

M.Radecka, Czarny czy niebieski TiO₂ do generowania zielonego wodoru - to gra kolorów?

Światowemu kryzysowi energetycznemu towarzyszy nieustanny postęp w poszukiwaniu nowych, odnawialnych i przyjaznych środowisku źródeł energii określanych terminem „paliwa przyszłości”. Wodór, traktowany jako najbardziej wydajny nośnik energii, stanowi wyjątkowo atrakcyjną alternatywę w stosunku do istniejących konwencjonalnych rozwiązań. Na szczególną uwagę zasługuje „zielony wodór”, którego tworzenie w procesie rozkładu H₂O na H₂ i O₂ pod wpływem światła słonecznego, bazuje jedynie na naturalnych źródłach, tj. wodzie i Słońcu.

Prowadzone na szeroką skalę badania nad zintegrowanymi, fotoelektrochemicznymi komórkami do generacji „zielonego wodoru” zostały zainicjowane w 1972 roku, kiedy to po raz pierwszy wykorzystano TiO₂ jako fotoanodę zapewniającą absorpcję padającego promieniowania [1].

W 1995 r., w obliczu niewielkiego postępu w zwiększaniu wydajności przetwarzania energii słonecznej na chemiczną, która do dziś pozostaje na poziomie dużo mniejszym niż 10%, koncepcja „efektywnego i pracującego stabilnie w skali długoczasowej układu do fotorozkładu wody na H₂ i O₂ przy użyciu widma promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi, określanego mianem AM1.5, o natężeniu odpowiadającemu 1 słońcu” stała się tzw. „Świętym Graalem” w chemii [2].

Obecnie cel ten jest jednak daleki do osiągnięcia w prostych układach. Przyczyną tych niepowodzeń jest przede wszystkim niewystarczające dopasowanie dostępnych półprzewodnikowych tlenków metalu działających jako wspomagające absorbery światła, tj. fotoelektrody do widma słonecznego oraz znaczna różnica pomiędzy czasem życia generowanych fotoelektronów i dziur a czasem niezbędnym do przeprowadzenia reakcji redox na granicy fotoanoda-elektrolit.

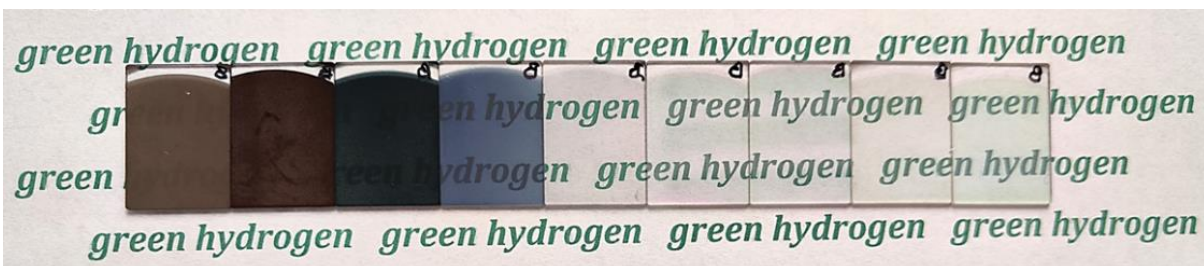
Celem projektu jest opracowanie nowej strategii, polegającej na zastosowaniu selektywnie nieuporządkowanego dwutlenku tytanu do fotorozkładu wody. Głównym przedmiotem badań będą czarne i niebieskie nanostruktury TiO₂, które wykazują silną absorpcję w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, czyli:

- czarny TiO₂ o strukturze rdzeń-powłoka jako wynik redukcji powierzchni (nieuporządkowanej powłoki)
- niebieski TiO₂- mieszanina rutylu i anatazu z fazami uporządkowanymi/nieuporządkowanymi poprzez selektywną redukcję.

Fazowo-selektywnie zdefektowany dwutlenek tytanu, otrzymany w formie cienkich warstw i nanoproszków, zostanie zastosowany do otrzymania zielonego wodoru jako:

- półprzewodnikowa fotoanoda w ogniwie fotoelektrochemicznym,
- nanocząstki do fotokatalitycznej redukcji wody przy użyciu metanolu.

Poniżej zostały przedstawione zdjęcia cienkich warstw TiO₂ uzyskanych metodą reaktywnego rozpylenia magnetronego podczas rozpylania tarczy metalicznej w atmosferze zawierającej tlen [3]. Widać wyraźnie ewolucję koloru: od czarnego do białego podczas zwiększania zawartości tlenu w mieszaninie Ar+O₂:



[1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/doi:10.1038/238037a0>

[2] A.J. Bard, M.A. Fox, Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, Acc.Chem. Res. 28 (1995) 141–145. <https://doi.org/10.1021/ar00051a007>

[3] Płacheta, K., Kot, A., Banas-Gac, J., Zajac, M., Sikora, M., Radecka, M., Zakrzewska, K. Evolution of surface properties of titanium oxide thin films, Applied Surface Science, 2023, 608, 155046. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155046>