

ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΚΛΥΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

I. Μαγγούφης^{1,2}, N. Στρατάκη¹, A. Παπαδεράκης¹, K.M. Παπαζήση¹, Σ. Μπαλωμένου¹, Δ. Τσιπλακίδης^{1,2*}

¹Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων / ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*dtsiplak@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ηλεκτροχημική ενεργότητα ηλεκτροκαταλυτών ιριδίου υποστηριγμένων σε φορείς οξειδίου του κασσιτέρου ενισχυμένου με αντιμόνιο (Antimony Tin Oxide, ATO) για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER). Στόχος ήταν η μείωση του ποσοστού φόρτισης του ευγενούς μετάλλου στο ηλεκτροκαταλυτικό σύστημα με ταυτόχρονη αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού. Προς την κατεύθυνση αυτή, υιοθετήθηκε η προσέγγιση της διασποράς του πολύτιμου μετάλλου σε κατάλληλα υποστρώματα/φορείς. Ειδικότερα, μελετήθηκαν υλικά ιριδίου υποστηριγμένα σε φορέα ATO σε ποσοστά φόρτισης Ir 30% (30%Ir/ATO) και 70% (70%Ir/ATO). Η ηλεκτροχημική ενεργότητα των υλικών αυτών ως προς την OER, μελετήθηκε και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη μη υποστηριγμένου εμπορικού ηλεκτροκαταλύτη IrO₂ καθώς και Ir black. Οι ηλεκτροκαταλύτες IrO₂/ATO εμφανίζουν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα ως προς την OER και ικανοποιητική ηλεκτροχημική σταθερότητα, γεγονός που καθιστά την εφαρμογή τους σε διατάξεις ηλεκτρόλυσης νερού τύπου πολυμερικής μεμβράνης (PEM electrolyzer) ιδιαίτερα υποσχόμενη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σταδιακή αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων αποτελεί πλέον προτεραιότητα. Η χρήση του υδρογόνου ως εναλλακτικού φορέα ενέργειας αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα επιλογή, καθώς αποτελεί καθαρή μορφή ενέργειας και μπορεί να παραχθεί μέσα από διάφορες διεργασίες, θερμοχημικές, ηλεκτρολυτικές, φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές και βιοχημικές. Το υψηλό ενεργειακό του περιεχόμενο και οι μηδενικοί ρύποι που παράγονται κατά την καύση του αποτελούν τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που οδηγούν στην ανάγκη εύρεσης κατάλληλων μεθόδων για την παραγωγή και εκμετάλλευσή του. Μια ιδιαίτερα πρακτική και αποτελεσματική μέθοδος είναι και η ηλεκτρόλυση του νερού. Οι εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες ηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου είναι είτε μέσω της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είτε μέσω διατάξεων ηλεκτρόλυσης PEM. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις αυτές ως ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια στηρίζονται κυρίως σε μεταλλικό ιρίδιο και λευκόχρυσο αντίστοιχα, σε υψηλά ποσοστά φόρτισης των τελευταίων. Τα οξείδια των ευγενών μετάλλων (όπως Pt, Ru και Ir^[1]) εμφανίζουν υψηλή ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την OER, η οποία λαμβάνει χώρα στην άνοδο μιας διάταξης ηλεκτρόλυσης. Από αυτά, τα IrO₂ και RuO₂ εμφανίζουν την υψηλότερη ηλεκτροχημική δραστικότητα με ικανοποιητική ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Καθώς το οξείδιο RuO₂ δεν εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα κυρίως λόγω προβλημάτων διάβρωσης, το IrO₂ αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή ως ηλεκτροκαταλύτης για το ανοδικό ηλεκτρόδιο διατάξεων ηλεκτρόλυσης PEM. Το IrO₂ συνδυάζει υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα, ωστόσο έχει υψηλό κόστος^[2] και κρίνεται επιτακτική η ανάγκη μείωσης της φόρτισής του. Προς την κατεύθυνση αυτή, γίνεται προσπάθεια διασποράς του πάνω σε αγωγίμους φορείς με μεγάλη ειδική επιφάνεια που είναι σταθεροί και ενεργοί στις συνθήκες αντίδρασης. Το ATO, το οποίο παρουσιάζει κατάλληλη μεσοπορώδη δομή (με μέγεθος πόρων: 15-20nm) και ικανοποιητική αγωγιμότητα (0.8 S/cm), αποτελεί ιδανική επιλογή για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η ηλεκτροχημική απόδοση και σταθερότητα Ir/ATO στην OER σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε διάλυμα H₂SO₄ 0.05 M (half cell) συγκριτικά με τα state-of-the-art

υλικά IrO₂ (εμπορικό) και Ir black. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι παρασκευασθέντες ηλεκτροκαταλύτες Ir/ATO (από τις εταιρείες ARMINES και IBERCAT)^[3] παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια με ομοιόμορφη κατανομή του μετάλλου, έχουν βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά και σταθερότητα συγκριτικά με τα state-of-the-art υλικά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι ηλεκτροκαταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Ηλεκτροκαταλύτες που μελετήθηκαν

A/A--	Μέθοδος σύνθεσης	ATO
30% Ir/ATO _{com}	Lettenmeier	Sigma Aldrich
30% Ir/ATO	Lettenmeier	ARMINES
70% Ir/ATO _{com}	Lettenmeier	Sigma Aldrich
70% Ir/ATO	Lettenmeier	ARMINES
Ir black	Lettenmeier	-
IrO ₂	Sigma Aldrich	-

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Η ειδική επιφάνεια των ηλεκτροκαταλυτών με την ανάλυση BET (Brunauer-Emmett-Teller), με φυσική ρόφηση N₂ σε όργανο Autosorb-1 Quantachrome, ενώ ο όγκος των πόρων του κάθε καταλύτη υπολογίστηκε με τη μέθοδο Barrett-Joiner-Halenda, BJH. Η μορφολογία και η χημική σύσταση των ηλεκτροκαταλυτών μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ μέσω της ανάλυσης των προσλαμβανόμενων ενεργειών (EDS – Energy-dispersive X-ray Spectroscopy), αντίστοιχα. Η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα των υλικών, το μέγεθος των σωματιδίων καθώς και διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλικότητα και στη στοιχειομετρία μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) σε συνδυασμό με μικρο-ανάλυση (τοπική στοιχειακή ανάλυση) (X-ray EDS).

Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε σε τυπική διάταξη 3-ηλεκτροδίων με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disk electrode, RDE) ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε διάλυμα ηλεκτρολύτη H₂SO₄ 0.05M σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελείται από υαλώδη άνθρακα (GC) επιφάνειας 0.07065 cm² πάνω στον οποίο εναποτίθεται ο προς μελέτη ηλεκτροκαταλύτης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε Ag/AgCl/3 M KCl, ενώ λευκόχρυσος (Pt) ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Καθόλη την πειραματική διαδικασία αέριο He τροφοδοτούνταν με ρυθμό 60 cm³ min⁻¹, για την επαρκή απαέρωση του διαλύματος. Μετά την απαέρωση και με ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου 1600 rpm, πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός. Η εναπόθεση του ηλεκτροκαταλύτη στον GC γίνεται μέσω διαλύματος, το οποίο αποτελείται από τις κατάλληλες ποσότητες των υλικών: ηλεκτροκαταλύτη, υπερκαθαρού απεσταγμένου νερού και διαλύματος Nafion^[4]. Το διάλυμα αναδεύεται για 1.5 ώρα σε λουτρό υπερήχων ώστε να επιτευχθεί καλή διασπορά του καταλύτη, ενώ η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλή και <40°C καθ' όλη τη διάρκεια της ομογενοποίησης. Κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου GC, ώστε να επιτευχθεί φόρτιση σε καταλύτη ίση προς 60 μg/cm². Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο αφήνεται προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος και ακολουθεί η ηλεκτροχημική μελέτη. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT302N, με ενσωματωμένο αναλυτή παραγωγής

συχνοτήτων (FRA32M). Στον Πίνακα 2 αναφέρονται οι συνθήκες και οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν για την ηλεκτροχημική οξείδωση των νανοσωματιδίων ιριδίου και τη μελέτη της ηλεκτροχημικής ενεργότητας του καταλύτη. Στη συνέχεια μελετήθηκε η σταθερότητα των υλικών αυτών στη διάρκεια του χρόνου με χρονοποτενσιομετρικές μετρήσεις επιβάλλοντας σταθερή πυκνότητα ρεύματος 1 mA cm^{-2} για συνολικό διάστημα 15 ωρών.

Πίνακας 2. Μεθοδολογία ηλεκτροχημικών μετρήσεων

A/A	Δυναμικό εκκίνησης (V vs RHE)	Εύρος δυναμικού (V)	Ρυθμός σάρωσης (mV s^{-1})	Αριθμός κύκλων	Σκοπός μέτρησης
1	1.0	1.0-1.6	5	3	Ηλεκτροχημική ενεργότητα-προκαταρκτική δοκιμή
2	OCP	0 – 1.6	20	10	Ηλεκτροχημική οξείδωση
3	1.0	1.0 – 1.7	5	3	Ηλεκτροχημική ενεργότητα

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροκαταλυτών

Οι μετρήσεις BET (Πίνακας 2) έδειξαν ότι τα υλικά εμφανίζουν σχετικά υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας σχετικά με το IrO_2 . Τα υλικά που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας είναι το Ir black και το 30% Ir/ATO (ARMINES) τιμές 86 και $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα.

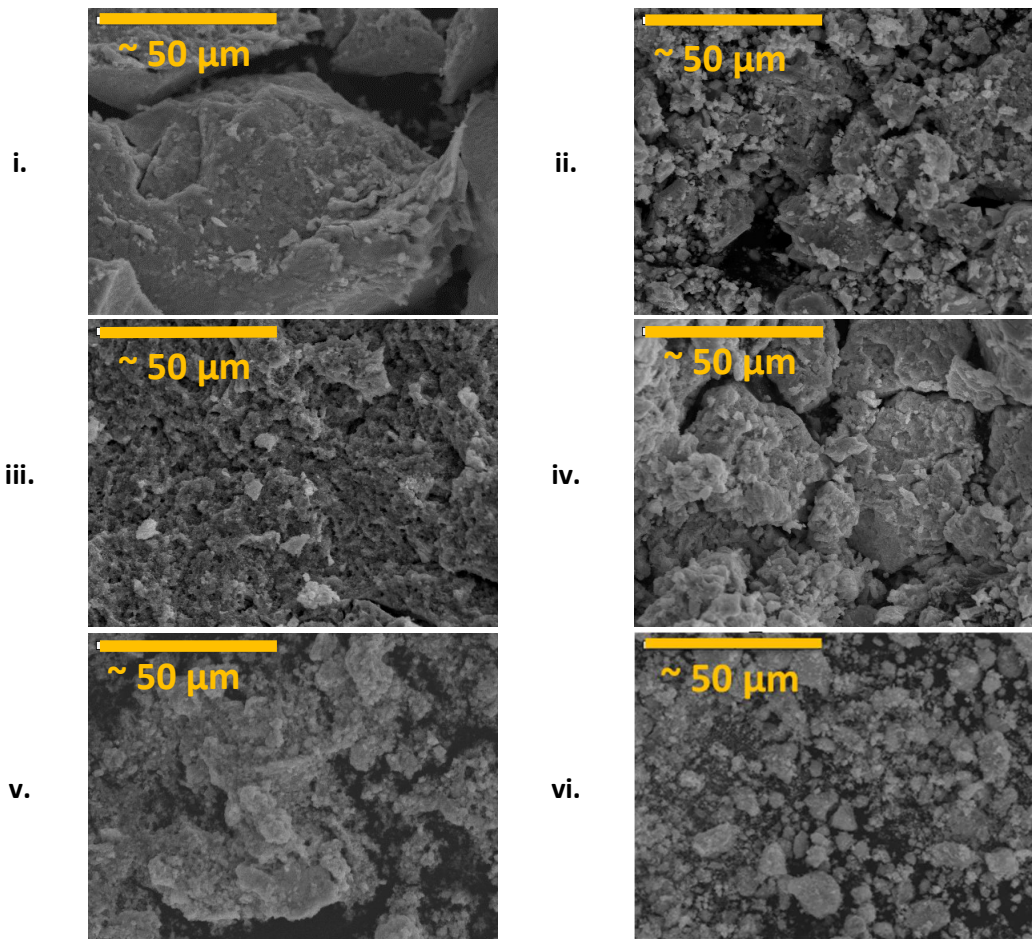
Πίνακας 2. Αποτελέσματα μετρήσεων BET.

Ηλεκτροκαταλύτης	Ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Όγκος πόρου ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Μέγεθος πόρου (Å)
30% Ir/ATO _{com}	60	0.180	122
30% Ir/ATO	77	0.179	94
70% Ir/ATO _{com}	50	0.214	171
70% Ir/ATO	51	0.189	149
Ir black	86	0.226	106
IrO_2	32	0.130	162

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση EDS παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Παρατηρείται ότι τα ποσοστά ιριδίου, στις περισσότερες περιπτώσεις, αποκλίνουν από τα θεωρητικά υπολογιζόμενα βάση των ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των υλικών. Αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διαδικασία της σύνθεσης χάθηκαν ποσότητες ιριδίου. Το γεγονός ότι σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται μεγάλο ποσοστό χλωρίου, οφείλεται σε ανεπαρκή απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου στο στάδιο της σύνθεσης.

Πίνακας 3. Στοιχειακή ανάλυση ηλεκτροκαταλυτών.

Ηλεκτροκαταλύτης	Cl (wt %)	Sn (wt %)	Sb (wt %)	Ir (wt %)
30% Ir/ATO _{com}	1.22	65	9	25
30% Ir/ATO	0.80	69	7	24
70% Ir/ATO _{com}	0.48	34	6	60
70% Ir/ATO	1.79	30	4	64
Ir black	20	-	-	80
IrO_2	-	-	-	73



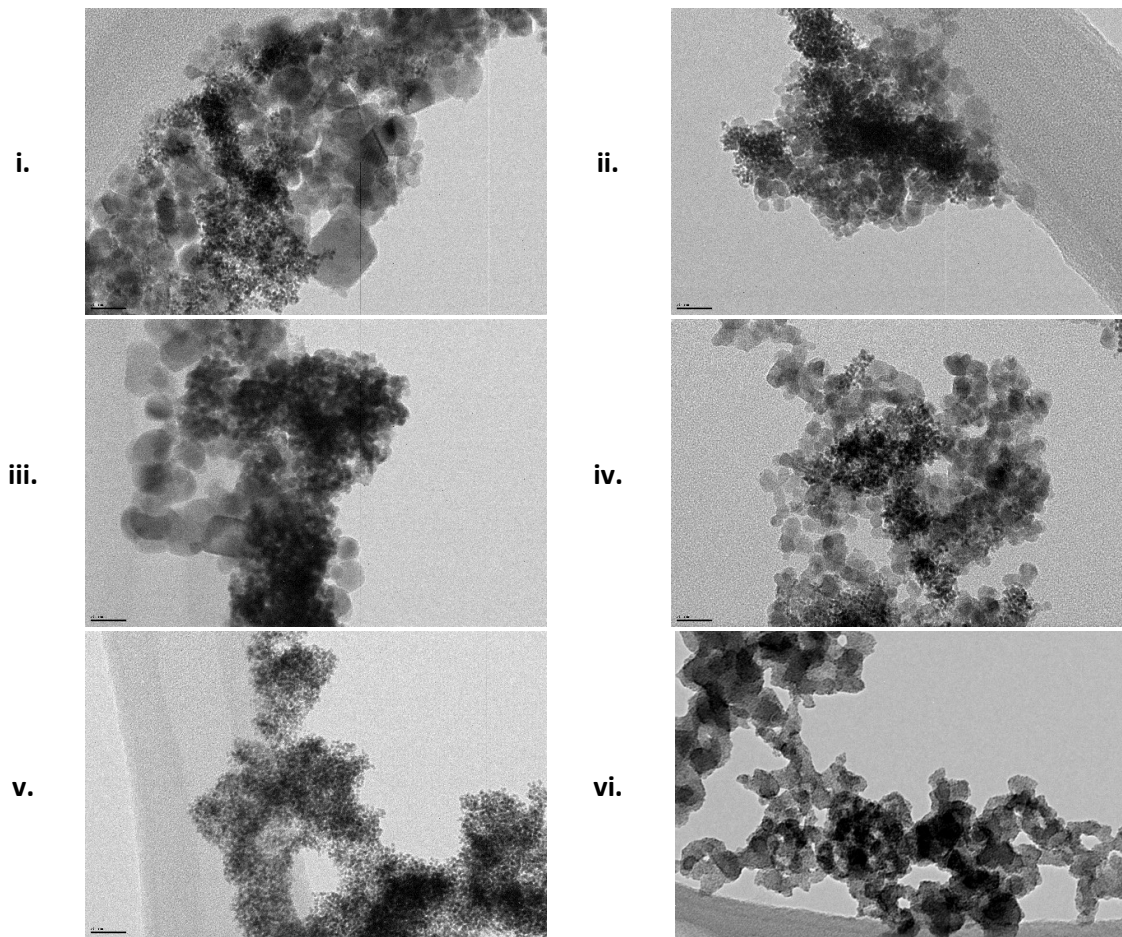
Σχήμα 1. Εικόνες SEM των ηλεκτροκαταλυτών που μελετήθηκαν στην OER: i. 30% Ir/ATOcom, ii. 30% Ir/ATO, iii. 70% Ir/ATOcom, iv. 70% Ir/ATO, v. Ir black και vi. IrO₂.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από την ανάλυση SEM. Για τους υποστηριγμένους ηλεκτροκαταλύτες Ir/ATO, παρατηρείται ικανοποιητική διασπορά του ιριδίου πάνω στο υπόστρωμα. Τα σωματίδια ιριδίου είναι μικρότερα με πιο λαμπερό χρώμα, ενώ του ATO είναι πιο ογκώδη και σκουρόχρωμα. Είναι σημαντικό να τονισθεί, ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

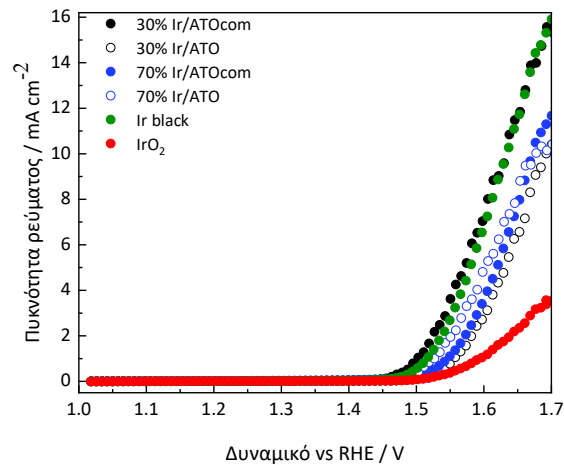
Οι εικόνες HRTEM των μελετούμενων ηλεκτροκαταλυτών (Σχήμα 2) δείχνουν μια ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων. Η μορφολογία των υλικών IrO₂ και Ir black είναι χαρακτηριστική μη υποστηριγμένων υλικών, που περιέχουν συσσωματώματα νανοσωματιδίων. Αντίθετα, για τους υποστηριγμένους ηλεκτροκαταλύτες Ir/ATO παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων Ir στο υπόστρωμα ATO σε όλες τις περιπτώσεις (i, ii, iii και iv). Αυτό που είναι σημαντικό να αναφερθεί και επιβεβαιώνει και τα ευρήματα της ανάλυσης SEM, είναι ότι στις περιπτώσεις i και iii τα σωματίδια ATO είναι μεγαλύτερα.

Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροκαταλυτών

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης των ηλεκτροκαταλυτών για την OER και αναφέρονται στον 3^ο κύκλο της διαδικασίας αξιολόγησης της ενεργότητας των υλικών, όπως περιγράφεται στον Πίνακα 1. Είναι προφανές ότι όλα τα υλικά που συντέθηκαν έχουν μεγαλύτερη ενεργότητα από το εμπορικό IrO₂. Επιπλέον, τα πιο ενεργά υλικά εμφανίζονται να είναι αυτό που περιέχει 30% Ir πάνω στην επιφάνεια του εμπορικού ATO και το Ir black. Ακολουθούν οι ηλεκτροκαταλύτες 70% Ir σε ATO (εμπορικό και μη) και 30% Ir σε ATO.



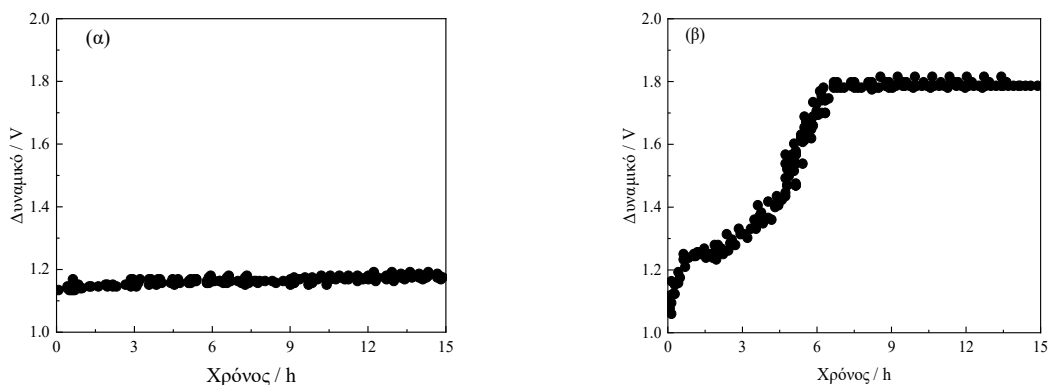
Σχήμα 2. Εικόνες HRTEM των ηλεκτροκαταλυτών που μελετήθηκαν στην OER: i. 30% Ir/ATOcom, ii. 30% Ir/ATO, iii. 70% Ir/ATOcom, iv. 70% Ir/ATO, v. Ir black και vi. IrO₂.



Σχήμα 3. Καμπύλες πόλωσης iV σε συνθήκες σταθερής κατάστασης των ηλεκτροκαταλυτών. Τυπική διάταξη 3 ηλεκτροδίων, 0.05M H₂SO₄, Τ περιβάλλοντος, Ρυθμός σάρωσης 5 mV s⁻¹.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών. Για τον κάθε ηλεκτροκαταλύτη πραγματοποιήθηκε τεστ σταθερότητας σε γαλβανοστατική λειτουργία. Συγκεκριμένα, έγιναν χρονοποτενσιομετρικές μετρήσεις επιβάλλοντας σταθερή πυκνότητα ρεύματος 1 mA cm⁻² για

συνολικό διάστημα 15 ωρών. Στα Σχήματα 4α και 4β παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα για δύο από τα μελετούμενα υλικά: (α) 30% Ir/ATO_{com} και (β) IrO₂. Η εικόνα της καμπύλης του Σχήματος 4α είναι χαρακτηριστική σταθερών ηλεκτροκαταλυτών ενώ αυτή του Σχήματος 4β υλικών που παρουσιάζουν υποβάθμιση. Πιο συγκεκριμένα, για το υλικό IrO₂ παρατηρείται σημαντική αύξηση του δυναμικού έπειτα από 6 ώρες λειτουργίας. Στον Πίνακα 4 φαίνονται οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζεται υποβάθμιση για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Όπως φαίνεται, τα περισσότερα υλικά εμφανίζουν αξιόλογη σταθερότητα σε αντίθεση με το εμπορικό IrO₂, το οποίο εμφανίζει υποβάθμιση έπειτα από 5 min λειτουργίας.



Σχήμα 4. Χρονοποτενσιομετρία σε σταθερή $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ για 15 h: (α) 30% Ir/ATO_{com} και (β) IrO₂.

Πίνακας 4. Χρόνοι υποβιβασμού της σταθερότητας των ηλεκτροκαταλυτών κατά τη διάρκεια χρονοποτενσιομετρίας

Ηλεκτροκαταλύτης	30% Ir/ATO _{com}	30% Ir/ATO	70% Ir/ATO _{com}	70% Ir/ATO	Ir black	IrO ₂
Χρόνος υποβάθμισης (min)	300	-	-	-	-	5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ηλεκτροενεργότητα υποστηριγμένων ηλεκτροκαταλυτών ιριδίου σε υπόστρωμα ATO συγκριτικά με τα state-of-the-art υλικά Ir black και IrO₂. Αποδεικνύεται ότι οι υποστηριγμένοι ηλεκτροκαταλύτες παρουσιάζουν ικανοποιητική απόδοση και σημαντική σταθερότητα για την OER. Αυτό υποδεικνύει ότι είναι εφικτό να μειωθεί η φόρτιση του ανοδικού ηλεκτροδίου σε ιρίδιο και συνεπώς και το κόστος της διάταξης ηλεκτρόλυσης PEM, το οποίο αποτελεί ζητούμενο της αγοράς. Η μελέτη αυτή βρίσκεται σε εξέλιξη και συγκεκριμένα τα υλικά αναπτύσσονται ως ηλεκτρόδια σε διατάξεις μεμβρανών-ηλεκτροδίων και μελετάται η απόδοση και σταθερότητά τους σε πραγματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης νερού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του Ερευνητικού Έργου “PRETZEL” που χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την τεχνολογική πλατφόρμα FCH 2JU (GA No. 779478).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, P. Millet. Appl. Catal. B 182 (2016) 123-131.
- [2] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo. RSC Adv. 2 (2012) 7933-7947.
- [3] L. Wang, F. Song, G. Ozouf, D. Geiger, T. Morawietz, M. Handl, P. Gazdzicki, C. Beauger, U. Kaiser, R. Hiesgen, A. Gago, A. Friedrich. J. Mat. Chem. A 5 (2017) 3172-3178.
- [4] L. Wang, P. Lettenmeier, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N. Canas, T. Morawietz, R. Hiesgen, S. Hosseiny, A. Gago, A. Friedrich. Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 4487-4495.