

Wstęp

W artykule zostało umieszczone sprawozdanie z pierwszych badań nad rozszczepianiem wody, na tlen i wodór pod wpływem światła, na katalizatorach bazujących na spinelu kobaltowym wytwarzanych techniką plazmy niskotemperaturowej. Artykuł zawiera, również genezę pomysłu wykorzystania tych katalizatorów do rozszczepiania wody.

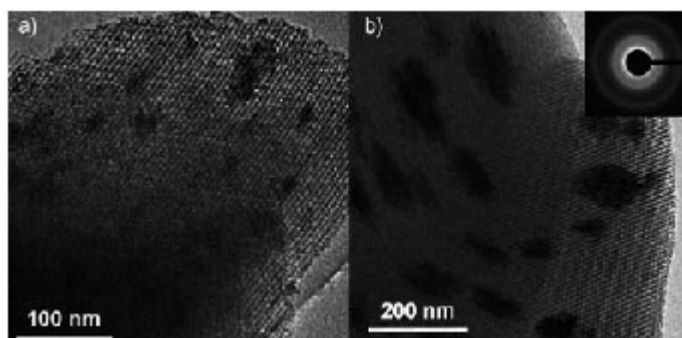
Doświadczenie *F.Jiao i H.Frei*

F.Jiao i H.Frei w styczniu 2009 roku opublikowali w *Angewandte Chemie* artykuł pt. "Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts". Autorzy przedstawiają w nim wyniki swojej pracy nad rozszczepianiem wody na katalizatorach z tlenku kobaltu (spinelu kobaltowego).

Przygotowane zostały przez autorów dwa rodzaje katalizatorów (rys.1) na podłożu z porowatej krzemionki SBA-15 w procesie mokrej impregnacji:

a. SBA-15/ Co_3O_4 (4 %) – katalizator krzemionkowy z 4,2% zawartością spinelu kobaltowego Co_3O_4 w postaci klasterów o wymiarach 35 nm szerokości i 65 nm długości,

b. SBA-15/ Co_3O_4 (8 %) – katalizator krzemionkowy z 8,6% zawartością spinelu kobaltowego Co_3O_4 w postaci klasterów o wymiarach 65 nm szerokości i 170 nm długości.



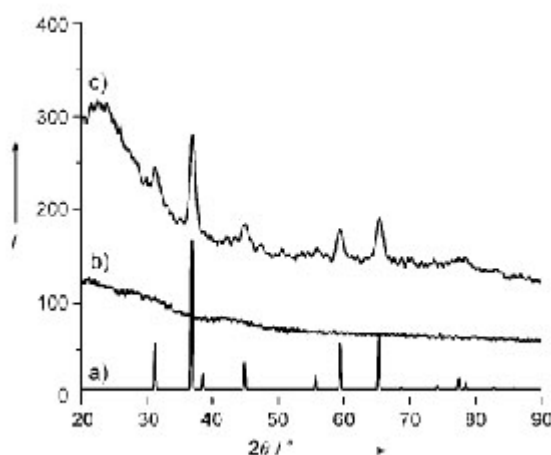
Rys.1 Mikrofimy TEM, a) SBA-15/ Co_3O_4 (4 %), b) SBA-15/ Co_3O_4 (8 %).

Aby scharakteryzować otrzymane katalizatory autorzy wykonali badania metodą SAED (Selected Area Electron Diffraction, rys.1b widmo w prawym górnym rogu mikrofilmu), XRD (X-Ray Diffraction, widmo na rys.2) oraz EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, widmo na rys.3).

Mikrofilm z dyfrakcji elektronowej umieszczony na rysunku 1b (w prawym górnym rogu) wykazał krystaliczną naturę katalizatora SBA-15/ Co_3O_4 (8 %). Natomiast dla katalizatora z 4% zawartością spinelu kobaltowego, nie było widać na mikrografii z dyfrakcji elektronowej wyraźnych okrągłych pasm, co świadczy o bardzo słabo skryształizowanej naturze tego katalizatora.

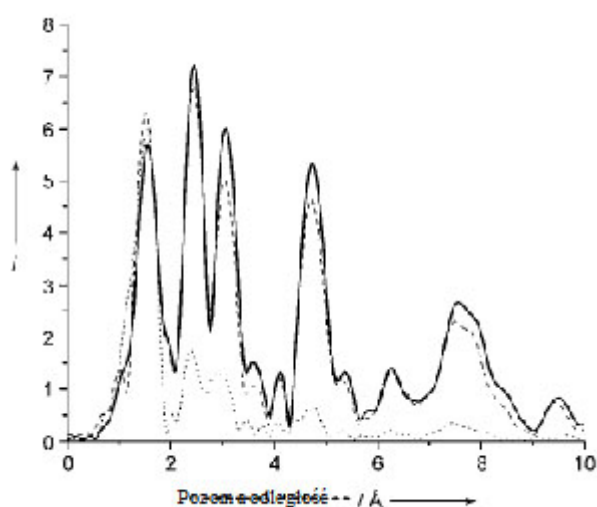
Na rysunku 2a znajduje się widmo XRD wykonane dla mikro ziaren czystego spinelu kobaltowego wraz z charakterystycznymi pasmami. Te same pasma są widoczne dla katalizatora SBA-15/ Co_3O_4

(8 %) (rys.2c). Na podstawie obliczeń z wykorzystaniem metody Sherrera, katalizator ten posiada pojedyncze krystality o średnicy ok. 7,6 nm.. Natomiast dla próbki z mniejszą zawartością spinelu kobaltowego nie widać charakterystycznych pasm (rys.2b), co świadczy, że pojedyncze krystality są bardzo małe i mają co najwyżej średnicę kilku nanometrów[1].



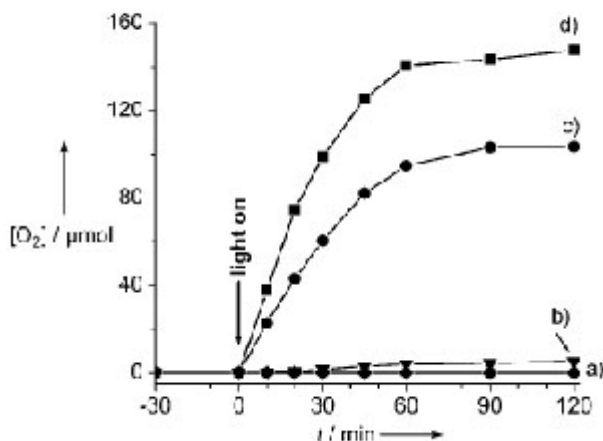
Rys.2. Widma XRD, a) – mikrocząsteczki czystego Co_3O_4 , b) SBA-15/ Co_3O_4 (4 %), c) SBA-15/ Co_3O_4 (8 %).

Bardzo dobre odwzorowanie widm (rys. 3) dla czystej masy Co_3O_4 (linia →) i katalizatora SBA-15/ Co_3O_4 (8 %) (linia - - - -), potwierdza jego dobrze skryształizowaną budowę. Dla katalizatora SBA-15/ Co_3O_4 (4 %) (linia ·····) i mikrocząsteczek czystego Co_3O_4 (linia →) dobre odwzorowanie istnieje jedynie dla pierwszego pasma związanego z długością wiązania Co-O. Wyższe pasma (związane z Co-Co) mają mniejszą intensywność, co potwierdza, że katalizator SBA-15/ Co_3O_4 (4 %) ma bardzo małe krystality (maksymalna średnica kilku nanometrów)[1].



Rys.3. Widmo EXAFS dla mikrocząstek czystego Co_3O_4 (→), SBA-15/ Co_3O_4 (4 %; - - - -), SBA-15/ Co_3O_4 (8 %; ·····).

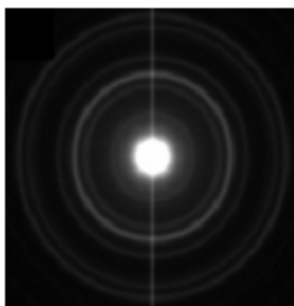
Następnie autorzy poddali katalizatory właściwemu eksperymentowi na rozszczepianie wody. Przygotowali roztwory wodne (40mL) katalizatorów SBA-15/ Co₃O₄ o pH=5,8 w temperaturze pokojowej z dodatkiem [Ru³⁺(bpy)₃]. Katalizatory oświetlane były światłem o długości fali 476 nm i mocy 240mW. Pomiar powstającego tlenu O₂ realizowany był na spektrometrze masowym. Wyniki pomiarów umieszczone są na rysunku 4. Najlepsze rezultaty produkcji tlenu uzyskano dla katalizatora SBA-15/ Co₃O₄ (4 %) ok. 140 mcmol dla czasu 60 min. Nieco gorsze wyniki uzyskali dla katalizatora SBA-15/ Co₃O₄ (8 %) ok. 100 mcmol dla czasu 60 min[1].



Rys.4. Produkcja tlenu w procesie rozkładu wody, a) – SBA-15/ NiO (8 %), b) – mikrocząsteczki czystego Co₃O₄, c) SBA-15/ Co₃O₄ (8 %), d) SBA-15/ Co₃O₄ (4 %).

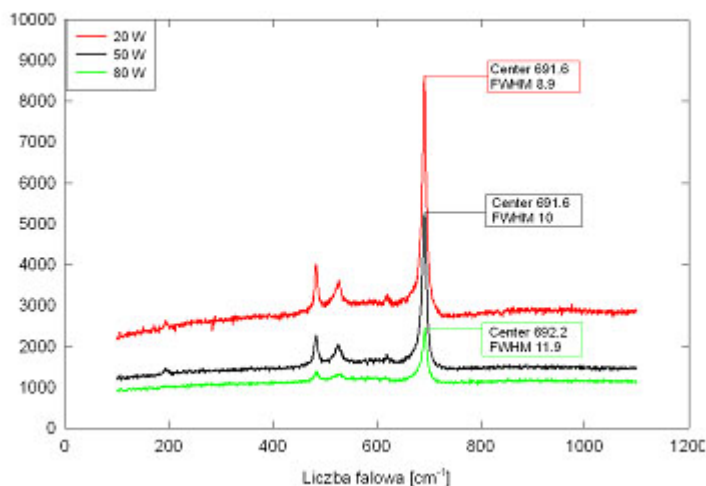
Spinel kobaltowy wytwarzany plazmowo

W laboratorium Zakładu Inżynierii Molekularnej, opracowywane są katalizatory na bazie spinelu kobaltowego do dopalania lotnych węglowodorów. Katalizatory te są wytwarzane za pomocą plazmy niskotemperaturowej w procesie polimeryzacji plazmowej z par związków metaloorganicznych. Wyprodukowane w naszym laboratorium katalizatory mają w przeważającej części postać krystaliczną. Świadczą o tym wyrażane prążki dyfrakcyjne otrzymane za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego (rys.5).



Rys. 5. Mikrografia z metody TEM katalizatorów na bazie Co₃O₄ uzyskiwanych w laboratorium Technik Plazmowych na PŁ.

Wymiary pojedynczych krystalitów oszacowano z wykorzystaniem szerokości połówkowej pasma charakterystycznego dla spinelu kobaltowego na podstawie widm Ramana. Maksimum pasma charakterystycznego A_{1g} znajduje się dla liczby falowej 691 cm^{-1} . Rysunek 6 przedstawia kilka widm Ramana uzyskanych dla wyładowań o różnej mocy z zaznaczeniem maksimum pasma A_{1g} (Center) oraz z odczytaną szerokością połówkową (FWHM). Katalizatory te są bardzo podobne, jeśli chodzi o budowę krystalograficzną do katalizatora Co_3O_4 (8 %) uzyskiwanego przez F.Jiao i H.Frei. Dlatego też pojawił się pomysł próby wykorzystania katalizatorów wytwarzanych w plazmie do procesu rozszczepiania wody pod wpływem światła [2].



Rys.6. Widmo Ramana katalizatorów na bazie Co_3O_4 (w zależności od mocy), uzyskiwanych w laboratorium Zakładu Inżynierii Molekularnej na PŁ.

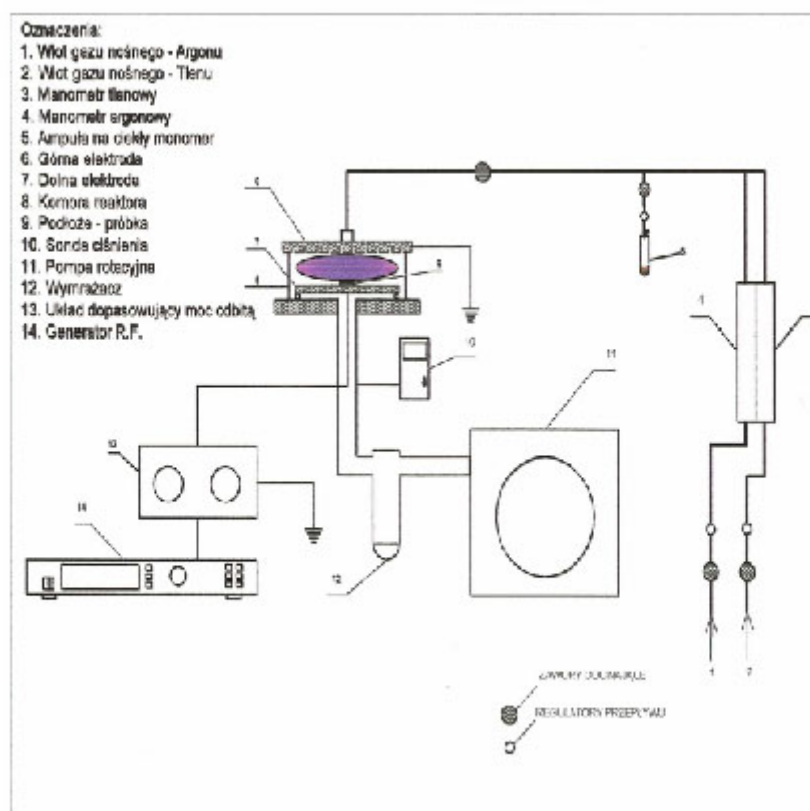
Pierwsze próby rozkładu wody na katalizatorach kobaltowych wytwarzanych za pomocą technik plazmowych

Katalizatory na bazie spinelu kobaltowego wytwarzane są w reaktorze dwuelektrodowym typu RF. Schemat instalacji wraz z opisem znajduje się na rysunku 7. Instalacja działa pod ciśnieniem kilku paskali. Z butli puszczany jest gaz nośny (Ar), który przechodząc przez instalację i trafiając do ampuly z metaloorganicznym związkiem kobaltu porywa jego pary i przemieszcza je do komory reakcyjnej, gdzie zapalna jest plazma.

Parametry, w których wytwarzane były katalizatory umieszczone są w tabeli 1. Zostały zrobione dwie serie próbek dla trzech podłoży. Pierwsza, w której gazem nośnym był argon, a ilość prekursora metaloorganicznego zawierającego kobalt wynosiła 0,083 sccm. Druga, w której gazem nośnym była mieszanina argonu i tlenu w stosunku 4:1, a ilość prekursora wynosiła 0,051 sccm.

Tabela 1. Warunki plazmowego wytwarzania katalizatorów do rozkładu wody.

Podłoże	1) Ar	2) Ar+O ₂ (4:1)	Metaloorganiczny prekursor		Czas modyfikacji	Moc wyładowania	Ciśnienie w komorze	
	[sccm]	[sccm]	[sccm] 1)	[sccm] 2)	[min]	[W]	[Pa] 1)	[Pa] 2)
Miedź	0,71	0,71 + 0,085	0,083	0,051	30	50	3,7	4,7
Stal ocynkowana	0,71	0,71 + 0,085	0,083	0,051	30	50	3,7	4,7
Szkło przewodzące prąd (ITO)	0,71	0,71 + 0,085	0,083	0,051	30	50	3,7	4,7

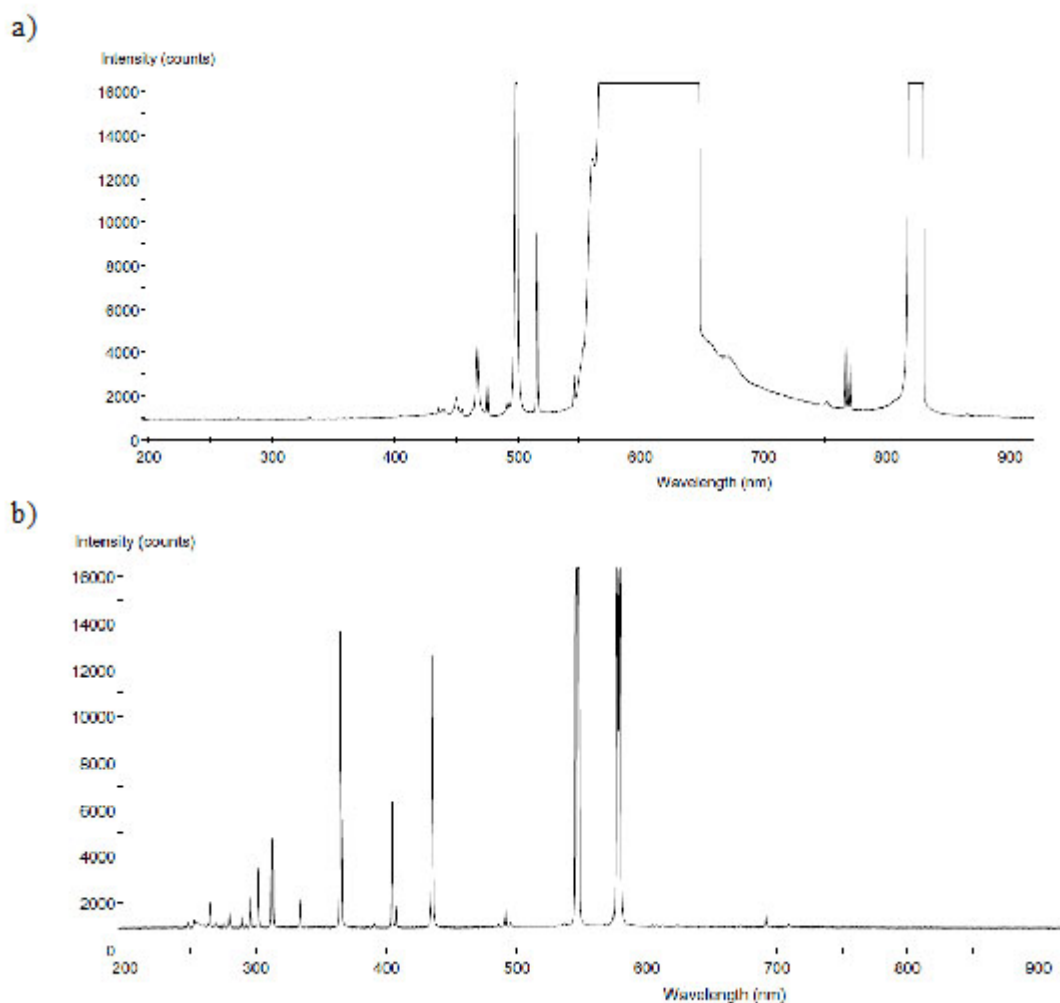


Rys.7. Schemat układu plazmowego do wytwarzania katalizatorów do rozkładu wody.

Do badań rozkładu wody na katalizatorach wykorzystano czystą wodę destylowaną bez żadnych dodatków. Zostały wytypowane dwa rodzaje źródeł światła:

1.	żarówka	sodowa	100	W	
2.	niskociśnieniowa	lampa	rtęciowa	100	W

Zbadane zostały widma promieniowania obu źródeł światła. Do oświetlania fotokatalizatorów wybrano niskociśnieniową lampę rtęciową, ponieważ na widmie emisyjnym (rys.8b) pierwsze pasma występowały przy niższej długości fali, niż na widmie żarówki sodowej (rys.8a). Zatem światło z lampy rtęciowej niesie ze sobą więcej energii i będzie mu łatwiej zainicjować proces rozkładu wody.

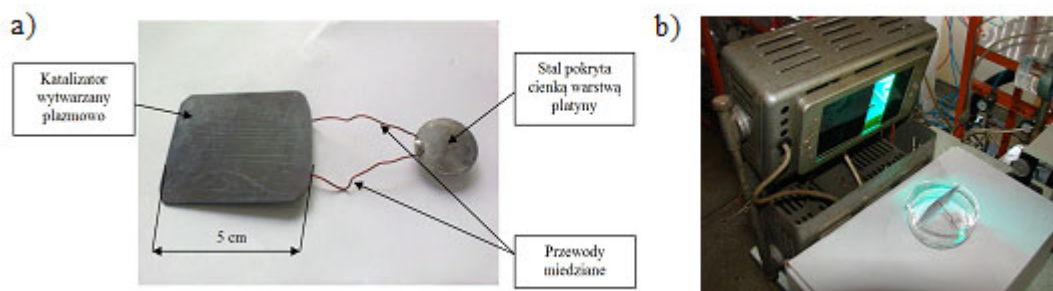


Rys.8. Widma emisyjne, a - żarówka sodowa 100 W, b - niskociśnieniowa lampa rtęciowa 100 W.

Pierwszy układ do rozszczepiania wody na bazie katalizatorów wytwarzanych za pomocą plazmy został zainspirowany układem stworzonym przez A. Fujishima i K.Honda. Został on opisany w artykule: „*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*” *Nature* 238, 37 - 38 (1972) [3].

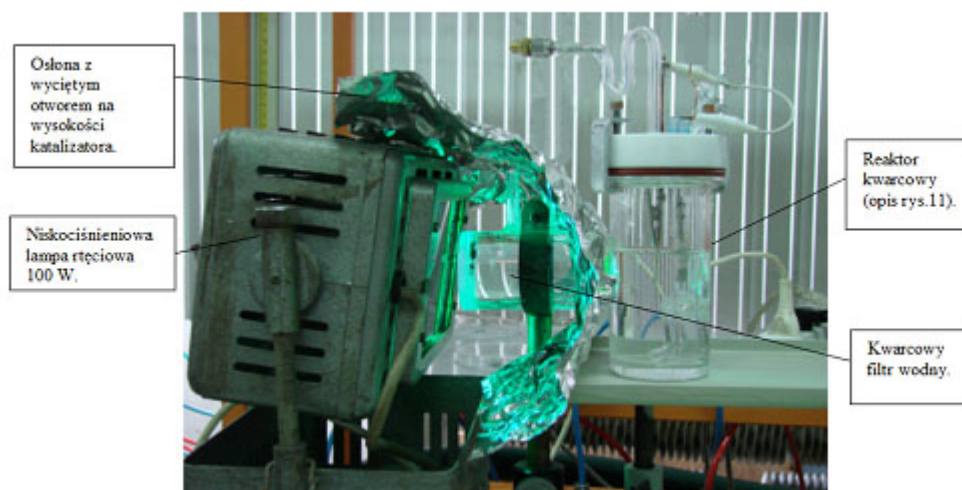
Na rysunku 9b przedstawiony został pierwszy układ zbudowany w Zakładzie Inżynierii Molekularnej.. Ocynkowana płytka stalowa stanowiła część, na której miał powstawać tlen, natomiast stalowa płytka pokryta platyną, część, na której miał powstawać wodór (rys.9a)[3].

Takie złącze (rys.9a) zostało umieszczone w naczyniu kwarcowym z wodą destylowaną i oświetlone niskociśnieniową lampą rtęciową. Obserwacja prowadzona była za pomocą zmysłu wzorku. Na oświetlanym katalizatorze pojawiły się pęcherzyki. Jednak były to najprawdopodobniej pęcherzyki pary wodnej związane z nadmiernym nagrzewaniem się wody od lampy o mocy 100W.

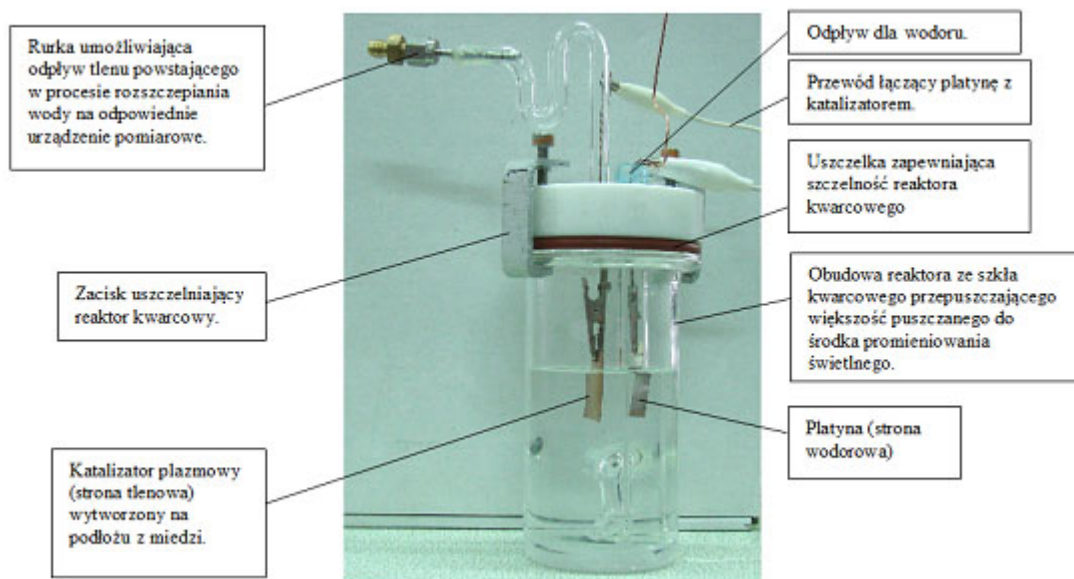


Rys.9. a – pierwszy układ katalizator wytwarzany plazmowo - blaszka pokryta platyną, b – pierwszy całkowity układ do rozkładu wody pod wpływem światła.

Aby wyeliminować możliwość nagrzewania się wody od promieniowania ciepłego emitowanego przez lampę przebudowano układ (rys.10). Blaszkę stalową pokrytą platyną zamieniono na blaszkę z czystej platyny. Połączono ją kolejno, za pomocą krokodylka elektrycznego, do katalizatorów. Całość zamknięto w szczelnym reaktorze kwarcowym (rys.11), tak by produkowany tlen na katalizatorze miał inny kanał wylotowy niż wodór produkowany na platynie. Konstrukcja została tak pomyślana, by można było podłączyć kwarcowy reaktor do rozszczepiania wody do chromatografu gazowego, w celu dokładnej analizy rezultatów rozkładu wody. Dodatkowo zastosowano kwarcowy filtr wodny, aby ograniczyć nagrzewanie się wody od promieniowania ciepłego emitowanego przez lampę.



Rys.10. układ do rozszczepiania wody pod wpływem światła.



Rys. 11 Budowa kwarcowego reaktora do rozszczepiania wody pod wpływem światła.

Na układzie z rysunku 10 zostały przeprowadzone badania wytworzonych plazmowo katalizatorów bazujących na spinelu kobaltowym. Obserwacje prowadzono zmysłem wzroku. Jedynie na podłożu miedzianym modyfikowanym w plazmie w mieszaninie $\text{Ar}+\text{O}_2$ (4:1) oraz związku metaloorganicznego zawierającego kobalt, pojawiły się niewielkie subtelne pęcherzyki. Także, na platynie zaobserwowano niewielkie pęcherzyki. Prawdopodobnie jest to powstający tlen (na katalizatorze) oraz wodór (na platynie). Aby jednoznacznie zidentyfikować powstające gazy potrzebne są kolejne badania z użyciem odpowiednich instrumentów pomiarowych. Przy badaniu pozostałych katalizatorów nie zauważono powstawania pęcherzyków.

Podsumowanie

Pierwsze obserwacje za pomocą wzroku potwierdzają możliwość rozszczepienia wody pod wpływem światła na określonych katalizatorach wytwarzanych plazmowo. Aby jednoznacznie potwierdzić wyniki obserwacji w kolejnych badaniach, kwarcowy reaktor (rys. 11) zostanie podłączony do chromatografu gazowego i zostaną przeprowadzone bardziej szczegółowe pomiary.

Literatura

- [1] F.Jiao, H.Frei, Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts, *Angew. Chem.* 121 (2009) 1873 –1876.
- [2] J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Łojewska, Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal–organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6590 – 659.
- [3] A. Fujishima and K.Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.