

Un nou catalitzador revela el poder ocult de l'aigua per a la generacio d'hidrogen verd

Un equip europeu de cientifics liderat per l'ICFO (Barcelona) informa a Science d'una nova fita per a la produccio sostenible d'hidrogen verd mitjancant l'electrolisi de l'aigua. El nou disseny de catalitzador aprofita propietats de l'aigua fins ara inexplorades per aconseguir, per primera vegada, una alternativa a les materies primeres critiques per a l'electrolisi de l'aigua en condicions industrials rellevants.

June 20, 2024

L'hidrogen es un vector quimic i energetic prometedor per a descarbonitzar la nostra societat. A diferencia dels carburants convencionals, l'us d'hidrogen com a combustible no genera dioxid de carboni de retruc. Lamentablement, avui dia, la major part de l'hidrogen que es produeix a la nostra societat prove del meta, un combustible fossil. Ho fa en un proces (reformat de meta) que condueix a importants emissions de dioxid de carboni. Per

tant, la produccio d'hidrogen verd requereix alternatives a aquest proces que siguin escalables.

L'electrolisi de l'aigua ofereix un cami per a generar hidrogen verd que pot funcionar amb energies renovables i electricitat neta. Aquest proces necessita catalitzadors catodics i anodics per accelerar les reaccions de divisio i recombinacio de l'aigua en hidrogen i oxigen, respectivament, ja que altrament serien ineficients. Des del seu descobriment a finals del segle XVIII, l'electrolisi de l'aigua ha madurat fins a donar lloc a diferents tecnologies. Una de les implementacions mes prometedores de l'electrolisi de l'aigua es la membrana d'intercanvi de protons (PEM, per les sigles en angles), que pot produir hidrogen verd combinant taxes altes i una alta eficiencia energetica.

? Fins ara, l'electrolisi de l'aigua, i en particular la PEM, ha requerit catalitzadors basats n elements escassos i rars, com el plati i l'iridi, entre d'altres. Nomes uns quants compost s combinen l'activitat i l'estabilitat requerides en el dur entorn quimic imposat per aques a reaccio. Aixo resulta especialment complicat en el cas dels catalitzadors anodics, que han e funcionar en entorns acids altament corrosius, condicions en que nomes els oxids d'iridi h n mostrat un funcionament estable en les condicions industrials requerides. Pero l'iridi es n dels elements mes escassos del planet

. A la recerca de possibles solucions, un equip de cientifics ha fet recentment un p s important per trobar alternatives als catalitzadors d'iridi. Aquest equip multidisciplinar a aconseguit desenvolupar **una nova forma de conferir activitat i estabilitat a un catalitzador sense iridi aprofitant propietats de l'aigua fins ara inexplorades**. El nou catalitzador aconsegueix, per primer cop, estabilitat a l'electrolisi de l'aigua a traves de PEM en condicions industrials sense utilitzar iridi.

Aquest avenc, publicat a Science, s'ha dut a terme pels investigadors de l'ICFO **Ranit Ram**, **Dr. Lu Xia**, **Dr. Anku Guha**, **Dra. Viktoria Golovanova**, **Dr. Marinos Dimitropoulos**, **Aparna M. Das** i **Adrian Pinilla-Sanchez**, i liderats pel **Professor de l'ICFO Dr. F. Pelayo Garcia d'Arquer**; i inclou col·laboracions importants de l'Institut de Recerca Quimica de Catalunya (ICIQ) l'Institut Catala de Ciencia i Tecnologia (ICN2), el Centre Nacional Frances d'Investigacion Cientifiques (CNRS), Diamond Light Source i l'Institut de Materials Avancats (INAM)

Confrontant l'acidesa

Combinar activitat i estabilitat en un ambient altament acid es tot un repte. Els metalls del catalitzador tendeixen a dissoldre's, ja que la majoria dels materials no son termodinamicament estables a pHs baixos i potencial aplicat, en un ambient aquos. Els oxids d'iridi combinen activitat i estabilitat en aquestes dures condicions, i per aixo son l'opcio predominant per als anodes en l'electrolisi de l'aigua amb intercanvi de protons.

La cerca d'alternatives a l'iridi no es nomes un desafiament aplicat important, sino tambe fonamental. La intensa investigacio sobre la recerca de catalitzadors sense iridi ha donat lloc a nous coneixements sobre els mecanismes de reaccio i degradacio, especialment amb l'us

de sondes que podrien estudiar els catalitzadors durant el seu funcionament en combinacio amb models computacionals. Aixo va conduir a resultats prometedors utilitzant materials a base de manganes i oxid de cobalt, i explotant diferents estructures, composicions i dopants per modificar les propietats fisicoquimiques dels catalitzadors.
Tot i ser reveladors, la majoria d'aquests estudis es van fer en reactors fonamentals no escalables i operant en condicions mes suaus que estan lluny de l'aplicacio final, especialment en termes de densitat de corrent. Fins ara, havia estat dificil demostrar activitat i estabilitat en catalitzadors sense iridi en reactors PEM i en condicions operatives rellevants per a PEM (alta densitat de corrent).
Per superar aquest repte, els investigadors de l'ICFO, ICIQ, ICN2, CNRS, Diamond Light Source i INAM van idear un nou enfocament en el disseny de catalitzadors sense iridi, aconseguint activitat i estabilitat en medis acids. La seva estrategia, basada en el cobalt (molt abundant i barat), va ser ben diferent de les vies habituals.
i¿½El disseny de catalitzadors convencionals normalment se centra a canviar la composicio o estructura dels materials emprats. Aqui adoptem un enfocament diferent. Dissenyem un n u material que involucra activament els ingredients de la reaccio (aigua i els seus fragments) a la seva estructura. Vam descobrir que la incorporacio d'aigua i fragments d'aigua a l'estructura del catalitzador es pot adaptar per protegir el catalitzador en aquest s condicions desafiants, permetent aixi un funcionament estable a altes densitats de corre t que son rellevants per a aplicacions industrialsi¿½, explica el professor de l'ICFO , Ga cia d'Arquer. Amb la seva tecnica, consistent en un proces de delaminacio que intercanvia art del material per aigua, el catalitzador resultant es presenta com una alternativa viable als catalitzadors basats en ir

Un nou enfocament: el proces de delaminacio

Per tal d'obtenir el catalitzador, l'equip va examinar un oxid de cobalt concret: l'oxid de cobalt-tungste (CoWO4), o per abreujar CWO. A partir d'aquest material de partida, van dissenyar un proces de delaminacio utilitzant solucions aquoses basiques mitjancant el qual els oxids de tungste (WO42-) s'eliminarien de la xarxa i s'intercanviarien per aigua (H2O) i grups hidroxil (OH-) en un entorn basic. Aquest proces podria ajustar-se per incorporar diferents quantitats de H2O i OH- al catalitzador, que despres s'incorporaria als electrodes de l'anode.
L'equip va combinar diferents espectroscopies basades en fotons per comprendre aquesta nova classe de material durant l'operacio. Utilitzant Raman infraroig i raigs X, entre d'altres, van poder avaluar la presencia d'aigua atrapada i grups hidroxil, i obtenir informacio sobre el seu paper a l'hora de conferir activitat i estabilitat durant la divisio de l'aigua en acid. "Poder detectar l'aigua atrapada va ser un veritable desafiament per a nosaltres", continua el coautor principal, el Dr. Anku Guha. i¿½Usant espectroscopia Raman i altres tecniques basades n llum finalment vam veure que hi havia aigua a la mostra. Pero no era aigua i¿½lliurei¿?

, era aigua confinadai¿½; cosa que va tenir un profund impacte en el re
diment. A partir d'aquests coneixements, van comencar a treballar en col·laboracio es
reta amb experts en modelatge de catalitzadors. "El modelatge de materials activats es un rep
e ja que es produeixen grans re-ordenaments estructurals. En aquest cas, la delaminacio e
prada en el tractament d'activacio augmenta el nombre de llocs actius i canvia el mec
nisme de reaccio, fent que el material sigui mes actiu. Comprendre aquests materials req
ereix un mapeig detallat entre observacions experimentals i simulacionsi¿½, afirma la
rof. Nuria Lopez de l'ICIQ. Els seus calculs, dirigits per la coautora principal, la Dra. Hind B
nzidi, van ser crucials per comprendre com els materials delaminats, protegits per aigu
, no nomes estaven termodinamicament protegits contra la dissolucio en ambients altament
cids, sino ta
be actius. Pero, com es possible? Basicament, l'eliminacio del **l'oxid de tungste deixa enrere un forat**,
exactament al lloc on es trobava anteriorment. Aqui es on ocorre la i¿½magiai¿½: **l'aigua i
l'hidroxid**, que estan molt presents al medi, **omplen** espontaniament **el buit**. Aixo, alhora,
protegeix la mostra, ja que converteix la dissolucio del cobalt en un proces desfavorable,
cosa que a la practica mante units els components del catalitzador.
Despres, van acoblar el catalitzador delaminat en un reactor PEM. El rendiment inicial va ser
realment notable, aconseguint mes activitat i estabilitat que qualsevol tecnica anterior.
i¿½Vam augmentar cinc vegades la densitat de corrent, arribant a 1 A/cm2, una fita molt
desafiadora al camp. Pero la clau es que tambe arribavem a mes de 600 hores d'estabilitat a
una densitat tan alta. Aixi, hem aconseguit la major densitat de corrent i tambe la major
estabilitat per als catalitzadors sense iridii¿½, comparteix el coautor principal, el Dr. Lu Xi
. "Al principi del projecte estavem intrigats pel paper potencial de la propia aigua, que podr
a serelefant a l'habitacio de l'electrolisi de l'aigua", explica Ranit Ram, primer autor de l'estudi
i impulsor de la idea inicial. "Fins ara ningu no havia adaptat activament l'aigua i l'aigua
interfacial d'aquesta manera". Al final, aixo va ser un veritable punt d'inflexio.
Tot i que el temps d'estabilitat encara es lluny dels PEM industrials actuals, aixo representa un
gran pas per tornar-los independents de l'iridi o elements similars. En particular, el treball
aporta nous coneixements per al disseny de PEMs per a l'electrolisi de l'aigua, ja que destaca
el potencial d'abordar l'enginyeria de catalitzadors des d'una altra perspectiva; aprofitant
activament les propietats de l'aigua.

Cap a la industrialitzacio

L'equip ha vist un potencial tan gran en la tecnica que ja han sol·licitat una patent, am
 l'objectiu d'ampliar-la als nivells de produccio industrial. Tot i aixo, son conscients que fe
 aquest pas no es trivial, com assenyala el professor Garcia d'Arquer: i¿½El cobalt, sent
es abundant que l'iridi, continua essent un material molt preocupant, tenint en compte d
on s'obte. Per aixo estem treballant en alternatives basades en manganes, niquel i molts alt
es materials. Repassarem tota la taula periodica, si cal. I explorarem i provarem amb ells aque

ta nova estrategia per a dissenyar catalitzadors que hem reportat al nostre estudii ?½. Tot i els nous reptes que segurament sorgiran, l'equip esta convencut del potencial d'a uest proces de delaminacio i tots els seus membres estan decidits a perseguir aquest obje tiu. Ram, en particular, comparteix: i¿½De fet, sempre havia volgut promoure les e ergies renovables, perque ens ajudaran com a comunitat humana a lluitar contra el canvi cl matic. Crec que els nostres estudis han contribuit un petit pas en la direccio corre

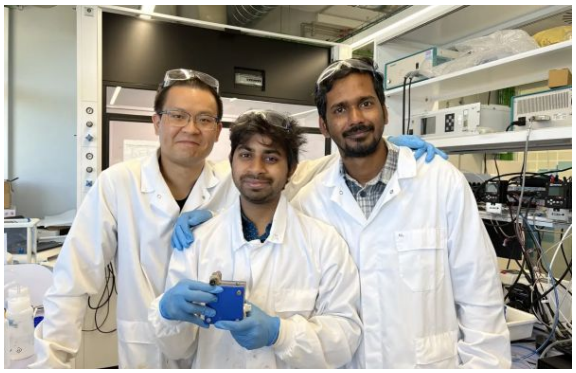
ai?

REFERENCIA: **Water-hydroxide trapping in cobalt tungstate for proton exchange membrane water electrolysis**, Ranit Ram, Lu Xia, Hind Benzidi, Anku Guha, Viktoria Golovanova, Alba Garzon, Manjon, David Llorens Rauret, Pol Sanz Berman, Marinos Dimitropoulos, Bernat Mundet, Ernest Pastor, Veronica Celorrio, Camilo A. Mesa, Aparna M. Das, Adrian Pinilla-Sanchez, Sixto Gimenez, Jordi Arbiol, Nuria Lopez, F. Pelayo Garcia de Arquer, 2024, Science, https://doi.org/10.1126/science.adk9849

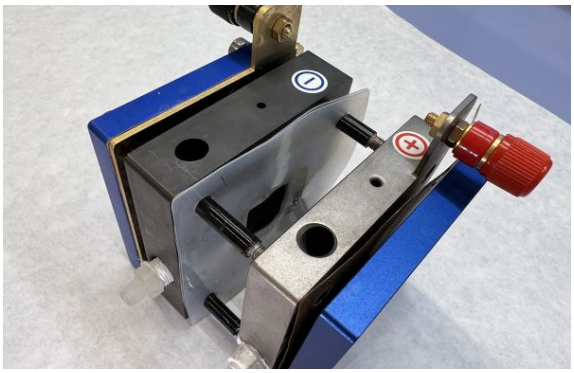
Acknowledgements

ICFO thanks the Fundaci. Cellex, Fundaci. Mir-Puig, and the La Caixa Foundation (100010434 E.U. Horizon 2020 Marie Sk?odowska-Curie grant agreement 847648), and 2022 Leonar o Grant for Researchers in Physics, BBVA Foundation. ICIQ thanks the Spanish Ministry of Science and Innovation (Ref. No. PID2021-122516OB-I00, and the Barcelona Supercompu ing Center (BSC-RES) for providing computational resources. ICN2 acknowledges funding from Generalitat de Catalunya through 2021SGR00457, IU16-014206 (METCAM-FIB); the Ad anced Materials programme supported by the MCIN with European Union NextGener tionEU (PRTR-C17.I1) and Generalitat de Catalunya funds; NANOGEN (PID2020-116093RB-43) and RED2022-134508-T (CAT&SCALE), funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by i¿½ERDF A way of making Europei¿½, by the i¿½European Unioni¿½; AGM thanks Grant RYC2021 - 033479. Authors acknowledge the use of instrumentation and dvice provided by the Joint Electron Microscopy Center at ALBA (JEMCA), and the Diamo d Light Source for access to the I18 beamline. ICFO (CEX2019-000910-S), ICIQ (CEX2019-00925-S), and ICN2 (CEX2021-001214-S) thank Severo Ochoa enter of Excellence (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) funding and CERCA, and Generalit t de Catalunya. S.G. thanks PID2020-116093RB-C41 funded by MCIN/AEI/10.13039/50 100011033. CAM thanks the Generalitat Valenciana (APOSTD/2021/251) and the MinCienci s Colombia through the Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnolog.a y la Innovaci.n i¿½Francisco Jos. de Caldasi¿½, call 848-2019. EP acknowledges the upport from the CNRS and the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), und r grant ANR-22-CPJ2-0053-01. Funded/Co-funded by the European Union (ERC, PhaseDefect, 101076203). Views and opinions expressed are however those of the authors only and do not necessarily reflec those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Uni

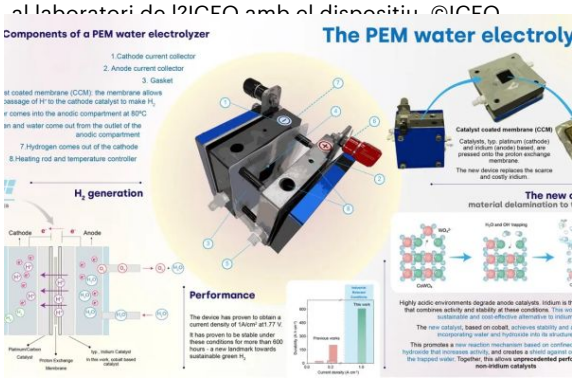
n nor the granting authority can be held responsible for the



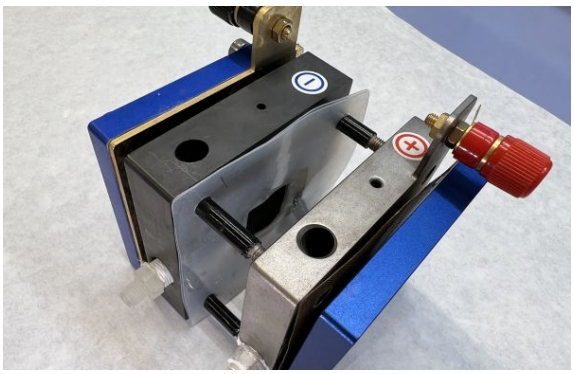
d?esquerra a dreta: Lu Xia, Ranit Ram i Anku Guha,



El dispositiu i el seus components



Infographic explaining the PEM water electrolyzer



Video Abstract