

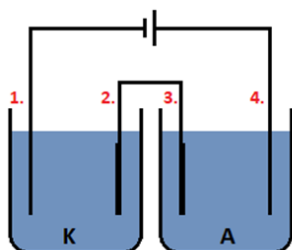
# Dažādu red-ox mediatora elektrodu pielietojums četru elektrodu divu kameru elektroķīmiskā šūnā

Mārtiņš Vanags

Atsaistīta ūdens elektrolīze tiek uzskatīta par vienu no inovatīva ūdens elektrokatalītiskas dalīšanas stratēģijām, kas novērš vairākas tehniskas problēmas masveidīgai ūdeņraža ražošanai no ajaunojamiem energoresursiem [1].

Stratēģija balstās uz Ūdeņraža izdalīšanās reakcijas (HER) un Skābekļa izdalīšanās reakcijas (OER) atdalīšanu gan telpā, gan laikā. Pirmo reizi tas tika panākts ar fosformolibdēn skābi kā elektrona-protona buferi (electron-coupled-proton buffer (ECPB)). Pirmajā pusreakcijā ūdens tiek oksidēts atbrīvojot skābekli, elektronus un protonus. Elektronu reducē ECPB un otrajā pusreakcijā ECPB tiek oksidēts atbrīvojot elektronus, kas savienojoties ar protonu izdala ūdeņradi [2]. Vēlāk tas pats mehānisms tika realizēts ar sīcijvolframātskābi sasniežot augstāku performanci un procesa efektivitāti [3]. Arī organiski ECPB var tikt lietoti lai atdalītu HER un OER [4, 5, 6], tiem piemītot zemu molmasu, zemu cenu, augstu šķīdību un stabilitāti vairākārtējos redox ciklos. ECPBs kā HER un OER atdalītājs ir izmantots arī fotoelektroķīmiskā šūnā, kur bez papildus biasa, kur pie fotanoda gaismas ietekmē tiek oksidēts ūdens un reducēts fosformolibdāts, bet vēlāk, elektroķīmiski oksidējot fosformolibdātu, tiek iegūts ūdeņradis bez papildus enerģijas pievades [7].

Šajā darbā akcents tiek likts uz četru elektrodu divkameru šūnu, kurā arī iespējams atdalīt HER no OER. Līdz šim literatūrā tas panākts ar NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> red-ox mediatora pāri [8,9]. 1. attēlā attēlots šūnas darbības princips.



### Reakcijas uz elektrodiem

1.  $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$
2.  $Ni(OH)_2 + OH^- - e^- \rightarrow NiOOH + H_2O$
3.  $NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
4.  $2OH^- - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

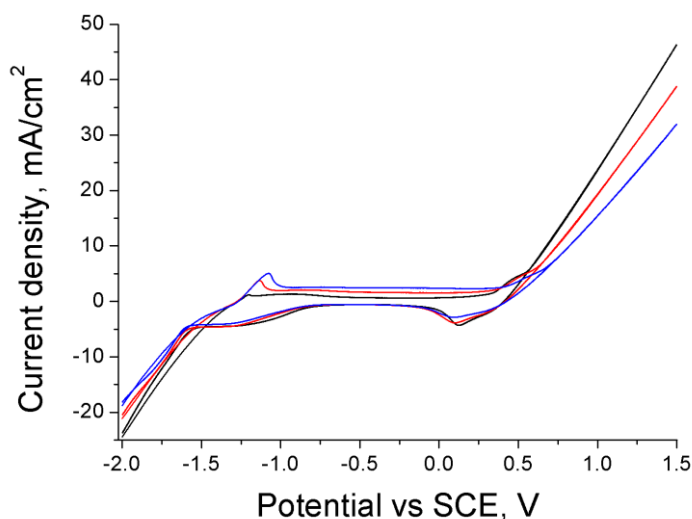
1.attēls. Četru elektrodu šūnas darbības princips.

Šūna sastāv no katoda kameras (K) un anoda kameras (A). Abas kameras ir piepildītas ar alkaline solution (piemēram KOH šķīdums ūdenī). Katoda kamerā ievietots katods pie kā norit HER (1) un Ni(OH)<sub>2</sub> elektrods (2). Anoda kamerā savukārt ievietots NiOOH elektrods (3) un anods, pie kā norit OER (4). Katodam un anodam pievada ārēju barošanas bloku savukārt, Ni(OH)<sub>2</sub> saslēdz ķēdē ar NiOOH elektrodu.

Pievadot katodam un anodam spriegumu, kas pārsniedz reakcijas sliekšņa spriegumu, uz katoda norit reakcijas, kas attēlotas 1.attēlā.

Rezultātā HER un OER tiek atdalītas pilnīgi atsevišķās telpās. Var tikt arī atdalītas laikā.

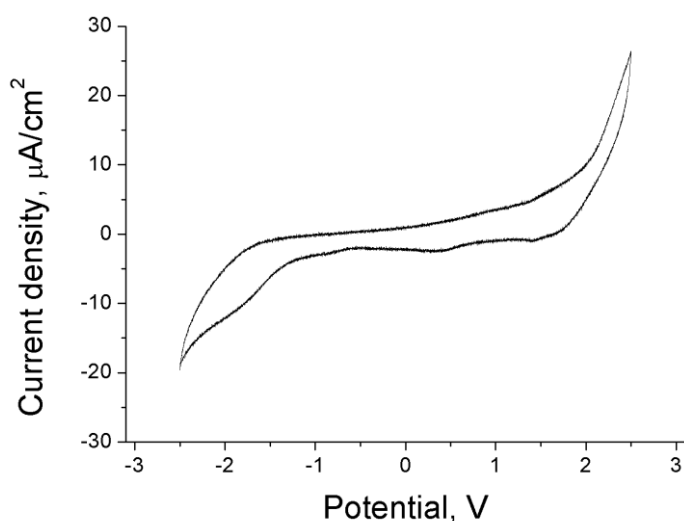
Pētot voltampēru raksturlīkni starp platīna elektrodu un NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> elektrodu noskaidrojas, ka Ni(OH)<sub>2</sub> anodiska oksidācija, limitē procesu. Tas nozīmē, ka HER uz katoda pret Ni(OH)<sub>2</sub> elektrodu ir neizdevīga un prasa uzlikt lielu virsspriegumu. Tas uzskatāmi attēlots 2.attēlā, kur no VA raksturlīknes anodiska OH<sup>-</sup> jona oksidācija norit jau ar 50mA/cm<sup>2</sup> strāvas blīvumu pie 1,5V, kamēr katodiska ūdens reducēšana pe -2V norit ar -20mA/cm<sup>2</sup> strāvas blīvumu.



2.attēls. Voltampēru raksturlīkne, mērīta divu elektrodu šūnā, kur darba elektrods ir Pt stieple un palīgelektrods Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH elektrods.

Mērot voltampēru raksturlīkni četru elektrodu slēgumā, kāds attēlots 1.attēlā, redzams 3.attēlā, ka raksturlīkne ir simetrisks, un strāvas blīvumu limitēs Ni(OH)<sub>2</sub>

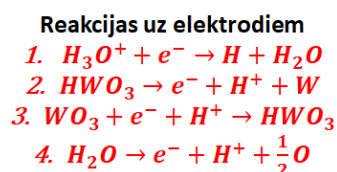
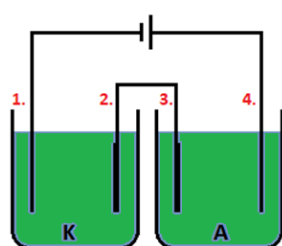
anodiska oksidācija. Šis secinājums pilnībā tiek apstiprināts ar 2.attēlā iegūto raksturlīkni.



3.attēls. VA raksturlīkne četru elektrodu šūnai sārmainā vidē.

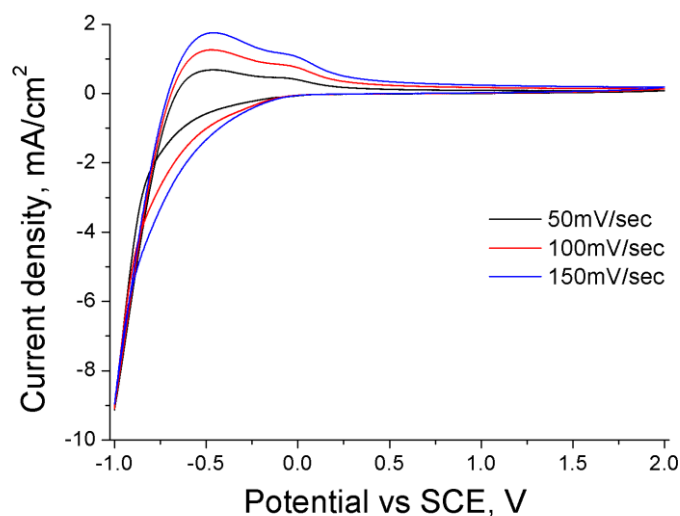
Mēs šeit pirmo reizi parādam, ka NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> mediators pāra vietā var izmantot WO<sub>3</sub>/H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> red-ox mediators pāri. Šī elektroda pāra vietā anoda un katoda telpā tiek izmantots skābes elektrolīts.

Šūnas darbības princips un reakcijas uz elektrodiem ir attēlotas 4.attēlā.



4.attēls. Četru elektrodu šūna skābā vidē.

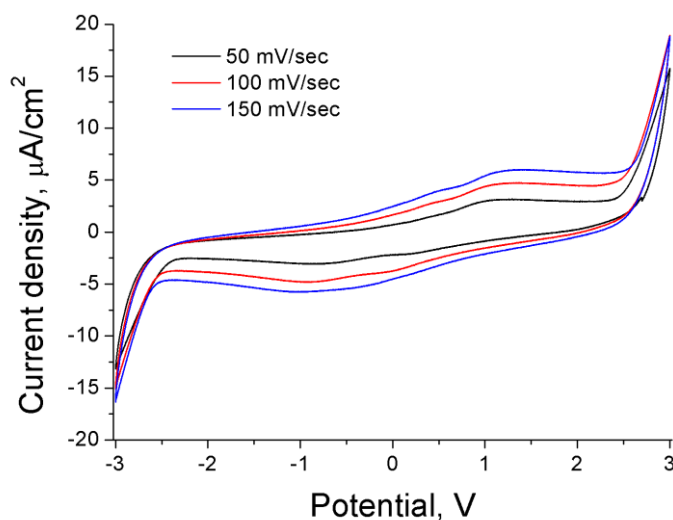
Šūnas uzbūve principā neatšķirās no tās, kas attēlota 1.attēlā. Vienīgā atšķirība ir tā, ka elektrolīts ir vājš skābes šķīdums ūdenī un (2) elektrods ir H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> un (3) elektrods ir WO<sub>3</sub>. Reakcijas, noritošas un katru no elektrodiem, attēlotas arī 4.attēlā.



5.attēls. VA raksturlīkne, mērīta divu elektrodu šūnā, kur darba elektrods ir Pt stieple un palīgelektrods  $WO_3/H_xWO_3$  elektrods.

Pētot voltampēru raksturlīkni, kas uzņemta starp platīna elektrodu un  $WO_3/H_xWO_3$  elektrodu, noskaidrojas, ka šajā gadījumā daudz efektīvāk norit HER reakcija, kur  $H^+$  jons tiek reducēts par ūdeņraža atomu un  $H_xWO_3$  pāriet  $WO_3$  stāvoklī. Pretēja reakcija pie + 2V vēl nav sākusies. Skābā vidē  $H_2O$  molekulas oksidēšana ir neizdevīga, kā rezultātā anodiska reakcija šajā slēgumā ir limitējoša.

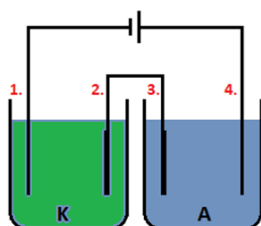
Četru elektrodu slēgumā voltampēru raksturlīkne ir attēlota 6.attēlā. Šeit mazie strāvas blīvumi tieši saistīti ar neizdevīgo  $H_2O$  molekulas oksidāciju.



6.attēls. Voltampēru raksturlīkne četru elektrodu šūnai skābā vidē.

Skābā vidē izdevīgāka ir HER reakcija, kas izriet no Nernsta vienādojuma. Savukārt sārmainā vidē, izdevīgāka ir OER, arī izrietoša no Nernsta vienādojuma.

Kombinējot NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> mediatora elektrodu anoda telpā un WO<sub>3</sub>/H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> mediatora pāri katoda telpā, parādām iespējams izdevīgāko ūdens elektrolīzes procesu decoupled HER un OER gadījumā.

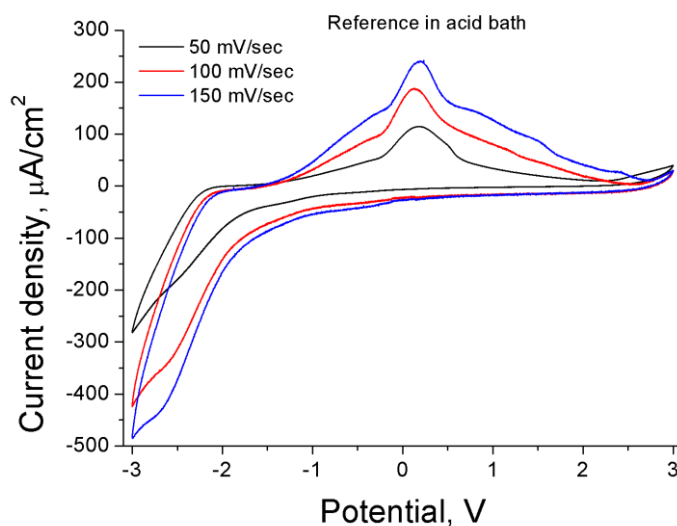


**Reakcijas uz elektrodiem**

1.  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H_2O$
2.  $HWO_3 \rightarrow e^- + H^+ + W$
3.  $NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
4.  $2OH^- - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

7.attēls. Četru elektrodu šūna, kombinējot skābu visdi ar H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> red-ox mediatora elektrodu katoda telpā un sārmainu vidi ar NiOOH red-ox mediatoru anoda telpā.

Kombinētas četru elektrodu šūnas darbības princips un reakcijas uz elektrodiem attēlotas 7.attēlā. Šajā gadījumā HER reakcija tiek paņemta no skābas šūnas un OER reakcija no sārmainas šūnas.



8.attēls. Voltampēru raksturlīkne četru elektrodu šūnā, kombinējot skābu katoda telpu ar sārmainu anoda telpu.

Uzņemot voltampēru raksturlīkni kombinētajai šūnai, simetrija ir pazudusi (8.attēlā). Anodiskajā un katodiskajā virzienā, strāvas blīvumi ir būtiski atšķirīgi. Kad katoda

telpā norit HER un anoda telpā OER, strāvas blīvums pārsniedz 100 reižu to strāvas blīvumu, kas tika iegūts vai nu tikai skābā vai tikai sārmainā šūnā. Tas bija paredzams, jo šūnas potenciāls  $H^+$  jona reducēšanai ir krietni mazāks par šūnas potenciālu  $H_2O$  molekulas katodiskai reducēšanai. Paralēli  $H^+$  reducēšanai katoda telpā, anoda telpā norit  $OH^-$  jona anodiska oksidēšana. Arī šis virziens no šūnas potenciāla viedokļa ir izdevīgāks, kā  $H_2O$  molekulas anodiska oksidēšana.

Pretējā virzienā process ir stipri neaktīvāks, jeb vienlīdzīgs ar to strāvas blīvumu, kādu sasniedza skābā vai sārmainā šūnā. Šajā virzienā procesi uz katoda un procesi uz anoda ir tieši neizdevīgāki no šūnas potenciāla viedokļa, jo nākas oksidēt  $H_2O$  molekulu anoda telpā, kas ir skāba, un reducēt  $H_2O$  molekulu anoda telpā, kas ir sārmaina.

Dēļ neizdevīgās pretējās reakcijas, rodas jautājums, vai šāda kombinēta šūna efektivitātē pārspētu četru elektrodu šūnu, kas darbojas vai nu tikai skābā vai tikai sārmainā vidē. Skaidrs, ka jā, jo kombinētajā šūnā tikai viens virziens ir ierobežots, kamēr tikai skābā vai, tikai sārmainā šūnā, abi.

## Darbā izmantotās atsauces

1. Bo You and Yujie Sun, Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting, *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 1571–1580
2. Mark D. Symes and Leroy Cronin, Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer, DOI: 10.1038/NCHEM.1621
3. Benjamin Rausch, Mark D. Symes, Greig Chisholm, Leroy Cronin, Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting, *Vol 345 Issue 6202*
4. Benjamin Rausch, Mark D. Symes, and Leroy Cronin, A Bio-Inspired, Small Molecule Electron-Coupled-Proton Buffer for Decoupling the Half-Reactions of Electrolytic Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13656–13659
5. Niall Kirkaldy, Greig Chisholm, Jia-Jia Chen, Leroy Cronin, A practical, organic mediated, hybrid electrolyser that decouples hydrogen production at high current densities, *Chem. Sci.*, 2018. 9. 1621

6. Wei Li, Nan Jiang, Bo Hu Xuan Liu, Fuzhan Song, Guanqun Han, Taylor J. Jordan, Tanner B. Hanson, T. Leo Liu, Yujie Sun, Electrolyzer Design for Flexible Decoupled Water Splitting and Organic Upgrading with Electron Reservoirs, *Chem* 4, 1–13, March 8, 2018
7. Leanne G. Bloor, Renata Solarska, Krzysztof Bienkowski, Pawel J. Kulesza, Jan Augustynski, Mark D Symes, and Leroy Cronin, Solar-Driven Water Oxidation and Decoupled Hydrogen Production Mediated by an Electron-Coupled-Proton Buffer, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/jacs.6b03187, 09 May 2016
8. Long Chen, Xiaoli Dong, Yonggang Wang & Yongyao Xia, Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide, *Nature communications*, DOI: 10.1038/ncomms11741
9. Avigail Landman , Hen Dotan , Gennady E. Shter , Michael Wullenkord , Anis Houaijia, Artjom Maljusch , Gideon S. Grader and Avner Rothschild, Photoelectrochemical water splitting in separate oxygen and hydrogen cells, *Nature materials*, DOI: 10.1038/NMAT4876