

## Fotokataliza: uporaba sonca za izvajanje kemijskih reakcij

19. 12. 2024

Number: 29/2024

Author:

- Petar Djinović



Foto: Arne Hodalič, računalniška obdelava: Katja Bidovec

Sodoben življenjski slog ljudi zahteva spreminjanje narave ali surovin v njej. Za te spremembe je potrebna energija oziroma delo. Od industrijske revolucije naprej so bili sinonim za energijo premog, zemeljski plin in nafta, z razmahom elektrifikacije v industriji, gospodinjstvih in transportu pa vse večji pomen pridobivajo še vetrna, vodna in jedrska energija.

Poleg omenjenih, Zemlji lastnih zalog energije je tu še Sonce, ki zadnje 4,5 milijarde let naš planet neusmiljeno obstreljuje z neznansko velikim številom fotonov, enot elektromagnetnega valovanja, ki nas grejejo in nam omogočajo, da podnevi z lastnimi očmi vidimo svojo okolico. Energija vseh fotonov, ki vsako leto dosežejo Zemljo, je ogromna: znanstveniki ocenjujejo (<https://doi.org/10.1002/9781119540328>), da za približno 10.000-krat presega celoletne potrebe človeštva po energiji.

Industrijska proizvodnja je ključna aktivnost sodobnega človeka. Okoli 90 % vseh industrijskih kemijskih reakcij je na tak ali drugačen način odvisnih od katalizatorjev. Katalizatorji so materiali, ki omogočajo, da kemijske reakcije na njihovi površini potekajo bistveno hitreje, kot bi brez njihove prisotnosti. Za delovanje potrebujejo visoke temperature, ki jih dosežemo z uporabo energentov. Splošni javnosti je najbolj znana uporaba katalizatorjev v izpušnih loncih avtomobilov. Katalizator je v tem primeru kompozit majhnih delcev žlahtnih kovin (predvsem rodija in platine), nanesenih na monolit iz večkomponentnih oksidnih materialov. Katalizator pri temperaturah, višjih od 400 °C, pretvarja škodljive molekule (ogljikov monoksid in dušikove okside), ki nastanejo pri izgorevanju goriv, v manj škodljive, npr. dušik, ogljikov dioksid in vodo.

Poleg klasičnih katalizatorjev, ki so v uporabi danes in ki delujejo z vnosom toplotne energije, v zadnjih letih raziskovalci veliko pozornosti posvečajo tudi fotokatalizatorjem in fotokatalizi, ki namesto pri povišani temperaturi deluje z osvetlitvijo katalizatorja z vidno ali UV-svetlobo. Na tak način bi lahko za pospeševanje kemijskih reakcij uporabljali kar sončno svetlobo.

Pri fotokatalizi smo najprej postavljeni pred izziv, kako učinkovito ujeti energijo svetlobe oziroma fotonov in jo uporabiti za poganjanje kemijskih reakcij. Katalitski procesi potekajo tako, da toplotna energija na ustrezni katalitski površini omogoča kemijsko spremembo reaktantov v produkte. Sprememba poteka s prenosom elektronov v molekulah ter s cepitvijo obstoječih in nastankom novih kemijskih vezi. V nasprotju s segrevanjem lahko osvetlitev katalitske površine aktivira različne fizikalne pojave, ki se v temi in pri povišanih temperaturah ne dogajajo. V nadaljevanju si bomo pogledali primer na dveh tipih materialov: na polprevodnikih in na plazmnskih kovinah. Polprevodniki so pomembna skupina anorganskih materialov, njihove elektronske lastnosti pa so nekje med kovinami in izolatorji. Uporabljamo jih v elektroniki, in sicer za izdelavo mikročipov, pa tudi v silicijevih in perovskitnih fotovoltaičnih panelih. Ob osvetlitvi polprevodnikov s svetlobo primerne valovne dolžine se zaradi prerazporeditve elektronov lahko zgodi, da jih je nekje manj, drugod pa več – pravimo, da polprevodniki povzročijo nastanek vročih elektronov in vrzeli.

Kovine, kot so zlato, srebro in baker, imenujemo tudi plazmnske kovine, saj imajo v obliki nanodelcev izjemno lastnost: fotoni na njih povzročijo močne površinske elektronske vibracije (plazmone), ki se sčasoma iznihajo, pri čemer spet nastanejo visokoenergetski elektroni in vrzeli.

Fizikalni pojavi v polprevodnikih in plazmnskih (<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00234>) kovinah lahko v nekaterih primerih povzročijo izjemno pospešitev hitrosti kemijskih reakcij, lahko tudi za stokrat, tisočkrat ali še večkrat. Če lahko vplivamo na kemijsko stanje katalizatorja (<https://doi.org/10.1126/science.1231631>) (oksidirano ali reducirano) ter na molekularne in atomarne zvrsti, ki so med reakcijo na katalitski površini, se nam (raziskovalcem) odpre nova kemija materialov (<https://doi.org/10.1039/D4TA01823K>), ki ima neslutene možnosti uporabe in ki pri klasičnem pristopu »katalize v temi« ni mogoča.

Prisotnost polprevodnikov in plazmnskih kovin zagotavlja absorpcijo svetlobe v materialu, a prav nobenega zagotovila ni, da bodo ti materiali imeli kakršnokoli katalitsko sposobnost – za to je treba zagotoviti prisotnost aktivnih mest za kataliziranje reakcij. Raziskovalci so v zadnjih sto letih z bolj ali manj sistematičnimi raziskavami (<https://doi.org/10.1016/C2009-0-19388-1>) odkrili, da so kovine, kot so npr. baker, platina ali nikelj, zelo dobri katalizatorji, zlasti ko se v obliki nanodelcev nahajajo na površini oksidov ali polprevodnikov. Izbira tako kovine kot nosilca (v primeru polprevodnika) je odvisna predvsem od kemijske reakcije, ki jo želimo doseči – ni namreč vsak katalizator primeren za vse reakcije. S fotokatalizo v kemijsko znanost vpeljujemo dodatne nivoje zahtevnosti, kot je fizika polprevodnikov, zato so raziskave (<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104107>) v tem trenutku omejene večinoma na razumevanje selektivnih pretvorb (<https://doi.org/10.1039/D0CS00357C>) majhnih molekul, kot so metan, vodik in ogljikov dioksid, ali pa na reakcije popolne oksidacije organskih onesnažil.

Trenutno je največ fotokatalitskih raziskav (<https://doi.org/10.1039/D1CS00782C>) usmerjenih v redukcijo (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>) ogljikovega dioksida (pretvorbo v ogljikov monoksid, metan, metanol, mravljinčno kislino in etilen) in cepitev vode (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>) (v vodik in kisik), saj so molekule, ki reagirajo, majhne in enostavne, produkti reakcije pa imajo izjemen tržni potencial.

Kontinuirna proizvodnja, ki se pogosto uporablja v klasičnih katalitskih procesih, predstavlja za fotokatalitske reakcije precejšen izziv, in sicer zaradi časovne spremenljivosti sončnega obsevanja (<https://doi.org/10.1038/s41560-018-0318-6>) na posamezni geografski lokaciji (noč in dan, sončni in deževni dnevi ...). Rešitev za to predstavljajo fotovoltaika, shranjevanje električne energije (<https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.1>) ter uporaba LED-svetilk za neprekinjeno osvetljevanje (<https://doi.org/10.1039/D4NR00839A>).

Naslednji izziv je v procesni tehniki. Večina kemijskih reaktorjev je narejena iz kovinskih materialov, kar zagotavlja ustrezno inertnost pri delovanju. Poleg tega so popravila in nadgradnje reaktorske opreme relativno enostavni, saj je mogoče večino kovinskih zlitin rezati, brusiti in variti. Če želimo svetlobo spraviti do katalizatorja, ki se nahaja v reaktorju, mora biti material, iz katerega je reaktor narejen, prosojen za (vidno) svetlobo. To pomeni, da uporaba kovinskih materialov ne pride v poštev in kot možnost preostanejo le še steklo ter morda nekatere vrste polimerov, pri katerih pa sta lahko toplotna in kemijska stabilnost neustrezni. Če torej povzamemo: zasnovo katalitskega fotoreaktorja moramo v celoti spremeniti, če želimo namesto toplotne energije uporabiti svetlobno.

Naslednji izziv, s katerim se spopadamo, je, da ima svetloba omejeno globino prodiranja v fotokatalitsko primerne materiale. Če želimo katalizator učinkovito in enakomerno osvetliti, mora biti ta nanosen v obliki tankih prozornih slojev debeline precej manj kot 1 milimeter. Povečanje produktivnosti reaktorja oziroma količine nastalih produktov zato narašča s površino reaktorja in ne z njegovim volumnom. To pomeni, da bomo za prehod na sončno energijo potrebovali zelo velike površine, na katerih bodo, podobno kot fotovoltaični paneli, postavljeni ploščati fotokatalitski reaktorji.

Ko omenjamo površino, moramo temu parametru dodati številčno vrednost. Prikaz časovnih in prostorskih potreb fotokatalitske reakcije lahko ponazorimo na primeru sinteze etanola. Etanol ima obilo uporabnih lastnosti: je topilo, antiseptik, dodajamo ga gorivu (E5 in E10), v znatnem deležu pa se nahaja tudi v alkoholnih pijačah. Svetovna letna proizvodnja etanola, ki se dodaja gorivu, je ocenjena (<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123448>) na okoli 90 milijonov ton. Etanol danes večinoma proizvajamo s fermentacijo sladkorjev, lahko pa ga sintetiziramo tudi katalitsko, in sicer z

oksidacijo etena ali s hidrogenacijo ogljikovega dioksida. Za sintezo ene molekule etanola iz ogljikovega dioksida in vodika moramo premestiti 12 elektronov, za en kilogram etanola pa približno  $10^{26}$  elektronov. V idealnem (in zelo poenostavljenem) primeru 100-% učinkovitosti absorpcije fotonov in 100-% učinkovitosti pri njihovi nadaljnji vlogi v katalitski reakciji lahko pričakujemo, da bomo z reaktorjem s površino  $1 \text{ m}^2$  in pri konstantni osvetlitvi  $1000 \text{ W/m}^2$  (kar je ekvivalent vročega julijskega popoldneva) proizvedli 1 kg etanola v približno 17 urah. V realnosti bi bila ta številka verjetno vsaj dva velikostna reda višja.

Kljub omenjenim izzivom je v raziskave fotokatalitskih materialov usmerjenih mnogo skupin po vsem svetu. V naslednjih letih lahko, podobno kot pri učinkovitosti fotovoltaičnih panelov, ki že dosega okoli 30 %, pričakujemo (<https://doi.org/10.1002/adv.202306604>) tudi povečanje učinkovitosti in aktivnosti različnih fotokatalitskih materialov. Fotokataliza bo verjetno delovala neposredno na sončni pogon ali pa na pogon poceni fotonov, proizvedenih z uporabo fotovoltaike in energetsko učinkovitih LED-svetilk. Prednost fotokatalize bo v primerih uporabe (<https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.05.006>), kjer klasična kataliza zaradi prevelikega ogljičnega odtisa izgublja ekonomsko prednost, ali pa tam, kjer klasični katalitski postopki zatajijo zaradi kompleksnosti kemijskih pretvorb.

Kot uspešen primer prenosa znanja in tehnologije na uporabno raven lahko navedemo primer podjetja SyZyGy Plasmonics (<https://plasmonics.tech/about/>) iz Teksasa v ZDA, ki je do današnjega dne za financiranje razvoja fotokatalitskih reaktorjev na osnovi LED-svetilk in katalitskih materialov za reakcije cepitve metana in amonijaka pridobilo več kot 76 milijonov ameriških dolarjev. Njihovi pilotni fotokatalitski reaktorji imajo dnevno kapaciteto proizvodnje 200 kilogramov vodika.

Trenutno ostaja še precej neznan, zlasti pri razumevanju fotokatalitskih mehanizmov in prenosu tehnologije z laboratorijske na pilotno obratovalno raven, kjer bi količino fotokatalitsko proizvedenih produktov namesto v miligramih na uro merili v gramih. Toda potencial fotokatalitskih reakcij je izjemen, uporaba fotokatalize izven bazičnih raziskav univerz in raziskovalnih inštitutov ter njena komercializacija pa imata svetlo prihodnost.

<https://www.alternator.science/en/short/fotokataliza-uporaba-sonca-za-izvajanje-kemijskih-reakcij/>