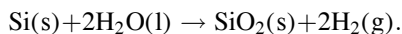
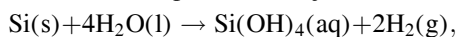




## Proizvodnja vodika iz vode pomoću nanosilicija

Petar Popčević<sup>1</sup>

Proizvodnja vodika iz vode je od velikog interesa za primjenu u gorivim ćelijama koje služe za proizvodnju električne struje. Konvencionalni načini proizvodnje vodika iz vode uključuju elektrolizu, termolizu, fotokatalizu ili njihovu kombinaciju. No vodik se može dobiti i kemijskim putem upotrebom elemenata koje voda može oksidirati kao što su aluminij ili silicij. Reakcija silicija i vode do sada nije bila puno istraživana jer je spora, a dodatno je ograničava formiranje silicijevog dioksida na površini silicija koji usporava daljnju ionako sporu reakciju. No teoretski, upotrebom jednog atoma silicija može se dobiti dvije molekule vodika prema reakcijama:



To znači da silicij ima veliku gustoću energije (masa vodika nakon reakcije je 14% mase upotrijebljenog silicija). Silicija u prirodi ima puno i nije štetan, te u reakciji proizvodnje vodika nema oslobađanja plinova poput  $\text{CO}_2$ . Za nanočestice silicija zbog njihovog velikog omjera površine i volumena bi prirodno očekivali da će biti efikasnije u proizvodnji vodika nego veći blokovi silicija.

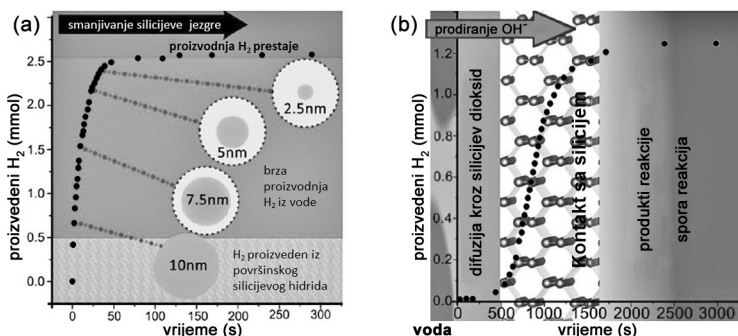
Poznato je da brzina reakcije vode i silicija ovisi o kristalnoj ravnini silicija koja je izložena vodi. Tako se brzine reakcija silicija i vode u otopini KOH za različite familije kristalnih ravnina odnose kao 160 : 100 : 1 za  $\langle 110 \rangle$  :  $\langle 100 \rangle$  :  $\langle 111 \rangle$  familije kristalnih ravnina, što znači da je za  $\langle 111 \rangle$  familiju kristalnih ravnina reakcija najsporija, a razlog tome je taj što je potrebno prekinuti tri Si-Si veze da bi se s te ravnine uklonio jedan atom silicija i ušao u kemijsku reakciju s vodom, dok je za ostale ravnine potrebno prekinuti samo dvije Si-Si veze.

Znanstvenici sa sveučilišta u Buffalu (SAD) su proučavali brzinu proizvodnje vodika iz vode pomoću silicijevih nano- i mikročestica uz KOH kao katalizator [1]. Upotrebljavali su čestice silicija prosječne veličine 10 nm, 100 nm i 40  $\mu\text{m}$ . Prva razlika koju su uočili je da u reakciji vode s nanočesticama veličine 10 nm, dolazi do trenutne proizvodnje vodika, dok kod većih čestica postoji prvo jedan period gdje se reakcija pokreće i proizvodnja je u početku mala. Nadalje količina vodika generiranog upotrebom 10 nm-skih čestica je nadmašila teoretski predviđenu količinu od 2 molekule vodika po atomu silicija (iz jednog mola Si je dobiveno prosječno 2.58 mola  $\text{H}_2$ ), a to je pripisano tome što su te čestice u početku (iako izložene zraku) imale u sebi puno više vodika na površini u obliku silicijevog hidrida (oko 2.5 puta više od većih čestica silicija). Uza sve to brzina proizvodnje vodika upotrebom 10 nm-skih čestica je oko 150 puta veća nego prilikom upotrebe 100 nm-skih čestica, a tako velika razlika se ne može objasniti samo većim omjerom površine i volumena (koji je kod 10 nm-skih čestica samo oko 6 puta veći nego kod 100 nm-skih čestica). Razlog ovako neočekivano velike razlike u brzini proizvodnje vodika je, kako vjeruju američki znanstvenici, u tome što reakcija kod 10 nm-skih čestica teče tako da se čestice izotropno smanjuju, unatoč

<sup>1</sup> Autor je viši asistent u Laboratoriju za fiziku transportnih svojstava, Institut za fiziku, Zagreb; e-pošta: ppopcevic@ifs.hr

anizotropnoj brzini reakcije silicija s vodom, a sve zbog svojih malih dimenzija. Kod većih čestica dolazi do izražaja anizotropija reakcije silicija i vode tako da se od početno relativno okruglih čestica stvaraju razne nanokapsule i nanoškoljke (te druge nesferične strukture) koje svojim oblikom uz formaciju silicijevog dioksida na površini 10 nm-skih čestica dodatno usporavaju reakciju. Formiranje silicijevog dioksida na površini 10 nm-skih čestica nije značajan efekt pošto taj sloj na tako malim česticama ne može biti toliko debeo da značajno uspori reakciju.

Najveća brzina proizvodnje vodika upotrebom 10 nm-skih čestica silicija je 6 puta veća nego do sada postignuta drugim netoksičnim i na zraku stabilnim materijalima kao što su cink i aluminij.



Slika 1. Shematski prikaz brzine reakcije silicija i vode u otopini kalijevog hidroksida pri proizvodnji vodika. Prikazana je vremenska ovisnost oslobođenog vodika za različite veličine čestica: (a) reakcija 10 nm-skih čestica odmah od početka ima maksimalnu brzinu proizvodnje vodika. Prvo se vodik proizvodi iz površinskog silicijevog hidrida, a nakon toga kreće reakcija s vodom i nanočestice silicija se počinju izotropno smanjivati te nakon otprilike 50 s reakcija usporava i završava, a sav silicij je potrošen. (b) Reakcije 100 nm-skih čestica silicija s vodom u početku gotovo i nema te intenzivnije počinje tek nakon 500 s, no i tada je puno sporija nego za slučaj manjih čestica silicija, a ograničena je prodiranjem  $\text{OH}^-$  skupine kroz sloj silicijevog dioksida do silicija. Kod većih čestica oslobodi se upola manje vodika nego kod 10 nm-skih čestica.

“Daljnjim razvojem, ova tehnologija bi mogla tvoriti bazu za novi pristup proizvodnji vodika na zahtjev, koji bi se temeljio na principu ‘samo ulij vodu’” rekao je istraživač Paras Prasad, izvršni direktor Instituta za lasere, fotoniku i biofotoniku (ILPB) Sveučilišta u Buffalu te profesor na odjelu kemije, fizike, električnog inženjerstva i medicine Sveučilišta u Buffalu. “Najpraktičnija primjena bila bi za prenosive izvore energije.”

“Možda ću umjesto benzinskih ili diesel agregata i kanistera s gorivom ili velikih baterija ubuduće na kampiranje (civilno ili vojno) gdje god je dostupna voda, sa sobom nositi vodikove gorive ćelije (koje su puno manje i lakše nego električni agregati) i nekoliko plastičnih pakovanja silicijevog nanopraha pomiješanog s aktivatorom” rekao je jedan od vodećih istraživača na ovom projektu, Mark Swihart, predviđajući buduće primjene ove tehnologije. “Tako ću moći napajati satelitski radio, telefon, GPS, laptop, rasvjetu itd. A ako pravilno tempiram stvari, možda ću čak biti u stanju upotrijebiti otpadnu toplinu generiranu reakcijom te ugrijati vodu za čaj.”

## Literatura

- [1] F. EROGBOGBO, T. LIN, P. M. TUCCIARONE, K. M. LAJOIE, L. LAI, G. D. PATKI, P. N. PRASAD AND M. T. SWIHART, *On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon: Splitting Water without Light, Heat, or Electricity*, Nano Letter, 2013, DOI: 10.1021/nl304680w