

# Получаване на водород чрез фотоелектрохимично и фотокаталитично разлагане на вода

М. Д. Костадинов <sup>1\*</sup>, Л. Петров <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Софийски университет, Химически факултет, Катедра „Обща и неорганична химия“, бул. „Джеймс Баучър“ 1, 1164 София

Факс: +359-2-9625438, ел. поща: nhmk@chem.uni-sofia.bg

<sup>2</sup> Институт по катализ, БАН, 1113 София

Постъпила на 13.04.2005 г.

## 1. Увод

В последните десетилетия човечеството се опитва да премине от базирана на изкопаемите горива икономика към такава, базирана на възстановяеми екологични горива. Причините за това са ограничените ресурси от изкопаеми горива на планетата ни, както и замърсяването на околната среда при преработката и употребата им. Съществуват прогнози, че през следващите 50 години най-големият проблем пред човечеството ще бъде енергията [1]. Идеален заместител би бил водородът, който няма тези недостатъци и след изгарянето си образува единствено вода.

Проблемите, свързани с навлизането му в широка употреба, са свързани с трудностите при получаването му, като те са главно от икономическо естество. Основните възможни методи за производство на водород са [2]:

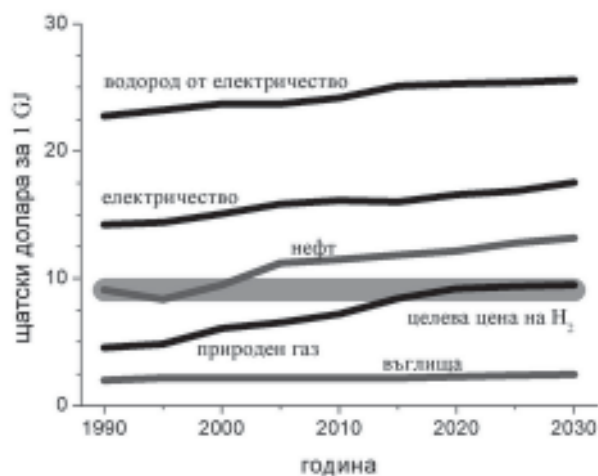
- риформинг на природен газ:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ ; това понастоящем е основният метод, по който промишлено се получава водород;
- високотемпературно газифициране и нискотемпературна пиролиза на биомаса: тази технология за момента е възможна само за изкопаемите горива;
- електролиза на вода и на водни разтвори на соли (например хлор-алкална електролиза);
- термична електролиза на водата: използват се слънчеви колектори, температурата достига над  $2000^\circ\text{C}$ , разходите за електрическа енергия се намаляват значително.
- фотолиза и фотоелектролиза на водата;
- биологичен и фотобиологичен метод: използват се фотосинтезиращи бактерии, зелени и синьо-зелени водорасли.

Първият и вторият методи не решават проблема, тъй като използват изкопаеми горива. При третия се използва електричество, което значително го оскъпява и го прави неприемлив като промишлен метод. На фигура 1 са представени цените в щатски долари за 1 GJ енергия от основните енергийни източници. На нея е показана и цената на водород, получен чрез електролиза, както и тази, за постигането на която са насочени усилията на много изследователски групи по света [2].

Най-добри от икономическа гледна точка са методите, позволяващи преобразуването на слънчевата енергия в химична. Последните три от изброените са такива. Освен това се използва и още един ресурс, който на Земята е в изобилие – водата, което ги прави доста привлекателни и перспективни. Използването на водорода като източник на енергия може да стане по няколко пътя – като бъде изгарян за получаване на топлина или като бъде използван в горивни елементи, които могат да бъдат използвани за захранване на превозни средства или да осигуряват електричество и топлина в сгради.

Изследователският интерес в тази област е голям и за това може да се съди и по съществуването на специализирани издания като International Journal of Hydrogen Energy, Solar Energy Materials, Solar Energy Materials & Solar Cells.

В настоящата работа ще бъдат разгледани някои полупроводникови фотоелектрохимични и фотокаталитични системи за получаване на водород чрез разлагане на вода, както и някои аспекти, касаещи ефективността на превръщане на светлинната енергия в химична.



Фиг. 1. Приблизителни цени за единица енергия за различните източници на енергия през периода 1990-2030 г. (National Renewable Energy Laboratory, www.nrel.gov).

## 2. Общи положения

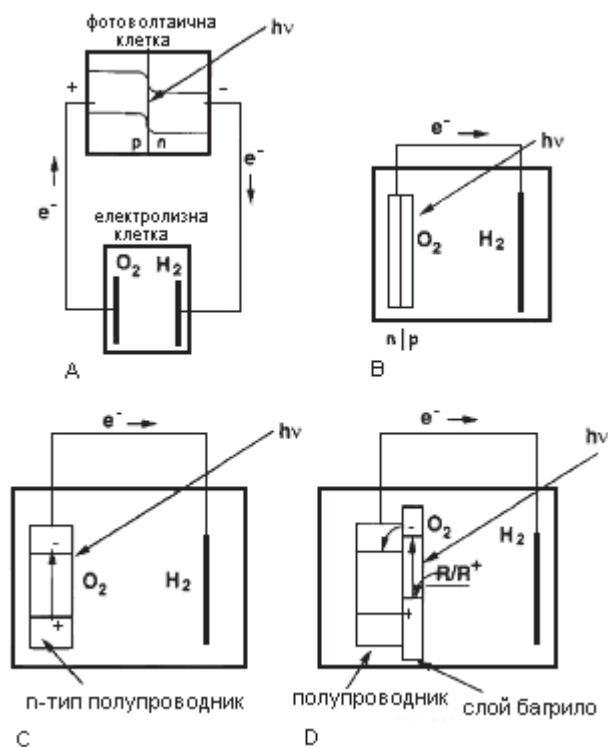
Разлагането на водата до водород и кислород е ендотермичен процес, при който има промяна в енергията на Гибс,  $\Delta G^0$ , със  $237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  или  $2.458 \text{ eV}$  за една молекула. Това е реакция с пренос на два електрона или за всеки електрон стандартният потенциал е  $1.229 \text{ V}$ .



Трябва да се има предвид, че водата на практика пропуска целия слънчев спектър, който съдържа фотони с достатъчна енергия за обезпечаване протичането на реакцията. Това налага използването на сенсibiliзатори, които да я инициират. Heidt и McMillan първи съобщават за цялостно разлагане на водата чрез фотолиза, използвайки  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  и ултравиолетова светлина [3]. По-късно Fujishima и Honda за първи път разлагат водата чрез фотоелектролиза с помощта на полупроводников електрод от  $\text{TiO}_2$  [4]. Така се поставя началото на фотоелектрохимичните и фотокаталитичните методи за получаване на водород.

## 3. Типове полупроводникови системи за разлагане на водата

Няколко са основните типове полупроводникови системи, които могат да бъдат използвани за получаване на водород от вода с използване на светлинна енергия [5]. Тук те ще бъдат изброени, а в параграф 6 ще бъдат разгледани по-подробно.



Фиг. 2. Основни типове системи за разлагане на водата [5].

### 3.1. Фотоволтаични (PV) системи с твърдотелни полупроводници

#### 3.1.1. Фотоелектролиза

При този тип система слънчевата светлина се превръща в електричество, което по външна верига отива в електролизна клетка и там разлага водата. Тук фотофизичният и електрохимичният процеси са пространствено разделени и съставлящите ги компоненти могат да бъдат различни. На фигура 2а е показана схемата на такава система.

Първата част на системата по своята същност представлява слънчева клетка, която преобразува слънчевата енергия в електрическа. За производството ѝ се използват полупроводници с p/n преход.

Електролизата на водата под действието на получения от слънчевата клетка фотопотенциал може да бъде проведена както с комерсиален електролизатор, така и със специално подбрани електроди.

#### 3.1.2. Фотоволтаична клетка директно потопена във водата

Схемата на тази система е показана на фигура 2b. При този тип системи се избягват трудностите, свързани с наличието на две отделни конструкции за слънчевата или електролизната клетка и свързването помежду им. Състоят се от полупроводници с един или няколко p-n прехода. Появява се обаче нова трудност. Повечето полупроводници, които са подходящи за поставените цели, са нестабилни и във водна среда претърпяват фотокорозия. Това налага търсене на подходящи варианти за предотвратяване на директния им контакт с течната фаза, за да бъде избегнат този нежелан процес.

### 3.2. Фотоелектрохимични (PEC) системи с полупроводников електрод

Тук за разлагане на водата се използва фотопотенциалът, генериран директно на границата полупроводник/течност. На фигура 2c е показана схемата на този тип системи с n-полупроводник. Избитият от светлината електрон в зоната на проводимост по външната верига достига до противоелектрода, където редуцира водата до водород. За да стане това, потенциалът на зоната на проводимост трябва да е по-отрицателен от окислително-редукционния потенциал на водорода. Дупката, която остава във валентната зона окислява водата до кислород, ако потенциалът ѝ е по-положителен от този на кислорода. В някои случаи, когато потенциалите не са подходящо разположени, се налага да се приложи външно напрежение, за да протече реакцията.

### 3.3. Системи със сенсibiliзирани полупроводници

Повечето полупроводници, които са стабилни при разлагането на водата, са с много широка забранена зона и това ги прави неефективни при оползотворяването на слънчевата енергия. За да се преодолее този проблем,

молекули на органични багрила се адсорбират на повърхността на полупроводниковия електрод (или частица). Фотонът, абсорбиран от багрилото, възбужда електрон, който преминава в полупроводника, евентуално предизвиквайки редукционна реакция, а дупката се запълва от електрон от адсорбирани частици от разтвора (окисление, фиг. 2d).

### 3.4. Системи със суспензия от полупроводникови частици

Значително опростяване на необходимата апаратура е възможно, ако вместо фотоелектрохимична клетка се използва суспензия от полупроводникови частици. Тук важи същото условие за разположението на зоните, както при системите с полупроводников електрод. Често е необходимо прибавянето на помощен катализатор (кокатализатор). Обикновено това става чрез покриване на тези частици с островчета от кокатализатора.

## 4. Енергетични предпоставки при полупроводниците. Зони

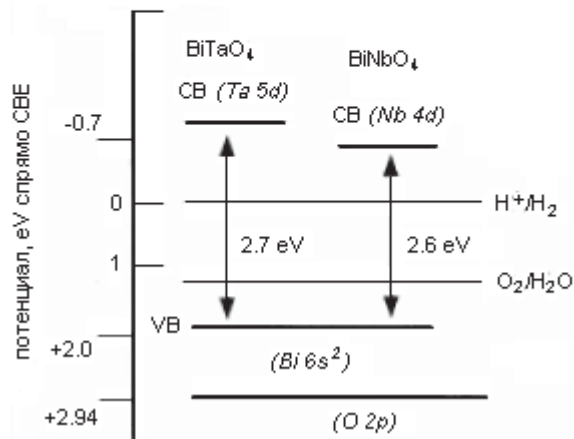
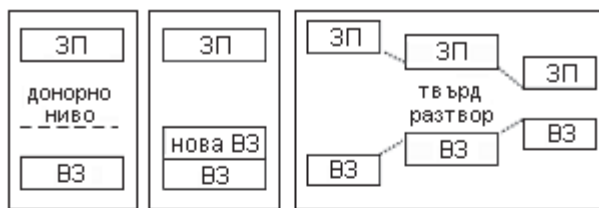
При разглежданите схеми за фотокаталитичното разлагане на водата важен фактор е ширината на забранената зона  $E_g$  на фотокатализатора, която трябва да е подходяща за оптимално протичане на процеса. Това налага търсене на материали, които да притежават нужните качества.

Ширината на забранената зона зависи главно от електроотрицателността и броя на валентните електрони на участващите атоми (при хетероатомни системи) и кристалната структура. Съществуват различни начини да се влияе върху ширината на забранената зона. Може да се прибавят различни донорни нива, да се формира нова валентна зона или пък да се направи твърд разтвор [6] (фиг. 3). Донорно ниво се образува, когато в кристалната решетка на даден материал се вкара чужд елемент (дотиране). Нова валентна зона например може да се формира при прибавянето на допълнителен метален атом, пример за което е показан долу на фигура 3. Орбиталата  $6s$  на бисмута е с по-висока енергия от тази на кислорода и съответно забранената зона се стеснява. Освен това с намаляването на поредния номер на елемента в дадена група енергията на  $d$ -нивата му също намалява, както е случаят с Ta и Nb на фигурата, което представлява още един вариант за контролиране ширината на забранената зона.

За получаването на водород чрез използване на светлинна енергия значение има и разделянето на генерираните носители на заряд, което се постига при образуване на  $p$ - $n$  преход при твърдотелните полупроводници, при формирането на контакт полупроводник/електролит и при т.н. бариера на Шотки [7–9].

## 5. Ефективност на процеса на разлагане на водата и нейното определяне

За да може да се говори сериозно за използването на реакция (1) като метод за получаване на водород, трябва



Фиг. 3. Различни начини да се влияе на  $E_g$  (горе) и пример за образуване на нова валентна зона (долу).

да се оцени доколко този процес може да бъде ефективен при превръщането на слънчевата енергия в химична. Смята се, че 10% е изискваният минимум за едно устройство, за да бъде изгодно неговото практическо приложение [5,10].

Ефективността на какъвто и да е процес може да бъде намерена от отношението:

$$\eta = P_{\text{изход}} / P_{\text{вход}} \quad (2)$$

където  $P_{\text{вход}}$  е мощността, постъпваща в разглежданата система, а  $P_{\text{изход}}$  е мощността, използвана за извършване на полезна работа или получаване на полезен продукт.

### 5.1. Теоретични модели

В този параграф ще бъдат разглеждани факторите, които определят доколко процесът ще бъде ефективен, както и какви са възможните източници на загуби. В литературата съществуват няколко модела, третиращи този въпрос теоретично.

#### 5.1.1. Термодинамични загуби

Разглежданият от Archer и Bolton [11] модел включва някои предпоставки, свързани с възможни загуби на енергия:

1. Светлината се абсорбира от материал с определена енергия на възбуждане  $E_g$  и съответна дължина на вълната  $\lambda_g$ . Фотони с по-малка енергия не се поглъщат и са загубени за фотокаталитичния процес.

2. Тези с по-голяма енергия могат да бъдат абсорбирани, но бързо настъпва термична релаксация и тяхната енергия става равна на  $E_g$ , т.е. губи се излишъкът енергия

$E - E_g$ , освен ако не бъде намерен начин да се стабилизи-  
рат по-високоенергетичните състояния.

3. Енергията на възбудените състояния при постоянна температура и налягане от термодинамична гледна точка не е Гибсова енергия, а вътрешна. Така само определена част от тяхната енергия според Archer и Bolton [11] може да бъде превърната в химична. Разликата между вътрешната и Гибсовата енергия може да бъде наречена термодинамични загуби. Тези загуби определят това, че напрежението на една фотоволтаична система ще е по-малко от  $E_g$ , както и полезният химичен потенциал на една обратима фотохимична реакция трябва да е по-малък от  $E_g$ . Това би могло да се обясни, имайки предвид, че концентрацията на възбудените състояния е много по-ниска от тази на основните състояния, докато крайният продукт (водородът) е концентриран. За да се достигне това негово състояние, е необходима работа  $T\Delta S_{\text{mix}}$ , където  $\Delta S_{\text{mix}}$  е ентропията на смесване и именно тя допринася за загубата на енергия от възбудените нива.

4. При облъчване на фотокатализатор излишъкът химичен потенциал на възбудените състояния зависи от концентрацията им. Ако всички възбудени нива незабавно се трансформират в продукт (условия на късо съединение), концентрацията им при стационарни условия е нула и излишъкът химичен потенциал също е нула, т.е. няма полезно преобразуване на енергията. Ако пък скоростта на образуване на продукт е нула (условия на отворена верига), стационарната концентрация на възбудените състояния достига максимум и отново енергията не се преобразува поради нулевата скорост на образуване на продукт. Оптималните условия се намират някъде между тези две крайни положения. Тъй като при тях има значима концентрация на възбудените състояния, очаква се да има загуби поради спонтанно излъчване. Те се оказват малки – около 1–2%.

Граничната ефективност  $\eta_p$  на какъвто и да е фотонен процес се дава с израза [11]:

$$\eta_p = J_g \Delta \mu_{\text{ex}} \phi_{\text{conv}} / E_s \quad (3)$$

където  $J_g$  е абсорбирания фотонен поток ( $\text{number s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) с  $\lambda < \lambda_g$ , който може да се изчисли като се използва изразът

$$J_g = \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_g} \frac{E_s(\lambda)}{(hc/\lambda)} d\lambda \quad (4)$$

където  $E_s(\lambda)$  е спектралният интензитет ( $\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{min}}$  е минималната дължина на вълната, при която светлинният източник има значим интензитет, а  $(hc/\lambda)$  е енергията на фотона при дължина на вълната  $\lambda$ .

$\Delta \mu_{\text{ex}}$  е разликата между химичния потенциал на възбуденото и основното състояние и представлява максималната енергия, която може да бъде превърната в химична.  $\phi_{\text{conv}}$  е квантовият добив на реакцията на конверсия на абсорбираните фотони в продукт и представлява частта от възбудени състояния, допринасяща за образуването на полезен продукт.  $\phi_{\text{conv}} = 1$  означава, че всеки абсорбиран фотон е 100% ефективен при формиране на продукт.

$\phi_{\text{conv}}$  може да бъде много близо до единица и е около 0.98 за идеална система.  $E_s$  е пълният интензитет на слънчевата светлина ( $\text{W m}^{-2}$ ).

За да изтъкнат различните фактори, които влияят на ефективността, Bolton и сътр. [10] я дефинират по следния начин:

$$\eta_c = \eta_g \eta_{\text{chem}} \phi_{\text{conv}} \quad (5)$$

$\eta_g$  е частта от слънчевото лъчение с енергия  $E > E_g$ . Дава се с израза:

$$\eta_g = J_g E_g / E_s \quad (6)$$

$\eta_g$  би била ефективността на процеса, ако цялата енергия на възбуденото състояние можеше да бъде оползотворена.  $\eta_{\text{chem}}$  е химичната ефективност, т.е. делът на енергията на възбуденото състояние, която се преобразува в химична. Дефинира се като

$$\eta_{\text{chem}} = \frac{E_g - E_{\text{loss}}}{E_g} = \frac{\Delta G_p^0 / n}{E_g} \quad (7)$$

където  $n$  е стехиометричният брой на фотоните, необходими за протичането на реакцията.  $E_{\text{loss}}$  е термодинамичната загуба на енергия за една молекула. Както вече беше разгледано, дори и при една идеална система  $E_{\text{loss}}$  не може да бъде нула. Според Bolton и сътр. [10]  $E_{\text{loss}}$  зависи от  $E_g$  и за идеална система има стойност около 0.3–0.4 eV.

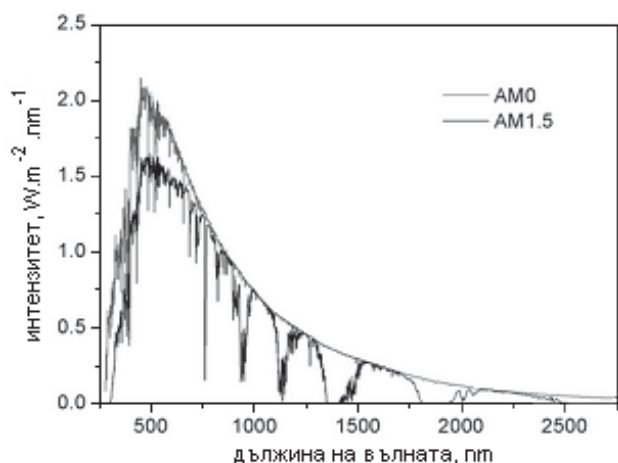
### 5.1.2. Други фактори, имащи отношение към ефективността

Съществуват още някои фактори, които са определящи при оценяването на ефективността на реакция (1):

1. Броят на използваните фотосистеми (единична – S и двойна – D). Фотосистемата представлява отделна система, поглъщаща светлина с определена  $\lambda_g$ . В случая на D схема два абсорбера се намират един зад друг по отношение на слънцето.  $\lambda_g$  на първия е по-малка от тази на втория ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ), първият поглъща по-високоенергетичните фотони и пропуска тези с  $\lambda > \lambda_1$ , а вторият поглъща фотоните с  $\lambda_1 < \lambda \leq \lambda_2$ .

2. Броят на фотоните, употребени за образуването на една молекула водород (1, 2 или 4). Възможните схеми са S1, S2, S4, D2 и D4 [10]. Гибсовата енергия, която трябва да обезпечава всеки фотон, е 2.458 eV при схема S1, 1.229 eV при S2 и D2 и 0.615 eV при S4 и D4.

3. Важен е спектърът на слънчевата светлина при земни условия, тъй като това определя фотони с каква енергия и какъв брой са достъпни. Интензитетът на слънчевата светлина се мени през годините, тъй като се мени и слънчевата светимост. От януари 2003 г. стандарт за слънчев спектър на земната повърхност е AM 1.5 (Air Mass 1.5) G173-03 [12]. Той е дефиниран като наземният спектрален интензитет на слънчевата светлина върху повърхност с определена ориентация спрямо слънцето и при точно определени атмосферни условия. Облъчва-



Фиг. 4. Спектрален интензитет на слънчевата светлина за двата стандарта AM 0 и AM 1.5.

ната повърхност е дефинирана като наклонена на 37° спрямо повърхността на екватора и нормалата към тази равнина сочи към слънцето на височина 48°49' над хоризонта. Освен това има и още един стандарт – AM 0 (Air Mass 0), който представлява слънчевият спектрален интензитет точно над атмосферата. Фигура 4 показва разпределението на спектралния интензитет за двата стандарта. Би трябвало да се има предвид, че слънчевият интензитет може да бъде значително по-различен при други части от земната повърхност.

Използвайки данните за AM 1.5 слънчев спектър, може да се изчисли идеалната ефективност за всяка една от възможните схеми, както и съответна такава при поголеми стойности за  $E_{\text{loss}}$ . Получените от Bolton и сътр. [10] стойности с помощта на по-стари данни за AM 1.5 са отразени в таблица 1.  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  са съответните  $\lambda_g$  за първата и втората (в случай на две) фотосистема. Вижда се, че само S1 не удовлетворява изискването за поне 10% ефективност, докато другите системи достигат далеч поголеми стойности. Това показва, че е възможно да се конструира устройство, което достатъчно ефективно да преобразува слънчевата енергия по реакция (1) до получаването на водород.

### 5.1.3. Фотоелектролиза

За случай на фотоелектролиза Licht и сътр. [13,14] дефинират ефективността на превръщане на слънчевата енергия:

Таблица 1. Стойности за  $\eta_p$  и  $\eta_c$  при различни стойности на  $E_{\text{loss}}$

Схема	$\eta_p$ (%)	$\eta_c$ (%)	$E_{\text{loss}}$ (eV)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)
S1	5.3	–	0.49	420	–
S2	30.7	–	0.37	775	–
S2	–	17.4	0.80	610	–
S4	30.6	–	0.31	1340	–
D2	42.4	–	0.38	655	930
D4	41.0	–	0.31	910	2610
D4	–	27.1	0.80	720	1120

$$\eta_{\text{solar}} = \eta_{\text{photo}} \eta_{\text{electrolysis}} \quad (8)$$

където  $\eta_{\text{photo}}$  е ефективността на преобразуване на светлинната енергия, а  $\eta_{\text{electrolysis}}$  е тази на окислително-редукционното превръщане на водата в  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . При разглеждането на  $\eta_{\text{photo}}$  се вземат предвид подобни термодинамични загуби, както при Bolton и сътр. [10].

Термодинамичният потенциал за разлагане на водата се дава с разликата между окислително-редукционните потенциали за  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ :

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2} - E_{\text{H}_2} \quad (9)$$

Връзката му с  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$  е:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} / 2F \quad (10)$$

където  $F$  е числото на Фарадей ( $\text{C mol}^{-1}$ ). При 25°C (стандартни условия) стойността на  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  е 1.229 V. Прилагането на такъв потенциал би било достатъчно, за да започне разлагането на водата, ако нямаше загуби поради свръхнапрежение при образуването на продуктите на реакцията върху електродите.

Тъй като реакция (1) е ендотермична, подложената на електролиза вода ще се охлажда, освен ако не се внесе топлина отвън. Дефиниран е термонеутрален потенциал  $E_{\text{tneut}}$ , при който в системата няма температурни промени:

$$E_{\text{tneut}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(r)} / 2F \quad (11)$$

При 25°C  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(r)}$  е 285.8 kJ mol<sup>-1</sup> и съответно  $E_{\text{tneut}}$  ще има стойност 1.481 V.

Поради наличието на загуби минималният потенциал, който трябва да бъде приложен, за да започне електролизата, е по-голям от термодинамичния:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{H}_2\text{O}} + \zeta_A + \zeta_K = (1 + \zeta) E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

За  $\eta_{\text{electrolysis}}$  се получава:

$$\eta_{\text{electrolysis}} = E_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (13)$$

и оттук  $\eta_{\text{solar}}$  добива вида:

$$\eta_{\text{solar}} = (E_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{H}_2\text{O}}) \eta_{\text{photo}} \quad (14)$$

Ефективността може да бъде увеличена, ако се минимизират електрохимичните загуби, както и ако се оптимизират термодинамичните загуби и  $E_{\text{H}_2\text{O}}$ . Според Licht и сътр. [13,14] при 25°C  $\eta_{\text{electrolysis}}$  може да достигне стойности 90–95% при подходящо избрани електродкатализатори.

### 5.1.4. Фотоелектролиза при повишени температури

Интересен е случаят, когато електролизата се провежда при повишени температури  $T$ , използвайки вода, нагрята от 25°C [15]. Термодинамичният потенциал,

определен по уравнение (10) е валиден при идеални условия. Потенциалът, измерен при реални условия, може значително да се различава от идеалния поради разлика в активността при течности или летливостта при газове.

Освен това  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  зависи от температурата. С повишаване на температурата  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$  намалява, съответно и  $E_{\text{H}_2\text{O}}(T)$  намалява. Също така  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$  зависи и от налягането. При налягане на водата, водорода и кислорода 1 bar  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  има стойност 1.229 V при 298 K, 1.160 V при 400 K, 1.135 V при 500 K, 0.998 V при 1000 K, 0.852 V при 1500 K, 0.461 V при 2800 K и 0 V при 4310 K [15], а при високо налягане на водата, 500 bar, и 1 bar налягане на водорода и кислорода съответните стойности са 1.224 V (298 K), 1.141 V (400 K), 1.062 V (500 K), 0.736 V (1000 K), 0.500 V (1500 K) [15]. Отношението между стандартния потенциал при температура 25°C и температура  $T$  е  $r = E_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C})/E_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ . Така може да се получи ефективност  $\eta'_{\text{electrolysis}} > 1$  за процеса на превръщане на 25 градусова вода във водород чрез електролиза при температура  $T$ :

$$\eta'_{\text{electrolysis}} = r\eta_{\text{electrolysis}}(T) = rE_{\text{H}_2\text{O}}(T)/V_{\text{H}_2\text{O}}(T) = E_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C})/V_{\text{H}_2\text{O}}(T). \quad (15)$$

С повишаване на температурата намаляват и загубите, причинени от свръхнапрежение, което благоприятства за приближаването на  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  към  $E_{\text{H}_2\text{O}}$ . Така може да се достигне горната граница за слънчевата електролиза на водата:

$$\eta_{\text{solar,max}}(T,p) = \eta_{\text{photo}}(1.229/E_{\text{H}_2\text{O}}(T,p)). \quad (16)$$

Когато  $V_{\text{H}_2\text{O}} < E_{\text{tneut}}$ , трябва да бъде внасяна топлина, за да се компенсира охлаждането на системата. За система с енталпийен баланс потокът на допълнителната топлина ( $i_{\text{heat}}$ ) трябва да е еквивалентен на електрическия ток при електролизата  $i_{\text{H}_2\text{O}}$  и да е със средна мощност  $P_{\text{heat}}$ , така че:

$$E_{\text{tneut}} = V_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{heat}}/i_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (17)$$

Максималната мощност, която може да бъде приложена за електролиза, представлява производението  $P_{\text{electrolysis}} = \eta_{\text{photo}} P_{\text{sun}}$ , където  $P_{\text{sun}}$  е мощността на слънчевата светлина, с която се облъчва фотопреобразувателят. От друга страна  $P_{\text{electrolysis}}$  представлява производението  $P_{\text{electrolysis}} = i_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}$ . Замествайки  $i_{\text{H}_2\text{O}}$  в уравнение (17) за топлинно балансирана електролиза при условия  $T$  и  $p$ , започваща при 25°C и налягане 1 bar, се получава:

$$E_{\text{tneut}} = 1.481 \text{ V} = V_{\text{H}_2\text{O}}(T,p) (1 + P_{\text{heat}}/\eta_{\text{photo}} P_{\text{sun}}). \quad (18)$$

Частта от слънчевата светлина, която е на разположение на фотосистемата за превръщане в използвана при електролизата енергия, е  $P_{\text{rel}} = P_{\lambda\text{max}}/P_{\text{sun}}$ , където  $P_{\lambda\text{max}}$  е мощността на светлината с енергия по-голяма от енергията за възбуждане на фотосистемата. Допълнителната топлина е достъпна предимно като фотони, които нямат

достатъчно енергия, за да предизвикат електронно възбуждане. Частта на тези фотони е  $\alpha_{\text{heat}} = 1 - P_{\text{rel}}$  и навлизането им в системата е с мощност равна на  $\alpha_{\text{heat}} P_{\text{sun}}$ . Оказва се, че за AM 1.5 спектър над една трета от мощността на облъчващата светлина е с енергия по-малка от 1.43 eV, което е еквивалентно на ИЧ светлината, която не може да бъде погълната от материали с такава или по-широка забранена зона. Ако ефективността на тяхното улавяне е  $\eta_{\text{heat}}$ , мощността на оползотвореното за топлина лъчение е  $\eta_{\text{heat}} \alpha_{\text{heat}} P_{\text{sun}}$ . Други възможни източници на топлина са погълнатите фотони с енергия, по-голяма от  $E_g$ , които претърпяват рекомбинация, околната среда и други. Така:

$$P_{\text{heat}} = \eta_{\text{heat}} \alpha_{\text{heat}} P_{\text{sun}} + \beta, \quad (19)$$

където  $\beta$  включва другите топлинни източници. От уравнения (12), (18) и (19) за  $\alpha_{\text{heat}}$  се получава:

$$\alpha_{\text{heat}} = \frac{\eta_{\text{photo}}}{\eta_{\text{heat}}} \left[ \left( \frac{1.481}{(1+\zeta)E_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) - \frac{\beta}{\eta_{\text{heat}} P_{\text{sun}}} \right]. \quad (20)$$

Използвайки AM 1.5 спектър, Licht определя каква е минималната ширина на забранената зона,  $E_{g,\text{min}}$ , на фотопреобразувателя при различни стойности за  $\alpha_{\text{heat}}$  и как тя се мени с промяна на  $T$  и  $p$ . Променя се и стойността  $\eta_{\text{solar,max}}$ . Например, при налягане на  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  1 bar,  $\eta_{\text{heat}} = 0.7$ ,  $\eta_{\text{photo}} = 0.28$  и  $E_{g,\text{min}} = 1.43 \text{ eV}$   $\eta_{\text{solar,max}}$  се увеличава от 28% при 25°C до 42% при 1360°C [15].

## 5.2. Определяне на ефективността

След като разгледахме теоретичните модели за оценяване ефективността на преобразуване на слънчевата енергия по реакция (1), ще видим как тази ефективност може да бъде определена на практика. Общото количество слънчева мощност, постъпила в системата, е  $E_s A$ , където  $E_s$  е пълният слънчев интензитет ( $\text{W m}^{-2}$ ) и  $A$  е облъчената площ ( $\text{m}^2$ ), а съхранената под формата на водород мощност е  $\Delta G_{\text{H}_2}^0 R_{\text{H}_2}$ , където  $\Delta G_{\text{H}_2}^0$  е стандартната промяна на Гибсовата енергия при протичането на процеса ( $\text{J mol}^{-1}$ ), а  $R_{\text{H}_2}$  е скоростта на образуване на  $\text{H}_2$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ) в стандартно състояние. За  $\eta_c$  се получава изразът:

$$\eta = \Delta G_{\text{H}_2}^0 R_{\text{H}_2} / E_s A. \quad (21)$$

Когато  $\text{H}_2$  не се получава в стандартно състояние, а при някакво налягане  $p$ , различно от 1 atm, трябва да се внесе съответната корекция за промяната в Гибсовата енергия:

$$\Delta G_{\text{H}_2} = \Delta G_{\text{H}_2}^0 - RT \ln(p^0/p). \quad (22)$$

При PV и PEC системите е по-удобно измерването силата на протичащия ток и напрежението. Силата на тока,  $I$ , е пропорционална на скоростта на разлагане на водата и съответно на получаването на водород. Ефективността на процеса може да се изрази с:

$$\eta = IE_{\text{H}_2\text{O}}/E_s A \quad (23)$$

или, ако площта на електродите и фотосистемата е еднаква:

$$\eta = iE_{\text{H}_2\text{O}}/E_s \quad (24)$$

където  $I$  е токът, протичащ през системата (A), а  $i$  е плътността му ( $\text{A m}^{-2}$ ). Тук е направено допускането, че има 100% оползотворяване на фототока при електролизата.

Когато за получаването на водород е използвана и допълнителна електрическа енергия, тя трябва да бъде извадена от члена за скоростта на получаване на Гибсова енергия на водорода:

$$\eta = \frac{\Delta G_{\text{H}_2}^0 R_{\text{H}_2} - IV_{\text{bias}}}{E_s A} = \frac{I(E_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{bias}})}{E_s A} = \frac{i(E_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{bias}})}{E_s} \quad (25)$$

където  $V_{\text{bias}}$  е приложеното външно напрежение (V). Съществено тук е допускането, че съхранената под формата на водород и кислород енергия ще бъде оползотворена в един идеален горивен елемент [16]. В някои случаи вместо  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  се използва  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ . Това предполага, че водородът и кислородът ще бъдат изгорени за оползотворяване на енергията под формата на топлина [16].

При системите със суспензия от полупроводникови частици за определяне на ефективността на процеса често се използва величината квантов добив. Представява отношението на броя образувани молекули продукт към броя абсорбирани от системата фотони. Тъй като този брой е труден за определяне, се използва и още една величина – фотонна ефективност. При нея в знаменателя е броят на всички навлизащи в системата фотони и стойността ѝ е по-малка от истинския квантов добив. Често в литературата двете понятия се бъркат.

## 6. Разглеждане на различните типове системи за разлагане на водата

### 6.1. Фотоволтаични системи базирани на твърдотелни полупроводници

Принципите, от които се изхожда за конструирането на преобразуващата светлината част при PV системите,

са еднакви. Тя се състои от полупроводници с поне един p/n преход, както вече беше споменато в началото. Разликата е главно в това дали има отделна конструкция за електролизата на водата.

#### 6.1.1. Фотоелектролиза

Понастоящем съществуват множество различни фотоволтаични слънчеви клетки, преобразуващи слънчевата енергия в електрическа. При много от тях ефективността на процеса на превръщане е доста висока. Дали тази ефективност ще бъде запазена или намалена зависи от електродите, върху които се провежда електролизата. Както вече беше споменато в предишния раздел, при подходящи електроди тази ефективност може да бъде съхранена до 90–95% [13,14]:

$$\eta_{\text{solar}} (\text{предсказан максимум}) = (0.90 \div 0.95) \eta_{\text{photo}} \quad (26)$$

В таблица 2 са дадени  $\eta_{\text{photo}}$  и предсказанияте по уравнение (26)  $\eta_{\text{solar}}$  за няколко двойни фотосистеми.

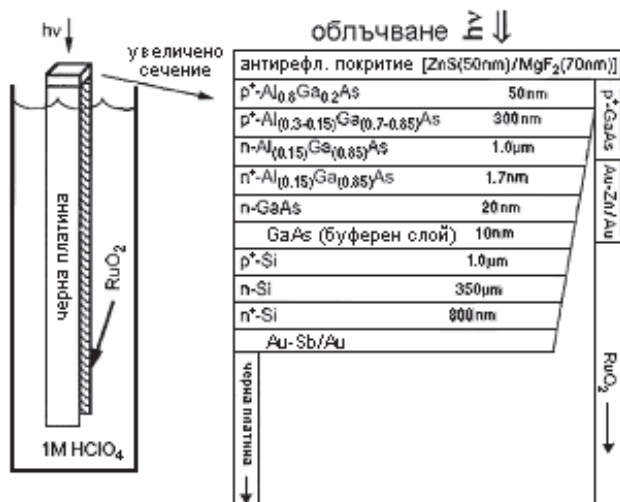
Комерсиалните електролизатори обикновено работят при плътности на тока около  $1 \text{ A/cm}^2$ , а напрежението варира между 1.8 и 2.0 V. Така ефективността на електролизата е около 65%. За да бъде повишена, трябва да бъде понижена плътността на тока. При понижена плътност на тока водородът се получава с по-малка скорост и, за да се поддържа постоянно количеството му, трябва да се увеличи площта на електродите или да се добавят повече електролизатори [17]. Това обаче неминуемо ще доведе до повишаване на разходите.

Другата алтернатива е да бъдат използвани такива електроди, върху които водородът и кислородът да се отделят с възможно най-малко свръхнапрежение. Платинираният платинов електрод например е подходящ за отделянето на  $\text{H}_2$ , но кислородът се отделя върху него с голямо свръхнапрежение. Очевидно е необходим друг материал, който да е по-подходящ за окислителната полуреакция. Такъв материал е например  $\text{RuO}_2$  [13,14]. В сравнение с платиновия електрод, той позволява намаляване на свръхнапрежението за отделяне на  $\text{O}_2$  с около 0.5 V. Добрите кинетични свойства на този електрод се приписват на катализа с участието на окислително-редукционната двойка  $\text{RuO}_4/\text{RuO}_2$ . Дадената в

Таблица 2. Предсказани и измерени ефективности на фотоелектролизата

Фотоволтаична система	Интензитет на светлината спрямо слънчевия интензитет	$\eta_{\text{photo}}$ (%) измерена	$\eta_{\text{solar}}$ (%) <sup>a</sup> предсказан максимум	$\eta_{\text{solar}}$ (%) измерена
GaInP/GaAs	1	30.3	27–29	–
GaInP/GaAs	180	30.2	27–29	–
GaAs/Si	350	29.6	27–28	–
GaAs/GaSb	100	32.6	29–31	–
InP/GaInAs	50	31.8	29–30	–
GaAs/GaInAsP	40	30.2	27–29	–
AlGaAs/Si	1	21.2	19–20	18.3

<sup>a</sup>  $\eta_{\text{solar}}$  са изчислени с уравнение (26) [13]



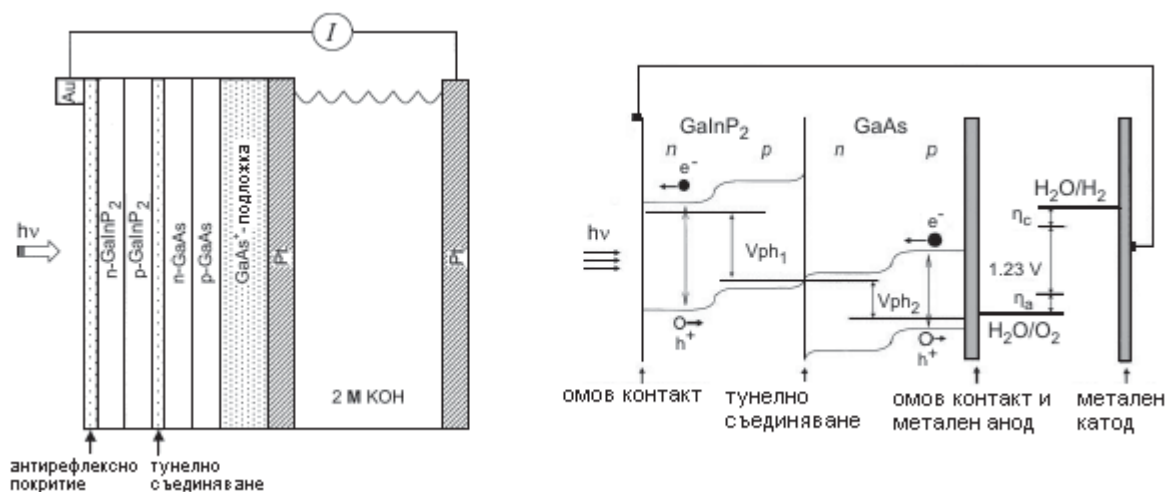
Фиг. 5. AlGaAs/Si RuO<sub>2</sub>/Pt фотоелектролизна клетка [13,14].

таблица 2 измерена стойност за  $\eta_{\text{solar}}$  (18.3%) е получена при използването на система с такъв електрод – титаново фолио с отложен върху него RuO<sub>2</sub> (с оптимална дебелина 2.3 μm) и конструкция, показана на фигура 5.

Подобрение на фотоелектролизната клетка с двойна фотосистема може да бъде направено и като за анод се използва добър фотоелектрокаталитатор. Той трябва да отговаря на няколко условия [18]: 1) да намалява необходимия потенциал за разлагане на водата, 2) да може да поддържа сила на фототока при електролизата не помалка от тази на генерираната от двойната фотосистема фототок и 3) да може да бъде активиран от фотони с помалка енергия от тези, оползотворени от двойната фотосистема. Прибавянето на електрод фотокаталитатор доближава много системата до следващия тип, тъй като самият електрод участва и във светлинната част на процеса на превръщане на светлинната енергия. Направени са предварителни изследвания, показващи, че RuS<sub>2</sub>, дотиран с 1% Fe, е един добър кандидат за такъв електрод [18]. При слънчева клетка, състояща се от GaAs/Al<sub>0.37</sub>Ga<sub>0.63</sub>As, е измерена 27.6% ефективност на превръ-

щането на слънчевата енергия в електрическа. При нея много добре се допълват оптичните характеристики на двата полупроводника. AlGaAs поглъща фотони с енергия над 1.9 eV, GaAs – такива с енергия между 1.4 и 1.95 eV, генерирайки по този начин достатъчно за разлагането на водата напрежение. В същото време дотираният с желязо RuS<sub>2</sub> абсорбира още по-бедните на енергия фотони – до 1.15 eV, и така внася допълнителен принос към фотопотенциала, който принос би могъл да се окаже дори по-висок от свръхнапрежението, с което се отделят газообразните продукти. Освен това фототокът е достатъчно силен. Така RuS<sub>2</sub> покрива поставените три изисквания.

Интерес представлява и съставената от два p/n прехода интегрирана PV/електролизна клетка, показана на лявата половина на фигура 6 [17]. При нея катодът е платинова пластина, а анодът е електроотложена платина върху фотоволтаичната клетка. Конструкцията е компактна, слънчевата клетка и отделението за електролиза са в непосредствен контакт. Енергетичната диаграма на протичащите процеси при нея е показана в дясната част на фигура 6. Светлината преминава първо през Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P (GaInP<sub>2</sub>), който е с по-широка забранена зона. Възбужда се електрон в зоната на проводимост, който се придвижва от p през n областта и по външна верига до платиновия електрод. Потенциалът му е достатъчно отрицателен, за да предизвика редукция на водата. Образованата дупка във валентната зона се придвижва към границата между двата полупроводника. Преминалата през първата фотосистема по-дълговълнова светлина предизвиква възбуждане на електрон в GaAs. Той се придвижва от p през n областта към границата между двата полупроводника, където рекомбинира с дупката от първата фотосистема. Дупката във валентната зона на втората фотосистема се насочва към платиновия анод, където предизвиква окислението на водата. За образуването и разделянето на една двойка електрон-дупка са необходими два фотона или за получаването на молекула водород (2 електрона) са необходими 4 фотона. Това съответства



Фиг. 6. Схематично представяне на конструкцията (вляво) и енергетичната диаграма (вдясно) за p/n,p/p-Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P/GaAs(Pt)/KOH/Pt фотоелектролизна клетка [17].



на схема D4. Генерираното напрежение е сумата от напреженията за всяка една от двете фотосистеми,  $V_{ph} = V_{ph1} + V_{ph2}$  (фиг. 6).

Една идеална PV/електролизна система би трябвало да работи при условия на късо съединение. При такива условия плътността на тока за разглежданата система е  $13.4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Интензитетът на светлината е  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . При използване на уравнение (24) за ефективността на разлагане на водата при 100-процентова ефективност на електролизата при  $25^\circ\text{C}$  се получава 16.5%. Системата обаче работи при доста по-високо напрежение отколкото е необходимо за електролиза при такава плътност на тока. Ако системата работи при условия на максимална мощност, би могла да бъде източник и на значително количество електрическа енергия, което би повишило ефективността ѝ. Ако се използва уравнение (25), където  $V_{bias}$  и  $i$  са съответно приложеното напрежение и плътността на тока, се установява, че при условия на максимална мощност  $i = 13.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{bias}$  е  $-0.57 \text{ V}$ , а общата ефективност на получаване на  $\text{H}_2$  и на електричество е 23.6%. Обаче система, произвеждаща и  $\text{H}_2$ , и електричество, изглежда твърде сложна, за да бъде практически изгодна. Би трябвало клетката да се модифицира, за да се намали работното напрежение. В идеалния случай това би увеличило фототока, така че да се поддържа ефективност около 23% [17].

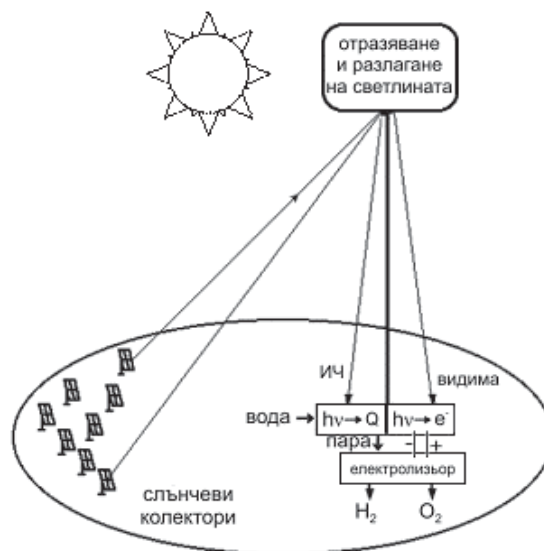
Със същата система е проведен експеримент в продължение на един ден как зависи получаването на водород от времето на деня, през което става това [17]. Оказва се, че фототокут при условия на късо съединение следва промените в слънчевия интензитет. През целия период се отделят големи количества газ и върху двата електрода. Ефективността на преобразуване на енергията е изчислена като отношение на интегрирани по времето  $P_{изход}$  ( $108 \text{ mWh cm}^{-2}$ ) и  $P_{вход}$  ( $659 \text{ mWh cm}^{-2}$ ). Получената стойност е 16.4%.

Licht [15] предлага още един начин да се повиши  $\eta_{solar}$  теоретичното разглеждане на който беше направено в предишния раздел. Това е конструирането на установка,

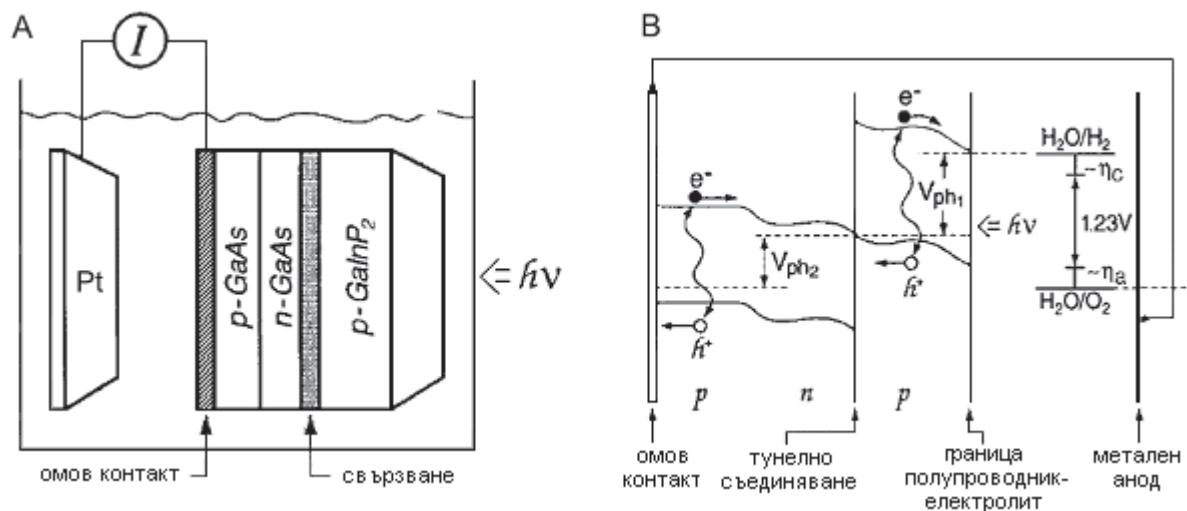
която да дава възможност да се използва неабсорбираната дълговълнова част на слънчевия спектър за загряване на водата и понижаване на разложителния ѝ потенциал (фиг. 7). Слънчевата светлина се разделя на ултравиолетова и видима, която се насочва към слънчева клетка, и инфрачервена, която се насочва към отделение, където става загряване на водата до високи температури. Понататък водните пари се отвеждат в отделението, където се извършва електролизата. Очаква се реално да могат да бъдат достигнати 40–50% ефективности [15].

### 6.1.2. Фотоволтаична клетка директно потопена във водата

Пример за такава система е показан на фигура 8 [19]. Тя е подобна на разглежданата в предишния параграф система с два p/n прехода, но тук едната фотосистема представлява само p-тип полупроводник –  $\text{p-Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$



Фиг. 7. Схематично представяне на устройство, позволяващо подобрене на фотоелектролизата чрез оползотворяване на неизполваната от фотосистемата слънчева топлина [15].



Фиг. 8. Схема на конструкцията на монолитно  $\text{p-Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P(Pt)/GaAs}$  PEC/PV устройство (A) и идеализираната му енергетична диаграма (B) [19].

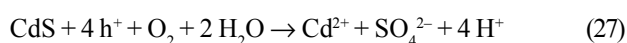
(или p-GaInP<sub>2</sub>). Електрическите контакти са изолирани с епоксид, който покрива и краищата на образца. За намаляване на загубите, свързани със свръхнапрежение при отделянето на H<sub>2</sub> върху некаталитичната повърхност на полупроводника, върху повърхността му е електроотложен тънък слой платина. За подобен полупроводник от III-V тип (InP) е установено, че платината също така драстично намалява корозията му. Предполага се, че и тук тя има инхибиращ ефект върху този нежелан процес. Тук фотогенерираното напрежение също е сума от напреженията за всяка една от двете фотосистеми,  $V_{ph} = V_{ph1} + V_{ph2}$  (фиг. 8). Системата и тук е D4.

При облъчване на образец с площ  $\approx 0.2 \text{ cm}^2$  с 150 W волфрам-халогенна лампа (с интензитет  $1190 \text{ mW cm}^{-1}$  или около 11–12 пъти интензитета на слънцето) се получава водород при плътност на фототока  $120 \text{ mA cm}^{-2}$ . Това отговаря на ефективност 12.4% при използване на уравнение (24) [19].

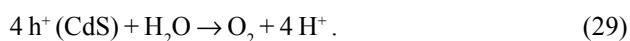
### 6.2. Фотоелектрохимични системи с полупроводников електрод

Този тип системи се различават от фотоволтаичната клетка, директно потопена във вода, по това, че при тях в полупроводниковия електрод няма p-n преходи. При тези системи полупроводниците, които се използват, трябва да отговарят на условието да са с подходящо разположени зони, като протичането на реакция (1) може да бъде подпомогнато и от подаване на външно напрежение.

Подходящо разположени са зоните на полупроводници като например CdS, CdSe, TiO<sub>2</sub> (анатаз). Първите два обаче са нестабилни и претърпяват фотокорозия във водна среда [20,21], като в зависимост от това дали в системата присъства или отсъства кислород се получават различни продукти:



За CdS се твърди [21,22], че прибавянето на RuO<sub>2</sub> по повърхността на сулфида го стабилизира и го предпазва от корозия (реакция 29) и разлагането на водата протича с квантов добив около 30%:



Meissner и сътр. [20] обаче оспорват това и твърдят, че и тогава се наблюдава корозия. Във всеки случай фотокорозията създава проблеми и като полупроводникови електроди се предпочитат стабилните във вода оксидни полупроводници като TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> например. Техен основен недостатък е твърде широката забранена зона, което налага използване на UV светлина и осуетява използването на слънчева светлина.

Първото научно съобщение за разлагане на водата с помощта на полупроводников материал, това на

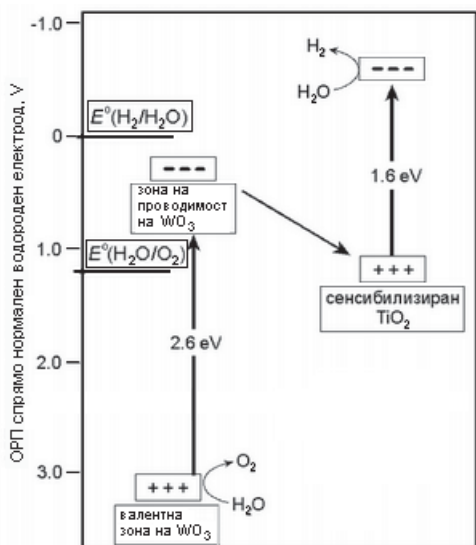
Fujishima и Honda, е именно с използване на електрод от такъв полупроводник – TiO<sub>2</sub> [4]. Те използват пламъчно-термично третиране на титанова пластина при различни температури, за да получат материала. Ефективността на разлагане на водата при облъчване със слънчева светлина обаче е много ниска – 0.4% [4,23]. Подавано е и допълнително външно напрежение, тъй като нивото на зоната на проводимост на рутила не е достатъчно отрицателен спрямо окислително-редукционния потенциал за редукция на водата и реакция не протича.

Khan и сътр. съобщават за високоефективно получаване на водород чрез разлагане на вода с използване на филм от химично модифициран n-TiO<sub>2</sub> [24]. Химичното модифициране става по време на синтеза. Тук също се използва пламъчно-термичен метод на получаване на диоксида. Титанова метална пластина се подлага на термична пиролиза в присъствие на CO<sub>2</sub> и водни пари в пламък от природен газ с контролирано количество на кислорода. Установено е, че се получава n-TiO<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub>, където  $x \approx 0.15$ . Високата температура благоприятства включването на въглерода в титановия диоксид, а присъствието на водните пари се предполага, че повишава скоростта на формиране на филма от TiO<sub>2</sub>. Химично модифицирания TiO<sub>2</sub> има два прага на абсорбция на светлината – при 535 и 440 nm. Поглъщането на светлина с  $\lambda < 535 \text{ nm}$  съответства на ширина на забранената зона 2.32 eV. Конструирана е клетка от три електрода – TiO<sub>2</sub> (работен), Pt (помощен електрод) и стандартен каломелов електрод (сравнителен). Фототокът като функция на електродния потенциал се измерва чрез потенциостат. Чрез потенциостата се варира и приложеното към работния електрод напрежение по отношение на сравнителния, без да се използва допълнително захранване [25]. Използвана е 150 W ксенонова лампа с интензитет  $40 \text{ mW cm}^{-2}$ , чийто спектър при  $\lambda < 535 \text{ nm}$  сравнително добре се припокрива с AM 1.5.

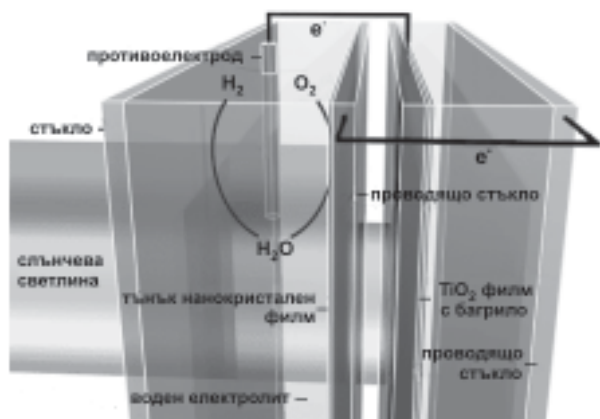
За изчисляване на ефективността на преобразуване на светлинната енергия е използвана формула, подобна на формула (25), където  $V_{bias}$  в случая е приложеният потенциал  $E_{app}$  ( $E_{app} = E_{meas} - E_{aoc}$ ).  $E_{meas}$  е електродният потенциал, при който се измерва фототокът, а  $E_{aoc}$  е електродният потенциал при отворена верига в същия разтвор и при същите условия.  $E_{aoc}$  не е често използваният термин напрежение при отворена верига, а е потенциалът на работния спрямо сравнителния електрод при условия на отворена верига при облъчване [25]. Максимална ефективност е измерена, когато  $E_{app}$  е 0.3 V. Тогава тя е 8.35% [24].

### 6.3. Системи със сенсibiliзирани полупроводници

Сенсibiliзирането на полупроводниците представя удобен начин да се намали енергията на възбуждане на системата при облъчване със светлина. Най-използвани сенсibiliзатори са комплекси на метали (обикновено Ru) с органични лиганди. Най-удобно е комплексът да бъде адсорбиран върху повърхността на полупровод-



Фиг. 9. Z-схема за разлагане на водата с полупроводникови електроди [1].

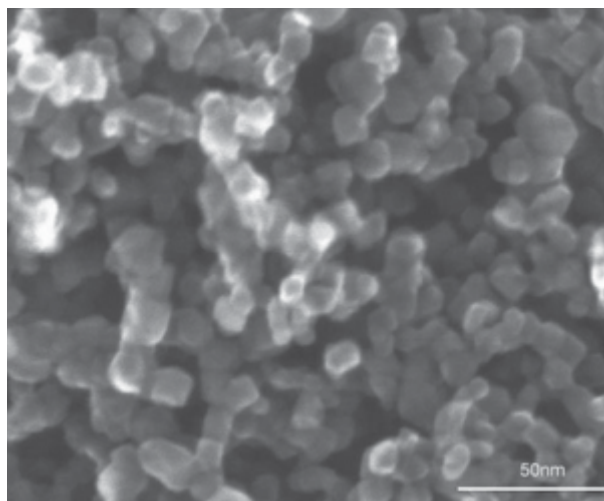


Фиг. 10. Конструкция и схема на действие на Tandem Cell™ (Hydrogen Solar Ltd., [26]).

ника. При облъчване със светлина той поглъща във видимата област на спектъра. Възбужда се електрон на LUMO орбиталата му, който се инжектира в зоната на проводимост на полупроводника и по-нататък може да редуцира водна молекула до получаване на H<sub>2</sub>. Останалият положителен заряд в сенсibiliзатора се неутрализира при взаимодействието му с друга водна молекула, при което се образува O<sub>2</sub> [21].

Съществуват системи, при които се комбинират два полупроводникови електрода и се получава така наречената Z-схема [1,8]. Името ѝ идва от приликата на енергетичната диаграма с буквата Z. Енергетичната диаграма на една такава система (TandemCell™) е показан на фигура 9 [1], а конструкцията ѝ – на фигура 10 [26].

В серия са свързани електроди от тънък филм от нанокристален WO<sub>3</sub> и сенсibiliзиран с багрило филм от нанокристален TiO<sub>2</sub>, отложени върху проводящо стъкло, като всеки електрод е разположен в отделна клетка. Светлината преминава първо през филма от WO<sub>3</sub>, който абсорбира по-късовълновата част от спектъра. Образованите дупки във валентната зона са с достатъчно положителен потенциал да окислят водата и върху



Фиг. 11. SEM изображение на повърхността на мезопорест филм от анатаз, получен от хидротермично третиран колоид от TiO<sub>2</sub> [8].

електрода се отделя O<sub>2</sub>, а електроните от валентната зона се отвеждат по проводник към клетката на втората фотосистема от сенсibiliзиран TiO<sub>2</sub>. По пътя на светлината тя се намира точно зад първата и абсорбира по-дълговълновата част от спектъра, която е преминала през първия електрод. Генерираното от втората фотосистема напрежение позволява отделянето на водород, което става върху противоелектрода, намиращ се в отделението на първата фотосистема. Цялостната реакция съответства на разлагане на водата при облъчване с видима светлина. Постигнатата за момента ефективност на превръщане на енергията на слънчевата светлина (AM 1.5) в химична енергия е над 6% [1], а при използване на симулирана слънчева светлина е съобщено за ефективност 8% [1,26].

Нанокристалните филми имат мезопореста структура (фиг. 11). Състоят се от малки кристалчета с размер от няколко до няколко десетки нанометра, а между тях има мезоскопични пори, запълнени от полупроводяща или проводяща среда като например полимер или електролит. В резултат се получава изключително голяма площ на контакта между двете взаимно проникващи мрежи. Носителите на заряд с лекота се придвижват през тази структура. Наноструктурирането на полупроводника внася големи промени във фотоелектрохимичните му свойства [8]. В зависимост от редокси двойката в електролита един и същ нанокристален филм може да се проявява и като p-, и като n-тип.

Ефективността на превръщане на навлизащите фотони във фототок е много по-голяма при нанокристални филми с мезопореста структура, отколкото при монокристал от същия материал. За сенсibiliзиран TiO<sub>2</sub> тази ефективност при λ ≈ 530 nm е 0.13% при монокристал от анатаз и 88% при нанокристалния електрод или тя е над 650 пъти по-голяма във втория случай. Причина за това се смята, че е далеч по-добрата способност на сенсibiliзирания нанокристален филм да поглъща светлина, отколкото на монокристала (много повече молекули сенсibiliзатор са адсорбирани по огромната повърхностна площ на нанокристалите), както и, поне отчасти,

мезопорестата структура, благоприятстваща фотогениране и натрупване на носители на заряд [8].

6.4. Системи със суспензия от полупроводникови частици

Най-простият и най-лесен за реализация тип система е суспензия от полупроводникови частици във вода. Въпреки че при протичането на реакция (1) се печели и съхранява енергия и процесът може да бъде наречен фотосинтеза, тези системи могат да бъдат наречени фотокаталитични. Понятието фотокатализа е твърде общо. Съществуват различни дефиниции, но най-опростено би могло да се каже, че промени в едно вещество настъпват в резултат на абсорбция на светлина от друго вещество, наречено фотокатализатор или фотосенсибилизатор [27]. Веществото, претърпяващо промени, е водата, а фотокатализатор са частиците на дисперсната фаза.

Основните процеси при фотокаталитичната реакция са следните. Първата стъпка както при останалите типове системи е абсорбция на фотони и образуване на двойки електрон-дупка. Също така валентната зона и зоната на проводимост трябва да са подходящо разположени спрямо потенциалите за редукция и окисление на водата. Втората стъпка е разделяне на зарядите и миграция на фотогенираните носители. Кристалната структура и кристалността силно влияят върху тези процеси. Колкото по-добро е качеството на кристалчетата, толкова по-малко е количеството на дефекти в структурата. Дефектите действат като центрове за улавяне и рекомбинация на електроните и дупките, което намалява активността на фотокатализатора и ефективността на процеса [6]. Следователно за предпочитане са фотокатализатори с висока степен на кристалност, отколкото такива с голяма специфична повърхност. Последната стъпка се състои от химични реакции на повърхността. Важните характеристики са характерът на повърхността (активните центрове) и нейното количество (специфичната повърхност). Също трябва да се има предвид, че от определен размер на полупроводниковите частици всяко по-нага-

Таблица 4. Разлагане на вода при използване на някои танталатни фотокатализатори

Катализатор	Забранена зона (eV)	NiO (%)	Скорост на отделяне на H <sub>2</sub> (μmol h <sup>-1</sup> )	Цитат
K <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	4.1	–	53	52
K <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	4.1	1.3	390	52
LiTaO <sub>3</sub>	4.7	–	430	48
LiTaO <sub>3</sub>	4.7	0.10	98	48
NaTaO <sub>3</sub>	4.0	–	160	48
NaTaO <sub>3</sub>	4.0	0.05	2180	48
KTaO <sub>3</sub>	3.6	–	29	48
KTaO <sub>3</sub>	3.6	0.10	7.4	48
SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.4	–	140	49
SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.4	0.10	960	49
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.1	–	33	47
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.1	0.30	629	47
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.6	–	57	50
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.6	0.15	1000	50
H <sub>2</sub> SrTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .nH <sub>2</sub> O	–	–	1538	54
Li <sub>2</sub> SrTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	–	–	59.4	54
K <sub>2</sub> SrTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .nH <sub>2</sub> O	–	–	1494	54
Rb <sub>2</sub> SrTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .nH <sub>2</sub> O	–	–	352	54
K <sub>2</sub> PrTa <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	3.8	–	10	51
K <sub>2</sub> PrTa <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	3.8	0.10	1550	51

тъшно негово намаляване води до увеличаване на ширината на забранената зона.

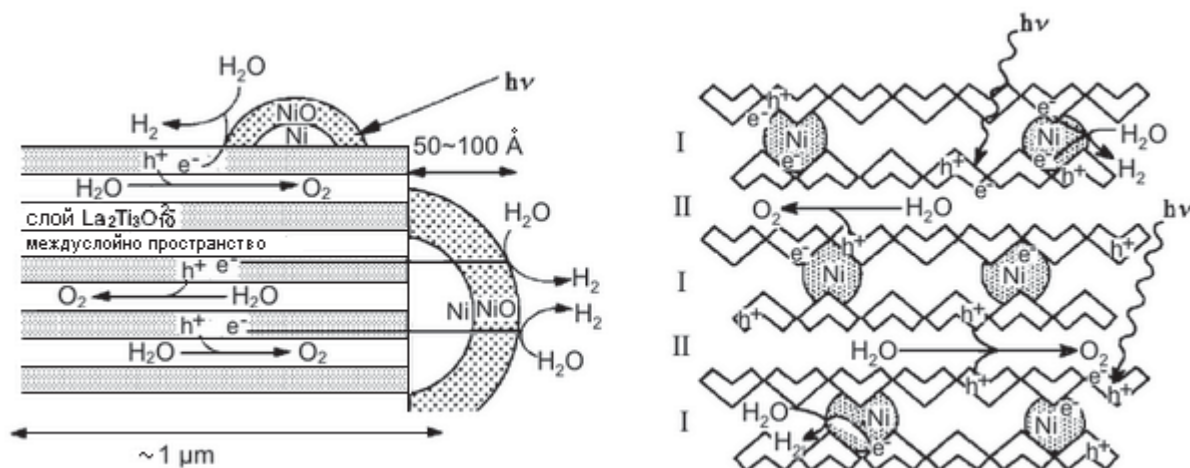
Тук разнообразието от материали е голямо. Най-изследваните материали при този тип системи са оксиди и смесени оксиди на някои d-елементи и по-точно такива, чиито йони са с d<sup>0</sup> или d<sup>10</sup> конфигурация [6,28–57]. На таблици 3 и 4 са представени някои резултати, получени с използване на титанати, ниобати и танталати. Всички те разлагат водата, като съотношението на отделящите се H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> е близко до стехиометричното. Скоростта на отделяне на газообразните продукти зависи от общото налягане на газовата фаза в системата, като колкото по-ниско е то, толкова по-висока е скоростта.

Изследват се и оксиди на други елементи като фотокатализатори за разлагане на вода [58–63], както и неоксидни материали [64–67]. По-подробно тяхно разглеждане тук няма да бъде направено.

Таблица 3. Разлагане на вода при използване на някои титанатни и ниобатни фотокатализатори

Катализатор	Забранена зона (eV)	Кокатализатор	Светлинен източник	Скорост на отделяне на H <sub>2</sub> (μmol h <sup>-1</sup> )	Цитат
TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	3.2	Pt	400 W Hg	568	29
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3.2	Pt	400 W Hg	26	30
Rb <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	3.4-3.5	Ni/NiO	450 W Hg	869	31
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>c</sup>		Ni/NiO	450 W Hg	2186	31
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		RuO <sub>2</sub>	400 W Xe	21	33
Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>		RuO <sub>2</sub>	400 W Xe	18	35
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>c</sup>	2.87	Ni/NiO	450 W Hg	960	36
Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>c</sup>	3.0	Ni/NiO	400W Hg	280	38
KLaZr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>7</sub>	3.91	–	450 W Hg	84.2	39
KLaZr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>7</sub>	3.91	Ni/NiO	450 W Hg	230	39
K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	3.3	Ni	–	1837	31
ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.0	Ni/NiO	450 W Hg	54	43
Cs <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	3.7	Ni/NiO	400 W Hg	1700	46

<sup>a</sup> В присъствие на 2.17 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; <sup>b</sup> В присъствие на 1 mM NaI; <sup>c</sup> Материали, получени по метода на полимеризиращия комплекс



Фиг. 12. Структура на фотокатализатора и предполагаем механизъм на разлагане на водата: вляво –  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ; вдясно –  $K_4Nb_6O_{17}$  [31].

#### 6.4.1. Фактори, имащи отношение към ефективността на разлагането на вода

##### 6.4.1.1. Допълнителен катализатор

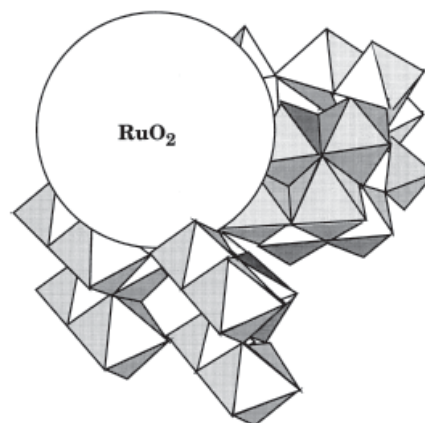
В някои случаи на фотокаталитично разлагане на вода се налага прибавянето на допълнителен катализатор (кокатализатор). Причините за това са няколко. Една от тях е, че той намалява свръхнапрежението за отделяне на водорода. Друга възможна причина е свързана с необходимостта да се локализируют протоните по повърхността на катализатора, където да взаимодействат с електроните. Проведени са компютърни симулации, показващи, че около една четвърт от молекулите вода, сорбиран на повърхността на катализатора, е дисоциирана, а останалата част е физичесорбирана. Тъй като има дисоциирани водни молекули, е възможно да възникне протонна проводимост [68], т.е. протоните не са локализирани на точно определено място на повърхността на катализатора, а това прави трудно взаимодействието им с електроните. Кокатализаторът е необходим, за да локализира протоните. Също така той може да спомогне за разделянето на фотогенерираните носители на заряд. Най-използваните кокатализатори са Pt, Ni/NiO и  $RuO_2$ . Отлагането на Pt става чрез фотохимична редукция на платиновите съединения [31]. Ni/NiO се образува при импрегниране на частиците на фотокатализатора с  $Ni(NO_3)_2$ , след което се провежда редукция до Ni при температури от порядъка на 500–700°C, последвано от окисление при пониски температури на повърхността на метала за образуване на NiO [31].  $RuO_2$  се образува чрез окисление на рутениеви съединения [33,35]. Влияние върху ефективността оказват количеството на кокатализатора и условията на отлагането му.

Понякога кокатализаторът съдейства и за протичането на обратната реакция, която е и термодинамично поизгодна, както е в случая с Pt/TiO<sub>2</sub> [28,29]. На практика водород не се отделя. За преодоляване на този нежелан ефект е изпробвано добавяне на  $Na_2CO_3$  [29] и NaI [30]. При тези условия се променя механизъмът на реакциите на повърхността на частиците, което прави възможно разлагането на водата и получаването на водород.

Танталатните фотокатализатори разлагат водата и без кокатализатор, но добавянето му води до значително увеличение на ефективността на процеса, както може да бъде видяно на таблица 4. Причината за това се счита достатъчно отрицателният потенциал на зоната им на проводимост за редукция на водата [53].

##### 6.4.1.2. Структура на фотокатализатора

Структурата на материалите играе важна роля при протичането на процеса на разлагане на водата. Тя има пряко отношение и към допълнителния катализатор. Интересни са случаите, когато материалите са със спонтанно хидратирана слоеста структура, например  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  и  $K_4Nb_6O_{17}$  [31] (фиг. 12), и с тунелна структура, например  $BaTi_4O_9$  [33] (фиг. 13). Слоеста структура спомага за лесното навлизане на молекулите на водата между отделните слоеве и увеличава значително контактната повърхност между фотокатализатора и водата. При  $K_4Nb_6O_{17}$  се наблюдава анизотропия в пространственото разположение на слоевете и наличие на два типа между-слоенно пространство – I и II. Никеловият кокатализатор се разполага в пространство I. Там става и отделянето на водород, а кислородът се получава в пространство II. При  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  помощният кокатализатор Ni/NiO се намира на повърхността и там се получава водородът, а



Фиг. 13. Структура на  $BaTi_4O_9$ , във формата „гнездо“ [33,34].

в междуслойното пространство водата се окислява до кислород. В тези два случая възможността за протичане на обратната реакция е предотвратена. Тунелната структура също увеличава контактната повърхност между двете фази. Освен това е възможно възникване на специфични места, тип „гнездо“ при  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , където могат да се настанят частиците на кокатализатора.

Качеството на фотокатализатора зависи силно от метода, по който е получен. Както вече стана дума, важна е кристалността на материала. По-малко дефекти се получават, когато той се калцинира при висока температура. Тогава намалява специфичната повърхност, но влиянието на този фактор върху ефективността на разлагането на вода е по-слабо. В редица случаи качеството на материала е доста по-добро, когато е получен по т.нар. метод на полимеризацията комплекс, в сравнение с твърдофазните реакции [31,36,38]. Изходни реактиви за получаването на  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  по този метод са  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ , етиленгликол, лимонена киселина и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полимеризацията протича при  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ , следва калциниране за 2 часа при температури между  $500$  и  $1150^\circ\text{C}$ , като пълна кристализация се постига в интервала  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$  [36]. Изчислена е ефективността на разлагането на вода при облъчване на  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – 27%, докато тя е 12%, когато материалът е получен чрез реакция в твърдо състояние [36]. Подобни са резултатите и за материали от типа  $\text{M}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  [31]. По-високата ефективност на разлагането на вода тук се дължи на по-голямата специфична повърхност на материала, на по-високата му чистота, на по-еднородната му морфология и на по-добре разпределен кокатализатор по повърхността.

По-високата активност на  $\text{LiTaO}_3$  сред останалите танталати, представени в таблица 4, е свързана косвено със структурата му. Дължи се на по-високо разположената зона на проводимост при този материал [48]. Положението на зоната на проводимост зависи от кристалната структура. Колкото ъглите между връзките  $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$  са по-близки до  $180^\circ$ , толкова по-лесно протича миграцията на възбудените електрони и забранената зона става по-тъсна. За  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  ъглите са съответно  $143^\circ$ ,  $163^\circ$  и  $180^\circ$  [48].

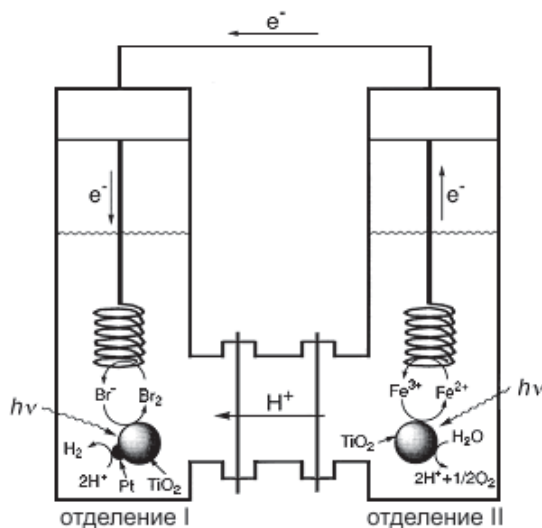
При добавяне на кокатализатор най-активен е  $\text{NaTaO}_3$ . Това е така, тъй като зоната му на проводимост е с по-висока енергия от тази на  $\text{NiO}$  и той лесно може да му предаде възбудените електрони. Отлагането на кокатализатор обаче понижава активността на  $\text{LiTaO}_3$ . Вероятно качествата на  $\text{NiO}$  се влошават вследствие на частично дотиране с  $\text{Li}^+$ . Активността на  $\text{KTaO}_3$  слабо се повлиява от добавянето на кокатализатор, тъй като зоната на проводимост на това вещество е с по-ниска енергия от тази на  $\text{NiO}$  и не е възможно да инжектира фотогенерираните електрони [48]. За  $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$  е определен квантов добив 28% при  $\lambda = 270\text{ nm}$ . Оптималното количество  $\text{NiO}$  е 0.05%, а специфичната повърхност на материала е около  $0.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  [44], което отново свидетелства, че този параметър няма решаващо голямо значение при процеса на разлагането на водата.

### 6.4.1.3. Жертвен реагент

Понякога разлагането на водата не протича напълно. Извършва се само едната полуреакция – при получаването на  $\text{H}_2$  това е тази на редукция на водата. Тя не претърпява едновременно с това окисление, а се окисляват жертвени редуктори. Това най-често са органични вещества, които с напредване на степента на протичане на реакцията се изчерпват. Непълното разлагане на водата се дължи на недостатъчно положителен потенциал на валентната зона на полупроводниковия материал, както и на кинетични затруднения при получаването на кислород. Образуването на една молекула  $\text{O}_2$  е процес с пренос на 4 електрона. Възможно е частиците на някои фотокатализатори да не предоставят активен център за осъществяването на този пренос.

Необходимостта от добавянето на допълнителен реагент освен допълнителни разходи за набавянето му неминуемо води след себе си и образуването на отпадни продукти, което по принцип е нежелателно.

Интересна е обаче възможността за разлагане на вода чрез комбиниране на две реакции с жертвени реагенти, едната с образуване на водород, другата – на кислород, пример за което е работата на Fujihara и сътр. [45]. Схемата на изследваната система е показана на фигура 14. Получаването на водорода и кислорода става в две различни отделения. В първото са суспендирани частици рутил с отложена върху тях платина и е прибавен разтвор на  $\text{KBr}$  или  $\text{KI}$  като електронен донор. Във второто отново има рутил със същата концентрация, но без отложена платина, тъй като тя е нужна само за отделянето на водорода. Прибавен е и разтвор на  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  като електронен акцептор. Всяко едно от двете отделения може да функционира и самостоятелно. В първото протича окисление на бромидните или йодидните йони съответно до бром (или  $\text{Br}_2$ ) или йод (или  $\text{I}_2$ ) и редукция на  $\text{H}^+$  до  $\text{H}_2$ . По-добри резултати се получават в случая с бромид като вероятната причина за това е по-силната абсорбция на светлина от йодида и намаляването на



Фиг. 14. Схема на клетката за комбинирано фотокаталитично разлагане на вода [45].

интензитета на достигналата до фотокатализатора светлина. Във второто отделение  $\text{Fe}^{3+}$  се редуцира до  $\text{Fe}^{2+}$ . При съединяването на двете отделения чрез външна електрическа верига  $\text{Fe}^{2+}$  йоните във второто отделение отдават електрони по нея на брома в първото. Също така между тях има и катионообменни мембрани, през които преминават протоните, за да се поддържа електроненетралност във всяко от отделенията. Така се получава един цикъл, при който няма изразходване на жертвените реагенти, и те всъщност престават да бъдат жертвени.

Друга интересна възможност е като жертвен редуктор да се използва органичен замърсител, като по този начин биха могли да бъдат постигнати две цели – получаването на водород и пречистването на водата от замърсителя.

#### 6.4.1.4. Дотиране

Въпреки че някои от материалите, споменати до тук, са доста ефективни при разлагането на водата, за да участват в този процес, те трябва да бъдат облъчвани със светлина от ултравиолетовата част на спектъра. Поради това слънчевата светлина не може да бъде задоволително оползотворена. Този проблем би могъл да бъде преодолян като се намали забранената зона на полупроводниковите материали. Както вече беше споменато по-рано, един възможен начин за постигане на тази цел е вкарване на допълнителни електронни нива, разположени между валентната зона и зоната на проводимост на разглеждания материал [40–42]. Дотирането на  $\text{SrTiO}_3$  с Rh, Ru или Ir, например, води до намаляване на забранената зона от 3.2 eV съответно до 1.7, 1.9 и 2.3 eV. При облъчване на  $\text{Pt/SrTiO}_3 : \text{Rh}$  с 300 W Хе лампа и в присъствие на 10% метанол като жертвен редуктор  $\text{H}_2$  се отделя със скорост  $90 \mu\text{mol h}^{-1}$  и при 420 nm е изчислен квантов добив 5.2% [40].

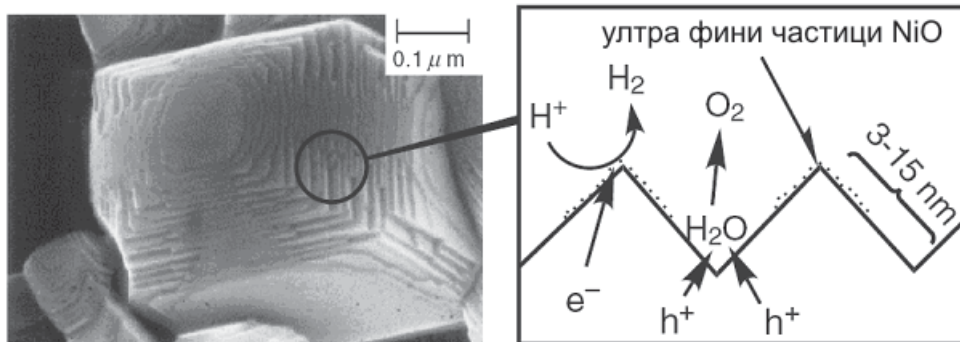
Дотирането може да доведе и до съвсем различен по своята същност ефект, водещ до увеличаване на ефективността на фотокаталитичния процес. Пример за това е дотиран с  $\text{La NaTaO}_3$  ( $\text{NaTaO}_3 : 1\% \text{La}$ ) [55]. Както разглежданите танталати в таблица 4 и този материал показва активност и без помощен катализатор, но наличието на NiO я повишава драстично – скоростта на отделяне на  $\text{H}_2$  при облъчване с 400 W живачна лампа се повишава от 570 до  $19800 \mu\text{mol h}^{-1}$ . При облъчване с 300 W Хе лампа ( $\lambda = 270 \text{ nm}$ ) е определена квантова ефективност 56% при

концентрация на фотокатализатора  $128 \text{ mg l}^{-1}$ . Установено е, че кристалчетата на материала имат стъпаловидна повърхност (Фигура 15). NiO е отложен като свръхфини частици по ръбовете на тези стъпаловидни структури. Предполага се, че там се извършва редукцията на водата и отделянето на  $\text{H}_2$ , а  $\text{O}_2$  се отделя във вдлъбнатините, които са подходящи места за протичането на този процес с пренос на 4 електрона. Така става и ефективно пространствено разделяне на двата процеса.

С дотирани полупроводникови частици ( $\text{Pt/SrTiO}_3 : \text{Cr}$ , Ta и  $\text{Pt/WO}_3$  [41],  $\text{Pt/SrTiO}_3 : \text{Rh}$  и  $\text{BiVO}_4$  [42]) се правят и опити за осъществяване на Z-схема с помощта на окислително-редукционни посредници  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  [41] и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [42] при облъчване с видима светлина. Ефективността на тези процеси обаче е по-малка от 1%.

## 7. Заключение

След разглеждането на различните видове системи за получаване на водород чрез разлагане на вода могат да бъдат направени някои изводи. Вижда се, че немалка част от тях предоставят възможност за доста ефективно преобразуване на слънчевата енергия в енергия на водородно гориво. Съвременните фотоволтаични системи са способни да произведат водород с ефективност доста над минимума от 10%. Техен основен недостатък е високата цена за производството на полупроводниковите фотосистеми, както и възможността за корозионни процеси при системите в директен контакт с водата. Това все още е известна пречка пред тяхното по-мощно приложение. В тази област са насочени усилията предимно на изследователи от САЩ и някои западноевропейски страни. Фотоелектролизата на водата при високи температури би могла да се окаже пробив, ако наистина бъдат потвърдени очакваните стойности за ефективност от порядъка на 50%. Някои системи обаче не могат да бъдат полезни при използване на слънчевата светлина поради твърде широката забранена зона, какъвто е случаят при оксидните полупроводници. Необходими са начини да се повлияе ефективно върху  $E_g$ . Тук са съсредоточени доста усилия, довели до появата на термин като инженерство на забранената зона. За отбелязване е интересът на японски и корейски изследователи към системите със суспендирани полупроводникови частици. Тук е въз-



Фиг. 15. SEM снимка на  $\text{NiO/NaTaO}_3:\text{La}$  и механизъм на фотокаталитичното разлагане на водата върху повърхността му с стъпаловидна структура [6,55].

можна и комбинация на получаването на  $H_2$  с окислението на органични замърсители на водата. Положителна стъпка при опитите да се оползотвори преобладаващата, видима, част от слънчевата светлина е използването на сенсibiliзирани полупроводници, какъвто е случаят с TandemCell™, разработван от британската компания Hydrogen Solar Ltd. Според изобретателите на тази клетка цената на полученото с нея водородно гориво е около 4 пъти по-ниска от тази при използване на слънчева клетка плюс електролизьор. Надежди се възлагат и на фотобиологичните методи, разглеждането на които не беше в кръгозора на тази работа.

Напредъкът, който се наблюдава в тази област, е предпоставка да вярваме, че в не много далечното бъдеще използването на водородното гориво ще бъде не само една желана теоретична възможност, но и една реална важна стъпка към опазване на екологичната чистота на Земята. Добро пожелание за бъдещето е и нашата страна също да вземе участие в това развитие, използвайки натрупания в продължение на повече от три десетилетия опит. Въпреки че трудностите не са малки, системите с полупроводникови електроди и със суспензия може би са подходящи обекти за работа за осъществяването на една такава цел.

## Литература

1. M. Graetzel, Chem. Lett. 34 (2005) 8.
2. [http://www.nrel.gov/clean\\_energy/teach\\_hydrogen.html](http://www.nrel.gov/clean_energy/teach_hydrogen.html).
3. L. J. Heidt, A. F. McMillan, Science 117 (1953) 75.
4. A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
5. A. J. Bard, M. A. Fox, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 141.
6. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Chem. Lett. 33 (2004) 1534.
7. A. Heller, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 154.
8. M. Graetzel, Nature 414 (2001) 338.
9. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
10. J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, Nature 316 (1985) 495.
11. M. Archer, J. R. Bolton, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8028.
12. <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
13. S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8920.
14. S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, Int. J. Hydrogen Energy 26 (2001) 653.
15. S. Licht, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4253.
16. B. Parkinson, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 431.
17. O. Khaselev, A. Bansal, J. A. Turner, Int. J. Hydrogen Energy 26 (2001) 127.
18. S. Licht, S. Ghosh, H. Tributsch, S. Fiechter, Solar Energy Mater. Solar Cells 70 (2002) 471.
19. O. Khaselev, J. A. Turner, Science 280 (1998) 425.
20. D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, D. Bahnemann, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 419.
21. M. Graetzel, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 376.
22. K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, M. Gratzel, Helv. Chim. Acta 64 (1981) 362.
23. A. Fujishima, Science 301 (2003) 1673a.
24. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr., Science 297 (2002) 2243.
25. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr., Science 301 (2003) 1673d.
26. [www.hydrogensolar.com](http://www.hydrogensolar.com).
27. N. Serpone, A. V. Emeline, Int. J. Photoenergy 4 (2002) 91.
28. A. Mills, G. Porter, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 78 (1982) 3659.
29. K. Sayama, H. Arakawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1997) 1647.
30. R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, Chem. Phys. Lett. 371 (2003) 360.
31. K. Domen, J. Kondo, M. Hara, T. Takata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73 (2000) 1307.
32. K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, J. Catal. 102 (1986) 92.
33. M. Kohno, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1997) 2433.
34. T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, Catal. Today 44 (1998) 17.
35. S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 179.
36. H. G. Kim, D. W. Hwang, S. W. Bae, J. H. Jung, J. S. Lee, Catal. Lett. 91 (2003) 193.
37. H. G. Kim, D. W. Hwang, J. Kim, Y. G. Kim, J. S. Lee, Chem. Commun. (1999) 1077.
38. R. Abe, M. Higashi, Z. Zou, K. Sayama, Y. Abe, Chem. Lett. 33 (2004) 954.
39. V. Reddy, D. W. Hwang, J. S. Lee, Catal. Lett. 90 (2003) 39.
40. R. Kenta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 8992.
41. K. Sayama, K. Musaka, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, Chem. Commun. (2001) 2416.
42. H. Kato, M. Hori, R. Kenta, Y. Shimodaira, A. Kudo, Chem. Lett. 33 (2004) 1348.
43. A. Kudo, S. Nakagawa, H. Kato, Chem. Lett. 1999 1197.
44. H. Kato, A. Kudo, Catal. Lett. 58 (1999) 153.
45. K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 3705.
46. Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, Chem. Lett. 34 (2005) 54.
47. H. Kato, A. Kudo, Chem. Phys. Lett. 295 (1998) 487.
48. H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4285.
49. H. Kato, A. Kudo, Chem. Lett. (1999) 1207.
50. A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 571.
51. A. Kudo, H. Okutomi, H. Kato, Chem. Lett. (2000) 1212.
52. A. Kudo, H. Kato, Chem. Lett. (1997) 867.
53. A. Kudo, Catal. Surv. Asia 7 (2003) 31.
54. K. Shimizu, Y. Tsuji, M. Kawakami, K. Toda, T. Kodama, M. Sato, Y. Kitayama, Chem. Lett. (2002) 1158.
55. H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 3082.
56. H. Kato, A. Kudo, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2833.
57. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Nature 414 (2001) 625.
58. K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, Chem. Phys. Lett. 277 (1997) 387.
59. D. W. Hwang, J. Kim, T. J. Park, J. S. Lee, Catal. Lett. 80 (2002) 53.
60. N. Saito, H. Kadowaki, H. Kobayashi, K. Ikarashi, H. Nishiyama, Y. Inoue, Chem. Lett. 33 (2004) 1452.
61. A. Kudo, H. Kato, Chem. Lett. (1997) 421.
62. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, Chem. Commun. (1998) 357.
63. A. Kudo, I. Mikami, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 2929.
64. G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, Chem. Lett. (2002) 736.
65. A. Kudo, M. Sekizawa, Catal. Lett. 58 (1999) 241.
66. A. Kudo, M. Sekizawa, Chem. Commun. (2000) 1371.
67. A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, H. Kato, Chem. Lett. (2002) 882.
68. C. Zhang, P. J. D. Lindan, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4620.



## Production of hydrogen by photoelectrochemical and photocatalytic decomposition of water

M. D. Kostadinov<sup>1\*</sup>, L. Petrov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Sofia, Faculty of Chemistry, Chair of General and Inorganic Chemistry, 1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria

Fax: (+359 2) 9625438, e-mail: nhmk@chem.uni-sofia.bg

<sup>2</sup> Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

### Abstract

World's economics nowadays is based on fossil fuels. However, they are an exhaustible power source, and are harmful for the environment. This is the reason why efforts are being made to change to economics based on environmental friendly and renewable fuels. Undoubtedly hydrogen is the most attractive alterna-

tive, because the final product of its use is water. The obstacles for hydrogen to become a large-scale power source are related to its production, which is still not economically advantageous. The most promising methods are those that use solar energy for the production of hydrogen by decomposition of water. In this paper a review is made on some photoelectrochemical and photocatalytic methods of water destruction: photovoltaic systems, photoelectrochemical systems with semiconductor electrode, systems with sensitized semiconductors and systems with suspension of semiconductor particles. The characteristics of each method are outlined, different factors that exert influence on the process are considered. Some aspects, associated with the efficiency of water destruction, are considered as well as the ways of its determination. Although the present review does not claim to be comprehensive, it outlines the world tendencies in the scientific investigations in this particular area.

*Keywords:* Hydrogen production; Water decomposition; Photovoltaic systems; Sensitized semiconductors; Photocatalytic systems; Efficiency.