polibutadiene e polietilene altamente cristallino a elevata densità, a temperatura ambiente e per pressioni inferiori al GPa, in totale assenza di solventi, catalizzatori e iniziatori radicalici. Il polietilene così ottenuto, in particolare, è un materiale di elevato interesse tecnologico in vista di un suo potenziale impiego nelle protesi mediche da impianto. L'efficienza di questi processi è legata ai cambiamenti conformazionali della molecola nello stato eccitato e alla riduzione delle barriere rotazionali per riarrangiamenti interni, che sono in grado di ridurre le distanze intermolecolari e favorire la propagazione della reazione.

In questo studio abbiamo pensato di sfruttare gli effetti combinati di pressione e fotoeccitazione per studiare sistemi di interesse energetico. In particolare è stata esplorata la possibilità di sintetizzare idrogeno molecolare a partire da sistemi costituiti da acqua e altre molecole semplici, che diano luogo a fasi fluide o a clatrati idrati. Questi ultimi sono solidi cristallini costituiti da acqua e altre molecole di piccole dimensioni, chiamate molecole ospite. In questi solidi le molecole d'acqua danno luogo, attraverso legami a idrogeno, a una struttura tridimensionale caratterizzata dalla presenza di cavità di varie dimensioni in cui trovano posto le molecole ospite, creando così condizioni ottimali per quanto riguarda la miscibilità dei reagenti. I clatrati idrati sono sistemi molto diffusi nell'universo, sia in ambienti terrestri, come il permafrost polare o le profondità oceaniche, che in ambienti spaziali, come corpi celesti, comete o altro materiale interstellare. Esistono stime in base alle quali la quantità di carbonio presente sulla Terra sotto forma di clatrati idrati di gas naturale sarebbe due volte superiore alla quantità di carbonio immagazzinata nei giacimenti fossili. Lo studio di questi sistemi riguarda molteplici aspetti: interessi energetici ed economici legati allo sfruttamento di tali depositi, studi scientifici sull'evoluzione chimica dell'universo, possibili applicazioni tecnologiche (trasporto, immagazzinamento e sequestro di gas nocivi), soluzione di

problematiche di carattere industriale (ostruzione delle linee estrattive) e implicazioni di carattere ambientale (impatto sul riscaldamento globale dovuto alla decomposizione dei clatrati idrati di gas naturale).

L'attività di ricerca si è focalizzata sulla possibilità di indurre reattività in questi sistemi sfruttando il carattere dissociativo degli stati elettronici dell'acqua in condizioni di elevata densità, dove le distanze intermolecolari sono ridotte e la probabilità che le specie eccitate siano coinvolte in un evento reattivo diventa statisticamente significativa rispetto a quella della loro ricombinazione. In questo modo l'acqua, una molecola ricca di idrogeno, abbondante, economica e a bassissimo impatto ambientale, agisce sia da reagente che da attivatore fotochimico della reazione. Il meccanismo di reazione procede attraverso la generazione di radicali  $\dot{\text{O}}\text{H}$  estremamente reattivi in grado di attivare reazioni chimiche anche in molecole estremamente stabili.

Sono stati scelti sistemi  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ , in modo da studiare la reattività fotoindotta ad alta pressione sia su molecole già intrinsecamente reattive, come il CO, che su molecole estremamente stabili, come  $\text{N}_2$ . Inoltre è stata studiata la reattività in clatrati idrati di idrocarburi semplici, che rappresentano sistemi modello in chimica organica e sono relativamente ricchi di idrogeno. Acetilene, etilene e etano sono infatti i sistemi più semplici contenenti rispettivamente un triplo, un doppio e un singolo legame tra atomi di carbonio, mentre il propilene è la molecola organica più semplice contenente un legame singolo e uno doppio.

La reattività di questi sistemi è stata studiata per mezzo di tecniche di spettroscopia vibrazionale FTIR e Raman, che consentono un monitoraggio diretto sulla modalità di ricostruzione dei legami chimici.

## 2. STRUMENTAZIONE

Gli studi sono stati condotti usando celle a incudine di diamante di tipo pneumatico equipaggiate con diamanti IIa con diametro di 400-600  $\mu\text{m}$ , selezionati per emissioni di fluorescenza ultra-basse. Il campione è stato confinato lateralmente mediante guarnizioni metalliche di acciaio o renio. Le dimensioni della zona campione nei vari esperimenti sono tipicamente quelle di un cilindro del diametro di 150-300  $\mu\text{m}$  e altezza 50  $\mu\text{m}$ . La pressione è stata misurata con il metodo della fluorescenza del rubino (Syassen, 2008). I campioni sono stati caricati nella DAC per mezzo di strumentazione appositamente progettata e sviluppata, che consente la condensazione separata dell'acqua e dei gas sulle facce piccole dei diamanti, con la cella montata

all'interno di un criostato a ciclo chiuso. La deposizione viene eseguita per mezzo di un capillare inserito tra i diamanti della cella, distanziati di  $\sim 2$  mm. Il capillare è collegato a una linea di deposizione esterna che viene tenuta sotto vuoto per alcune ore prima del caricamento. L'acqua è stata condensata a 120 K, usando He come gas di trasporto. Gli altri componenti della miscela sono stati depositati a temperature inferiori alla loro temperatura di solidificazione. L'intero processo può essere seguito attraverso un microscopio, in modo da avere una stima qualitativa della quantità di prodotti depositati. Una volta caricato il campione, la cella viene chiusa meccanicamente e viene applicata pressione ai diamanti facendo entrare He nella membrana. Il campione viene riportato a temperatura ambiente avendo cura di non fare aumentare la pressione nella membrana.

Gli spettri FTIR sono stati registrati usando uno spettrometro Bruker IFS-120 HR modificato per eseguire misure su campioni in cella a incudine di diamante (Bini et al., 1997). Gli spettri Raman sono stati registrati in configurazione di back scattering, usando le lunghezze d'onda a 647.1 nm e 752.5 nm di una sorgente laser a ioni Kr, con potenze tra 40-250 mW. La radiazione raccolta è stata dispersa usando un reticolo con 900 solchi per millimetro montato sull'ultimo stadio di un monocromatore triplo e rivelata attraverso un CCD raffreddato ad azoto liquido, con una risoluzione di  $0.7\text{ cm}^{-1}$ . La reattività fotochimica è stata indotta usando l'emissione multiriga centrata a 350 nm di un laser a ioni Ar.

### 3. PROPRIETÀ FOTOCHIMICHE E FOTOFISCHE DELL'ACQUA

I primi stati elettronici eccitati dell'acqua A ( $^1B_1$ ), B ( $^1A_1$ ), C ( $^1B_1$ ), D ( $^1A_1$ ) si trovano a 7.447 eV (166.5 nm), 9.672 eV (128.2 nm), 10.011 eV (123.8 nm) e 10.163 eV (122 nm) rispetto allo stato elettronico fondamentale X ( $^1A_1$ ) (Williams et al., 1976 e Mota et al., 2005). Al primo di questi stati corrisponde un assorbimento molto largo che inizia a 7.069 eV (175.4 nm). È riportato in letteratura che l'eccitazione di molecole d'acqua con energie superiori a 6.5 eV (191 nm), mediante processi di assorbimento a uno o due fotoni, dà luogo alla formazione di specie transienti identificate come  $\dot{O}H$ , H,  $H_3O^+$  ed  $e^-_{hyd}$  (elettrone idrato). L'elettrone idrato in particolare è molto studiato poiché ha uno spettro di assorbimento caratteristico che si estende nel visibile e nell'infrarosso (1-3.5 eV) (Thomsen et al., 1999). I meccanismi di fotodissociazione dipendono dall'energia dell'eccitazione, dallo stato elettronico interessato dalla transizione, dalla forma e posizione delle superfici di

potenziale degli stati elettronici e dalla presenza di intersezioni coniche tra questi ultimi. I modelli proposti per spiegare i meccanismi di fotodissociazione dell'acqua sono due (Reuther et al., 1996). Il primo prevede la formazione di un radicale  $\dot{\text{O}}\text{H}$  e di un atomo di idrogeno eccitato, che reagisce con una molecola d'acqua per generare uno ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{e}^-_{\text{hyd}}$ . Il secondo prevede il trasferimento di uno ione  $\text{H}^+$  da una molecola d'acqua fotoeccitata a un'altra molecola d'acqua, con formazione di una specie  $\text{H}_3\text{O}^+$  e di uno ione  $\text{OH}^-$  in uno stato elettronico eccitato. Nell'acqua pura i tempi di vita di queste specie transienti, la cui formazione risulta completa dopo 500-600 fs, possono arrivare fino ai  $\mu\text{s}$ , anche se risultano notevolmente ridotti in presenza di alte concentrazioni di soluto. Nei nostri esperimenti è stata impiegata l'emissione multiriga di un laser a ioni Ar centrata a 350 nm (3.54 eV) per accedere al primo stato eccitato attraverso un meccanismo di assorbimento a due fotoni secondo la transizione  $\text{A} (^1\text{B}_1) \leftarrow \text{X} (^1\text{A}^1)$ .

#### 4. RISULTATI

##### 4.1 $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$

A temperatura ambiente per pressioni superiori a 0.15 GPa acqua e azoto danno luogo alla formazione di un clatrato idrato con struttura SII (NH-I). La formazione del clatrato idrato può essere osservata direttamente al microscopio attraverso la comparsa di una fase cristallina, in condizioni termodinamiche dove entrambi i componenti dovrebbero essere liquidi (Ceppatelli et al., 2009b, 2011). In queste condizioni il campione ha un aspetto eterogeneo e appare formato da una fase fluida trasparente e da una fase solida cristallina (fig. 1). Gli spettri Raman registrati nella fase cristallina rivelano la presenza di un doppietto nella regione dello stretching dell'azoto, dovuto all'occupazione delle due cavità del clatrato da parte delle molecole di azoto, mentre la fase fluida trasparente è costituita essenzialmente dall'azoto fluido in eccesso.

Irraggiando il campione per 1 h con una potenza di 500 mW per pressioni comprese tra 0.6 e 0.9 GPa, gli spettri IR e Raman non mostrano alcun segno di reattività. Rilasciando la pressione fino a 0.1 GPa si osserva la decomposizione del clatrato con la formazione di due fasi fluide, una ricca in azoto e l'altra ricca in acqua. Irraggiando il campione in queste condizioni (500 mW, 3 h) si osserva formazione di bolle all'interno del campione. Gli spettri Raman rivelano la comparsa delle caratteristiche bande rotazionali dell'idrogeno e di altri segnali attribuibili alla presenza di specie chimiche contenenti legami di

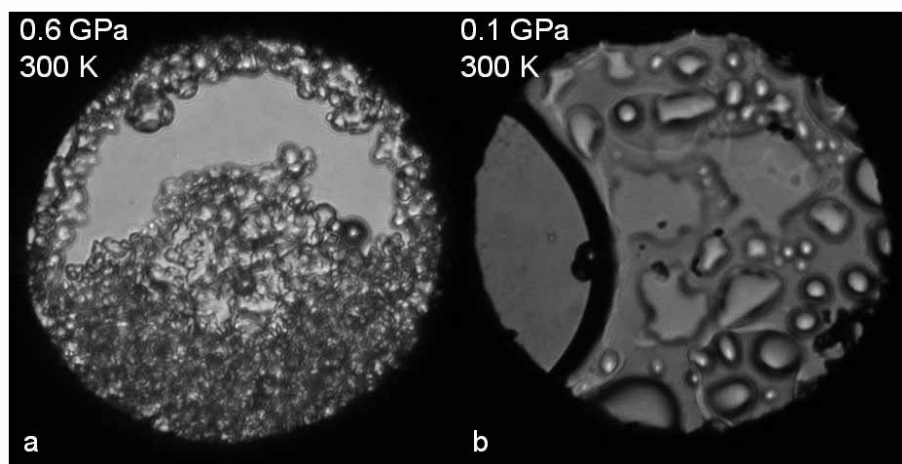


Fig. 1 Fotografie al microscopio di un campione costituito  $N_2/H_2O$  a 0.6 GPa (a) prima dell'irraggiamento, in cui si osserva la presenza dei cristalli del clatrato idrato di  $N_2$ , e a 0.1 GPa (b) dopo la reazione fotoindotta, in cui si osserva la decomposizione del clatrato e la formazione di bolle contenenti i prodotti di reazione

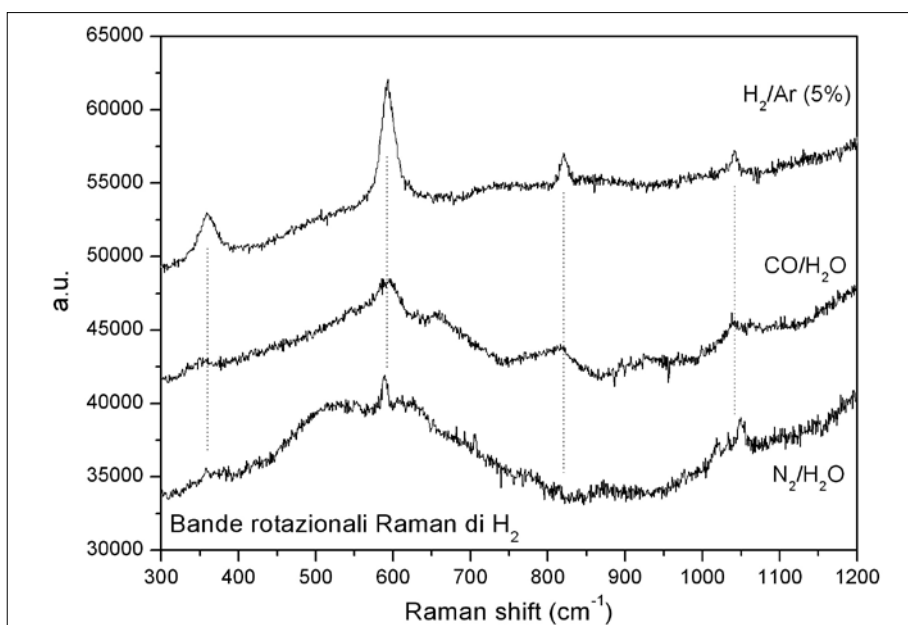


Fig. 2 Spettro Raman da cui si osserva la formazione di  $H_2$  in un campione di  $N_2/H_2O$  (traccia inferiore) e  $CO/H_2O$  (traccia intermedia). La traccia superiore rappresenta un campione di riferimento costituito da  $H_2$  in Ar (5% in moli)

tipo  $\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}-\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  che indicano la rottura incompleta del triplo legame della molecola di azoto (fig. 2).

Anche il campione di  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  appare costituito da una fase fluida trasparente e da una fase cristallina (Ceppatelli et al., 2009b, 2011). Gli spettri Raman misurati nelle due zone rivelano che la zona fluida, dove è presente una sola banda nella regione dello stretching del CO, è composta essenzialmente da CO, mentre quella cristallina, dove sono presenti due bande, è costituita dal clatrato di CO. In questo caso l'irraggiamento del campione a temperatura ambiente e a pressioni comprese tra 0.4 e 0.6 GPa è in grado di indurre reattività chimica nel clatrato. Nonostante il CO puro mostri reattività fotoindotta in fase fluida, la presenza dell'acqua favorisce notevolmente la trasformazione chimica, aumentando la quantità dei prodotti di reazione (Ceppatelli et al., 2009b). Al microscopio il campione appare costituito da un materiale solido di colore rosso scuro e da bolle di varie dimensioni. Gli spettri Raman all'interno delle bolle indicano la formazione di idrogeno molecolare (fig. 2) e  $\text{CO}_2$  e la diminuzione del CO. Il materiale rosso scuro è estremamente fluorescente ed è stato possibile caratterizzarlo solamente per mezzo di spettroscopia FTIR. Lo spettro di questo materiale appare simile al prodotto di reazione recuperato dalla reazione chimica del CO puro ad alta pressione (Ceppatelli et al., 2009a).

## 4.2 *Clatrati idrati di idrocarburi*

### 4.2.1 Acetilene/ $\text{H}_2\text{O}$

L'acetilene puro polimerizza spontaneamente a temperatura ambiente per pressioni superiori a 3 GPa dalla fase cristallina ortorombica. La reazione si propaga lungo la diagonale della faccia cristallina bc, dove le orientazioni e le distanze intermolecolari risultano favorite. Le caratteristiche del polimero sono fortemente dipendenti dalla natura policristallina del campione e dal suo irraggiamento, che provocano la ramificazione delle catene e l'interruzione della coniugazione estesa (Ceppatelli et al., 2000).

L'acetilene forma con l'acqua un clatrato idrato con struttura SI, in cui sono presenti due tipi di cavità di diverse dimensioni. A pressione ambiente e 143 K le cavità piccole sono parzialmente occupate, mentre quelle grandi risultano interamente occupate. La formazione del clatrato idrato nei nostri campioni può essere osservata direttamente al microscopio dall'aspetto del campione, nel quale si ha una evidente formazione di cristalli, in condizioni



in cui sia l'acqua che l'acetilene dovrebbero essere liquidi. Inoltre gli spettri Raman tra 0.1-0.6 GPa mostrano la presenza di una struttura di triplesso nella regione dello stretching  $C\equiv C$  ( $\nu_2$ ), dove per l'acetilene liquido è attesa una singola banda (Ceppatelli et al., 2011). Le due componenti a frequenza più alta sono correlabili con l'occupazione delle cavità del caltrato. Nel caso di una piena occupazione delle cavità il valore teorico del rapporto tra le intensità delle componenti relative a cavità grandi e piccole è 3. Mentre a pressione ambiente questo rapporto è 5, dai nostri spettri a 0.1 GPa si ricava un valore di 3.5, vicino al valore teorico per un'occupazione completa, che indica come l'aumento della pressione favorisca il riempimento delle cavità piccole.

Sono stati preparati campioni con differenti composizioni e sono stati eseguiti irraggiamenti impiegando differenti lunghezze d'onda. La reazione chimica è stata seguita mediante spettroscopia FTIR attraverso la diminuzione in intensità delle bande dei reagenti e la comparsa delle bande dei prodotti. La presenza di specie fluorescenti tra i prodotti di reazione non consente infatti l'utilizzo della spettroscopia Raman. Si è osservato che solamente fotoni a 350 nm sono in grado di indurre reattività nel sistema (Ceppatelli et al., 2009c, 2011). I risultati più interessanti riguardano i due casi limite in cui l'acqua e l'acetilene sono uno in largo eccesso rispetto all'altro. Nel caso di un eccesso di acetilene, irraggiando il campione si osserva che la reazione procede finché è presente acqua nel campione, esaurita la quale ulteriori irraggiamenti non sono in grado di far procedere la reazione. L'attivazione della reazione da parte dell'acqua risulta ancora più evidente dal campione in cui è essa è presente in largo eccesso rispetto all'acetilene. In questo caso pochi minuti di irraggiamento sono in grado di indurre la completa scomparsa delle bande dell'acetilene. Nonostante la formazione di idrogeno molecolare non possa essere direttamente rilevata, la formazione di una grande quantità di  $CO_2$  e la bassa intensità delle bande corrispondenti a legami C-H, lasciano supporre la presenza di  $H_2$  tra i prodotti di reazione.

#### 4.2.2 Etilene/ $H_2O$

L'etilene puro reagisce a temperatura ambiente per pressioni superiori a 3 GPa dalla fase cristallina monoclinica, con formazione di polietilene (Chelazzi et al., 2005). La pressione di reazione può essere abbassata fino a pochi decimi di GPa irraggiando il campione con lunghezze d'onda a 350 nm (Chelazzi et al., 2005). Nel sistema  $C_2H_4/H_2O$  si ha quindi una competizione tra i processi attivati dalla fotodissociazione dell'acqua e la polimerizzazione indotta dal popolamento degli stati elettronici eccitati dell'etilene.

A temperatura ambiente e poche centinaia di bar etilene e acqua danno luogo alla formazione di un clatrato idrato con struttura cubica SI (EH-I) stabile fino a 1.6 GPa. Per pressioni tra 1.6 e 2.0 GPa si ha la formazione della fase EH-II e per pressioni superiori a 2.0 GPa la formazione della fase EH-III, stabile fino a 3.0 GPa, dove si verifica la polimerizzazione dell'etilene. Irraggiando il campione a pressioni comprese tra 0.3 e 0.5 GPa, gli spettri IR mostrano la comparsa delle bande caratteristiche del polietilene e la formazione di quantità di CO<sub>2</sub> estremamente ridotte, indicando che il meccanismo di polimerizzazione dell'etilene risulta favorito rispetto alla reazione con i radicali prodotti dalla fotodissociazione dell'acqua (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

#### 4.2.3 Etano/H<sub>2</sub>O

A temperatura ambiente l'etano forma clatrati idrati per pressioni superiori a 0.1 GPa. Sono stati eseguiti numerosi irraggiamenti a 0.6 GPa e temperatura ambiente con potenze comprese tra 100 e 600 mW. Nonostante l'etano sia un idrocarburo saturo molto stabile la fotoattivazione delle molecole d'acqua è in grado di indurre una reazione chimica che può essere seguita dagli spettri FTIR, in cui si osserva la diminuzione in intensità delle bande dell'etano e la comparsa di assorbimenti nelle regioni del bending e dello stretching antisimmetrico della CO<sub>2</sub>, che indicano l'ossidazione degli atomi di carbonio dell'etano a opera delle specie eccitate generate dalla fotodissociazione dell'acqua (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

#### 4.2.4 Propilene/H<sub>2</sub>O

Il propilene puro reagisce spontaneamente comprimendo la fase fluida. A temperatura ambiente la reazione è stata osservata a 2.5 GPa, con formazione di oligomeri liquidi e solidi (Citroni et al., 2005). La pressione di reazione può essere abbassata fino a 0.7 GPa irraggiando il campione con lunghezze d'onda a 350 nm. In questo caso si osserva anche un aumento della quantità di propilene trasformato. In letteratura non sono presenti dati relativi alla formazione di un clatrato idrato di propilene ad alta pressione, tuttavia dagli spettri IR si osserva una diminuzione in intensità delle bande dell'acqua a ~ 0.7 GPa che, in analogia con quanto osservato in altri casi, può essere interpretata con la formazione di tale composto. Le bande dell'acqua si in-

tensificano nuovamente in seguito alla reazione a causa della decomposizione del clatrato. La reazione fotoindotta nel clatrato di propilene è in grado di trasformare completamente il campione usando la metà della potenza e un tempo di irraggiamento tre volte inferiore rispetto alla reazione fotoindotta nel propilene puro. Il coinvolgimento dell'acqua nella reazione è confermato anche dalla presenza della bande della  $\text{CO}_2$  tra i prodotti di reazione (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

## 5. DISCUSSIONE

La sintesi idrogeno a partire dalla fotodissociazione dell'acqua rappresenta un obiettivo molto ambizioso. La fotodissociazione dell'acqua con radiazioni di lunghezza d'onda inferiore a 200 nm è alla base di molte reazioni chimiche che avvengono nello spazio e riguardano ghiacci misti e idrati di varie molecole. Processi di questo tipo sono considerati gli stadi iniziali di reazioni che hanno portato alla formazioni di molecole protobiotiche. Mao et al. (Mao et al., 2006) hanno riportato la possibilità di indurre una dissociazione diretta dell'acqua in  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  ad alta pressione irraggiando cristalli di ghiaccio a 2.6 GPa con raggi X ad alta energia (10 KeV). L'impiego di tali pressioni e lunghezze d'onda risulta tuttavia di difficile applicazione pratica. Abbiamo pertanto pensato di impiegare condizioni di reazione meno drastiche, sfruttando le proprietà dissociative degli stati elettronici eccitati dell'acqua in presenza di altre molecole in grado di reagire con i radicali OH prodotti dalla fotodissociazione dell'acqua e favorire in questo modo la formazione di  $\text{H}_2$ . I risultati degli esperimenti condotti hanno mostrato che a temperatura ambiente e pressioni di alcuni decimi di GPa il primo stato elettronico eccitato dell'acqua può essere popolato per assorbimento a due fotoni con lunghezze d'onda a 350 nm, generando specie eccitate estremamente reattive. L'efficacia del metodo è stata testata sia su molecole già intrinsecamente reattive come il CO, che su molecole estremamente stabili, come la molecola di  $\text{N}_2$ , rivelando in entrambi i casi la formazione di idrogeno molecolare e di altri prodotti di reazione di interesse chimico. Nel caso di clatrati idrati di idrocarburi semplici la presenza di idrogeno non può essere osservata direttamente mediante spettroscopia Raman a causa della intensa emissione di fluorescenza di composti contenenti atomi di carbonio insaturi formatisi nel corso della reazione. Tuttavia l'elevata quantità di  $\text{CO}_2$  e la bassa intensità delle bande dovute ai legami C-H negli spettri IR lasciano supporre la formazione di  $\text{H}_2$ .

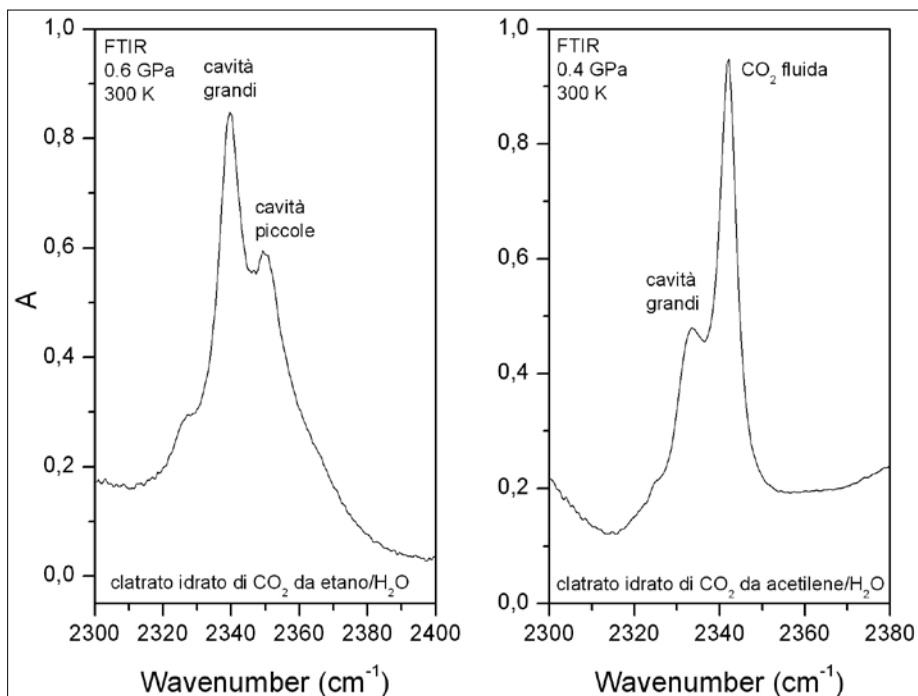


Fig. 3 *Regioni dello spettro FTIR nella zona dello stretching antisimmetrico della  $\text{CO}_2$  in un campione etanol/acqua (a sinistra) e acetilenel/acqua (a destra), dalle quali si osserva la formazione di un clatrato idrato di  $\text{CO}_2$*

Oltre alla formazione di idrogeno, un risultato particolarmente rilevante che emerge dagli studi condotti su sistemi contenenti acqua e atomi di carbonio, riguarda la possibilità di sequestrare direttamente nell'ambiente di reazione la  $\text{CO}_2$  prodotta sotto forma di clatrato idrato. Nel caso dei sistemi  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$  Il profilo di assorbimento infrarosso nella regione dello stretching antisimmetrico della  $\text{CO}_2$  mostra infatti una struttura a più componenti interpretabile con la formazione di un clatrato idrato di  $\text{CO}_2$ . L'analisi delle posizioni in frequenza e delle intensità relative delle singole componenti può essere usata per ottenere informazioni sulla struttura del clatrato e sull'occupazione delle cavità (fig. 3).

Futuri sviluppi riguardano la messa a punto di tecniche Raman per la rivelazione di  $\text{H}_2$  anche in campioni fluorescenti, impiegando lunghezze d'onda maggiori, come ad esempio a 785 nm, oppure sviluppando strumentazione per l'acquisizione di spettri Raman con sorgenti impulsate, in modo da separare temporalmente il segnale Raman dall'emissione di fluorescenza.

L'efficienza dei processi reattivi può essere inoltre aumentata utilizzando

campioni costituiti da clatrati idrati stechiometrici, per i quali ci si può aspettare che la formazione di idrogeno risulti massimizzata, minimizzando contemporaneamente la formazione di prodotti fluorescenti.

## 6. CONCLUSIONI

In tutti i sistemi studiati la generazione di specie eccitate per assorbimento a due fotoni nel vicino UV da parte delle molecole d'acqua si è rivelata un metodo molto efficace per attivare reazioni chimiche in miscele acquose di molecole semplici. La formazione di idrogeno molecolare è stata osservata direttamente nei sistemi  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$ , e può essere ipotizzata per via indiretta nelle miscele contenenti idrocarburi. Nel caso di queste ultime i metodi impiegati offrono l'opportunità di sequestrare in situ la  $CO_2$  prodotta sotto forma di clatrato idrato, in vista di un suo possibile immagazzinamento ed eventuale successivo trattamento. Inoltre i processi reattivi sono stati indotti in totale assenza di solventi, catalizzatori o iniziatori radicalici, utilizzando solamente pressione e fotoeccitazione. Le basse pressioni di reazione e le lunghezze d'onda impiegate suggeriscono un possibile impiego di questi metodi sintetici per applicazioni su grandi volumi sfruttando l'energia solare.

## RINGRAZIAMENTI

Le ricerche condotte presso il Laboratorio Europeo di Spettroscopie non Lineari (LENS) sono state oggetto di finanziamento da parte dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto Firenze Hydrolab, (progetto motu proprio).

## RIASSUNTO

Questo studio ha messo in evidenza la possibilità di sintetizzare idrogeno molecolare a partire da miscele di sistemi molecolari semplici e acqua attraverso l'impiego combinato di pressione e fotoeccitazione, in totale assenza di solventi, catalizzatori e iniziatori radicalici. I metodi di sintesi presentati si basano sul carattere dissociativo degli stati elettronici eccitati dell'acqua, popolati attraverso meccanismi di assorbimento a due fotoni con lunghezza d'onda nel vicino UV. Le reazioni sono state studiate per mezzo di spettroscopia FTIR e Raman. Sfruttando le condizioni di elevata densità, realizzate mediante celle a incudine di diamante, è stato possibile indurre la formazione di idrogeno molecolare nei

sistemi  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$ . Inoltre lo studio di sistemi costituiti da idrocarburi e acqua ha mostrato la possibilità di intrappolare in situ la  $CO_2$  prodotta durante la reazione sotto forma di clatrato idrato.

#### ABSTRACT

This study showed the possibility of synthesizing molecular hydrogen from mixtures of simple molecular systems and water using the combined effects of pressure and photoexcitation, in total absence of solvents, catalysts and radical initiators. The presented synthetic methods are based on the dissociative character of the excited electronic states of water, populated by two photon absorption mechanisms with near UV wavelengths. The reactions were studied by means of FTIR and Raman spectroscopy. Exploiting the high density conditions generated by diamond anvil cells, it was possible to induce the formation of molecular hydrogen in the  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$  systems. The study of systems composed by hydrocarbons and water showed also the possibility of in situ sequestering the  $CO_2$  produced during the reaction as a clathrate hydrate.

#### BIBLIOGRAFIA

- BINI R., BALLERINI R., PRATESI G., JODL H.J. (1997): *Experimental setup for Fourier transform infrared spectroscopy studies in condensed matter at high pressure and low temperatures*, «Review of Scientific Instruments», 68, pp. 3154-3160.
- BOLDYREVA E.V., BOLDYREV V.V. (1999): *Reactivity of Molecular Solids*, Wiley, Chichester.
- CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2000): *Fourier transform infrared study of the pressure and laser induced polymerization of solid acetylene*, «Journal of Chemical Physics», 113, pp. 5991-6000.
- CEPPATELLI M., SERDYUKOV A., BINI R., JODL H.J. (2009a): *Pressure Induced Reactivity of Solid CO by FTIR Studies*, «Journal of Physical Chemistry B», 113, pp. 6652-6660.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2009b): *High-pressure photodissociation of water as a tool for hydrogen synthesis and fundamental chemistry*, «Proceedings of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America», 106, pp. 11454-11459.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2009c): *High-Pressure Reactivity of Model Hydrocarbons Driven by Near-UV Photodissociation of Water*, «Journal of Physical Chemistry B», 113, pp. 14640-14647.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2011): *High-pressure reactivity of clathrate hydrates by two-photon dissociation of water*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 13, pp. 1264-1275.
- CHELAZZI D., CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2004): *High-pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis*, «Nature Materials», 3, pp. 470-475.
- CHELAZZI D., CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2005): *Pressure-Induced Polymerization in Solid Ethylene*, «Journal of Physical Chemistry B», 109, pp. 21658-21663.

- CIABINI L., SANTORO M., GORELLI F.A., BINI R., SCHETTINO V., RAUGEI S. (2007): *Triggering dynamics of the high-pressure benzene amorphization*, «Nature Materials», 6, pp. 39-43.
- CITRONI M., CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2002): *Laser-Induced Selectivity for Dimerization Versus Polymerization of Butadiene Under Pressure*, «Science», 295, pp. 2058-2060.
- CITRONI M., CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2005): *High-pressure reactivity of propene*, «Journal Of Chemical Physics», 123, pp. 194510-1/9.
- COHEN M.D., SCHMIDT G.M.J (1964): *Topochemistry. Part I. A survey*, «Journal Of The Chemical Society», pp. 1996-2000.
- EREMETS M.I., GAVRILIUK A.G., TROJAN I.A., DZIVENKO A.D., BOEHLER R. (2004): *Single-bonded cubic form of nitrogen*, «Nature Materials», 3, pp. 558-563.
- HUBERT H., DEVOUARD B., GARVIE L.A.J., O'KEEFFE M., BUSECK P.R., PETUSKEY W.T., MCMILLAN P.F. (1998): *Icosahedral packing of  $B_{12}$  icosahedra in boron suboxide ( $B_6O$ )*, «Nature», 391, pp. 376-378.
- LUNDEGAARD F.S., WECK G., MCMAHON M.I., DESGRENIERS S., LOUBEYRE P. (2006): *Observation of an  $O_8$  molecular lattice in the  $\epsilon$  phase of solid oxygen*, «Nature», 443, pp. 201-204.
- MAO W.L., MAO H.K., MENG Y., ENG P.J., HU M.Y., CHOW P., CAI Y.Q., SHU J., R. J. HEMLEY R.J. (2006): *X-ray-Induced Dissociation of  $H_2O$  and Formation of an  $O_2-H_2$  Alloy at High Pressure*, «Science», 314, pp. 636-638.
- MOTA R., PARAFITA R., GIULIANI A., HUBIN-FRANSKIN M.J., LOURENCO J.M.C., GARCIA G., HOFFMANN S.V., MASON N.J., RIBEIRO P.A., RAPOSO M., LIMA-VIEIRA P. (2005): *Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation*, «Chemical Physics Letters», 416, pp. 152-159.
- REUTHER A., LAUBEREAU A., NIKOGOSYAN D.N. (1996): *Primary Photochemical Processes in Water* «Journal of Physical Chemistry», 100, pp. 16794-16800.
- SANTORO M., GORELLI F.A., BINI R., RUOCCO G., SCANDOLO S., CRICHTON W.A. (2006): *Amorphous silica-like carbon dioxide*, «Nature», 441, pp. 857-860.
- THOMSEN C.L., MADSEN D., KEIDING S.R., THOGENSEN J., CHRISTIANSEN O. (1999): *Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy*, «Journal of Chemical Physics», 1999, 110, pp. 3453-3462.
- SCHETTINO V., BINI R., CEPPATELLI M., CIABINI L., CITRONI M. (2005): *Chemical reactions at very high pressure*, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. S.A. Rice, Wiley, New York, Vol. 131, pp 105-242.
- SYASSEN K. (2008): *Ruby under pressure*, «High Pressure Research», 28, pp. 75-126.
- WILLIAMS F., VARMA S.P., HILLENUS S. (1976): *Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor*, «Journal of Chemical Physics», 64, pp. 1549-1554.

