



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

Un equip europeu de científics liderat per l'ICFO (Barcelona) informa a Science d'una nova fita per a la producció sostenible d'hidrogen verd mitjançant 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 crítiques per a l'electrolisi de l'aigua en condicions industrials rellevants.

June 20, 2024

L'hidrogen és un vector químic i energètic prometedor per a descarbonitzar la nostra societat. A diferència dels carburants convencionals, l'ús d'hidrogen com a combustible no genera diòxid de carboni de retruc. Lamentablement, avui dia, la major part de l'hidrogen que es produeix a la nostra societat prove del metà, un combustible fòssil. Ho fa en un procés (reformat de metà) que condueix a importants emissions de diòxid de carboni. Per

tant, la producció d'hidrogen verd requereix alternatives a aquest procés que siguin escalables.

L'electrolisi de l'aigua ofereix un camí per a generar hidrogen verd que pot funcionar amb energies renovables i electricitat neta. Aquest procés necessita catalitzadors catòdics i anòdics per accelerar les reaccions de divisió i recombinació 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 més prometedores de l'electrolisi de l'aigua és la membrana d'intercanvi de protons (PEM, per les sigles en anglès), que pot produir hidrogen verd combinant taxes altes i una alta eficiència energètica.

? Fins ara, l'electrolisi de l'aigua, i en particular la PEM, ha requerit catalitzadors basats en elements escassos i rars, com el platí i l'iridi, entre d'altres. Només uns quants compostos combinen l'activitat i l'estabilitat requerides en el dur entorn químic imposat per aquesta reacció. Això resulta especialment complicat en el cas dels catalitzadors anòdics, que han de funcionar en entorns àcids altament corrosius, condicions en que només els òxids d'iridi han mostrat un funcionament estable en les condicions industrials requerides. Però l'iridi és un dels elements més escassos del planeta.

A la recerca de possibles solucions, un equip de científics ha fet recentment un pas important per trobar alternatives als catalitzadors d'iridi. Aquest equip multidisciplinari ha 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 través de PEM en condicions industrials sense utilitzar iridi.

Aquest avenç, 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 Química de Catalunya (ICIQ), l'Institut Català de Ciència i Tecnologia (ICN2), el Centre Nacional Francès d'Investigació Científica (CNRS), Diamond Light Source i l'Institut de Materials Avancats (INAM).

Confrontant l'acidesa

Combinar activitat i estabilitat en un ambient altament àcid és tot un repte. Els metalls del catalitzador tendeixen a dissoldre's, ja que la majoria dels materials no són termodinàmicament estables a pHs baixos i potencial aplicat, en un ambient aquós. Els òxids d'iridi combinen activitat i estabilitat en aquestes dures condicions, i per això són l'opció predominant per als anodes en l'electrolisi de l'aigua amb intercanvi de protons.

La cerca d'alternatives a l'iridi no és només un desafiament aplicat important, sinó també fonamental. La intensa investigació sobre la recerca de catalitzadors sense iridi ha donat lloc a nous coneixements sobre els mecanismes de reacció i degradació, especialment amb l'ús

de sondes que podrien estudiar els catalitzadors durant el seu funcionament en combinació amb models computacionals. Això va conduir a resultats prometedors utilitzant materials a base de manganès i oxid de cobalt, i explotant diferents estructures, composicions i dopants per modificar les propietats fisicoquímiques dels catalitzadors.

Tot i ser reveladors, la majoria d'aquests estudis es van fer en reactors fonamentals no escalables i operant en condicions més suaus que estan lluny de l'aplicació final, especialment en termes de densitat de corrent. Fins ara, havia estat difícil 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 àcids. La seva estratègia, basada en el cobalt (molt abundant i barat), va ser ben diferent de les vies habituals.

El disseny de catalitzadors convencionals normalment se centra a canviar la composició o estructura dels materials emprats. Aquí adoptem un enfocament diferent. Dissenyem un nou material que involucra activament els ingredients de la reacció (aigua i els seus fragments) a la seva estructura. Vam descobrir que la incorporació d'aigua i fragments d'aigua a l'estructura del catalitzador es pot adaptar per protegir el catalitzador en aquestes condicions desafiantes, permetent així un funcionament estable a altes densitats de corrent que són rellevants per a aplicacions industrials. Explica el professor de l'ICFO, Gacía d'Arquer. Amb la seva tècnica, consistent en un procés de delaminació que intercanvia part del material per aigua, el catalitzador resultant es presenta com una alternativa viable als catalitzadors basats en iri

Un nou enfocament: el procés de delaminació

Per tal d'obtenir el catalitzador, l'equip va examinar un oxid de cobalt concret: l'oxid de cobalt-tungstè (CoWO_4), o per abreviar CWO. A partir d'aquest material de partida, van dissenyar un procés de delaminació utilitzant solucions aquoses bàsiques mitjançant el qual els òxids de tungstè (WO_4^{2-}) s'eliminarien de la xarxa i s'intercanviarien per aigua (H_2O) i grups hidroxil (OH^-) en un entorn bàsic. Aquest procés podria ajustar-se per incorporar diferents quantitats de H_2O i OH^- al catalitzador, que després 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'operació. Utilitzant Raman infraroig i raigs X, entre d'altres, van poder avaluar la presència d'aigua atrapada i grups hidroxil, i obtenir informació sobre el seu paper a l'hora de conferir activitat i estabilitat durant la divisió de l'aigua en àcid. "Poder detectar l'aigua atrapada va ser un veritable desafiament per a nosaltres", continua el coautor principal, el Dr. Anku Guha. Usant espectroscopia Raman i altres tècniques basades en llum finalment vam veure que hi havia aigua a la mostra. Però no era aigua lliure?

, era aigua confinada i cosa que va tenir un profund impacte en el rendiment. A partir d'aquests coneixements, van començar a treballar en col·laboració amb experts en modelatge de catalitzadors. "El modelatge de materials activats és un repte ja que es produeixen grans reordenaments estructurals. En aquest cas, la delaminació i la prada en el tractament d'activació augmenta el nombre de llocs actius i canvia el mecanisme de reacció, fent que el material sigui més actiu. Comprendre aquests materials requereix un mapeig detallat entre observacions experimentals i simulacions", afirma la prof. Nuria Lopez de l'ICIQ. Els seus càlculs, dirigits per la coautora principal, la Dra. Hind Bnzidi, van ser crucials per comprendre com els materials delaminats, protegits per aigua, no només estaven termodinàmicament protegits contra la dissolució en ambients altament cids, sinó que

seu rendiment és més actiu. Però, com és possible? Basicament, l'eliminació del tungstè deixa enrere un forat, exactament al lloc on es trobava anteriorment. Aquí és on ocorre la màgia: l'aigua i l'hidroxid, que estan molt presents al medi, omplen espontàniament el buit. Això, ara, protegeix la mostra, ja que converteix la dissolució del cobalt en un procés desfavorable, cosa que a la pràctica manté units els components del catalitzador.

Després, van acoblar el catalitzador delaminat en un reactor PEM. El rendiment inicial va ser realment notable, aconseguint més activitat i estabilitat que qualsevol tècnica anterior.

Vam augmentar cinc vegades la densitat de corrent, arribant a 1 A/cm², una fita molt desafiadora al camp. Però la clau és que també arribàvem a més de 600 hores d'estabilitat a una densitat tan alta. Així, hem aconseguit la major densitat de corrent i també la major estabilitat per als catalitzadors sense iridi, comparteix el coautor principal, el Dr. Lu Xi . "Al principi del projecte estavem intrigats pel paper potencial de la pròpia aigua, que podrà ser clau a l'habitació de l'electròlisi de l'aigua", explica Ranit Ram, primer autor de l'estudi i impulsor de la idea inicial. "Fins ara ningú no havia adaptat activament l'aigua i l'aigua interfacial d'aquesta manera". Al final, això va ser un veritable punt d'inflexió.

Tot i que el temps d'estabilitat encara és lluny dels PEM industrials actuals, això 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'electròlisi 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 industrialització

L'equip ha vist un potencial tan gran en la tècnica que ja han sol·licitat una patent, amb l'objectiu d'ampliar-la als nivells de producció industrial. Tot i això, són conscients que fer aquest pas no és trivial, com assenyala el professor Garcia d'Arquer: "El cobalt, sent més abundant que l'iridi, continua essent un material molt preocupant, tenint en compte doncs on s'obté. Per això estem treballant en alternatives basades en manganes, níquel i molts altres materials. Repassarem tota la taula periòdica, si cal. I explorarem i provarem amb ells aquelles

ta nova estratègia per a dissenyar catalitzadors que hem reportat al nostre estudi
 ½. Tot i els nous reptes que segurament sorgiran, l'equip està convençut del potencial d'a
 uest procés de delaminació i tots els seus membres estan decidits a perseguir aquest obje
 tiu. Ram, en particular, comparteix: i½De fet, sempre havia volgut promoure les e
 ergies renovables, perquè ens ajudaran com a comunitat humana a lluitar contra el canvi cl
 matic. Crec que els nostres estudis han contribuït un petit pas en la direcció corre

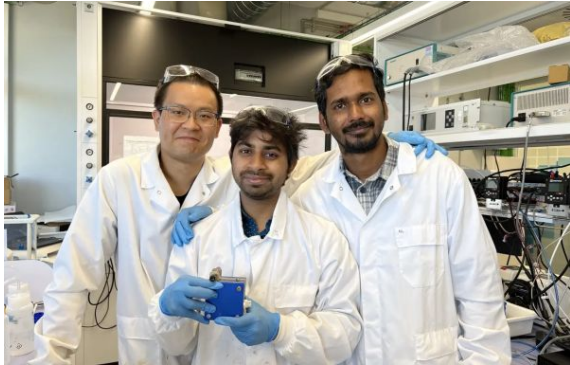
ai?

**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>

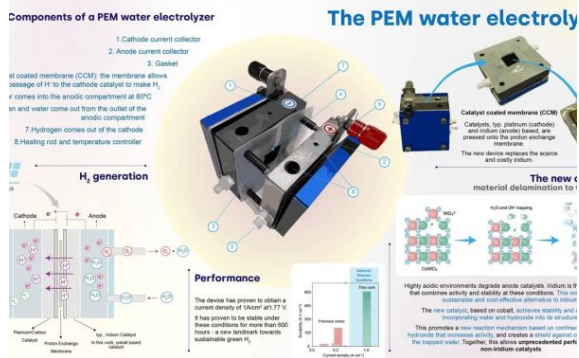
Acknowledgements

ICFO thanks the Fundació Cellex, Fundació Mir-Puig, and the La Caixa Foundation (100010434
 E.U. Horizon 2020 Marie Skłodowska-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 Supercomputing
 Center (BSC-RES) for providing computational resources. ICN2 acknowledges funding
 from Generalitat de Catalunya through 2021SGR00457, IU16-014206 (METCAM-FIB); the Ad
 vanced Materials programme supported by the MCIN with European Union NextGener
 ationEU (PRTR-C17.11) and Generalitat de Catalunya funds; NANOGEN (PID2020-116093RB-
 43) and RED2022-134508-T (CAT&SCALE), funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033
 and by i½ERDF A way of making Europei½, by the i½European Unioni½;
 AGM thanks Grant RYC2021 - 033479. Authors acknowledge the use of instrumentation and
 device provided by the Joint Electron Microscopy Center at ALBA (JEMCA), and the Diamo
 nd Light Source for access to the I18 beamline. ICFO (CEX2019-000910-S), ICIQ (CEX2019-
 00925-S), and ICN2 (CEX2021-001214-S) thank Severo Ochoa
 Center of Excellence (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) funding and CERCA, and Generalit
 at 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
 as Colombia through the Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la
 Innovación Francisco José de Caldas, call 848-2019. EP acknowledges the
 support from the CNRS and the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), und
 er grant ANR-22-CPJ2-0053-01. Funded/Co-funded by the European Union (ERC, Phospho
 101076203) and Defect,
 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

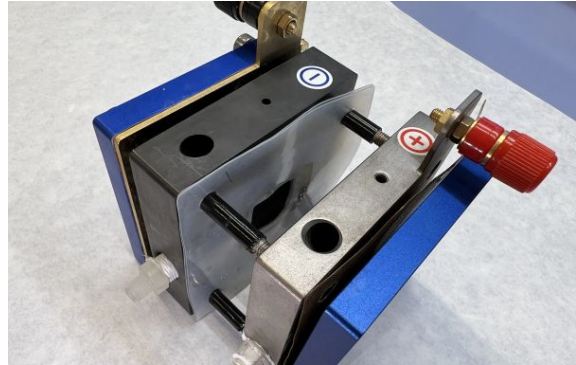
n nor the granting authority can be held responsible for the



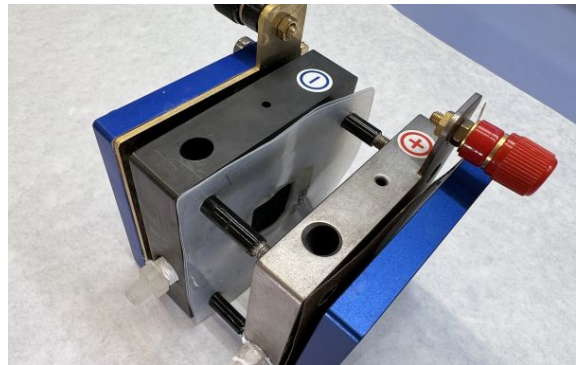
d'esquerra a dreta: Lu Xia, Ranit Ram i Anku Guha, al laboratori de I2ICEO amb el dispositiu @ICFO



Infographic explaining the PEM water electrolyzer



El dispositiu i el seus components



Video Abstract