Fotokatalytické materiály

Fotokatalýza

- Znečištěné životní prostředí.
- Vyčerpání fosilních zdrojů energie.
- Je třeba vyvinout technologie čištění, které neprodukují škodlivé látky.
- Je potřeba nalézt „zelené“ zdroje energie.
- Od 70. let je populární používat pro tyto účely polovodičové foto-katalyzátory -> objev fotokatalytických vlastností TiO_2.
- Potenciální aplikace fotokatalýzy jsou:
  - Fotolýza (rozklad) vody za účelem produkce vodíku
  - Foto-dekompozice a foto-oxidace nebezpečných látek
  - Umělá fotosyntéza
  - Foto-indukovaná super-hydrofilita
  - Foto-elektro-chemická konverze

Elektrochemie

- Fotokatalytické reakce jsou založeny na dějích odehrávajících se na elektrodách vložených do elektrolytů – roztok, jež vede elektrický proud.
- **Oxidace** – odnímání elektronů látce.
- **Redukce** – přijímaní elektronů látkou.
- Oba procesy musejí probíhat současně, aby byl splněn zákon zachování náboje.
- Př. do solného roztoku (**elektrolyt**) mědi vložíme měděný plech (**elektroda**)
- Solný roztok obsahuje ionty Cu^{2+}.
- Na povrchu elektrody bude probíhat redoxní reakce:
  - iont mědi dopadne na povrch elektrody a je redukován -> přijme 2 elektrony z elektrody
  - elektroda se nabíjí na kladný potenciál, protože je oxidována -> odnímáme z ní volné elektrony
  - elektrolyt se nabíjí záporně -> jsou z něho odnímány kladné ionty
- Po čase se vytvoří rovnováha -> vzniklé elstat. pole působí proti přesunu č.

Elektrochemie

- Pro jiné kovy může probíhat opačný proces.
- Např. Cd se vylučuje z elektrody do roztoku ve formě Cd^{2+} a elektroda se nabíjí záporně.
- Kolem elektrody se vytvoří tzv. **dvojvrstva**. Je to v podstatě vrstva prostorového náboje (kladného nebo záporného) kolem nabité elektrody.
- Rovnováha mezi přesuny nabitých částic do elektrolytu a zpět je charakterizována potenciálem elektrody -> **redoxní potenciál**.
- Je to charakteristika materiálu. Vždy se vztahuje vůči vodíkové elektrodě, jejíž potenciál je definitoricky stanoven na nulu.

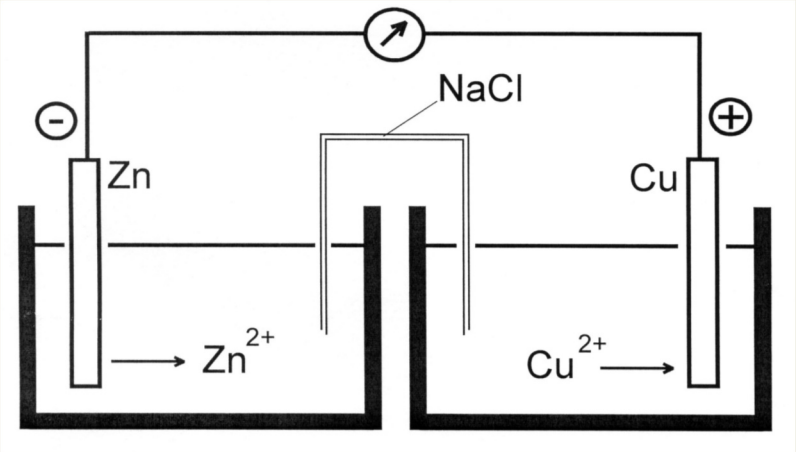
Elektrochemie

- Měřením různých kovů vznikla tzv. Beketova elektrochemická řada:
- K, Ca, Al, Zn, Fe, Ni, Pb, **H**, Bi, Cu, Hg, Ag, Au
- Kovy nalevo od vodíku mají záporný redoxní potenciál.
- Napravo od vodíku mají kladný potenciál.

Redoxní pár	E^0_{Red} [V]	Redoxní pár	E^0_{Red} [V]
Li^+/Li (s)	- 3,04	Co^{2+}/Co (s)	- 0,28
K^+/K (s)	-2,92	Ni^{2+}/Ni (s)	- 0,25
Na^+/Na (s)	- 2,71	Sn^{2+}/Sn (s)	- 0,14
Ca^{2+}/Ca (s)	-2,50	Pb^{2+}/Pb (s)	- 0,13
Al^{3+}/Al (s)	- 1,66	$2H^+/H_2$ (g)	+0,00
Mn^{2+}/Mn (s)	- 1,18	Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,15
Zn^{2+}/Zn (s)	- 0,76	Cu^{2+}/Cu (s)	+0,34
Cr^{3+}/Cr (s)	- 0,74	Ag^+/Ag (s)	+0,80
Fe^{2+}/Fe (s)	- 0,44	$Cl_2/2Cl^-$(g)	+1,36
Cd^{2+}/Cd (s)	- 0,40	Au^+/Au (s)	+1,50
Tl^+/Tl (s)	- 0,34		

Elektrochemie

- Kombinací různých kovů v elektrolytech může vzniknout tzv. **článek**.
- Danielův článek – napětí = rozdíl chemických potenciálů kovů = 1,1 V.
- Redoxní potenciál Cu > Zn.
- Tedy Zn elektroda se rozpouští do elektrolytu a ionty Cu se usazují na Cu elektrodě.



- Obvodem teče proud -> nedostatek elektronů na Cu elektrodě se vyrovnává s přebytkem elektronů na Zn elektrodě.
- Proud teče, dokud se nevyčerpají ionty Cu z elektrolytu nebo se nenasytí elektrolyt ionty Zn.
- Děj lze zapsat rovnicemi: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ a $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Elektrochemie

- Článek, kde děje probíhají samovolně (napětí na článku vzniká spontánně) nazýváme **galvanickým**. Článek koná práci a změna volné entalpie je záporná -> tepelná energie produktu přeměnitelná na jiné formy energie G_2 je menší než volná entalpie G_1 vstupních složek –> $\Delta G < 0$.
- Pokud na článek musíme vložit napětí, aby děje probíhaly -> **elektrolytický** článek. Změna volné entalpie je kladná -> G_2 je větší než G_1 -> $\Delta G > 0$.

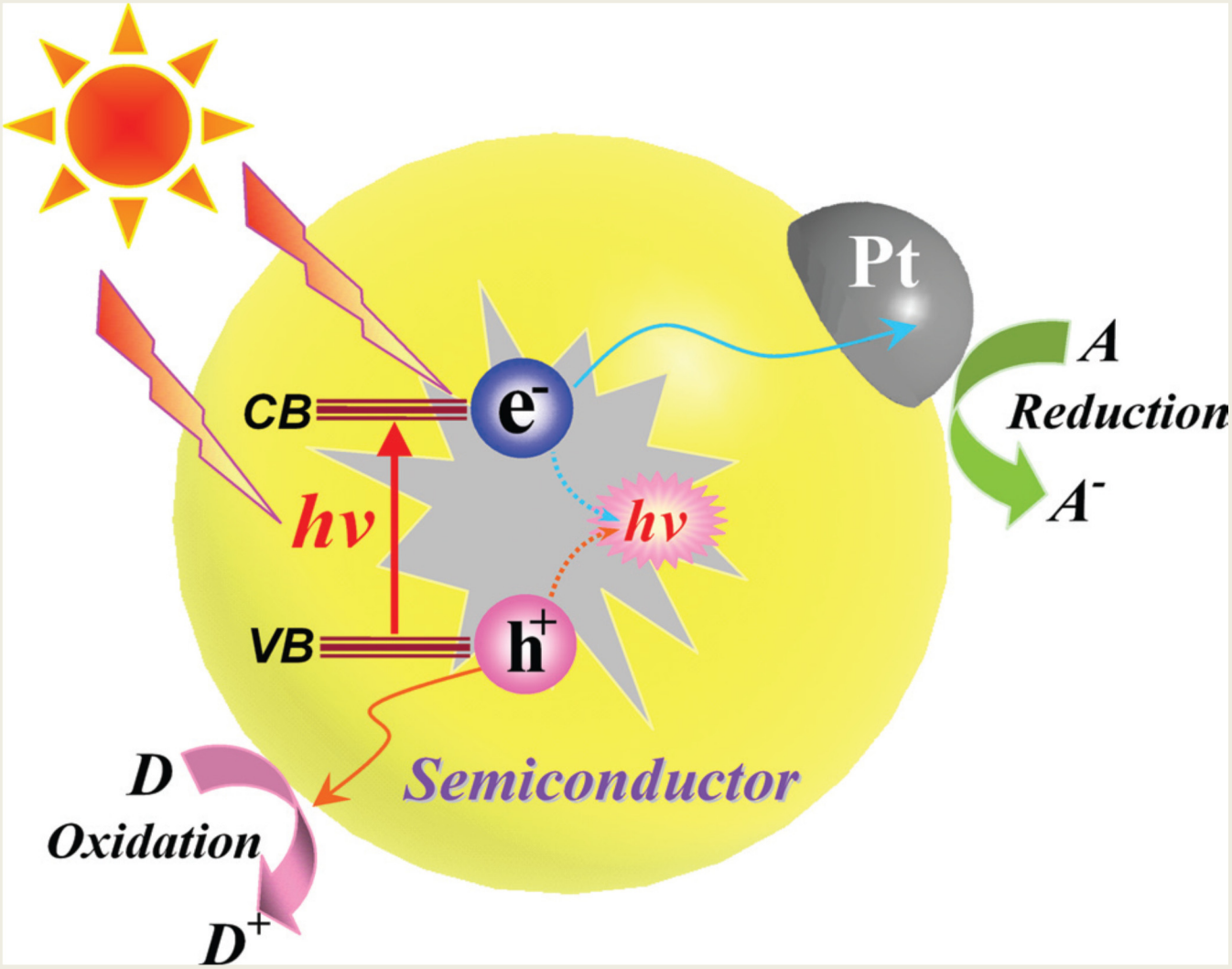
Fotokatalýza

- Princip fotokatalytické reakce z pohledu fotochemie polovodičů?
- Inicializace nebo urychlení redukčních nebo oxidačních reakcí (**redox**) na povrchu polovodiče v přítomnosti elektromagnetického. záření.
- Absorbovaný foton s energií > ‚band gap' budí páry elektron-díra.
- Elektrony ve vodivostním pásu polovodiče mají chemický potenciál 0,5 V až -1,5 V -> fungují jako redukční činidlo.
- Díry ve valenčním pásu mají chemický potenciál 1,0 V až 3,5 V a mají teda silný oxidační charakter.
- Energie fotonu je uložena v polovodiči fotoexcitací -> převedena do chemických procesů na povrchu/rozhraní.

Fotokatalýza

- Fotokatalýza může podporovat jak samovolné $\Delta G < 0$ děje -> energie kvanta slouží k překonání aktivační bariéry.
- Tak vynucené děje $\Delta G > 0$ -> část energie kvanta je přeměněna na chemickou energii uloženou v produktech.
- Fotokatalýza na polovodiči se skládá se tří kroků:
  1. Ozáření fotony -> excitace valenčních elektronů do vodivostního pásu -> vznik děr
  2. Excitované elektrony a díry migrují k povrchu
  3. Díry reagují s adsorbovanými donorovými atomy a elektrony s adsorbovanými akceptorovými atomy.

Fotokatalýza



Fotokatalýza

- Nežádoucí jevy: Vzniklé elektrony a díry mohou rekombinovat než dojdou k povrchu -> deponuji na povrch pomocné katalyzátory (Pt, Pd, NiO, RuO_2) -> hetero-přechod generuje vnitřní elektrické pole nutící k separaci e^- a p^+.
- Polovodič tedy musí mít dlouhou dobu života nosiče náboje a dlouho difúzní délku -> poruchy krystalové mříže často působí jako rekombinační místa.

Fotokatalýza

- Nejvíce prozkoumaný materiál z pohledu fotokatalýzy je TiO_2.
- V roce 1972 Fujishima a Honda poprvé pozorovali na TiO_2 fotokatalytický rozklad vody.
- Ukázalo se, že TiO_2 je velmi univerzální katalyzátor:
  - Detoxifikace odpadních vod
  - Desinfekce
  - Hydrofilní samočistění
  - Likvidace plynných polutantů
  - Syntéza organických paliv
- Bohužel TiO_2 není ideální materiál a pro fotokatalýzu -> má malou účinnost.
- Proč? -> zakázaný pás je 3-3,2 eV a tedy je schopny absorbovat jen asi 5% slunečního záření dopadajícího na zemi.
- Dopování atomy N, C nebo S umožnilo snížit zakázaný pás.

Fotokatalýza

- Jiným řešením snížení zakázaného pásu je vytváření hetero-přechodů s materiály:
  - Pt nebo Pd
  - Polovodiče NiO, RuO_2, WO_3, CdS
  - Přidání kvantových teček nebo barviv na povrch TiO_2
- Nicméně stále se hledají nové materiály pro fotokatalýzu s lepšími vlastnostmi.
- Jsou to převážně složité oxidy kovů: niobu, tantalu, vanadu nebo germania...
- Obsahují kationty In^{3+}, Ga^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{5+} nebo Ag^{+} atd.
- Např. $NiO_x/In_{1-x}\ Ni_xTaO_4$ byl první syntetizovaný materiál umožňující rozklad vody jen pomocí viditelného záření.
- Také sulfidy a nitridy jsou perspektivní materiály pro fotokatalytický rozklad vody viditelným zářením: CdS, Ta_3N_5, TaON nebo C_3N_4.

Fotokatalýza

- V novém tisíciletí se pozornost obrací na nanomateriály mající mnoho výhod pro fotokatalýzu:
  - Velký povrch
  - Velké množství povrchových stavů
  - Různorodá morfologie
- Účinnost není zatím příliš velká -> výzkum se musí zaměřit na ovlivnění zakázaného pásu.
- Zúžit zakázaný pás se daří dopováním specifických atomů do nanokrystalů.
- Významnou roli hraje také povrchová energie, či krystalové roviny s vysokou adsorpční schopností reaktantů a vysokou desorpcí produktů -> rychlejší fotokatalýza.

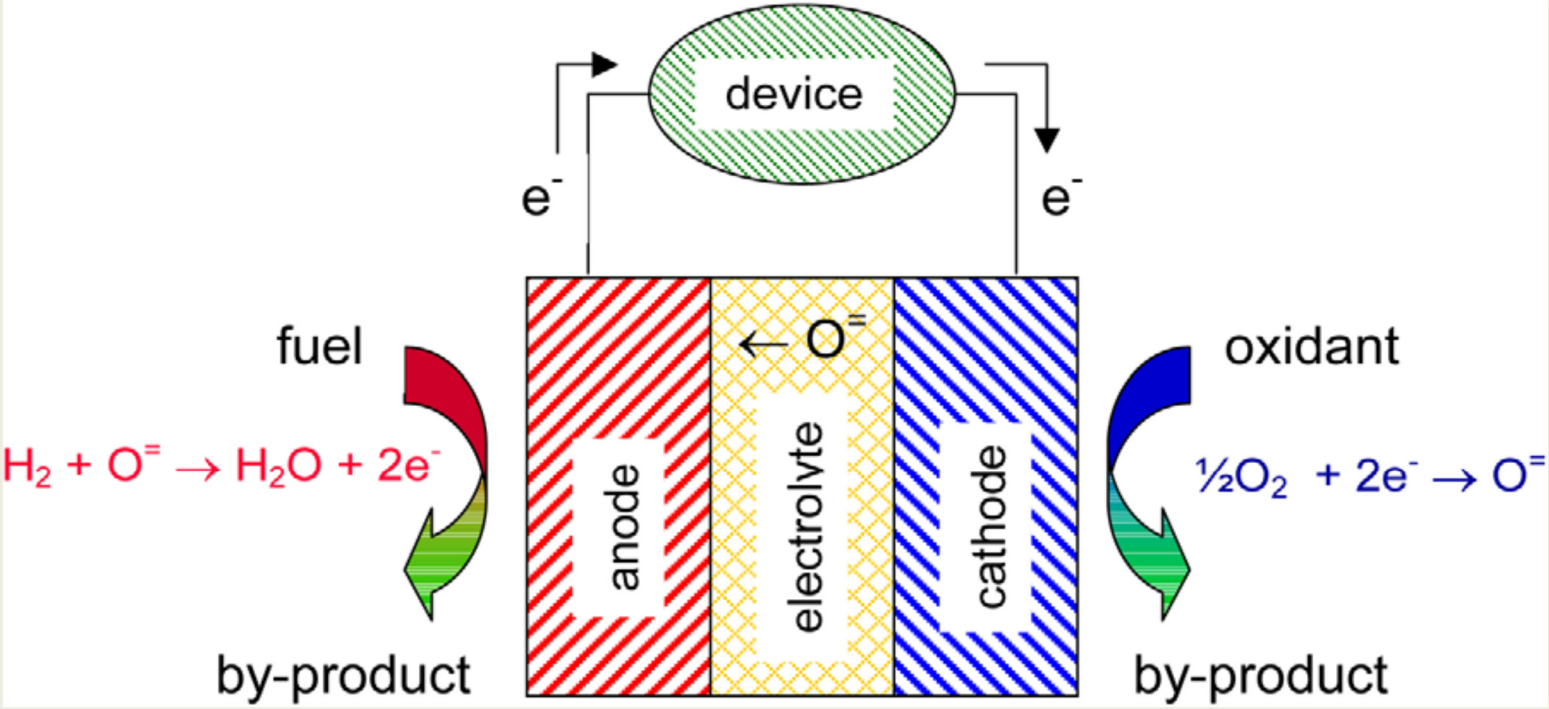
Palivové články

Palivový článek

- Využití pro přímou výrobu elektřiny.
- Náhrada spalovacích motorů, turbín atp.
- Chemickou energii paliva přímo převádím na elektrickou energii – podobně jako baterie.
- Minimální odpad, žádné spaliny, vyšší účinnost, modularita, nulový hluk.
- Ve spojení s produkcí vodíku solárním rozkladem vody -> ekologický zdroj el. energie.

Palivový článek

- Elektrolyt musí vést ionty.
- Nejjednodušší PČ je **membránová cela**.



Palivový článek

- Nedochází k přímému spalování paliva H_2 oxidačním činidlem O_2 -> brání tomu elektrolyt = difúzní bariéra pro plyn.
- Na elektrodách probíhají polo-článkové reakce.
- Kyslík je redukován a migruje ke katodě, kde odevzdá elektrony a zreaguje s vodíkem.
- Reakce:
  - katoda: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
  - anoda: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
  - celkově: $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$
- Náboj tekoucí elektrolytem je v rovnováze s nábojem tekoucím přes vnější obvod.

Palivový článek

- Jiný typ elektrolytu vede ionty vodíku – protony.
- Reakce:
  - katoda: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
  - anoda: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
  - celkově: $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$
- Napětí článku je dáno rozdílem chem. potenciálů paliva a okysličovadla.
- Proud tekoucí vnějším obvodem pak omezuje proud iontů elektrolytem -> zahřívání díky ztrátám -> cílem je zvyšování mobility iontů v elektrolytu.
- Existuje mnoho materiálů pro výrobu elektrolytů -> kapalné nebo pevné látky.

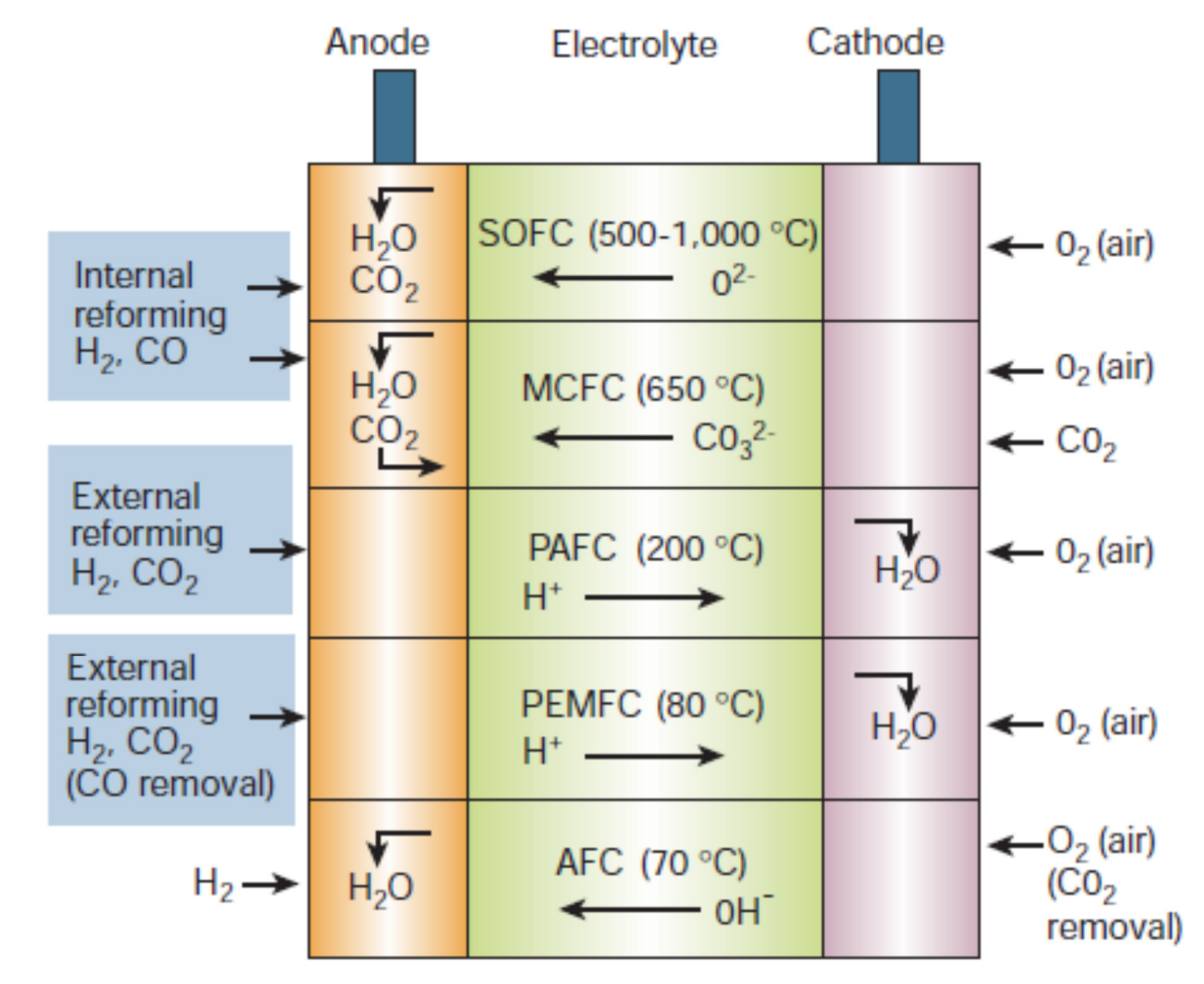
Palivový článek

- Pohyb iontů skrze elektrolyt závisí silně na teplotě a typu materiálu.
- Efektivnost elektrod roste s teplotou -> musím nahřívat -> pomalý start článku -> tepelné pnutí.
- Pevné elektrolyty eliminují korozivní kapaliny, jsou tedy často preferovány výrobci.
- Nicméně alkalické a fosforické elektrolyty jsou nejstarší a technologicky nejpokročilejší -> nevýhoda v nutnosti odstraňovat zbytkový CO_2 z paliva a okysličovadla -> reakce s alkalickými roztoky.

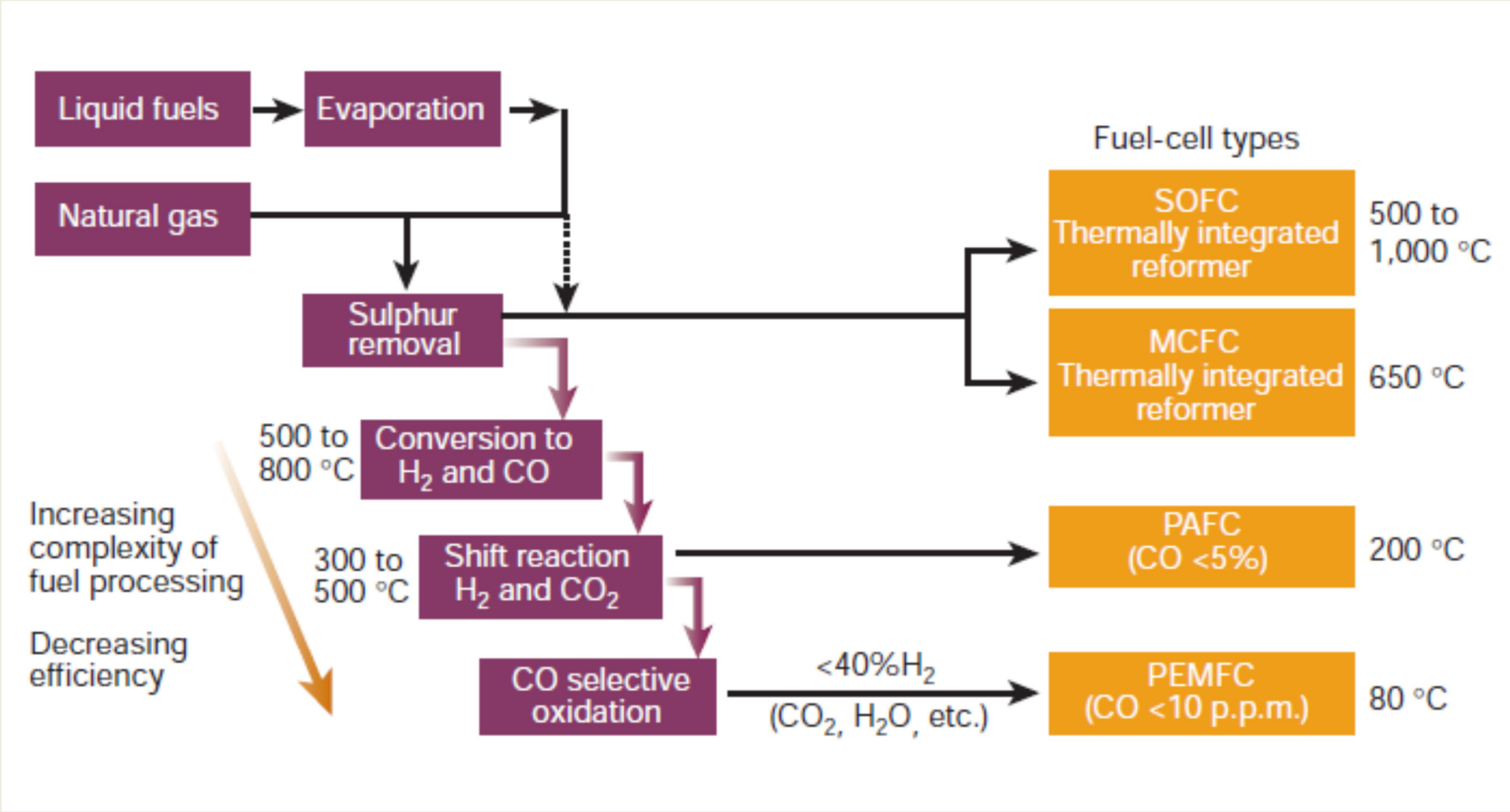
Type	Temperature °C	Fuel	Electrolyte	Mobile ion
PEM[a]: polymer electrolyte membrane	70–110	H_2, CH_3OH	Sulfonated polymers (Nafion™)	$(H_2O)_nH^+$
AFC: alkali fuel cell	100–250	H_2	Aqueous KOH	OH^-
PAFC: phosphoric acid fuel cell	150–250	H_2	H_3PO_4	H^+
MCFC: molten carbonate fuel cell	500–700	hydrocarbons, CO	$(Na,K)_2CO_3$	CO_3^{2-}
SOFC: solid oxide fuel cell	700–1000	hydrocarbons, CO	$(Zr,Y)O_{2-\delta}$	O^{2-}

[a] Also known as proton exchange membrane.

Palivový článek



Palivový článek



Palivový článek

- Alkalické palivové články mají největší výkon díky velké vodivosti elektrolytu.
- Fosforické elektrolyty dosahují malého výkonu vzhledem k výrobním nákladům.
- Palivové články s elektrolytem z oxidů v pevné fázi nebo s tekutými uhličitany jsou velmi perspektivní pro stavbu stacionárních zdrojů elektrické energie (malá elektrárna).
- Vyžadují vysokou teplotu pro svou činnost.
- U MCFC je elektrolyt napuštěn v keramické mřížce.
- Elektrody jsou ze slitin Ni -> musím řešit problém s pomalým rozpouštěním niklu do elektrolytu -> zkratování článku.

Palivový článek - MCFC

- Rozvoj výroby v 80. letech 20. století.

Table 1 Materials used in the MCFC stack

Anode	Ni-Cr
Cathode	NiO (Li doped)
Electrolyte	$Li/Na/KCO_3$ (60/20/20)
Matrix*	γ-$LiAlO_2 + Al_2O_3$
Bipolar plate	Stainless steel 310
Wet seal	Aluminized stainless steel

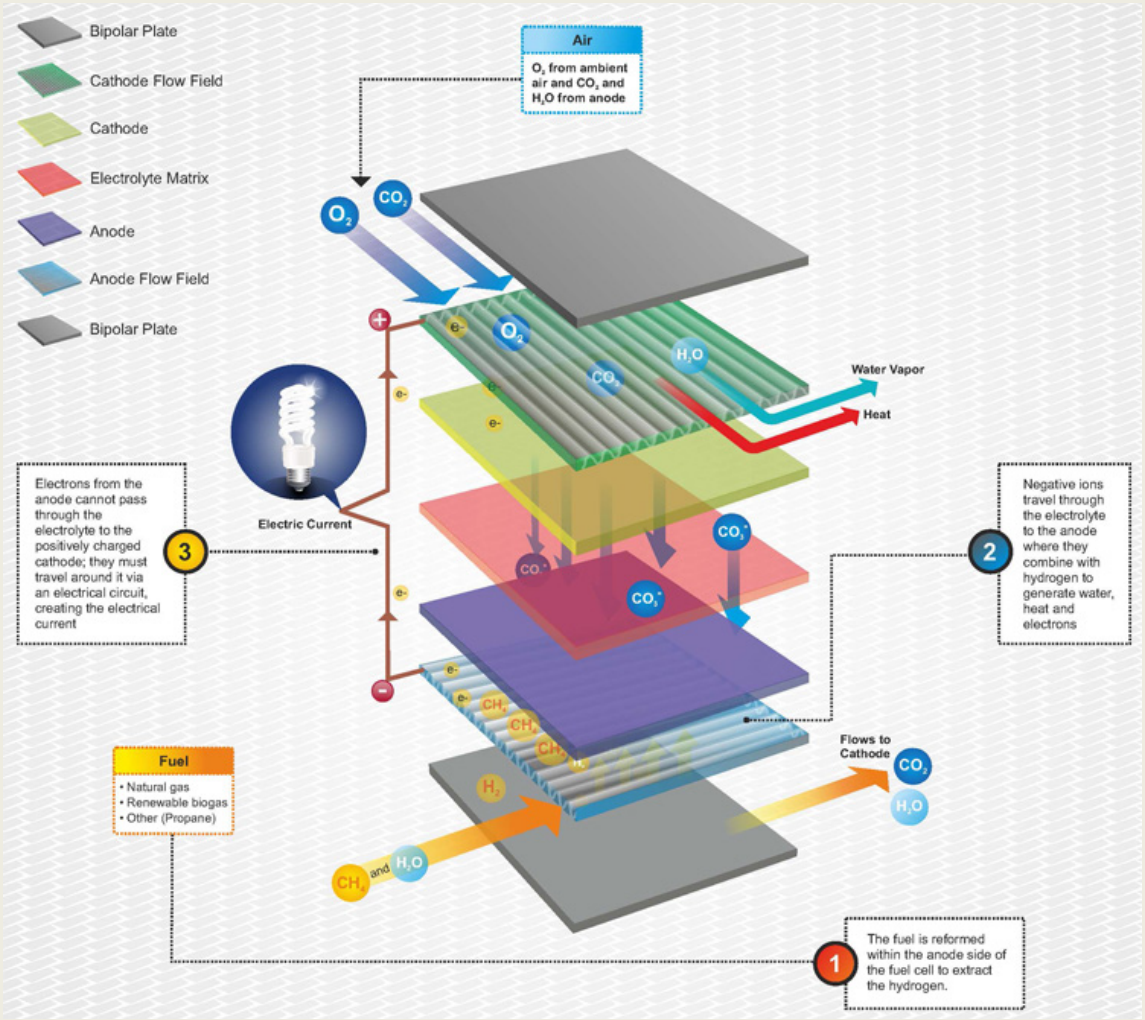
*For electrolyte immobilization.

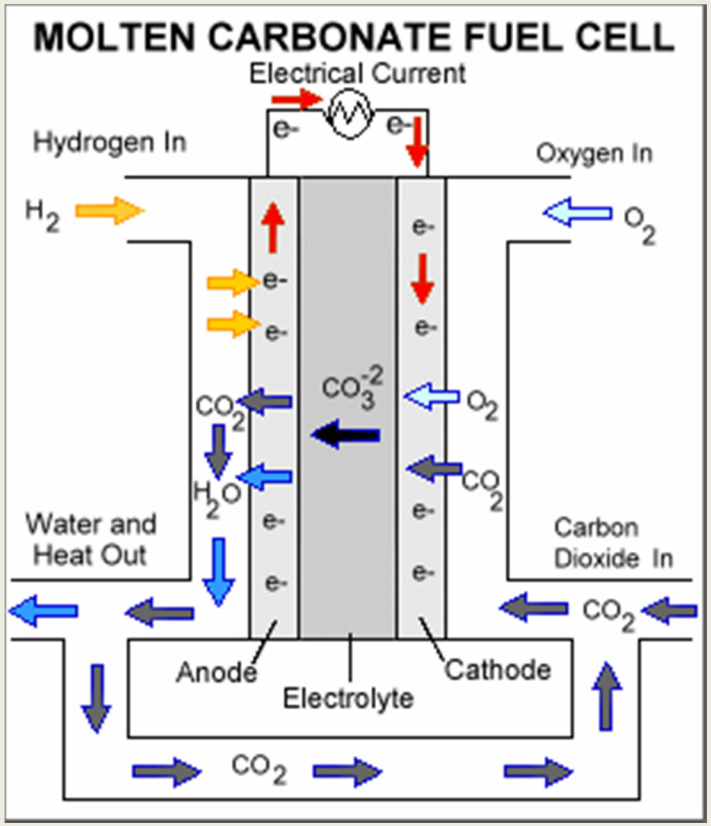
- Katoda musí být pórovitá.
- K potlačení rozpustnosti Ni se používají oxidy kobaltu, železa a manganu ve slitinách s NiO.
- Anoda je také porézní a vedle chromu se dopuje také hliníkem ke snížení tečení materiálu a degradaci článku.

Palivový článek - MCFC

- Hustota energie kolem 150 mW/cm^{-2}.
- Palivo je vodík (anoda), okysličovadlo je kyslík + CO_2 (katoda).
- CO_2 je také produkt a musí se vést zpátky na katodu k udržení správného složení na katodě.
- Dnešní technologický limit je kolem 300 kW na výrobní jednotku (zdroj el. energie).
- Problémy:
  - elektrolyt je také korozivní -> životnost článku je kolem 10 000 hodin (> 1 rok)
  - krátkodobé odstavení článku -> oxidace anody za vysoké teploty při nepřítomnosti paliva ->potřebuji inertní plyn
  - elektrolyt snese max. 3-5 zchlazení + ohřátí na pracovní teplotu

Palivový článek - MCFC





Palivový článek - SOFC

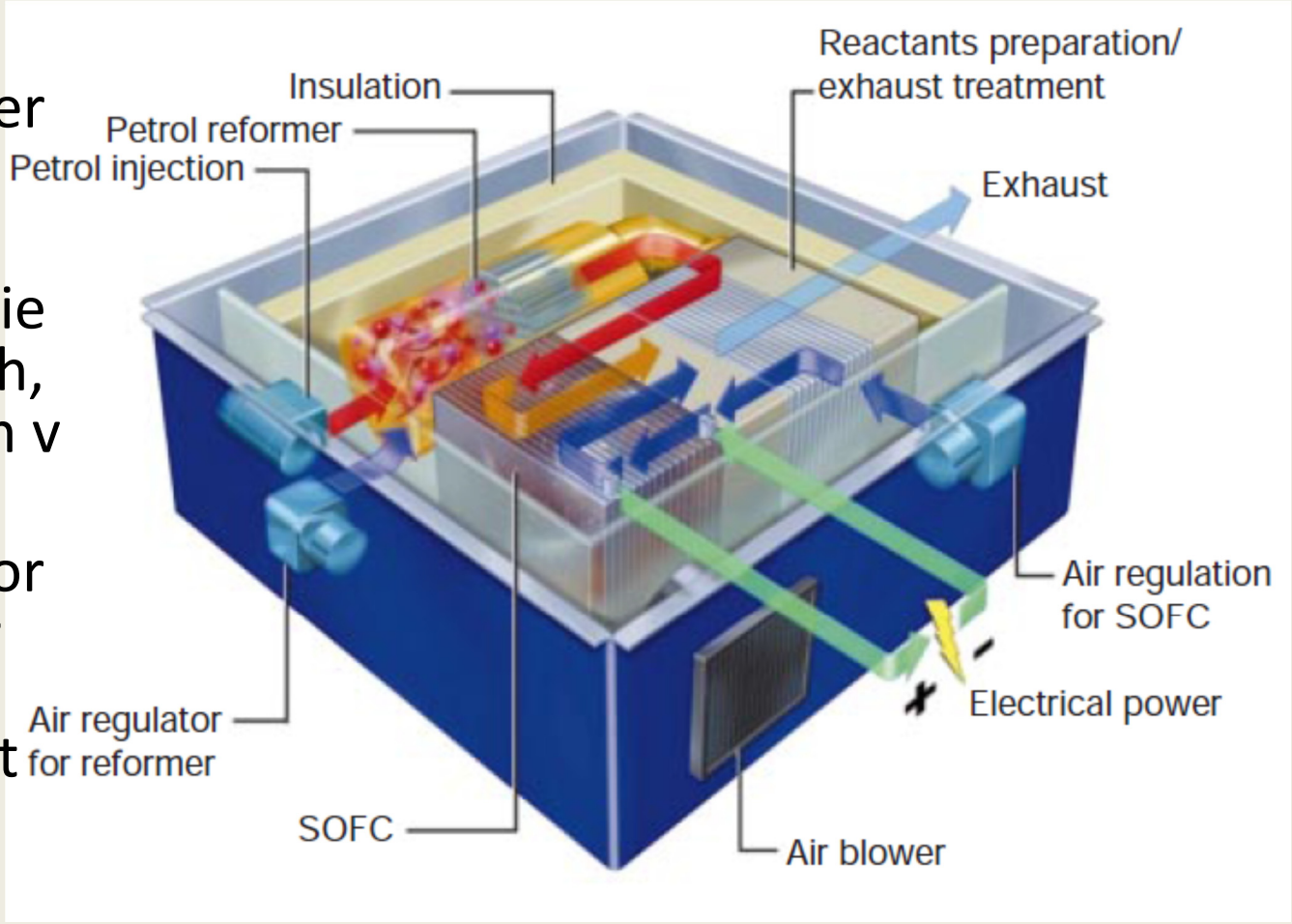
- Jde o palivový článek mající pevný elektrolyt. Většinou jde o keramický materiál na bázi YSZ (Yttriem Stabilizované Zirkoniový oxid).
- Pracují s teplotou mezi 1000°C – 1200°C a závisí to na typu elektrolytu.
- Jako palivo slouží vodík a oxid uhelnatý. Oxidační činidlo je kyslík.
- Primární určení jsou zdroje energie v řádu desítek až stovek kW.
- Primární palivo je:
  - zemní plyn,
  - bioplyn,
  - nafta,
  - benzín,
  - líh...
- Palivo získám parní reformací primárního paliva přímo ve článku.

Palivový článek - SOFC

- Reformace probíhá za vysoké teploty.
- Teplo odcházející výfukem palivového článku lze použít na ohřev nové páry nebo pro pohon turbogenerátoru -> významně zvyšuji účinnost palivového článku.
- Využití chemické energie paliva kolem 90% a celková účinnost se blíží 60%.
- Vysoká teplota je technologický problém:
  - koroze materiálu,
  - tepelné znehodnocení materiálu,
  - elektrody obsahují Ni -> oxidace, pronikání do elektrolytu, zkratování
  - speciální těsnění
- Trend vede ke hledání nízkoteplotních SOFC, cca. 500°C.

Palivový článek - SOFC

- Příklad APU (auxiliary power unit) vyvíjený BMW.
- Zdroj el. energie v automobilech, chladící systém v dodávce atp.
- Spalovací motor jako generátor el. energie má menší účinnost než SOFC.



Palivový článek - PEMFC

- Hlavní použití v dopravních prostředcích.
- Nízká pracovní teplota, malá hmotnost, menší výkon a menší účinnost.
- Elektrolyt je speciální polymer Nafion (duPont) -> transportuje protony.
- Palivo je vodík a okysličovadlo je kyslík.
- Díky nízké teplotě musí být v elektrodách elektrokatalyzační nanočástice – platina.
- Elektrody jsou karbonové membrány -> slouží jako difúzní membrány pro plyny.
- Palivový článek je velmi tenký a můžu jich mnoho naskládat na sebe a propojit.
- Výkon kolem 1 W/cm^2.
- Problémy:
  - palivo musí být čisté -> degradace Pt (nelze použít reformovaný vodík) – vadí hlavně CO.
  - Pokud je palivo metanol, tak snadno difunduje skrze elektrolyt ke katodě -> lze použít jen 4% líh a tlustší membránové elektrody.