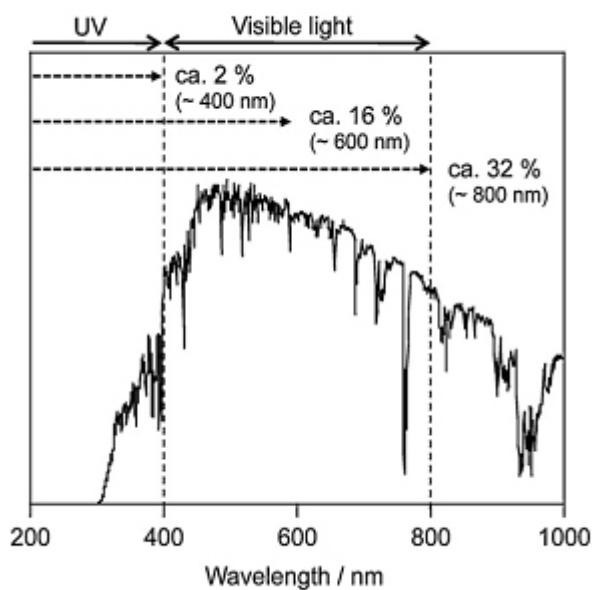


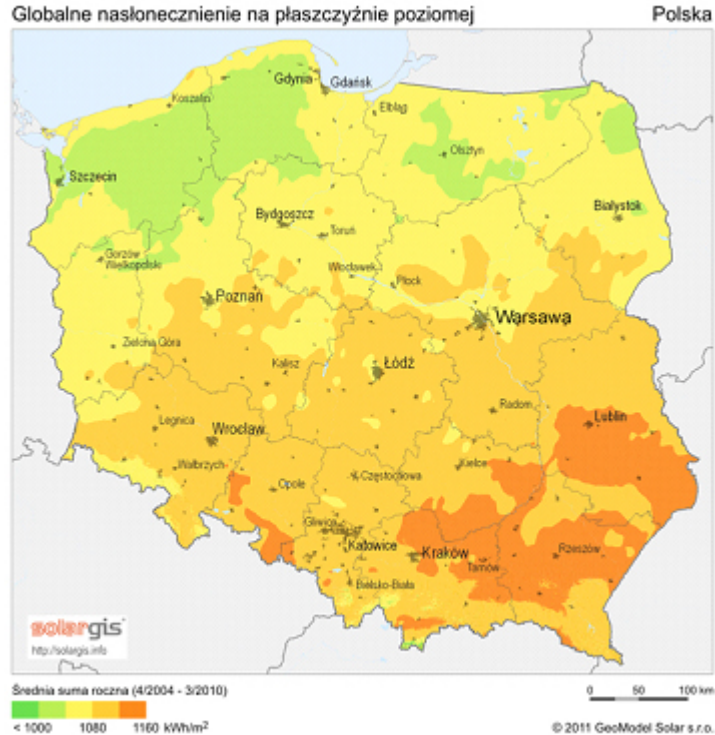
## Aktualny postęp w dziedzinie fotokatalitycznego rozszczepienia wody na wodór i tlen

01-08-2011

Do ziemi dociera promieniowanie słoneczne zbliżone widmowo do promieniowania ciała doskonale czarnego (rys. 1). Moc promieniowania docierająca do atmosfery jest równa  $1367 \text{ W/m}^2$  powierzchni prostopadłej do promieniowania słonecznego. Część tej energii jest odbijana i pochłaniana przez atmosferę, co prowadzi to tego, że do powierzchni Ziemi w słoneczny dzień dociera około  $1000 \text{ W/m}^2$  [1].



Rysunek 1. Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego [2].

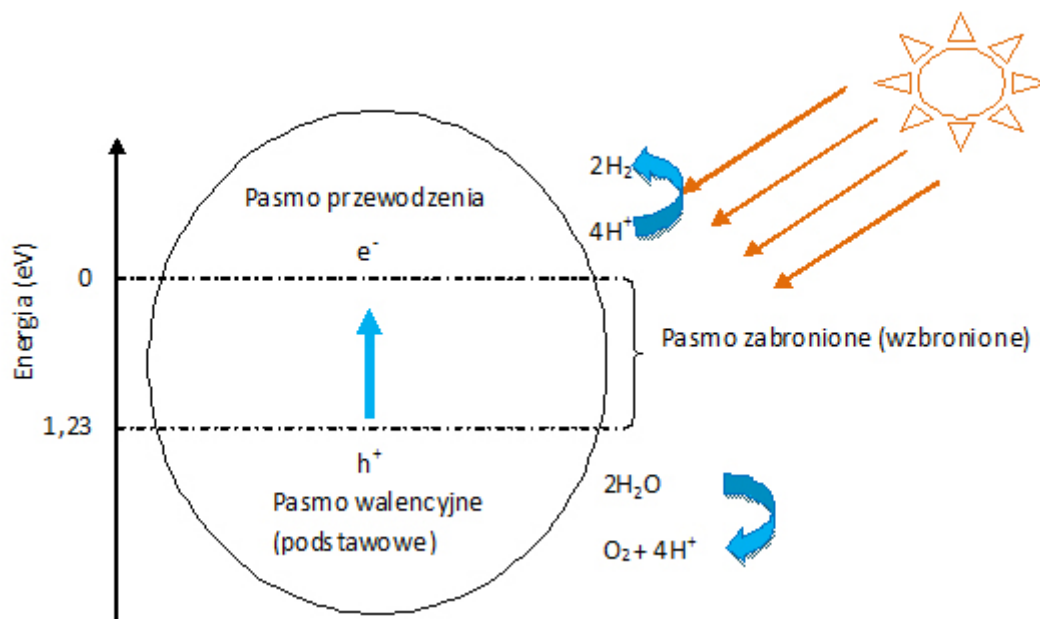


Rysunek 2. Mapa nasłonecznienia kraju [1].

Mapa (rys. 2) przedstawia nasłonecznienie terenu Polski. Kolory na mapie obrazują średnie miejscowe nasłonecznienie za lata 2004-2010, przez 24 godziny na dobę, z uwzględnieniem zachmurzenia wg pomiarów satelitarnych. Ilość energii słonecznej docierającej do danego miejsca zależy od szerokości geograficznej oraz od czynników pogodowych. Średnie roczne nasłonecznienie obszaru Polski wynosi:  $4000 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  ( $\sim 1100 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) dla powierzchni zorientowanej poziomo. Jest to wciąż gigantyczna ilość darmowej energii, którą możemy wykorzystać na przykład w procesie fotokatalitycznego rozszczepiania wody [1].

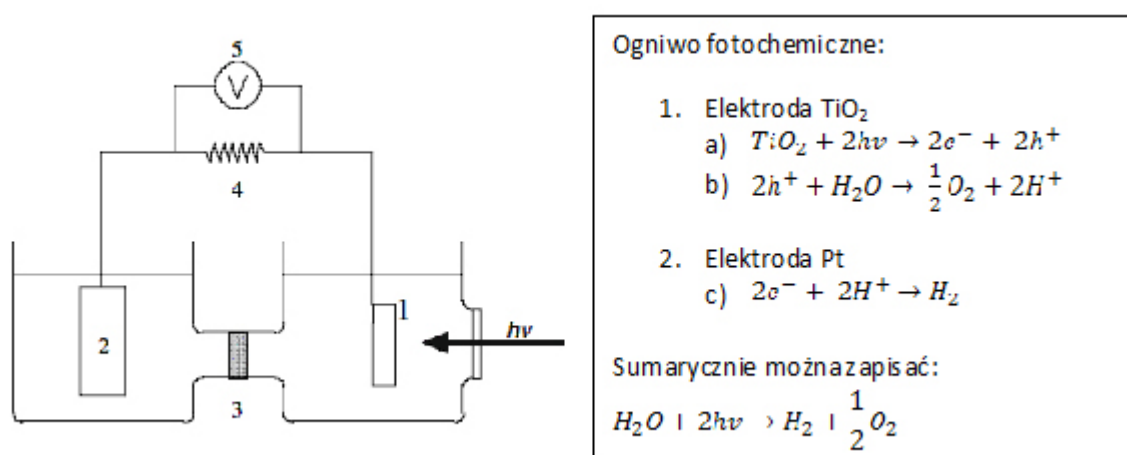
### Mechanizm rozszczepiania wody

Proces rozpadu wody na tlen i wodór można wytłumaczyć na podstawie teorii pasmowej przewodnictwa elektrycznego. Jeśli zaabsorbowany, na związku o właściwościach fotokatalitycznych, foton ( $h\nu$ ) promieniowania posiada energię równą bądź większą od pasma wzbronionego następuje tworzenie się w tym związku par elektron – dziura. Elektron z pasma podstawowego przeskakuje do pasma przewodzenia i może zredukować proton  $\text{H}^+$  do atomu wodoru, który łącząc się z drugim atomem wodoru powstałym w ten sam sposób daje wodór cząsteczkowy  $\text{H}_2$  (zatem cztery elektrony i cztery protony  $\text{H}^+$  dają w rezultacie dwie cząsteczki  $\text{H}_2$  – rys. 3). Miejsce w paśmie podstawowym (walencyjnym), z którego został zabrany elektron nazywamy dziurą i ma ona ładunek dodatni  $\text{H}^+$ . Cztery dziury utleniają dwie cząsteczki wody  $\text{H}_2\text{O}$  do cząsteczki  $\text{O}_2$  (rys. 3).



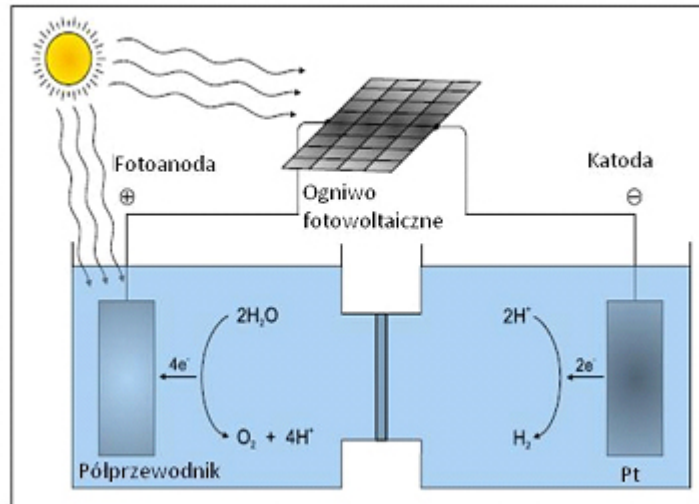
Rysunek 3. Schemat mechanizmu fotokatalitycznego rozszczepiania wody.

Jako pierwsi zjawisko fotokatalitycznego rozpadu wody zaobserwowali A. Fujishima i K. Honda [3] w latach 70 tych. W 1972 r. udało im się rozłożyć cząsteczki wody na warstwie tlenku tytanu (TiO<sub>2</sub>) pod wpływem promieniowania świetlnego (UV) bez udziału prądu elektrycznego (rys. 4). W swoim eksperymencie naukowcy, użyli półprzewodnikowej anody typu „n” wykonanej z TiO<sub>2</sub> połączonej z drucikiem platynowym stanowiącym katodę. Podczas oświetlania anody (warstwy TiO<sub>2</sub>) pojawiające się w paśmie przewodnictwa elektrony przemieszczają się do elektrody platynowej, gdzie w reakcji z protonami H<sup>+</sup> tworzą wodór – H<sub>2</sub>, a powstałe na anodzie dziury utleniają H<sub>2</sub>O tworząc tlen – O<sub>2</sub> i protony H<sup>+</sup>.

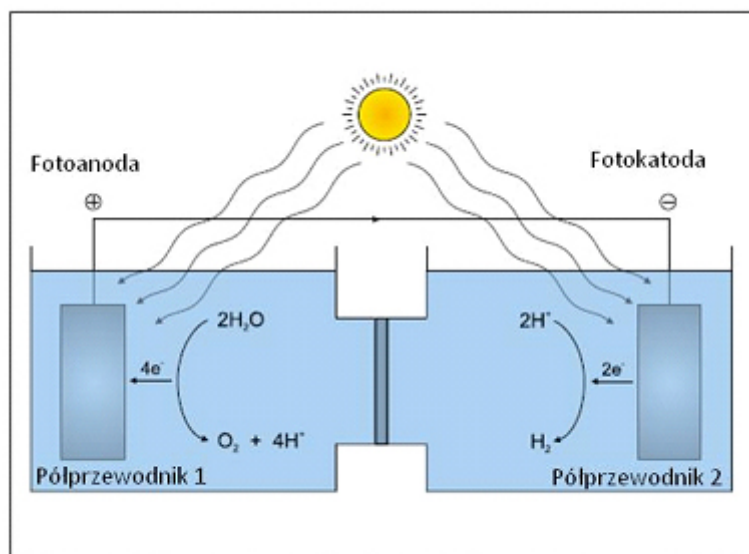


Rysunek 4. Schemat stanowiska do badań fotokatalitycznych [3].

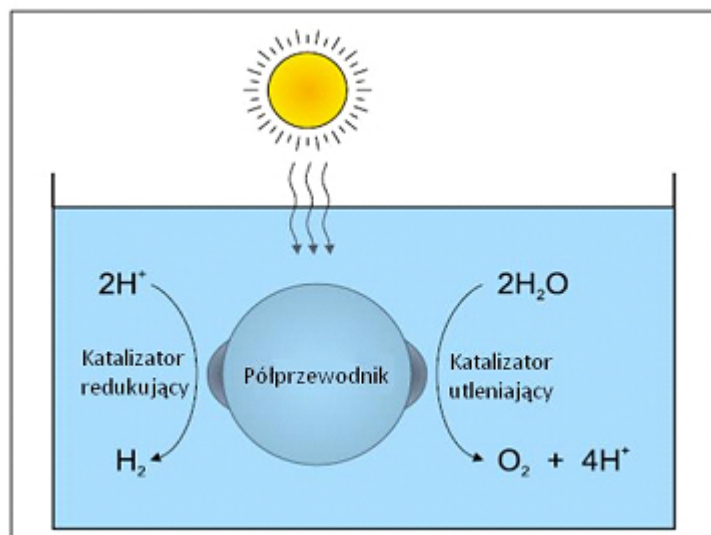
Powstały różne układy do realizacji tego zagadnienia od czasów A.Fujishimy i K. Hondy:



Rysunek 5. Układ wspierany przez energię elektryczną uzyskaną z ogniw fotowoltaicznych – dostarczenie dodatkowych elektronów [4].

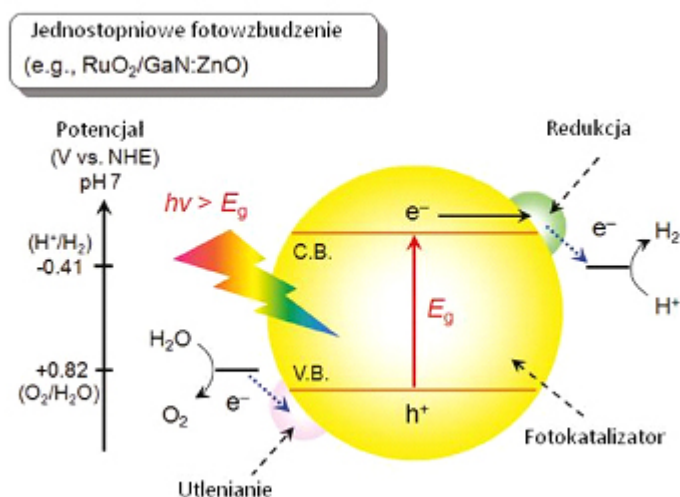


Rysunek 6. Układ 2 półprzewodników połączonych elektrycznie przedzielonych membraną wymieniającą jony  $H^+$  [4].



Rysunek 7. Układ wielowarstwowego półprzewodnika z osobnymi elektrodami po jednej stronie do redukcji a po drugiej do utleniania. Wymiana elektronów zachodzi w samym półprzewodniku. W chwili obecnej jest to najbardziej pożądana forma foto-katalizatora [4].

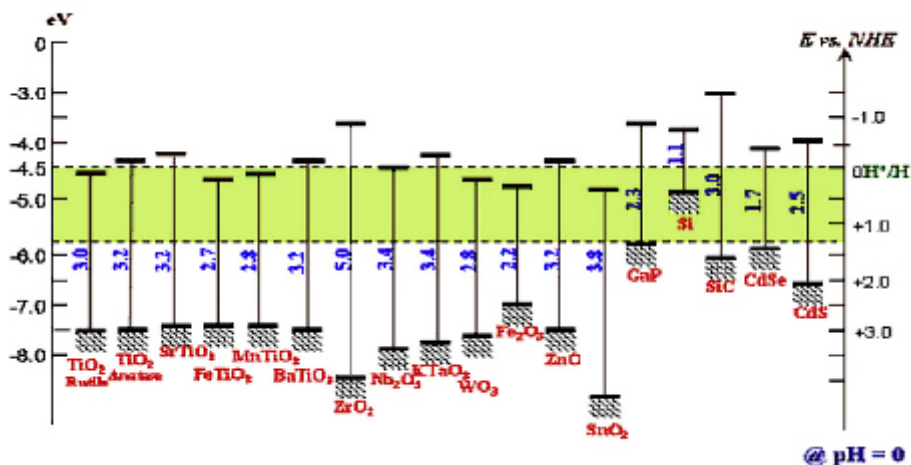
W dzisiejszych czasach stosuje się dwa różne systemy rozszczepiania wody. System jednostopniowy (rys. 8) oraz system dwustopniowy tzw. Z-Scheme (rys. 10).



Rysunek 8. Jednostopniowe fotowzbudzenie [5].

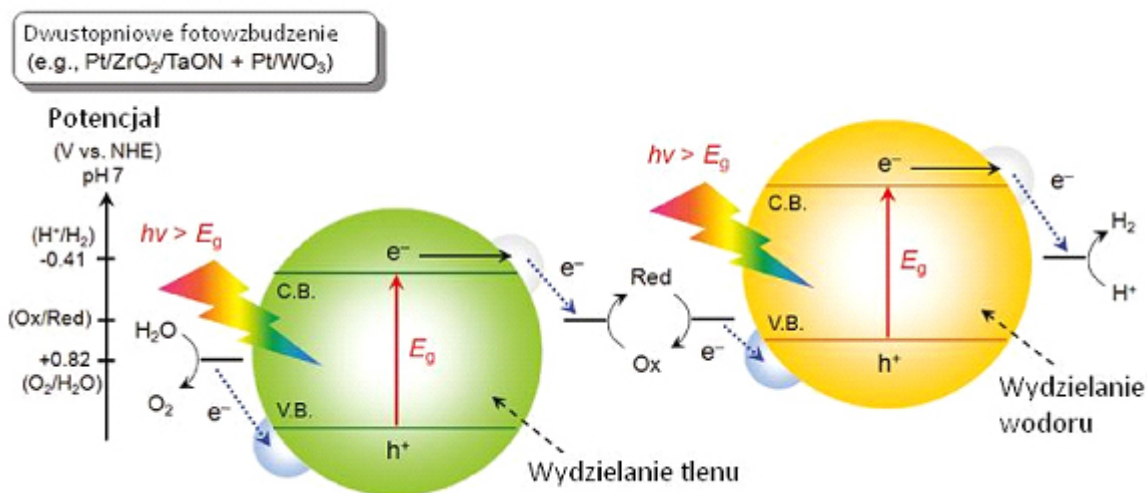
W układach jednostopniowych na pojedynczym foto-katalizatorze powstaje zarówno tlen  $\text{O}_2$  jak i wodór  $\text{H}_2$ . Fotokatalizator w takim układzie musi posiadać odpowiednio umiejscowioną przerwę energetyczną, aby mógł rozszczepiać wodę na  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2$ . Dolna część pasma przewodnictwa takiego fotokatalizatora musi mieć bardziej ujemny potencjał, niż potencjał redukcyjny potrzeby do

tworzenia się wodoru z wody. Natomiast górna część pasma walencyjnego musi mieć bardziej dodatni potencjał niż potencjał reakcji utleniania wody do tlenu (rys. 9) [5]. Tego typu fotokatalizatory powinny się cechować szerokim zakresem adsorpcji światła widzialnego i być odporne na foto-korozyje. Duża ilość wymagań stawianych takim katalizatorom powoduje, że liczba zastosowań układów jedno stopniowych jest mocno ograniczona, choćby przez wąską liczbę spełniających te wymagania związków (rys. 9).



Rysunek 9. Przykładowe układy fotokatalityczne oraz wielkość i położenie pasma wzbronionego [5].

Coraz częściej stosowane są układy dwustopniowe z fotokatalizatorami mogącymi zawierać warstwę lub kilka warstw domieszek.



Rysunek 10. Dwustopniowe fotowzbudzenie - przebieg reakcji fotokatalitycznej [5].

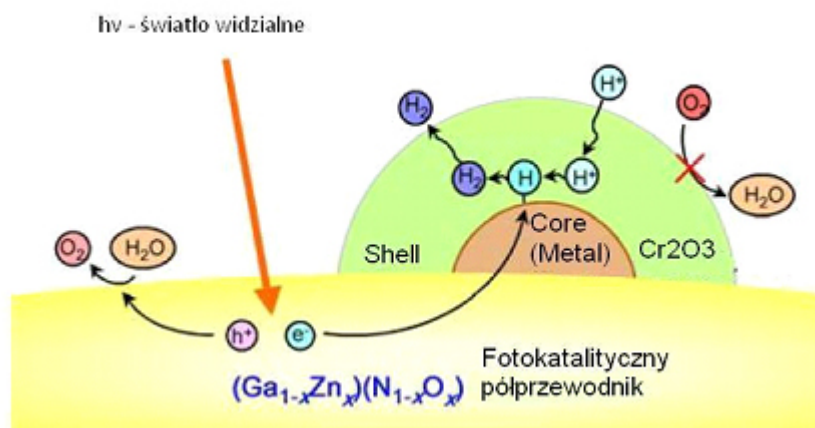
W układach dwustopniowych (rys. 10), wykorzystywane są dwa różne fotokatalizatory (często z domieszkami metali bądź innych związków) oraz związek pośredniczący rozproszony w wodzie



wspomagający wymianę elektronów między dwoma fotokatalizatorami oraz zapobiegający rekombinacji dziur i elektronów. W dwustopniowym układzie na jednym fotokatalizatorze powstaje  $O_2$ , a na drugim  $H_2$ . Systemy te zostały zaprojektowane na wzór naturalnej fotosyntezy odbywającej się w liściach roślin. Przewagą tego typu rozwiązania jest szerszy zakres falowy absorbowanego światła wywołany zmianami energii swobodnej Gibbsa w każdym z kroków oraz możliwość separacji strony  $H_2$  i  $O_2$ .

W działających systemach dwu-stopniowych po stronie tlenowej dobrze spisują się niektóre metale i ich tlenki (np.:  $WO_3$  i  $BiVO_4$ ) i nawet stosując związek pośredniczący w wymianie elektronów nie jest możliwe rozszczepienie wody bez drugiego fotokatalizatora [6-13].

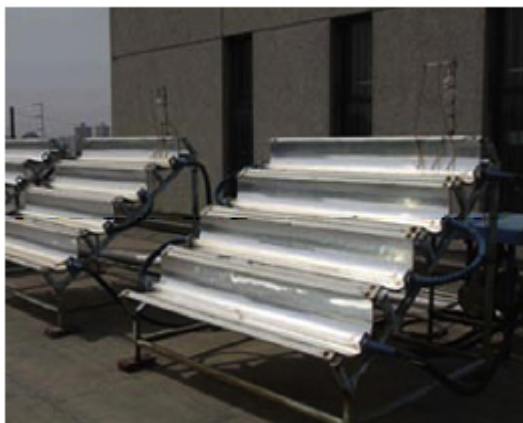
Metale szlachetne takie jak Pt czy Rh są świetnymi promotorami od strony  $H_2$  lecz powodują również reakcje wsteczne czyli formowanie wody z wodoru i tlenu [14]. Najwydajniejszym do tej pory układem do rozszczepiania wody pod wpływem światła widzialnego jest układ, w którym jądro fotokatalizatora jest wykonane z warstwy GaN:ZnO, na którą nakłada się nanocząsteczki Rodu – Rh. Są one dodatkowo otoczone z zewnętrznej strony warstwą  $Cr_2O_3$ , chroniącą przed przenikaniem tlenu do rod, przez co zapobiega reakcji wstecznej, czyli tworzenia wody z tlenu i wodoru. Wydajność takich układów rośnie – struktura ta nosi nazwę core/shell (rys. 11).



Rysunek 11. Schematyczna ilustracja łączenia się jonów wodoru w cząsteczkę  $H_2$  na katalizatorze w formie core/shell z osłonką w postaci  $Cr_2O_3$  [17].

### Pierwsze instalacje ćwierćkomercyjne

Pierwsza instalacja doświadczalna na większą skalę zbudowana została przez chińskich naukowców. Jako reaktorów użyli kwarcowych rur o średnicy 11mm. Całość oświetlana była przez światło słoneczne. Badacze zastosowali, również panele skupiające światło mające zwiększyć ilość energii adsorbowanej na fotokatalizatorze (rys. 12)

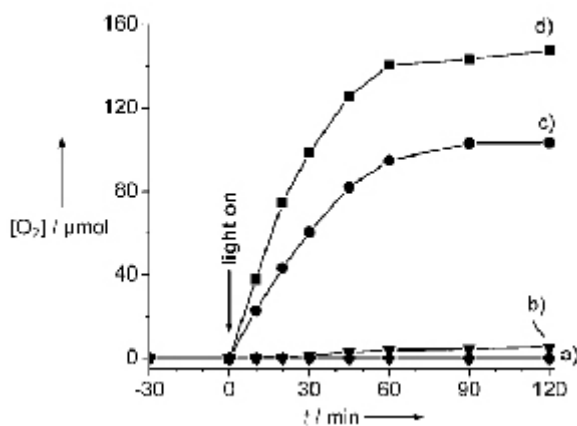


Rysunek 12. Instalacja doświadczalna – ćwierćkomercyjna [15].

Największą wydajność uzyskali przy ilości katalizatora  $\text{TiO}_2$  równej 1g na 1L przepływającej wody, dodali także 0,1 mol/L związku pośredniczącego. Uzyskali produkcję wodoru na poziomie 1,88 L/h, gdzie natężenie światła słonecznego w tym czasie wynosiło 490W [15].

### Nasz pomysł na rozszczepianie wody

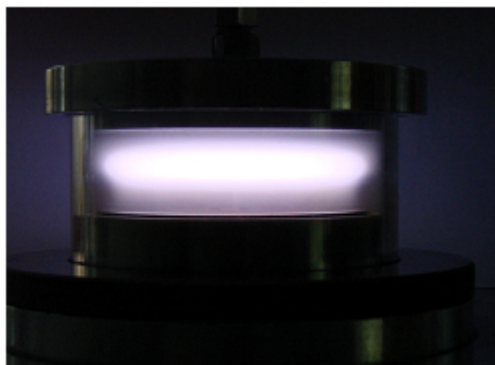
Inspiracją dla naszych badań były wyniki otrzymane przez Jiao i Frei [16], którym udało się wytworzyć warstwy spinelu kobaltowego o odpowiednio dobranym rozmiarze ziaren nanokrystalitów. Przeprowadzone przez nich badania wykazały tworzenie się nanoklasterów  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . W zależności od zawartości spinelu kobaltowego tworzyły się różne wielkości klastrów, które posiadały różne właściwości. Klastry zawierające 4%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w składzie miały wymiary 35 x 65 nm i w większej części były amorficzne. Zawierały kryształity rzędu kilku nanometrów. Natomiast klastry zawierające 8%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o wymiarach 65 x 170 nm były dobrze skryształizowane, a powstające kryształity były rzędu 7-8 nm. Takie właściwości obu powierzchni pozwoliły na obserwację wydzielającego się tlenu w procesie rozkładu wody. Rysunek 13 pokazuje, że większą wydajność uzyskano dla mniejszych obiektów nanokrystalitów. Dodatkowo badacze zaobserwowali, że fotokatalizatory oparte na spinelu kobaltowym wytworzone przez nich są odporne na foto degradację, co jest ich wielką zaletą.





Rysunek 13. Wykres przedstawiający wydajności poszczególnych próbek: a) SBA-15/NiO (8%), b) mikrometrowe cząstki  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , c) SBA-15/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (8% - 8nm), d) SBA-15/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (4% - 35nm) [16].

W naszym zespole wytwarzamy katalizatory oparte na spinelu kobaltowym o podobnej charakterystyce (podobne rozmiary, struktura częściowo krystaliczna) tylko używamy ich do innych celów – do dopalania lotnych węglowodorów. Po przeczytaniu wyżej wymienionego artykułu postanowiliśmy wypróbować katalizatory uzyskiwane przez nas w procesie PEMOCVD do rozkładu wody pod wpływem światła.



Rysunek 14. Komora reaktora plazmowego typu RF.

Nasze katalizatory wytwarzane są w plazmie niskotemperaturowej w wyładowaniu jarzeniowym RF (rys. 14) w procesie zwanym polimeryzacją plazmową. Spinel kobaltowy uzyskiwany jest z odpowiedniego związku metaloorganicznego wprowadzanego do komory reaktora plazmowego podczas wyładowania. Regulując, ciśnienie, szybkość przepływu prekursora, temperaturę podłoża mamy możliwość wykonania warstwy spinelu kobaltowego o odpowiednich rozmiarach nanokrystalitów. Nasza metoda w porównaniu do metod chemicznych – mokrych pozwala na:

- uzyskanie katalizatorów o rozmiarach „nano”,
- redukcję kroków procesowych do uzyskania produktów,
- oszczędność substratów i energii,
- korzyści środowiskowe z powodu ograniczenia ilości odpadów, co wynika ze zmniejszenia ilości kroków procesowych.

#### Literatura:

- [1]. Źródło: [http://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka\\_s%C5%82oneczna](http://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka_s%C5%82oneczna)
- [2]. Ryu Abe, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Photochemistry Reviews*, 11 (2010), 179-209
- [3]. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37(1972)
- [4]. Antonio Currao, Photoelectrochemical Water Splitting, *CHIMIA* No. 12, 61, 2007
- [5]. Kazuhiko Maeda, Kazunari Domen, Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 2655-2661
- [6]. Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. Stoichiometric Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  Using a Mixture of Two Different Photocatalysts and an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> Shuttle Redox Mediator under Visible Light Irradiation. *Chem. Commun* 2001, 2416–2417.

- [7]. Kato, H.; Hori, M.; Kato, R.; Shimodaira, Y.; Kudo, A. Construction of Z-Scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *Chem. Lett.* 2004, 33, 1348–1349.
- [8]. Abe, R.; Takata, T.; Sugihara, H.; Domen, K. Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light by TaON and WO<sub>3</sub> with an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> Shuttle Redox Mediator. *Chem. Commun* 2005, 3829–3831.
- [9]. Higashi, M.; Abe, R.; Teramura, K.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K. „Two Step Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under Visible Light by ATaO<sub>2</sub>N (A=Ca, Sr, Ba) and WO<sub>3</sub> with IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> Shuttle Redox Mediator” *Chem. Phys. Lett.* 2008, 452, 120–123.
- [10]. Sasaki, Y.; Nemoto, H.; Saito, K.; Kudo, A. „Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-Schematic Interparticle Electron Transfer without an Electron Mediator. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 17536–17542.
- [11]. Abe, R.; Shinmei, K.; Hara, K.; Ohtani, B. Robust Dye- Sensitized Overall Water Splitting System with Two-Step Photoexcitation of Coumarin Dyes and Metal Oxide Semiconductors. *Chem. Commun.* 2009, 3577–3579.
- [12]. Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Abe, R.; Domen, K. Efficient Nonsacrificial Water Splitting through Two-Step Photoexcitation by Visible Light using a Modified Oxynitride as a Hydrogen Evolution Photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 5858–5868.
- [13]. Tabata, M.; Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Takata, T.; Abe, R.; Domen, K. Modified Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Powder as a Photocatalyst for O<sub>2</sub> Evolution in a Two-Step Water Splitting System with an Iodate/Iodide Shuttle Redox Mediator under Visible Light. *Langmuir* 2010, 26, 9161–9165.
- [14]. K. Maeda et al. „Noble-Metal/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core/Shell Nanoparticles as a Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7806–7809.
- [15]. Dengwei Jing, Liejin Guo, Liang Zhao, Ximin Zhang, Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 13, July 2010, Pages 7087-7097
- [16]. F. Jiao, H. Frei, Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts, *Angew. Chem.* 121 (2009) 1873–1876.
- [17]. Kazunari Domen, Efficient Hydrogen Sites of Photocatalyst for Water Splitting, artykuł ze strony: <http://www.nacatsoc.org>