

Fotoelektrochemická produkce vodíku

Jan Vosejпка¹

1 Motivace

Vodík se může stát jedním z pilířů světové energetiky. S přechodem na alternativní zdroje je potřeba ukládat energii, neboť nejvyužívanější obnovitelné zdroje se vyznačují svojí nekonzistencí. V době nadvýroby elektrické energie může být přebytek konvertován do zásoby vodíku, který může být následně převeden zpět na elektrickou energii prostřednictvím palivového článku. Vodík se ovšem v přírodě volně nevyskytuje, je třeba ho získat z jeho sloučenin jako je například voda či lehké uhlovodíky. Madeira et al. (2021) uvádí, že přibližně 50% světové produkce vodíku pochází ze zemního plynu, tedy převážně z metanu. To ovšem zcela nevyhovuje bezuhlíkovým představám nejmodernější energetiky. V elektrochemii existuje možnost produkce „zeleného“ vodíku poměrně jednoduchým způsobem pomocí polovodičové elektrody ve vodném roztoku. Cílem tohoto projektu je nalezení vhodného polovodiče, který umožní zvýšení efektivity fotoelektrolýzy vody η_{STH} nad 10% (STH: Solar to Hydrogen, převod Slunečního záření na energii uloženou ve vodíku). Tato účinnost je dle Dias a Mendes (2018) hranicí pro úspěch a prosazení této technologie.

2 Princip technologie

Fotoelektrochemická produkce vodíku, nebo též fotoelektrochemický rozklad vody, je v základě jako obyčejná elektrolýza vody. Zásadním rozdílem, a dalo by se říci i podstatou této technologie, je využití energie dopadajícího Slunečního záření přímo ke štěpení vody. Celý děj se odehrává ve fotoelektrochemickém článku, který je ve verzi s n-polovodičem znázorněn na obrázku 1. Spontánní napětí, které je důsledkem interakce elektrolytu s polovodičem, tzv. „ohýbá“ energetické hladiny valenčního a vodivostního pásu polovodičové elektrody. Propojením polovodiče a metalové elektrody dojde k vyrovnání potenciálů a vzniku společné Fermiho hladiny.

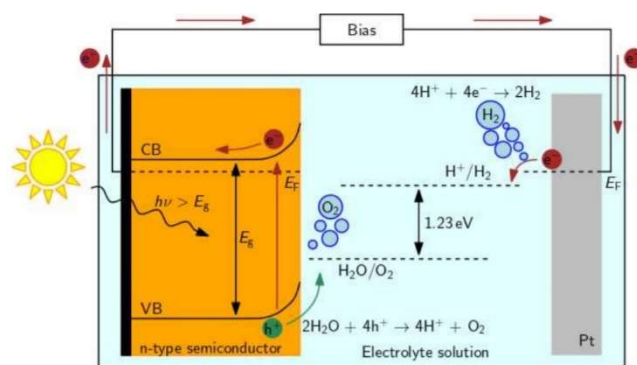
Sluneční záření (či jiné s energií větší, než je šířka zakázaného pásu mezi valenčním a vodivostním pásem) dopadající na polovodič spouští genezi volných elektronů a děr. Tyto nabitě částice se pak pohybují díky spontánnímu napětí po energetickém spádu: elektrony se přesouvají směrem k platinové elektrodě skrze vnější vodič, zatímco díry jdou rovnou k elektrolytu. Pokud je Fermiho hladina v polovodiči nižší, než je redukční potenciál $2H^+ \rightarrow H_2$, dojde k produkci vodíku na platinové elektrodě. Pokud bude mít vrchol valenčního pásu polovodiče dostatečně pozitivní potenciál, dojde k vylučování plynného kyslíku z vody na polovodiči. Pokud probíhají obě reakce najednou, jedná se o tzv. celkový rozklad vody. (Konkrétní chemické rovnice nejsou uvedeny z důvodu proměnlivosti pro různé podmínky.)

¹ student bakalářského studijního programu Aplikované vědy a informatika, obor Aplikovaná a inženýrská fyzika, specializace Fyzika technologických procesů, e-mail: vosejпка@students.zcu.cz

Rozdíl potenciálů těchto dvou subreakcí je 1,23 eV. Van de Krol (2012) ovšem doporučuje šířku zakázaného pásu kolem 2 eV, důvodem jsou termodynamické ztráty a potřeba zhruba 0,5 eV na zajištění dostatečné pohyblivosti částic. Externím napětím se dá ovlivnit hodnota Fermiho hladiny a velikost zakřivení energetických hladin polovodiče.

Pro polovodič typu p je situace obdobná, ovšem hladiny jsou zakřiveny na druhou stranu a vnějším vodičem procházení díry. Zkoumaný potenciálový rozdíl (alespoň 1,23 eV) se tentokrát nachází mezi nejnižším bodem vodivostního pásu a Fermiho energií, která je u valenčního pásu. Plyny se vylučují na opačných stranách.

Hledaný polovodič musí tedy splňovat následující kritéria: vhodná šířka zakázaného pásu; valenční a vodivostní pás musí respektovat hladiny redoxních dějů vody; nabitě částice musejí mít dostatečnou kinetiku, aby nedocházelo k rekombinaci; musí dostatečně absorbovat dopadající světlo; a v neposlední řadě musí být polovodič dlouhodobě chemicky stabilní v daných podmínkách. Některé tyto podmínky jsou ovšem protichůdné. Příkladem může být volba tloušťky vrstvy polovodiče: silnější vrstva dokáže zachytit více světla, ale je zhoršena kinetika částic a dochází častěji k rekombinaci a tedy ztrátám. Možným řešením je přední, respektive zadní osvit vzorku, to je dáno větší pohyblivostí elektronů, respektive děr, skrze polovodič.



Obrázek 1: Fotoelektrochemický rozklad vody s využitím polovodiče typu n.

3 Seznam literatury a citace

Literatura

- Madeira, J. G. F., Oliveira, E. M., Val Springer, M., Cabral, H. L., Barbeito, D. F. C., Souza, A. P. G., Moura, D. A. S., Delgado, A. R. S. (2021) Hydrogen production from swine manure biogas via steam reforming of methane (SRM) and water gas shift (WGS): A ecological, technical, and economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 46, pp 8961-8971.
- Dias, P., Mendes, A. (2018) Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer, New York, NY.
- van de Krol, R., Grätzel, M. (2012) Photoelectrochemical Hydrogen Production. *Electronic Materials: Science & Technology*. Springer Science+Business Media, LLC.