

Nye anvendelser af solenergi, II

Ved brug af solenergi og en fotokatalysator kan vand spaltes til brint og ilt. Brint kan anvendes som brændstof, og i modsætning til elektrisk energi kan brint lagres på ubestemt tid. En løsning på et af de mest fundamentale problemer forbundet med solenergi, lagring, er hermed under udvikling.

Af Brian Seger og Signe Teuber Henriksen,
The University of Queensland

Det bliver stadig tydeligere, at vores metoder til energiproduktion må ændres på verdensplan. I dag bliver hovedparten af verdens elektricitet produceret ved forbrænding af ikke-vedvarende ressourcer, der bidrager til udledning af drivhusgasser. Mange af disse energiressourcer ejes af et mindretal af jordens befolkning, hvilket medfører en ulige kontrol over verdensøkonomien. Anvendelse af atomkraft såvel som solceller er fremført som muligheder for afløsning af fossile brændstoffer. Atomkraft anses dog for at være en stor sikkerhedsrisiko, mens det fundamentale problem forbundet med solceller er, hvordan vi skal få energi/elektricitet efter mørkets frembrud?

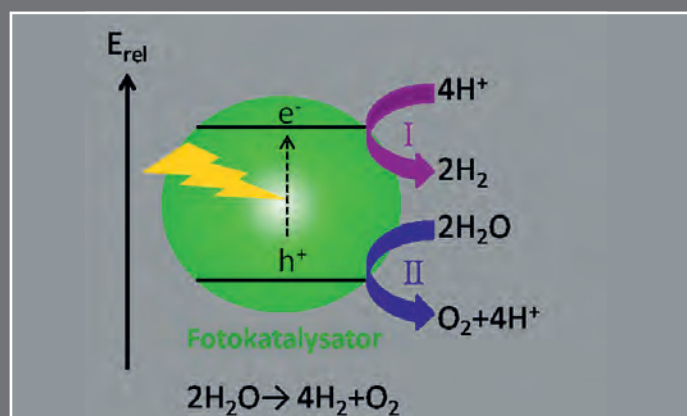
Et nyt forskningsområde anviser en mulig løsning på dette grundlæggende problem: anvendelse af solenergi til produktion af brint-brændstof ud fra vand [1]. Brinten kan derefter anvendes til at producere elektricitet ved at kombinere den med ilt i en brændsels-celle. Denne reaktion finder sted uafhængigt af, om solen skinner eller ej, og det eneste biprodukt er vand. En anden fordel er, at brint nemt kan lagres i årevis.

I 1972 gjorde de to japanske forskere Honda og Fujishima en stor opdagelse, idet de fandt, at TiO_2 kan omsætte vand til brint

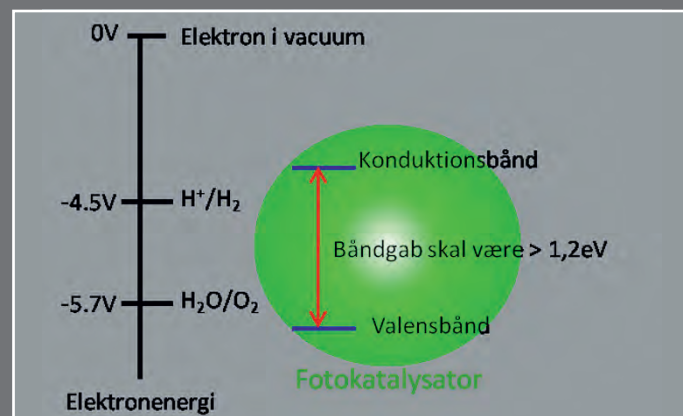
og ilt ved bestråling med lys [2]. Princippet for denne reaktion er illustreret i figur 1. Lyset rammer en fotokatalysator, hvilket eksiterer en elektron (e^-) til et højere energiniveau (konduktionsbåndet) i fotokatalysatoren. Hvis elektronen har en tilstrækkelig høj energi, vil den kunne reducere protoner fra vand til brint (halvreaktion I, figur 1). Den eksiterede elektron efterlader en tom orbital (kaldet et hul, h^+) i fotokatalysatorens grundtilstand (valensbånd), som efterfølgende fyldes med en elektron fra en reduktant. I termodynamiske termer er en elektron mere reaktiv, jo højere energi den har, mens et hul er mere reaktivt, når det har en lav energi. Jo lavere energi hullet har, des mere energi frigives der ved elektronoverførslen, hvilket fører til en mere exergonisk oxidationsreaktion. I TiO_2 har hullet tilstrækkelig lav energi til at kunne fyldes med elektroner fra vand, hvorved vand oxideres til ilt og protoner (halvreaktion II, figur 1). De dannede protoner omsættes herefter til brint via halvreaktion I (figur 1) osv. Kombination af de to halvreaktioner viser, hvordan brændselscellens bruttoreaktion er at spalte vand til brint og ilt.

Opnåelse af de rigtige energiniveauer

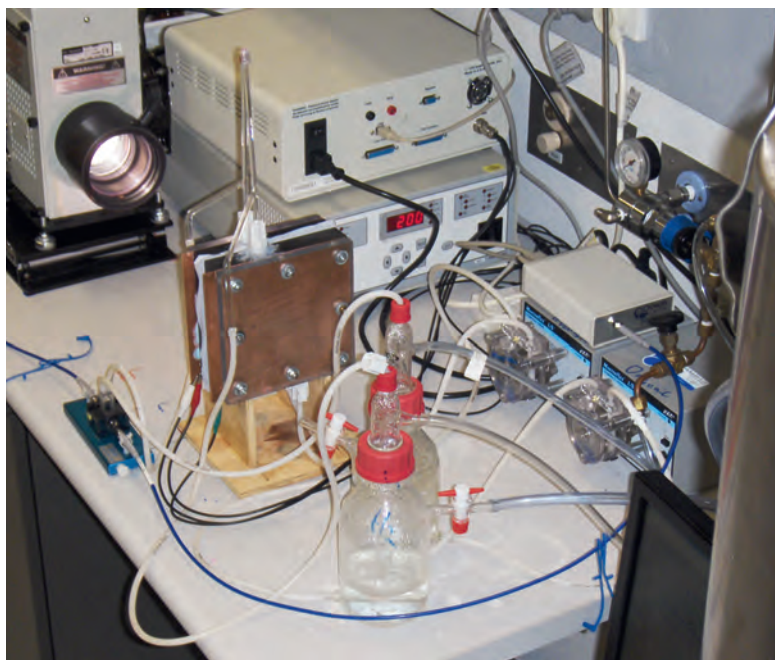
En stor udfordring ved fotokatalytisk vandspaltning er at finde en fotokatalysator med de rette egenskaber. Fotokatalysatorens konduktionsbånd skal have så høj energi, at det kan reducere vand/



Figur 1. Fotokatalytisk vandspaltning. Bestråling af en fotokatalysator med lys eksiterer en elektron (e^-) til et højere energiniveau, hvilket efterlader et hul (h^+) i det lavere energiniveau. Den eksiterede elektron reducerer protoner til brint, mens hullet optager en elektron fra vand, der herved oxideres til ilt.



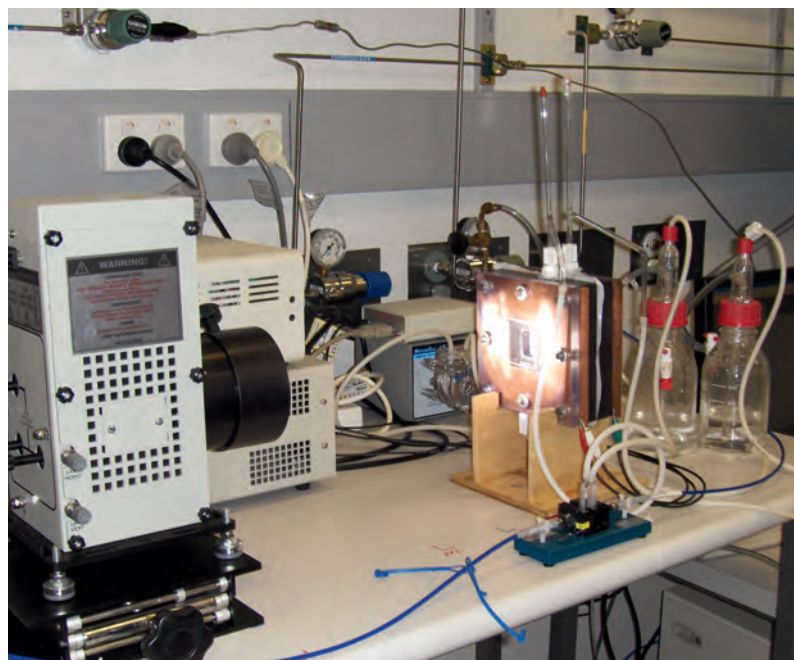
Figur 2. Diagram over redoxpotentialer for dannelse af brint og ilt samt de nødvendige karakteristika som en vandspaltningfotokatalysator skal besidde.



Billederne viser en fotokatalytisk vandspaltningsopstilling. En lyskilde bestråler en reaktor, hvorved vand spaltes, og der produceres brint i den ene side af reaktoren og ilt i den anden. Der pumpes vand ind i reaktoren, hvilket tvinger gasserne ud af reaktoren, hvor de opsamles i hver deres beholder.

protoner til brint, mens valensbåndet skal være lavt nok til at kunne oxidere vand til ilt. Disse krav er skitseret i figur 2. Relativt til energien af en elektron i vakuum finder reduktionen af vand til brint sted ved $-4,5$ eV, mens oxidationen af vand foregår ved $-5,7$ eV. En fotokatalysator skal altså have et konduktionsbånd med en energi på mindst $-4,5$ eV (relativt til vakuum) og et valensbånd på højst $-5,7$ eV (relativt til vakuum). Da der altid vil være en aktiveringsenergi-barriere og ohmsk modstand i systemet, skal konduktionsbåndet og valensbåndet i realiteten være længere fra hinanden (figur 2).

Udvælgelsen af en egnet fotokatalysator vanskeliggøres yderligere af, at energiforskellen mellem valens- og konduktionsbåndet (båndgab) skal være så lille, at en foton fra solen har tilstrækkelig energi til at eksitere en elektron fra valens- til konduktionsbåndet. Det er almindelig kendt, at sollys består af mange forskellige bølgelængder. Men det overses tit, at disse bølgelængder også svarer

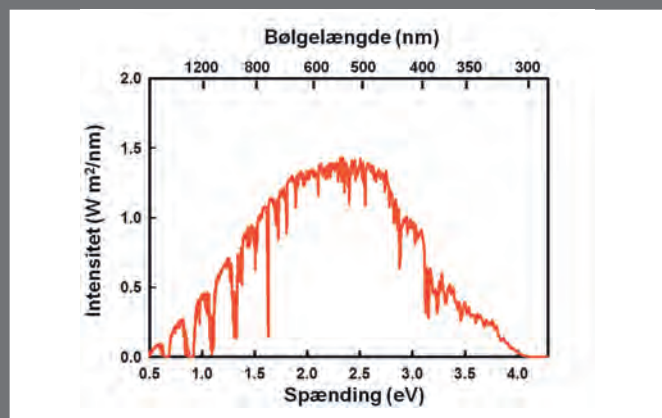


til forskellige spændinger/energier ifølge $E = (h \cdot c) / \lambda$. Figur 3 viser intensiteterne i det naturlige spektrum for sollys udtrykt som både bølgelængde (nm) og spænding (eV). Sollysets intensitet er afhængig af, hvor på jorden man befinder sig, tidspunktet på dagen, skydækket, osv. Spektret i figur 3 anvendes som generel standard inden for forskningsverdenen. Figur 3 svarer til den gennemsnitlige årlige lysintensitet over hele USA. For Danmark er lysintensiteten lavere, da Danmark ligger længere fra ækvator end USA.

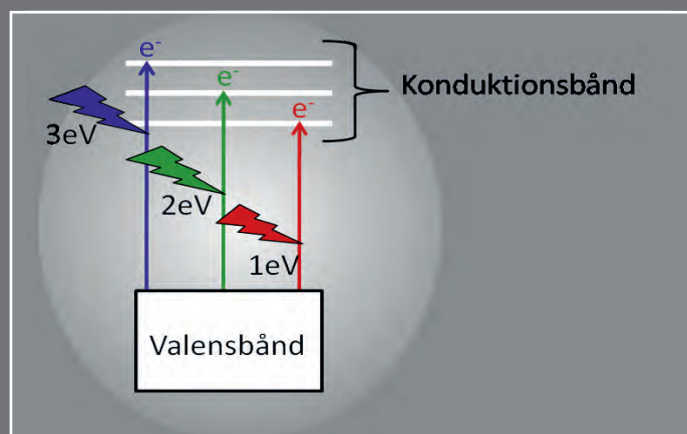
Lysabsorption vs. reaktionskinetik

Fotokatalysatorer som TiO_2 , CdS og siliciumkrystaller er halvledere. De er karakteriseret ved at have konduktionsbånd bestående af tomme orbitaler, hvilket svarer til mange forskellige energiniveauer, som en eksiteret elektron kan springe til. Halvleder-fotokatalysatorer kan derfor absorbere fotoner med energier, der er højere end deres båndgab. En fotokatalysator med et båndgab på $1,2$ eV kan altså absorbere fotoner med energier på $1,2$ eV og op-efter (figur 4, side 34). Dvs. jo mindre båndgab, des mere lys kan absorberes. Vandspaltningsreaktionen har brug for en energi på mindst $1,2$ eV for at kunne forløbe. Derfor skal en vandspaltnings-fotokatalysator have et båndgab på mindst $1,2$ eV. Med henblik på maksimal lysabsorption er det ønskeligt, at båndgabets størrelse er så tæt på $1,2$ eV som muligt. Termodynamisk set giver dette dog en meget lille drivkraft for vandspaltningsreaktionen og hermed en lav reaktionshastighed. Det giver elektronen mulighed for at springe tilbage til grundtilstanden, før den ønskede reaktion kan finde sted. Reaktionshastigheden kan forbedres ved at øge båndgabets størrelse, så vandspaltningsreaktionen har en større drivkraft. Dette kan opnås på to måder. Enten kan konduktionsbåndet hæves, hvilket favoriserer brintreduktionen, eller også kan valensbåndet sænkes, hvilket favoriserer vandoxidationen. Det er nødvendigt at finde et kompromis mellem de kinetiske fordele ved et stort båndgab og den effektive lysabsorption med et lille båndgab.

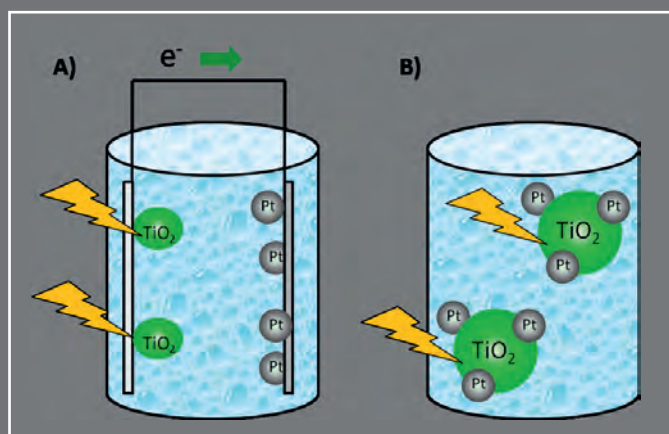
En anden måde, hvorpå reaktionskinetikken for vandspaltningsreaktionen kan forbedres, er ved at indføre en co-katalysator. Honda og Fujishima anvendte platin til at assistere den eksiterede elektron i at reducere vand til brint i deres oprindelige, banebrydende arbejde med TiO_2 . De eksiterede elektroner fra TiO_2 -partiklerne overføres til en anode, hvorfra de videresendes til en platinkatode, ►



Figur 3. Intensiteten af sollys på jordens overflade som funktion af bølgelængde og spænding.



Figur 4. Halvlederes konduktionsbånd består af orbitaler med mange forskellige energiniveauer. Det tillader halvledere at absorbere fotoner med forskellig energi, så længe energien er højere end båndgabets (1,2 eV i dette eksempel).



Figur 5. Vandspaltningssystemer bestående af: A) TiO_2 -fotokatalysator forbundet til platin gennem et elektrisk kredsløb; B) TiO_2 -fotokatalysator i direkte kontakt med platin.

hvor produktionen af brint finder sted (figur 5A). Denne grundlæggende metode bliver stadig anvendt. I dag er det dog mere almindeligt at anbringe en lille mængde platin, eller en anden co-katalysator, direkte på fotokatalysatoren (figur 5B) [3]. Det har vist sig, at den direkte kontakt mellem materialerne øger effektiviteten.

Skønt de fotokatalytiske egenskaber for TiO_2 blev opdaget for flere årtier siden, er TiO_2 stadig en af de vigtigste standarder, når vandspaltningssystemer bliver sammenlignet og undersøgt. TiO_2 findes hovedsageligt i to forskellige krystalformer: anatase og rutil. Rutil- TiO_2 anvendes bl.a. i solcreme til at absorbere UV-stråling. Anatase- TiO_2 er den krystalfase, der bliver anvendt til fotokatalytisk vandspaltning. Den har et båndgab på 3,2 eV. Afhængig af TiO_2 -partiklerne kan konduktionsbåndets elektronenergi være mellem 0,3 eV og 0,5 eV højere end nødvendigt for at reducere vand til brint. Valensbåndet ligger 1,5-1,7 eV lavere end nødvendigt for at vand kan oxideres til ilt. Umiddelbart giver det indtryk af, at der er væsentlig mere energi til at udføre oxidationsreaktionen af vand til ilt end reduktionen af vand til brint, men i realiteten forløber reduktionen typisk hurtigere end oxidationen. Det skyldes sandsynligvis, at vandoxidationen på overfladen af TiO_2 skal forløbe gennem et hydroxylradikal-intermediat ($\cdot\text{OH}$), som har et meget lavere redoxpotentiale end vandoxidationen. Det betyder, at valensbåndet i praksis kun har omkring 0,5 eV overskydende energi.

Forbedring af standarden

Fordelen ved at anvende TiO_2 som fotokatalysator er, at det ligesom mange andre oxider er et billigt, ugiftigt og særdeles stabilt materiale. Men med et båndgab på 3,2 eV kan TiO_2 kun absorbere 5% af solens lys (jf. figur 3), hvilket begrænser den opnåelige effektivitet. Hoveddelen af forskning i fotokatalytisk vandspaltning er derfor fokuseret på at forbedre absorptionsegenskaberne af TiO_2 og andre oxider. Det har vist sig, at oxidernes båndgab kan mindskes ved at inkorporere *dopende* grundstoffer i deres krystalgitter. For nylig er det lykkedes at sænke konduktionsbåndets energiniveau ved at *dope* fotokatalysatorer med forskellige metalioner, såsom jern-, mangan- og vanadiumioner [4]. På samme måde er kvælstof, fosfor og svovl blevet anvendt til at hæve valensbåndet [5]. Begge metoder mindsker båndgabets størrelse og fører til øget lysabsorption. Det mindre båndgab har dog den ulempe, at elektronen og hullet kan genforenes for hurtigt. Der forskes i at finde den optimale mængde og type af *doping* materiale, så lysabsorptionen kan maksimeres og genforeningshastigheden af elektron og hul minimeres. På nuværende tidspunkt udvikles nye *doped* fotokatalysa-

torer hurtigere end deres fundamentale egenskaber kan studeres, så der er stadig meget, der ikke er forstået til fulde inden for dette felt.

Levedygtighed i den virkelige verden

Fra et kommercielt synspunkt er der stadig et godt stykke vej, før fotokatalytisk vandspaltning kan markedsføres. Reaktionshastigheden er stadig meget lav, og det er svært at finde nye fotokatalysatorer med de rette værdier, både for valensbåndets og konduktionsbåndets energiniveauer samt for båndgabets størrelse og dermed mængden af sollys, der kan absorberes. Heldigvis er der andre lovende anvendelser for denne type fotokatalyse. Den lave reaktionshastighed for den fotokatalytiske oxidation af vand har fået forskere til at fremskynde reaktionen, ved at tilsætte små mængder af organiske forbindelser. Herved har det vist sig, at organiske forbindelser, såsom alkoholer, phenoler, chloroform m.fl., oxideres særdeles effektivt af den fotogenererede hul i fotokatalysatoren. I mange tilfælde foregår reaktionen som en radikal kædereaktion, hvorved den organiske forbindelse nedbrydes hele vejen til kuldioxid.

Det fik forskere til at indse, at fotokatalysatorer kan bruges til at rense spildevand for forurenende organiske forbindelser. Denne teknologi bygger på de samme principper som vandspaltning, men er meget tættere på at kunne markedsføres.

Tredje del af denne artikelserie giver en detaljeret beskrivelse af, hvordan solenergi kan anvendes til at nedbryde forurenende stoffer.

E-mail-adresser

Brian Seger: b.seger@uq.edu.au

Signe Teuber Henriksen: s.henriksen@uq.edu.au

Referencer

1. M. Ni, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* (2007). **11**(3): 401-425.
2. A. Fujishima og K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* (1972). **238**(5358): 37-38.
3. F. E. Osterloh. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials* (2008). **20**(1): 35-54.
4. W. Y. Choi, A. Termin og M.R. Hoffmann. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO_2 – correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry* (1994). **98**(51): 13669-13679.
5. A. Fujishima, X. T. Zhang og D. A. Tryk. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* (2008). **63**(12): 515-582.