

*„Каталитични материали за  
фотоелектрохимично разлагане на вода”*

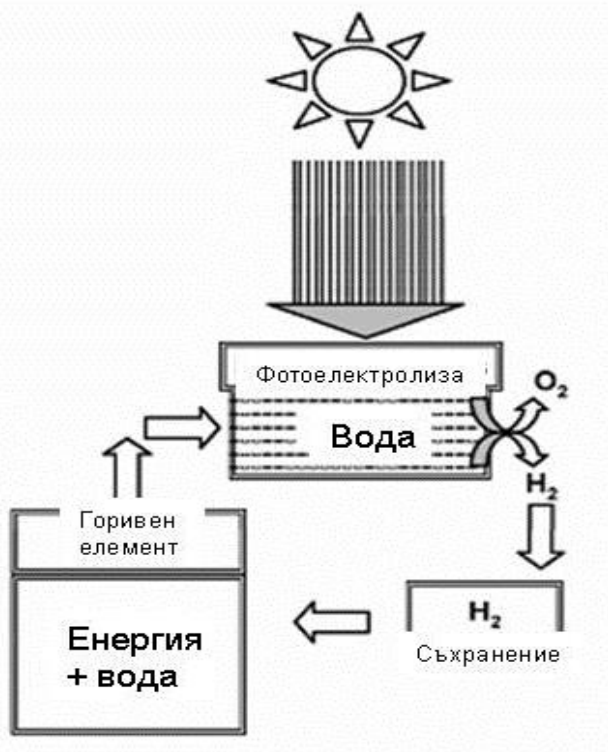
Мартин Божинов, Мина Станчева, Васил Карастоянов, Цвети Цветков

Център по водородни технологии, ХТМУ

София, 13.05.2016

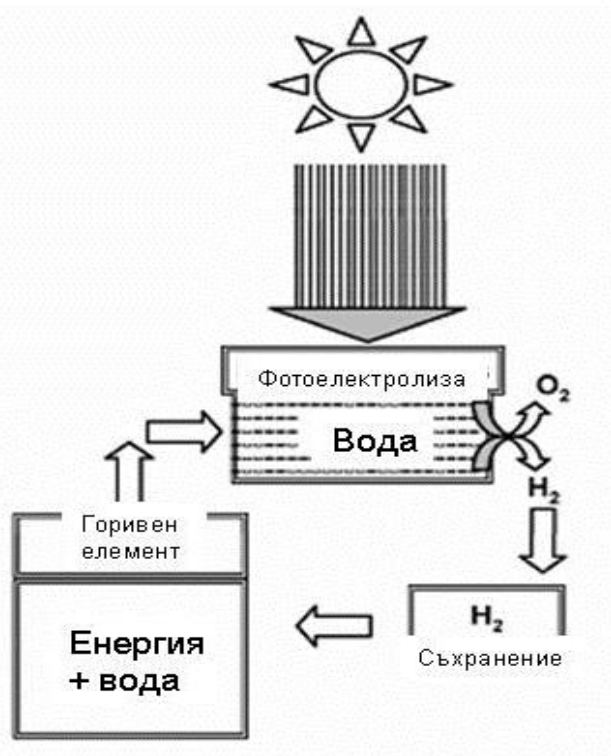
# Въведение

## Фотоелектролиза



- Едностадийен процес, при който слънчевата светлина се абсорбира от полупроводник, като фотогенерираната двойка електрон/електронна ваканция разгражда водата на водород и кислород
- Предоставя постоянен източник на енергия, който е устойчив и не замърсява околната среда, като не генерира емисии на въглероден диоксид.
- Чрез повишаване ефективността на цикъла слънчева енергия / водород може да се очаква, че вътрешната себестойност на процеса ще намалява непрекъснато.

## Фото електрохимично разлагане на вода



- екологичен процес за получаване на водород съгласно принципите на зелената химична технология
- електроди (**полупроводникови метални оксиди**), потопени във воден разтвор
- под действието на слънчевата светлина → разлагане на водата на водород и кислород
- **TiO<sub>2</sub>** → обещаващ фото каталитичен материал
- **TiO<sub>2</sub>** → ограничено използване, поради ширината на забранената му зона (около 3 eV)

## *Основна цел на проекта*



*при развитието на приложенията на  $TiO_2$  нано тръби да се повиши тяхната оптична активност чрез изместване на абсорбцията им от ултравиолетовия към видимия светлинен диапазон.*

## ***Мотивация за разработването на фотокаталитичния материал***

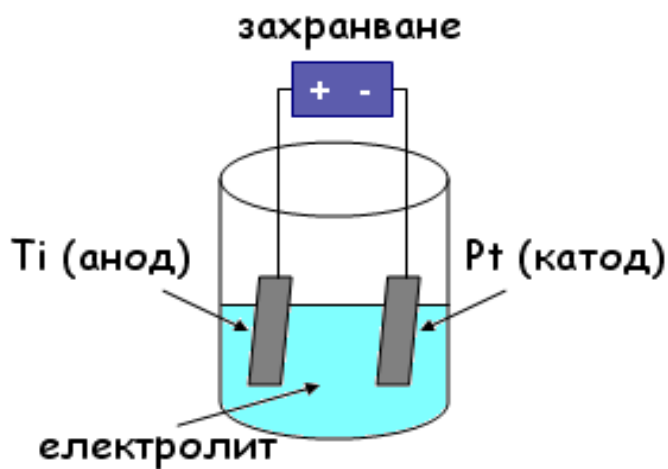
- приложение в сферата на водородната енергетика с възобновяем източник, приложим в редица сектори на индустрията
- получаване на водород чрез фотоелектролиза на вода → основен компонент на фотоелектролизната клетка, фотоанод и съответно фотокатод – екологична и зелена технология
- водородът → 3 пъти по-висока калоричност в сравнение с бензина → не е взривоопасен, няма корозионно действие върху металите
- преимуществата на водорода → висока енергийна ефективност при изгарянето му в кислородна среда, способността му при свързване с кислорода да произвежда електрическа енергия в електрохимични генератори (горивни елементи)
- при изгарянето → екологично чист продукт – вода → екологично целесъобразен енергоносител.

## Прилагани подходи

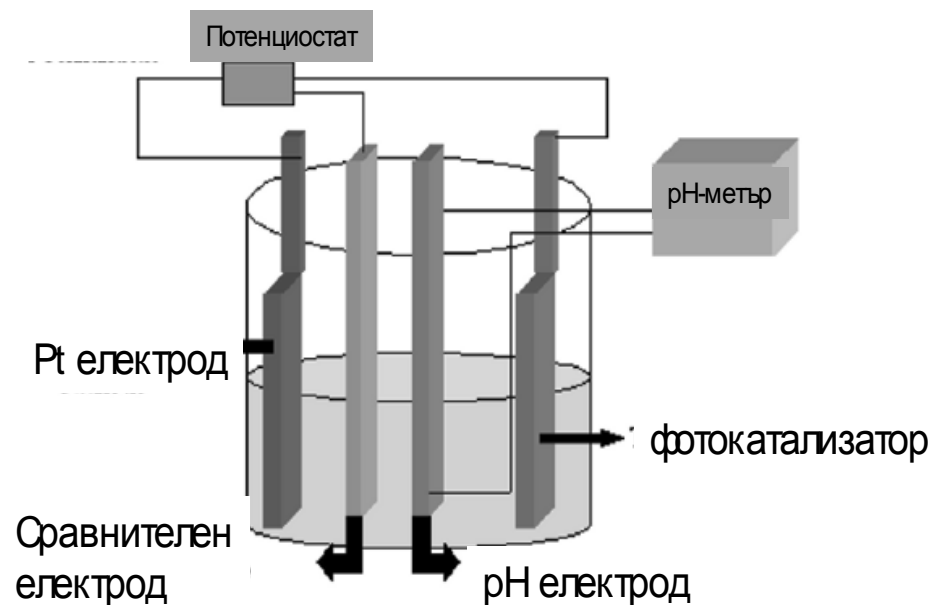


- Дотиране на титановия диоксид с метални и неметални йони, или получаването на композитни фото катализатори
- Поради съотношението между размера на катионите и анионите в кристалната решетка на  $\text{TiO}_2$ , е значително по-лесно е да бъдат заместени  $\text{Ti}^{4+}$  катиони с алиовалентни (напр.  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), отколкото  $\text{O}^{2-}$  с аниони от друг вид
- Анионното дотиране на  $\text{TiO}_2$  се извършва чрез замяна на кислорода с неметални атоми като азот, въглерод, сяра и флуор.
- Дотирането на оксида води до повишаване на абсорбционните свойства на  $\text{TiO}_2$  като фото катализатори във видимия спектър на светлината.

## Експериментални методи за получаване на фото каталитичен материал



Електролизна клетка за получаване на фото катализатори



Електролизна клетка за модификация на фото катализатори

## Състав на използваните подложки

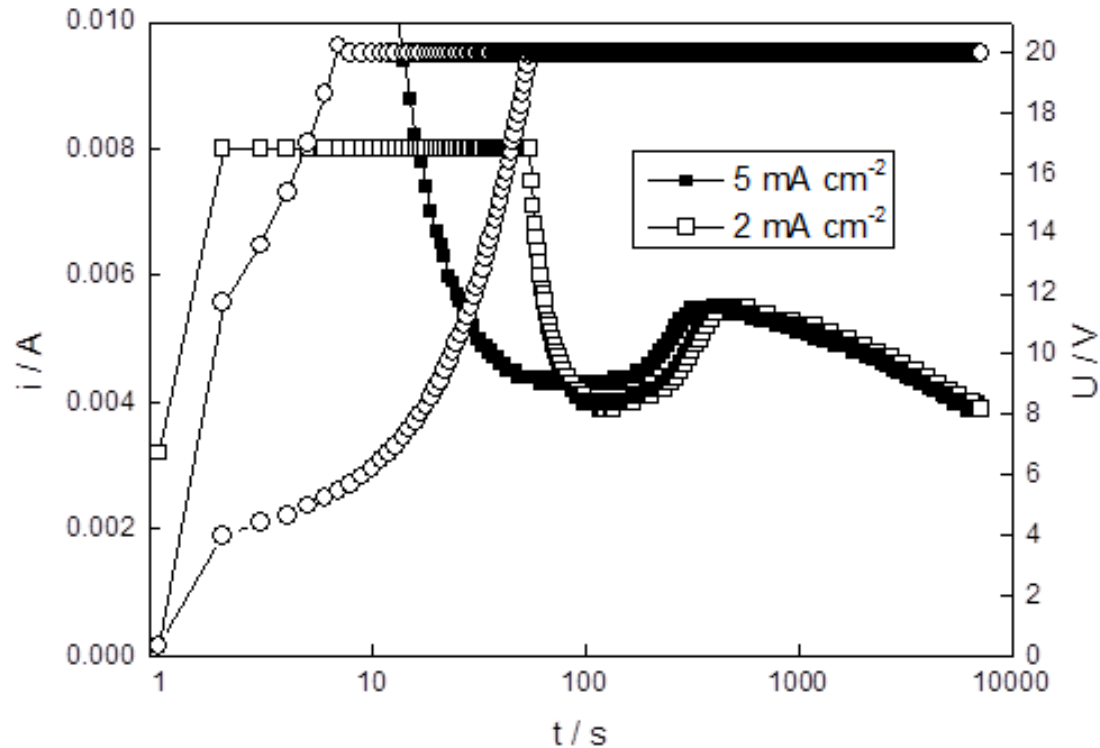
Сплав	Mo	Nb	Al	Zr	V	Sn	Si	други / ppm
Ti-2 (99.2)	Ti 99.2%, Fe 0.3%, O 0.25%, C 0.1%, N 0.03%							
Ti-6Al-4V	-	-	6.0	-	4.0	-	-	Fe 300, O 650, C 220, N 100
Ti-12Mo-6Zr-4.5Sn	11.5	-	-	6.0	-	4.5	-	Fe<3500, O<1800, C<1000, N<500
Ti-15Mo-3Nb-3Al	15.0	2.8	3.0	-	-	-	0.2	Fe<4000, O<1800, C<500, N<500

## Състав на използваните електролити (разтворител етиленгликол)

$c_{(H_2O)} / \text{mol l}^{-1}$	$c_{(NH_4F)} / \text{mol l}^{-1}$
0.6	0.060
0.6	0.110
0.6	0.170
1.1	0.060
1.1	0.110
1.1	0.170

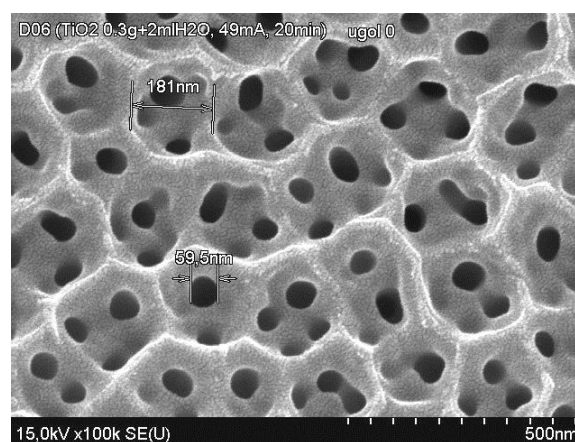
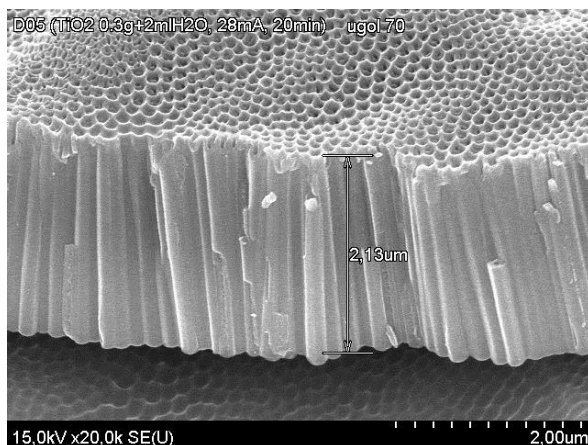
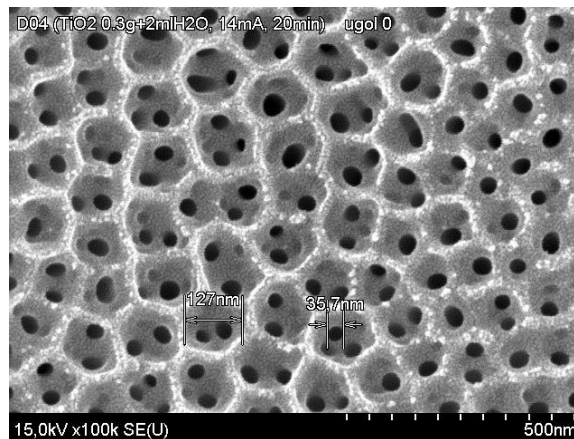
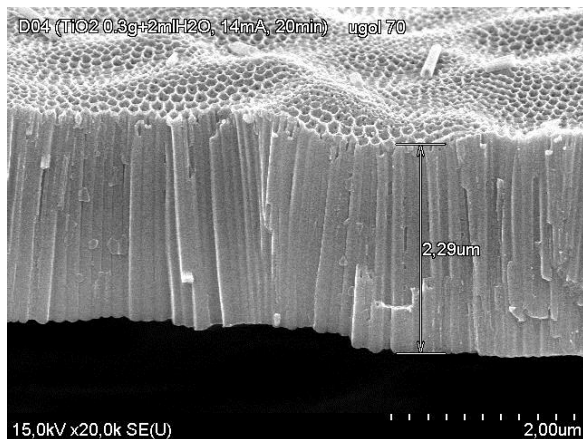


## Подбиране на режим за получаване на опитни образци



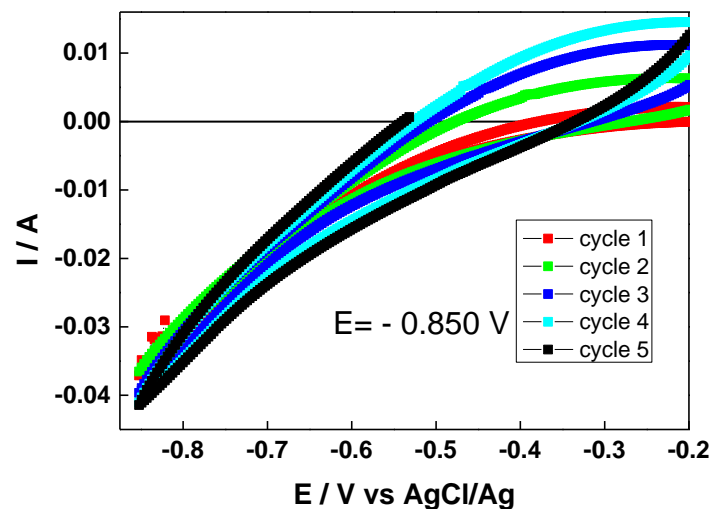
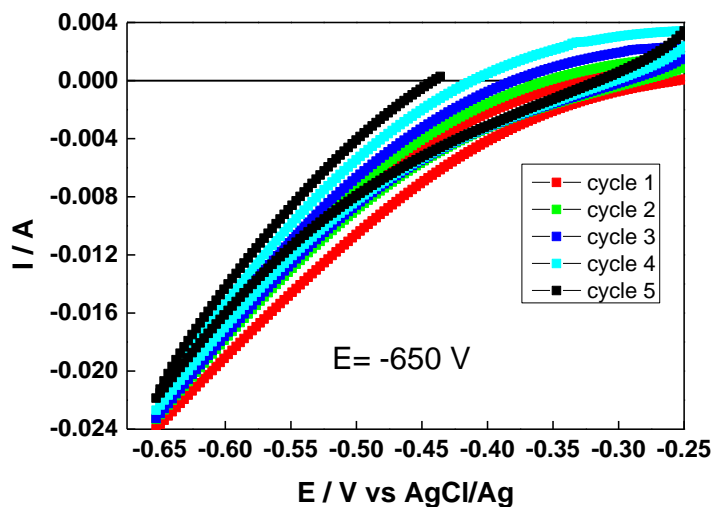
Кинетична крива на анодно окисление на Ti в EG- 0.6 M  $\text{H}_2\text{O}$  и 0.11 M  $\text{NH}_4\text{F}$  при  $U=20 \text{ V}$ , достигнато в галваностатичен режим с плътност на тока 2 и  $5 \text{ mA cm}^{-2}$

## Структура на фото катализаторите

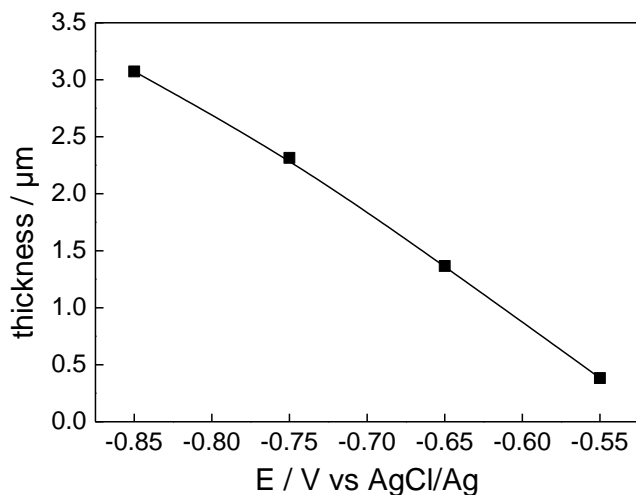


Структура в дълбочина (ляво) и повърхностна структура (дясно) на фотокатализаторите при  $U=20\text{ V}$ , достигнато с плътност на тока  $2$  (горе) и  $5\text{ mA cm}^{-2}$  (долу)

## Модифициране на получените каталитични образци чрез дотиране с молибденов оксид

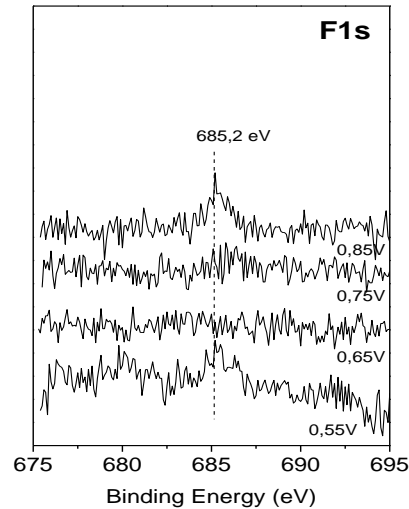
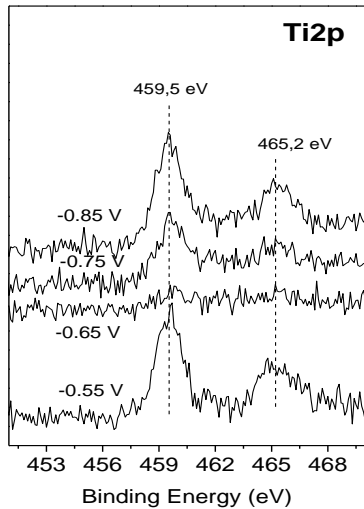
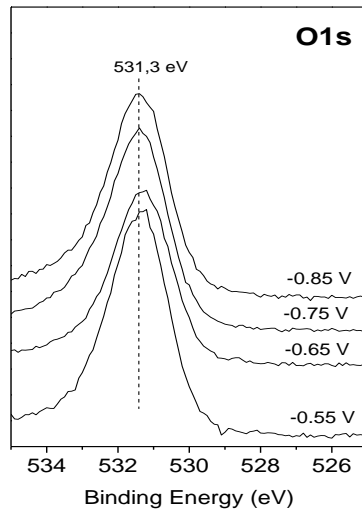
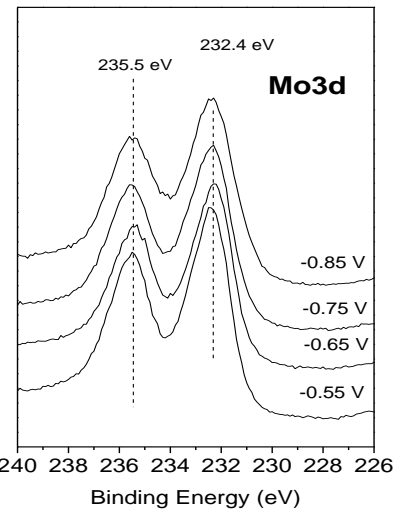


Пет последователни цикъла за модифициране на нанопоръзен титанов оксид с молибденов оксид до различни крайни катодни потенциали



Максимална  
дебелина на филма  
от молибденов оксид  
в зависимост от  
крайния катоден  
потенциал след пет  
волтаметрични  
цикъла

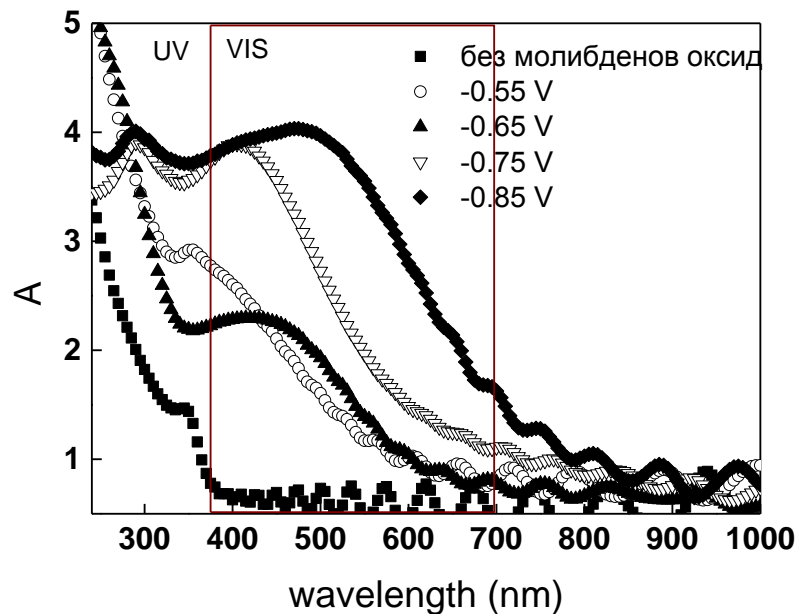
# Състав на фотокатализаторите



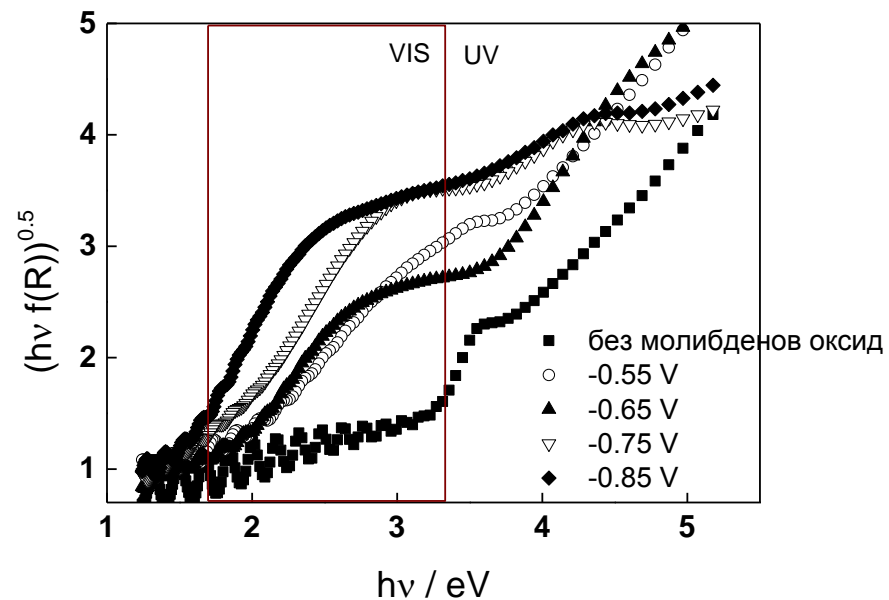
Детайлни фотоелектронни спектри на Mo3d, O1s, Ti2p и F1s за титанов оксид, модифициран с молибденов оксид.

	% съдържание			
Потенциал	-0.55 V	-0.65 V	-0.75 V	-0.85 V
O	63.05	64.28	67.66	64.28
Mo	26.21	30.27	28.04	27.08
N	6.99	4.25	2.33	5.30
Ti	2.68	0.98	1.47	2.50
F	1.08	0.22	0.50	0.84

## Фотоелектрохимични свойства - Абсорбционна способност



Абсорбция на светлина  $A$  в зависимост от дължината на вълната за нанопорьозен  $\text{TiO}_2$  модифициран с молибденов оксид при различни приложени потенциали



Оценка на абсорбционния праг на нанопорьозен  $\text{TiO}_2$  модифициран с молибденов оксид при различни приложени потенциали

## ТЕХНОЛОГИЧНИ ИЗВОДИ

- **Технологията на изработване на фотокатализатори чрез анодно окисление е проста, възпроизводима, екологично чиста и отговаря на условията на зелената химия като едностадиен процес, стимулиран от външен източник на енергия – електричен ток**
- **Порьозността на оксидите → намалява с времето на окисление и формиращото напрежение, съпоставима със световните стандарти**
- **Фотокатализата е повърхностен процес → добре контролираната развита повърхност осигурява необходимите електрични, електрохимични и каталитични свойства**
- **Оценки на фотоелектрохимичните характеристики → прототипите ефективни за разлагане на вода под действие на UV-VIS светлинна радиация**
- **Дотирането с молибденов или меден оксид → значително подобрява зпоглъщането на светлина във видимата област и съответно електричните характеристики на фотокатализаторите като преобразуватели на слънчевата енергия в химична**

# Икономическа и финансова оценка

- Най-близки потенциални производители → предприятия за повърхностно обработване и нанасяне на покрития върху метали
- Съществуващо оборудване или инвестиция за инсталиране на комплексна линия за електрохимично получаване на фотокатализатори:
  - Вана за предварителна обработка
  - електрохимична вана
  - реактор за модификация
  - реактор за термообработка



## Прогнозна себестойност

Видове разходи за производство на 1 кв.м.	м.ед.	кол.	ед.цена	общо
фотокатализатор				
Видове материали				398,89
Подложка Титан ВТ 1 – 3 /1000/2000 мм	кв.м.	1	293,39	293,39
Катод неръждаема стомана 3/1000/2000 мм	кв.м.	2	4,50	9,00
Азотна киселина 2 литра	литър	2	12	24,00
Флуороводородна киселина	литър	0,7	50	35,00
Етиленгликол	литър	2	15	30,00
Амониев флуорид	кг	0,5	15	7,50
Персонал				48,00
персонал	чов. дни	0,8	60	48,00
Външни услуги				0,48
Електроенергия	кВтч	3,6	0,13	0,48
Други				68,16
Разходи за лиценз	% на брой	1	68,16	68,16
Общо				515,53



# ИЗВОДИ ОТ ИКОНОМИЧЕСКАТА И ФИНАНСОВА ОЦЕНКА

- Пазарът, на който ще се конкурират фотокатализаторите е този на соларни фотоволтаици за собствена консумация на енергия или в още по-широк контекст, различни ВЕИ решения за собствено потребление
- Потенциални производители на фотокатализатори са предприятията за повърхностно обработване и нанасяне на покрития върху метали
- Продуктовата диференциация не се очаква да бъде силен фактор при конкуренцията в отрасъла
- Възможности за лоялност към фотокатализаторите могат да се търсят в посока поддръжници на водородните технологии
- Първоначалният капитал е малък за производство на фотокатализатори и няма да бъде пречка за навлизане в отрасъла
- Икономии от мащаба ще окажат влияние върху производителите в средносрочен и дългосрочен период
- Сегментът на отдалечени извънградски обекти, разчитащи на независими енерго-снабдяващи системи е в зародиш → положителното въздействие ще надделее над отрицателните тенденции в средносрочен план
- Клиентите и доставчиците ще имат доминантно влияние върху бъдещите производители на фотокатализатори → малък прохождащ отрасъл

*Представените материали са създадени по проект BG161PO003-1.1.05-0158-C0001 “Каталитични материали за фотоелектрохимично разлагане на вода” с финансовата подкрепа на Оперативна програма „Развитие на конкурентоспособността на българската икономика” 2007-2013, съфинансирана от Европейския съюз чрез Европейския фонд за регионално развитие.*

**БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО**