

ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΟΔΟΥ ΣΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΥΠΟΥ PEM

Α. Χ. Μπαντή^{1,2}, Κ. Μ. Παπαζήση¹, Σ. Μπαλωμένου¹, Δ. Τσιπλακίδης^{1,2*}

¹ΙΔΕΠ / ΕΚΕΤΑ, 6^ο χλμ Χαριλάου – Θέρμης, ΤΚ-57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, ΤΚ-54124 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

*Τηλ: +30 2310498304, Fax: +30 2310498380, E-mail: dtsiplak@cperi.certh.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

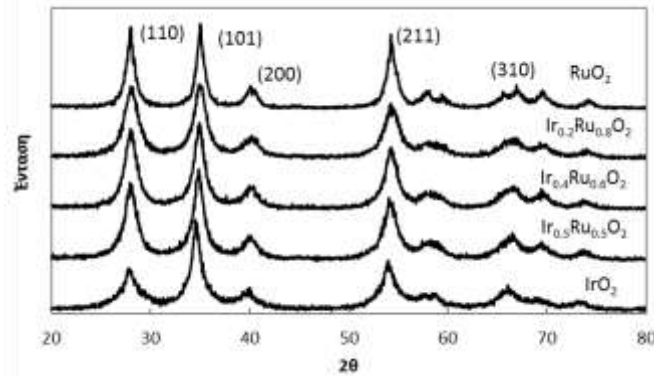
Η αύξηση του ενεργειακού κόστους, που έχει προκύψει κυρίως λόγω της μείωσης των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει την ερευνητική κοινότητα στην αναζήτηση ενός νέου ενεργειακού φορέα, όπως είναι το υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι ένας καθαρός και πολλά υποσχόμενος ενεργειακός φορέας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο σε διάφορες εφαρμογές. Μπορεί να παραχθεί μέσω διαφόρων τεχνολογιών, όπως από αναμόρφωση φυσικού αερίου, βιομάζα, ηλεκτρόλυση, φωτοηλεκτρική και φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, κ.α. Μεταξύ αυτών η ηλεκτρόλυση του νερού και συγκεκριμένα η ηλεκτρόλυση σε διατάξεις τύπου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane-PEM), αξιοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, προσφέρουν έναν υποσχόμενο και αποδοτικό τρόπο παραγωγής υπερκαθαρού υδρογόνου. Οι διατάξεις PEM πλεονεκτούν συγκριτικά με τις παραδοσιακές αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης, κυρίως λόγω της υψηλής απόδοσης και της ασφαλούς λειτουργίας. Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που σχετίζονται κυρίως με τα υψηλά κόστη των συστατικών που τις απαρτίζουν και τις υψηλές ανοδικές υπερτάσεις για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction-OER). Συνήθως, ως ηλεκτρόδια ανόδου, χρησιμοποιούνται ηλεκτροκαταλύτες ευγενών μετάλλων (πχ. Ir, Ru, Pt) και οξειδία αυτών, ενώ πιο ενεργοί είναι τα οξειδία αυτών. Επομένως, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη τόσο για αναζήτηση νέων ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών όσο και για την βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων ευγενών μετάλλων που ήδη χρησιμοποιούνται με σκοπό την αύξηση της διάρκειας ζωής και την μείωση της φόρτισης, και επομένως του κόστους της διάταξης ηλεκτρόλυσης [1].

Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν ηλεκτροκαταλύτες της δομής $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ για τη χρήση τους ως άνοδοι σε διατάξεις ηλεκτρόλυσης τύπου PEM μέσω της τροποποιημένης μεθόδου σύντηξης Adams [2,3]. Πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών όσον αφορά τη δομή, τη μορφολογία, την ειδική τους επιφάνεια καθώς και την επιφανειακή τους σύσταση μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD), μέτρησης BET, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HRTEM) και Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS). Η ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και σταθερότητα των υλικών μελετήθηκε σε τυπική διάταξη τριών ηλεκτροδίων μέσω κυκλικής βολταμετρίας και καμπυλών γραμμικής σάρωσης του δυναμικού σε σταθερή κατάσταση. Οι ηλεκτροκαταλύτες εναποτέθηκαν σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy carbon-GC) [3], και αποτελούσαν το ηλεκτρόδιο εργασίας της χαρακτηριστικής διάταξης τριών ηλεκτροδίων. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν, μελετήθηκαν περαιτέρω ως ηλεκτρόδια ανόδου σε τυπική ηλεκτρολυτική κυψέλη τύπου PEM, χρησιμοποιώντας μεμβράνη Nafion[®] 115 ως ηλεκτρολύτη και Pt/C ως κάθοδο.

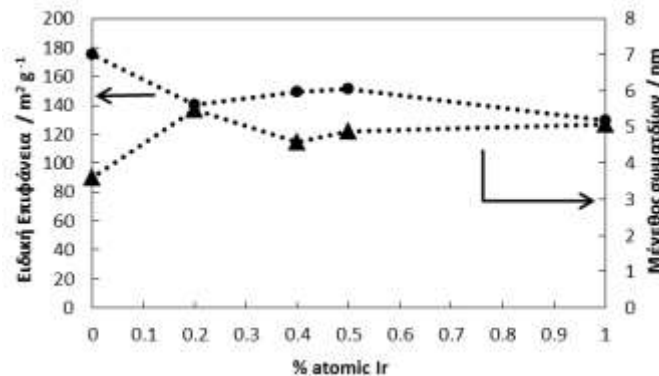
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι η τροποποιημένη μέθοδος σύντηξης Adams οδήγησε στο σχηματισμό οξειδίων με κρυσταλλική δομή ρουτιλίου (**Σχήμα 1**), μεγάλη ειδική επιφάνεια ($90\text{-}127\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) και μικρό μέγεθος σωματιδίων ($5\text{-}7\text{ nm}$) (**Σχήμα 2**).

Από τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό στη διάταξη τριών ηλεκτροδίων προέκυψε ότι το πιο σταθερό υλικό στη διάρκεια επαναλαμβανόμενων οξειδοαναγωγικών κύκλων σε εύρος δυναμικών -0.2 έως 1.25 V ήταν το καθαρό οξείδιο IrO_2 . Το καθαρό οξείδιο RuO_2 παρουσίασε τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος για την OER κατά τη γραμμική σάρωση του δυναμικού, ενώ αυξάνοντας το ποσοστό του Ru στο μίκτο οξείδιο, η καταλυτική ενεργότητα

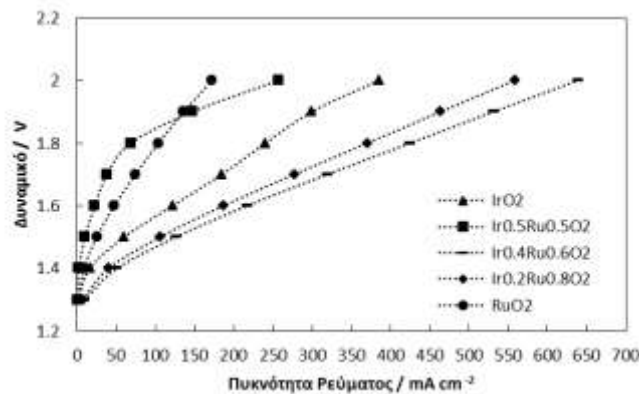
μειώνεται. Τέλος, κατά τη μελέτη των υλικών ως ηλεκτρόδια ανόδων σε τυπική ηλεκτρολυτική κυσέλη νερού PEM που λειτουργεί στους 50°C παρέχοντας νερό, την υψηλότερη απόδοση εμφάνισε η διάταξη με υλικό ανόδου το μικτό οξείδιο $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_2$ όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3**, όπου για δυναμικό λειτουργίας 1.7 V η πυκνότητα ρεύματος ήταν περίπου 319 mA cm^{-2} .



Σχήμα 1: Ακτινογραφήματα XRD των IrO_2 , $\text{Ir}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_2$ και RuO_2 .



Σχήμα 2: Διάγραμμα ειδικής επιφάνειας BET και μεγέθους σωματιδίων συναρτήσει του ατομικού ποσοστού Ir στο μικτό οξείδιο.



Σχήμα 3: Καμπύλες τάσης-έντασης του ρεύματος για τις διατάξεις ηλεκτρόλυσης PEM χρησιμοποιώντας τα οξείδια IrO_2 , $\text{Ir}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_2$ και RuO_2 ως υλικά ανόδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Int. J. Hydrogen Energ. 38 (2013) 4901.
- [2] R. Adams and R.L. Shriner, Journal of American Chemical Society 45 (1923) 2171-2179.
- [3] K.M. Papazisi, A. Siokou, S. Balomenou, D. Tsiplakides, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 16642-16648.