

OCENA AKTIVNOSTI KATALIZATORJEV ZA CEPITEV VODE Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM

KEMIJA

Raziskovalna naloga

Dijakinja: Maša Julija Melinc, 3.e

Mentorica: Lara Vertačnik

Somentorica: Anja Lončar-Kemijski inštitut

Ljubljana, 2022

Gimnazija Ledina

KAZALO VSEBINE

KAZALO GRAFOV	3
KAZALO SLIK.....	3
KAZALO TABEL.....	3
POVZETEK	4
1 UVOD	5
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA IN RAZISKOVALNA VPRAŠANJA.....	7
2 TEORETIČNI DEL	8
2.1 ELEKTROLIZA VODE.....	8
2.2 ELEKTROKATALIZATORJI.....	10
2.3 CIKLIČNA VOLTAMETRIJA.....	11
2.4 KRONOAMPEROMETRIJA	12
2.5 ROTIRAJOČA DISKASTA ELEKTRODA.....	12
3 EKSPERIMENTALNI DEL.....	13
3.1 MATERIALI IN METODE	13
3.1.1 PRIPRAVA SUSPENZIJ.....	13
3.1.2 MERITVE Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM.....	13
3.1.3 MERITVE S KLASIČNIM SISTEMOM	17
3.2 REZULTATI	18
3.2.1 REZULTATI MERITEV Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM.....	18
3.2.2 REZULTATI RDE-MERITEV	21
3.2.3 MIKROSKOPSKA ANALIZA FILMOV	23
4 RAZPRAVA IN ZAKLJUČEK.....	26
5 VIRI IN LITERATURA	28

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Čas, potreben za razvoj 1 ml kisika pri različnih masah iridija	20
Graf 2: Gostota toka pri različnih masah iridija	20
Graf 3: Aktivnost katalizatorja Ir Black- prikaz rezultatov treh meritev	21
Graf 4: Primerjava aktivnosti katalizatorja Ir Black in elektrode iz steklastega ogljika	22
Graf 5: Nastajanje mehurčkov med kronoamperometrijo	23

KAZALO SLIK

Slika 1: Shema elektrolize	8
Slika 2: Shranjevanje energije iz obnovljivih virov	10
Slika 3: Shema trielektrodnega sistema.....	11
Slika 4: Prikaz težave z omakanjem elektrode pri pomakanju celotne palčke v suspenzijo....	14
Slika 5: Alternativni sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev za cepitev vode.....	16
Slika 6: Shema opreme, potrebne za RDE-meritve.....	18
Slika 7: SEM-slika vzorca Ir Black.....	23
Slika 8: SEM-slika vzorca Ir Black- večja povečava	24
Slika 9: Opazovano območje za kemijsko analizo katalizatorja Ir Black	24
Slika 10: Kemijska analiza katalizatorja Ir Black	25

KAZALO TABEL

Tabela 1: Merjenje časa za razvoj 1 ml kisika pri različnih masah katalizatorja Iridij Black..	18
Tabela 2: Izračun toka skozi elektrodo pri različnih meritvah I (mA)	19
Tabela 3: Izračun gostota toka na elektrodi pri različnih meritvah j (A / mg (Ir)).....	19
Tabela 4: Rezultati ciklične voltametrije 1,2-1,6 V	21

POVZETEK

Vodikova tehnologija predstavlja eno izmed bolj perspektivnih možnosti, da s pomočjo alternativnih virov zmanjšamo uporabo fosilnih goriv. Za njen razvoj je potreben napredek na področju iskanja in optimiziranja aktivnih in hkrati stabilnih katalizatorjev za elektrolizo vode.

Z nalogo sem želela ugotoviti, ali je mogoče doma sestaviti preprost sistem, ki bi omogočal opravljanje elektrokemijskih meritev aktivnosti katalizatorjev za reakcijo razvoja kisika, kako natančen je tak sistem in ali lahko z njim dobimo kvantitativni podatek o aktivnosti katalizatorjev.

Izvedla sem elektrokemijske meritve aktivnosti katalizatorjev (ciklično voltametrijo in kronoamperometrijo) z uveljavljenim trielektrodnim sistemom z rotirajočo diskasto elektrodo. Nato sem sestavila alternativni sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev in z njim izvedla meritve aktivnosti istega katalizatorja. S tem sem testirala ponovljivost in natančnost alternativnega sistema. Pri vseh meritvah sem uporabila komercialni katalizator Iridij Black (iridijevi nanodelci 2-5 nm). Morfologijo in kakovost filma, nanešenega na delovno elektrodo, na sem analizirala še z mikroskopom.

Ugotovila sem, da so rezultati meritev z alternativnim sistemom ponovljivi, a zaradi drugačnih pogojev, pod katerimi je potekala reakcija, niso primerljivi z rezultati klasičnih metod. Med meritvami sem ugotovila tudi, da pri klasični in alternativni metodi problem predstavljajo mehurčki, ki se tvorijo na površini elektrode in onemogočajo stik elektrolita s katalizatorjem.

Ključne besede: vodikova ekonomija, elektrokemija, katalizatorji, alternativni sistem, reakcija razvoja kisika

1 UVOD

Podnebne spremembe so eden največjih svetovnih problemov našega časa. Posledice v obliki višanja temperatur, vse pogostejših naravnih katastrof itd., so vidne že zdaj. Brez radikalnih ukrepov proti podnebnim spremembam pa v prihodnosti lahko pričakujemo le še poslabšanje stanja.

Med glavnimi povzročitelji podnebnih sprememb so emisije toplogrednih plinov zaradi izkoriščanja fosilnih goriv, ki še vedno predstavljajo vir 80 % vse proizvedene energije. Industrija fosilnih goriv je bila v letu 2018 odgovorna za 89 % vseh izpustov CO₂, toplogrednega plina, ki prispeva k učinku tople grede in s tem h globalnemu segrevanju. Če hočemo obdržati segrevanje Zemlje pod 1,5 °C nad temperaturo pred-industrijske dobe, moramo do leta 2030 uporabo fosilnih goriv vsaj prepoloviti. Med to teoretično mejo in realnostjo je še vedno zelo velika razlika. [1]

Poleg uničevalnih posledic podnebnih sprememb je negativen vidik neobnovljivih virov energije ravno to, da so neobnovljivi. Z naraščanjem svetovne populacije in hitrim razvojem držav tretjega sveta pa se drastično dviga potreba po električni energiji. Hkrati se dviga tudi cena fosilnih goriv, kar smo lahko nedavno občutili tudi vsi posamezniki z drastičnim dvigom cen pogonskih goriv in kurilnega olja. [2]

Da bi zmanjšali delež energije, proizvedene s fosilnimi gorivi, znanstveniki po svetu iščejo alternativne vire energije, ki bi lahko nadomestili fosilna goriva. Ena takih alternativnih tehnologij temelji na vodikovi ekonomiji, kjer energijski vektor predstavlja vodik. Ker je edini stranski produkt pri proizvodnji elektrike preko oksidacije vodika v gorivnih celicah voda, ta predstavlja čisto alternativo fosilnim gorivom. Prav zaradi njene čistosti pa v zadnjih letih pridobiva vse več pozornosti in s tem financiranja raziskovanja in razvijanja vodikove tehnologije. [3]

V okviru iniciative Energy Earthshots želijo Združene države Amerike pospešiti razvoj tehnologij obnovljivih virov. Njihov prvi projekt, imenovan Hydrogen shot, zagnan junija 2021, se osredotoča prav na zmanjšanje cene čistega vodika za 80 %, s 5 dolarjev/kg na 1 dolar/kg v enem desetletju. Če ta cilj dosežejo, naj bi se uporaba čistega vodika v industriji povečala za kar petkrat, poleg tega pa pričakujejo 16 % znižanje emisij CO₂ do leta 2050 in kar 700.000 novih delovnih mest ter 140 milijard dolarjev dobička do leta 2030. [3]

Problem visoke cene vodika nastane pri pridobivanju vodika, saj je ta kot vir energije uporaben le v elementarni obliki H₂, v kateri pa ga v naravi ne najdemo. Prisoten je le vezan v molekule ogljikovodikov in molekule vode. Zaradi tega ga moramo, preden ga lahko uporabimo kot gorivo, na nek način pridobiti iz vode ali ogljikovodikov. [4]

Pridobivanje lahko poteka s postopki gazifikacije, elektrolize ali reformiranja zemeljskega plina, ki je ta hip najpogostejši način pridobivanja vodika. Problematičen je, ker se z uporabo zemeljskega plina spet vrnemo nazaj v krog fosilnih goriv. Alternativno lahko vodik proizvedemo z elektrolizo vode, za katero lahko uporabimo električno energijo iz obnovljivih

virov, zato predstavlja obetavno metodo, ki lahko svet pripelje korak bližje brezogljni družbi. [4]

Trenutno se z elektrolizo vode pridobiva le 4 % vsega proizvedenega vodika. [4]

Ena največjih težav elektrolize je počasna kinetika polreakcij, ki potekata med elektrolizo, zato je pri tem procesu nujno potrebna uporaba katalizatorjev. Če se elektroliza želi uveljaviti kot učinkovit način pridobivanja vodika, je znižanje cene katalizatorjev, ki se trenutno uporabljajo, nujno. To je mogoče z razvojem novih ali optimizacijo že obstoječih katalizatorjev, še posebej za reakcijo razvoja kisika, ki predstavlja večji problem kot reakcija razvoja vodika. [5]

Trenutno so elektrokemijski eksperimenti in meritve aktivnosti katalizatorjev na voljo le posameznikom, ki imajo dostop do elektrokemijskega laboratorija. Če želimo elektrokemijo narediti dostopnejšo tudi drugim ljudem, je treba iznajti sistem, ki ga sami lahko sestavimo doma. Tak sistem bi omogočal tudi mobilizacijo več ljudi, ki bi lahko, če kot družba pridemo do točke, ko je vodikova ekonomija edina možnost za obstoj civilizacije, pomagali znanosti in znanstvenikom z opravljanjem elektrokemičnih eksperimentov na svojem domu in s tem pripomogli k hitrejšemu napredku.

Tak sistem bi lahko uporabili za opravljanje eksperimentov s področja elektrokemije v izobraževalnih ustanovah ali pa za hitre presejalne teste velike količine na novo razvitih katalizatorjev, s čimer bi dobili podatke o tem, kateri katalizatorji so primerni za nadaljnje natančnejše raziskovanje.

V nalogi me je zanimalo, ali je mogoče sestaviti sistem za meritve aktivnosti katalizatorjev iz pripomočkov, ki jih najdemo v vsakem gospodinjstvu in kako natančen je lahko tak sistem.

Raziskovalna naloga je razdeljena na teoretični in eksperimentalni del.

V teoretičnem delu sem opisala različne vrste elektrolize, elektrokemijske katalizatorje in trenutno uveljavljene metode, s katerimi se meri aktivnost katalizatorjev za reakcijo razvoja kisika.

V eksperimentalnem delu sem sestavila alternativni sistem in z njim opravila meritve komercialnega katalizatorja Iridij Black pri različnih masah katalizatorja, nanešenih na elektrodo. Opravila sem tudi meritve ciklične voltametrije in kronoamperometrije ter izvedla mikroskopsko analizo morfologije in kakovosti filma, ki sem ga pripravila.

Največ težav sem imela pri opravljanju meritev s trielektrodnim sistemom, saj sem se prvič srečala z elektrokemijskim laboratorijem in tehnikami, ki se v njem uporabljajo.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA IN RAZISKOVALNA VPRAŠANJA

Okoljska kriza postaja vse obširnejša, vodikova tehnologija pa predstavlja eno izmed bolj perspektivnih možnosti, da s pomočjo alternativnih virov zmanjšamo uporabo fosilnih goriv. Napredek na področju katalizatorjev za elektrolizo vode je nujno potreben za razvoj vodikove tehnologije, zato bi bilo potrebno, da bi bilo ukvarjanje z elektrokatalizo in merjenje novih materialov dostopno čim večjemu številu ljudi. Večina ljudi nima dostopa do opremljenih elektrokemijskih laboratorijev, elektrokemijskih celic in dragega inštrumenta, tj. potenciostata, ki bi omogočal opravljanje elektrokemijskih poskusov, preprostejših sistemov, ki bi omogočali njihovo testiranje izven laboratorija, pa ni. Zato je bil namen raziskovalne naloge sestaviti sistem za meritev aktivnosti katalizatorjev iz lahko dostopnih materialov, ki so pogosti v običajnem gospodinjstvu in ga preizkusiti na primeru reakcije razvoja kisika pri elektrolizi. Želela sem izvedeti, ali so meritve, narejene z alternativnim sistemom, sploh ponovljive in ali s pomočjo takega sistema lahko kvantitativno ocenimo aktivnost katalizatorjev. Želela sem tudi ugotoviti natančnost alternativnega sistema v primerjavi z metodo rotirajoče diskaste elektrode, ki se običajno uporablja za oceno aktivnosti.

Pred raziskovanjem sem si postavila naslednja raziskovalna vprašanja:

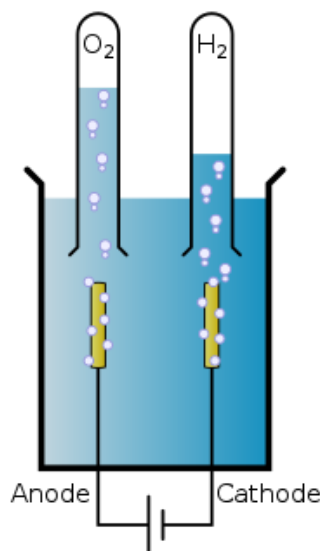
1. Ali je možno sestaviti sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev iz lahko dostopnih materialov in pripomočkov?
2. Ali so meritve z alternativnim sistemom ponovljive?
3. Ali je z alternativnim sistemom aktivnost katalizatorjev mogoče kvantitativno izmeriti?

Pri delu sem uporabljala metodo rotirajoče diskaste elektrode in meritve z alternativnim sistemom. Opravila sem tudi mikroskopsko analizo morfologije in kakovosti filma.

2 TEORETIČNI DEL

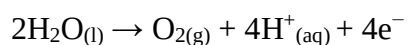
2.1 ELEKTROLIZA VODE

Elektroliza vode je proces razcepa vode na elementarni vodik in kisik z dovajanjem enosmerne električne napetosti.

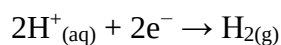


Slika 1: Shema elektrolize [6]

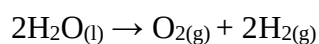
Poteka v celici, imenovani elektrolizer, v katerem sta dve elektrodi, anoda in katoda, ki sta potopljeni v elektrolit in z njim ločeni. Elektrolit je talina ali raztopina, ki prevaja električni tok. Med elektrolizo potekata dve polreakciji; reakcija razvoja kisika (OER, ang. oxygen evolution reaction), pri kateri poteče oksidacija na pozitivno nabiti anodi in pri tem nastaja elementarni kisik O_2 ;



in reakcija razvoja vodika (HER, ang. hydrogen evolution reaction), pri kateri poteče redukcija na negativno nabiti katodi, pri čemer se proizvaja elementarni vodik H_2 .



Kot splošno reakcijo elektrolize vode lahko zapišemo enačbo, ki združuje obe polreakciji. [7,8]



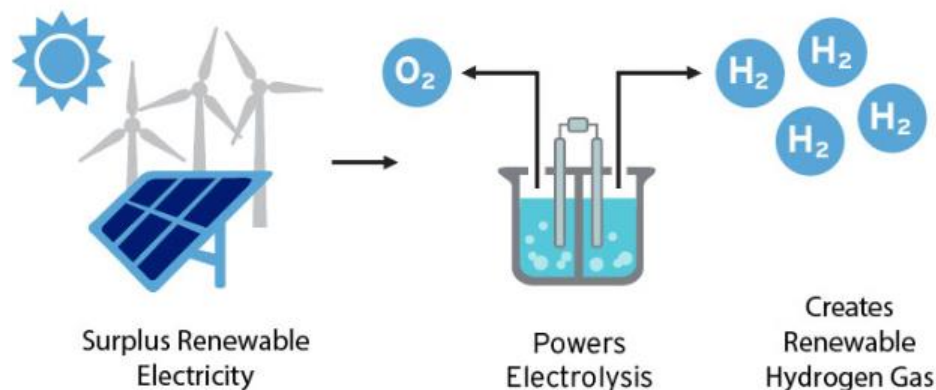
Glede na uporabljen elektrolit ločimo tri glavne tehnologije elektrolize, ki se uporabljajo v industriji: alkalna elektroliza, elektroliza s protonsko izmenjevalno membrano (PEMWE ali PEM elektroliza, ang. proton exchange membrane water electrolysis) in elektroliza s trdnim oksidnim elektrolitom. [8, 9]

Alkalna elektroliza poteka v tekočem elektrolitu, navadno v raztopini KOH ali NaOH. Elektrodi sta ločeni z diafragmo. Poteka s prenosom OH^- ionov od katode čez elektrolit do anode. Kot katalizator se uporablja nikelj, zaradi česar je alkalna elektroliza veliko cenejša kot PEM elektroliza, pri kateri katalizatorji temeljijo na elementih platinske skupine. Poleg tega imata plina, nastala s PEM elektrolizo višjo stopnjo čistosti. Trenutno je v razvoju nova tehnologija z anionsko izmenjevalno membrano (AEM, ang. anion exchange membrane). [8, 9]

PEM elektroliza ima namesto tekočega elektrolita na njegovem mestu trdni polimerski elektrolit (SPE, ang. solid polymer electrolyte). Ta trden polimer je protonsko prevodna membrana, ki pa ni prepustna za pline. Membrana ločuje obe elektrodi. Na vsaki strani membrane je še plast katalizatorja na osnovi platinoidov. Ta sistem se uveljavlja predvsem, ker trden elektrolit omogoča delovanje pri visokih tokovnih gostotah brez velikih izgub in omogoča delovanje pod dinamičnimi pogoji. To pomeni, da je vzdržljiv tudi pri shranjevanju elektrike iz obnovljivih virov, kjer je dotok elektrike lahko zelo dinamičen zaradi nekonstantnosti vira električne energije. Če bi tak dinamičen pritok elektrike shranjevali z alkalno elektrolizo, bi potencial na trenutke presegel zmogljivost sistema in presežna elektrika bi ostala neshranjena. S PEM elektrolizo se ohrani tudi elektrika, ki prihaja z višjimi potenciali. [9]

Elektroliza s trdnim oksidnim elektrolitom kot elektrolit uporablja trden keramičen material, ki prevaja negativno nabite kisikove ione O_2^- . Poteka pri povišani temperaturi (700°C – 800°C), da kisikove membrane lahko pravilno delujejo. Zaradi višje temperature je potrebna električna energija, ki jo moramo dovajati, da reakcija poteče, veliko nižja kot pri drugih dveh tipih tehnologije elektrolize. [9]

Shranjevanje električne energije, proizvedene z obnovljivimi viri še vedno predstavlja izziv za industrijo. Ker obnovljivi viri električne energije ne proizvajajo enakomerno (npr. ponoči sončne elektrarne ne proizvajajo elektrike, na sončen dan proizvedejo zelo veliko elektrike), se lahko hitro zgodi, da je elektrike več ali manj od povpraševanja. Shranjevanje energije je pri prehajanju od neobnovljivih virov k obnovljivim ključnega pomena, če se želimo izogniti kratkotrajnim primankljajem energije v trenutkih, ko je proizvodnja energije manjša od povpraševanja. Z elektrolizo se dovajana električna energija pretvarja v kemično energijo, ki se lahko pozneje s pomočjo gorivne celice pretvori nazaj v električno. Zato lahko z elektrolizo shranjujemo elektriko, ki se takrat proizvaja v presežku, v obliki kemične energije v vodik in jo po potrebi z gorivnimi celicami pretvarjamo nazaj v električno energijo. Ta proces predstavlja osnovo za že prej omenjeno vodikovo tehnologijo. [11]



Slika 2: Shranjevanje energije iz obnovljivih virov [10]

2.2 ELEKTROKATALIZATORJI

Čeprav se na prvi pogled elektroliza zdi popolno nadomestilo reformiranju metana za proizvodnjo vodika, pa tudi elektroliza ni brez težav. Glavni problem elektrolize je nizka hitrost reakcij. Za učinkovito elektrolizo je zato nujna uporaba katalizatorjev, ki prek interakcij z reaktanti, intermediati in produkti vplivajo na hitrost reakcije in tako sodelujejo v elektrokemijskih reakcijah. [5]

V tej raziskovalni nalogi sem se posvetila elektrokatalizatorjem v PEM elektrolizerju. V njem elektroliza poteka pri zelo ostrih pogojih (nizek pH, visoki potenciali, visoka koncentracija kisika na anodi), zato so kot katalizatorji primerni predvsem elementi platinske skupine, v katero spadajo rutenij, rodij, paladij, osmij, iridij in platina. [5]

Trenutno se za reakcijo razvoja vodika kot katalizator uporablja platina, za reakcijo razvoja kisika pa iridij ali iridijevi oksidi. Obe kovini sta redki in zato zelo dragi, kar pa pri platini ne predstavlja tako velikega problema, saj je zelo učinkovita že pri majhnih količinah, nanešenih na elektrodo. Ponavadi zadostuje že $0,5\text{--}1,0\text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Iridij je v tem pogledu bolj problematičen, saj morajo biti njegove koncentracije, zaradi precej počasnejše reakcije razvoja kisika, za enako učinkovitost veliko večje kot pri platini. Običajno se na anodo nanaša $2\text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$. Iridijevi katalizatorji so trenutno edini poznani katalizatorji za reakcijo razvoja kisika, ki so aktivni in hkrati dovolj stabilni za komercialno uporabo v PEM elektrolizerju. Ker je iridij izjemno redka kovina, njegove zaloge na Zemlji so zelo omejene, povpraševanje zaradi visokih koncentracij, potrebnih v katalizatorjih, pa veliko, bosta čez čas težava postala tudi njegova dostopnost in s tem naraščajoča cena. Če želimo aplicirati PEM elektrolizo na večji skali, bo treba močno zmanjšati nanos iridija na anodi z $2\text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$ na pičlih $0,05\text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$. Zato je nujno, da se uporaba iridija v katalizatorjih optimizira na najmanjšo možno koncentracijo. Druga možnost je iskanje novega, cenejšega materiala, ki bi zamenjal iridij v komercialni uporabi. Na omogočanje iskanja novih materialov sem se osredotočala v eksperimentalnem delu raziskovalne naloge. [5]

2.3 CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

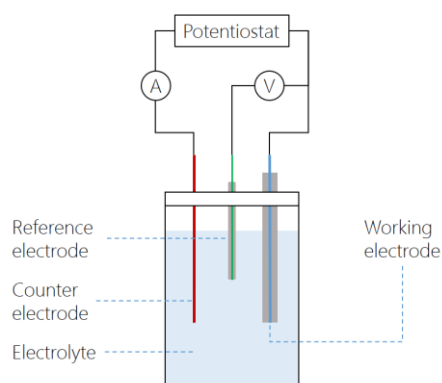
Za merjenje katalitske aktivnosti na laboratorijski skali se običajno uporablja voltametrične tehnike. Voltametrij je katerakoli tehnika, pri kateri spreminjamo potencial med dvema elektrodama in merimo tokovni odziv. Poznamo več vrst voltametrij, za svoje meritve sem uporabila metodo ciklične voltametrije. [12]

Ciklična voltametrija (CV, ang. cyclic voltammetry) je elektrokemijska tehnika, pri kateri z določeno hitrostjo preleta (enota V/s) ciklično spreminjamo potencial na delovni elektrodi v določenem potencialnem območju in merimo njen tokovni odziv. Rezultat meritve je tokovno-napetostna krivulja imenovana ciklični voltamogram, s katerim lahko kvalitativno in kvantitativno ovrednotimo elektrokemijsko reakcijo. [12]

Ciklično voltametrijo izvajamo s trielektrodnim sistemom. To pomeni, da so v elektrolitski celici, kjer meritve potekajo, prisotne tri elektrode, ki so potopljene v elektrolit; delovna, referenčna in protielektroda, celoten sistem nadzorujemo s potenciostatom. Potenciostat je elektronska strojna oprema, potrebna za nadzor celice s tremi elektrodami in izvajanje večine elektroanalitskih eksperimentov. [12]

Na delovni elektrodi poteka opazovana reakcija. Ponavadi so narejene iz zlata, steklastega ogljika ali ogljikovih vlaken. V mojem primeru sem kot delovno elektrodo uporabila rotirajočo diskasto elektrodo iz steklastega ogljika. [13]

Referenčna elektroda je elektroda z znanim stalnim potencialom, proti kateri primerjamo potencial delovne elektrode med meritvijo. Skozi referenčno elektrodo tok ne sme teči, saj bi to lahko vplivalo na njen stalni potencial. Za sklenitev tokokroga zato potrebujemo še tretjo elektrodo, tj. protielektrodo, ki mora imeti dovolj veliko površino, da ne ovira hitrosti reakcije na delovni elektrodi. [13]



Slika 3: Shema trielektrodnega sistema [14]

2.4 KRONOAMPEROMETRIJA

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika, pri kateri merimo tok, ki nastane zaradi faradajskih procesov na elektrodi, v odvisnosti od časa, pri stalnem potencialu. Izvaja se v trielektrodnem sistemu, z delovno, referenčno in protielektrodo. [15]

2.5 ROTIRAJOČA DISKASTA ELEKTRODA

Rotirajoča diskasta elektroda (RDE, ang. rotating disc electrode) je delovna elektroda, ki se uporablja v trielektrodnih sistemih. Tik ob elektrodi se vzpostavi mejni sloj, znotraj katerega tok elektrolita ni več kontroliran s konvekcijo, temveč z difuzijo. Ob rotiranju elektrode se zaradi centrifugalne sile del mejnega sloja, premika navzven, stran od centra elektrode. Debelina tega sloja je odvisna od hitrosti rotiranja. S spreminjanjem debeline difuzijske plasti kontroliramo masni transport zvrsti do elektrode. [16]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V eksperimentalnem delu sem predstavila metode in postopke, ki sem jih uporabila med eksperimenti (ciklična voltametrij, kronoamperometrija, mikroskopska analiza pripravljenih filmov, meritve z alternativnim sistemom).

3.1 MATERIALI IN METODE

3.1.1 PRIPRAVA SUSPENZIJ

Meritve aktivnosti katalizatorjev se v obeh sistemih opravljajo na delovni elektrodi, na katero nanašamo katalizatorje v obliki suspenzij v ultra čisti vodi Milli-Q (voda, očiščena z Millipore Milli-Q sistemom, namenjena laboratorijski uporabi).

Pripravila sem dve suspenziji istega vzorca katalizatorja Iridij Black. Iridij Black so iridijevi nanodelci velikosti 2-5 nm. Vzorec sem dobila na Kemijskem inštitutu. Prvo suspenzijo koncentracije 1 mg/ml in drugo, s koncentracijo 0,5 mg/ml.

3.1.2 MERITVE Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM

3.1.2.1 SESTAVA ALTERNATIVNEGA SISTEMA

Alternativni sistem sem sestavila iz pripomočkov, ki sem jih našla v laboratoriju. Narejen je z namenom, da ga vsak lahko sam sestavi doma z najosnovnejšimi, lahko dostopnimi pripomočki. Temu so prilagojeni tudi uporabljen material in pripomočki, potrebni za izdelavo.

Za izdelavo alternativnega sistema sem uporabila dve centrifugirki po 15 ml z merilom, navaden plastičen lonček velikosti 150 ml s pokrovom na navoj ter dve grafitni palčki za elektrode. Pri izbiri lončka je treba paziti, da je dovolj širok za malo več kot dva premera centrifugirk in dovolj nizek, da se izognemo nepotrebnim porabi elektrolita. Poleg tega je dobro, da je lonček prozoren, da lahko opazujemo dogajanje med reakcijo in prej zaznamo morebitne napake in nenavadna dogajanja. Treba je paziti, da so centrifugirke dovolj ozke in imajo dovolj majhno merilo za količino, ki jo želimo izmeriti. V mojem konkretnem primeru sem uporabila centrifugirke z merilom, ki se začne z 0,1 ml, saj sem merila čas do nastanka 1 ml kisika.

Med izdelovanjem sistema sem potrebovala laboratorijski luknjač s premerom 6 mm.

Špranje med elektrodami in lončkom sem zatesnila s silikonom, ki sem ga nanašala s pištolo za vroče lepljenje in Parafilmom. Material, uporabljen za zatesnitev, je prav tako komponenta, ki jo lahko prilagajamo glede na konkreten sistem pred nami. Glede na velikost špranje, material lončka in material elektrode se lahko odločimo, kakšno tesnilo bomo izbrali.

V dno lončka sem naredila dve luknji za elektrode s premerom 6 mm. V pokrov sem naredila dve večji luknji za centrifugirke s premerom 15 mm in eno manjšo luknjo z enakim premerom

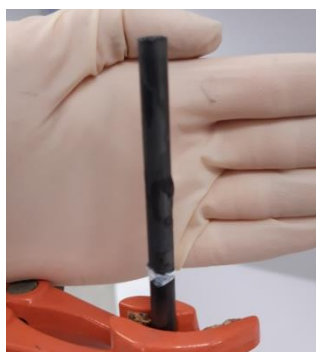
kot na dnu, skozi katero sem v sistem pred meritvijo nalila elektrolit. Premer lukenj, še posebej to velja za luknje za elektrode na dnu lončka, naj bo čim bolj enak premeru centrifugirke oz. elektrode, ki jo v tisto luknjo vstavljamo, da zmanjšamo možnost in obseg puščanja med merjenjem. Vstavila sem centrifugirke in eno od elektrod, na kateri pozneje ne bo katalizatorja, ter zatesnila vse špranje. Drugo elektrodo sem vstavila in zatesnila, ko sem nanjo nanesla katalizator. Elektrodi sem vstavila tako, da sta bili obe z enako površino v stiku z elektrolitom. Na zunanji strani, torej na spodnji strani lončka, sem pustila vsaj 2 cm elektrode, da sem pozneje skozi to površino zunaj elektrolita lahko vzpostavila stik z baterijo.

3.1.2.2 PRIPRAVA ELEKTROLITA

Za elektrolit sem pri vseh meritvah z alternativnim sistemom uporabljala 0,1 M raztopino natrijevega karbonata, Na_2CO_3 , ki sem jo pripravila na Kemijskem inštitutu.

3.1.2.3 NANOS SUSPENZIJE KATALIZATORJA NA GRAFITNE PALČKE

S suspenzijo sem prekrila celotno površino elektrode, ki je bila v stiku z elektrolitom. Za nanašanje suspenzije sem zasnovala in preizkusila dva načina. Prvi način je bil pomakanje celotne palčke neposredno v suspenzijo. Ta način ni deloval, ker se zaradi prevelike količine suspenzije na grafitu naenkrat palčka ni dobro omakala. Kot rezultat je bil iridij zelo neenakomerno razporejen po površini grafitne palčke. Poleg tega je na tak način težko oceniti, koliko katalizatorja je ostalo na palčki. Za oceno količine iridija na elektrodi sem poizkusila grafitno palčko stehtati pred nanosom suspenzije in po njem, ko se je palčka že posušila, a je bila masa iridija premajhna, da bi jo lahko natančno stehtala, tudi z izjemno natančno tehtnico, ki jo imajo v elektrokemijskem laboratoriju. Uporaba natančne laboratorijske tehtnice tudi izniči namen raziskovalne naloge, saj je naprava, ki je ne najdemo v domačem gospodinjstvu. Zaradi vseh teh razlogov se metoda ni izkazala za primerno.



Slika 4: Prikaz težave z omakanjem elektrode pri pomakanju celotne palčke v suspenzijo

Druga metoda za nanos katalizatorja na grafitno palčko je nanašanje suspenzije s pipeto, ki sem jo na koncu tudi uporabila za nanos katalizatorja na grafitno palčko. S pipeto na palčko nanesemo 100 μl ali manj suspenzije in jo s konico pipete enakomerno razporedimo po celotni

površini. Nanos le na zgornjo ploskev palčke je sicer lahko bolj natančen, a predstavlja premajhen delež celotne površine, ki je v stiku z elektrolitom, hkrati pa se večina plina proizvaja na spodnjem delu elektrode, kot sem to ugotovila z opazovanjem meritve brez nanesenega katalizatorja. Zato je nanos na celotno površino grafita, ki je v stiku z elektrolitom, nujen.

Z uporabo te metode se katalizator veliko enakomernejše razporedi, zaradi manjše količine tekočine naenkrat pa tudi ni težav z omakanjem grafita.

Po vsakem končanem setu meritev z eno maso katalizatorja, sem elektrodo z nanesenim iridijem za 25 minut dala v ultrazvočno kopel, da se je z grafitne palčke odstranil ves iridij. Tako sem lahko nov nanos začela od začetka, s sveže oprano elektrodo.

3.1.2.4 MERITVE Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM

Pri meritvah z alternativnim sistemom sem merila čas, potreben za razvoj 1 ml kisika pri različnih količinah katalizatorja, nanešenega na anodo, ki je sorazmeren toku, ki je stekel med reakcijo. Opravila sem meritve brez nanešenega katalizatorja, s 50 μg , 100 μg , 200 μg , 300 μg , 400 μg in 600 μg nanešenega katalizatorja na elektrodo. Vsako meritev sem izvedla vsaj trikrat, nekatere tudi štirikrat ali petkrat.

Centrifugirki v pokrovčku sem do vrha napolnila z elektrolitom. Na pokrov sem poveznila spodnji del lončka, tako da se je lonček narobe obrnjen zaprl, spodnji rob centrifugirk pa je prišel v stik z dnom pokrovčka in z njim tvoril neprepustno zaporo za elektrolit. Pri tem sem pazila, da je celotna spodnja plast elektrolita v centrifugirkah skozi celoten proces ostala v stiku z dnom lončka. Tako sem se izognila zračnim mehurčkom v centrifugirkah, ki bi pozneje lahko vplivali na natančno odčitavanje meritev. Oboje sem zagotovila s stalnim dovajanjem sile z obeh strani lončka, na dnu in na pokrovu. Medtem ko sem cel lonček še vedno stiskala, sem ga obrnila pravilno in skozi majhno luknjo v pokrovu dolila elektrolit. Ko je elektrolit segal vsaj nad spodnji rob centrifugirk, sem lahko popustila pritisk na lonček, saj ni bilo več možnosti, da bi zračni mehurčki prišli v centrifugirki. Ker je spodnji del elektrod, ki služi kot kontakt za baterijo, na spodnji strani lončka, sem morala celoten sistem z leve in z desne podložiti z dvema plastičnima lončkoma.

Elektrodo brez nanešenega katalizatorja sem z žico povezala z negativnim delom baterije, elektrodo, na kateri je bil nanešen katalizator, pa sem z žico povezala s pozitivnim delom baterije. Za vse meritve sem uporabljala isto baterijo z napetostjo 4,5 V. Elektroda s katalizatorjem je tako postala pozitivno nabita anoda, na kateri poteka reakcija razvoja kisika, na drugi elektrodi, negativno nabiti katodi brez katalizatorja, pa je potekala reakcija razvoja vodika.

Ob kontaktu elektrod z baterijo sem s štoparico začela meriti čas. Spremljala sem razvoj kisika in ko je ta dosegel 1 ml, sem ustavila štoparico. Volumen plina sem odčitala z merila na centrifugirki. Po vsaki meritvi sem razstavila sistem, da sem ven spustila proizvedene pline, in ga za novo meritev ponovno sestavila.



Slika 5: Alternativni sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev za cepitev vode

3.1.2.5 IZRAČUNI

Množino nastalega plina sem izračunala s pomočjo splošne plinske enačbe.

$$n = pV/RT$$

$$n = 100000 \text{ Pa} \cdot 0,001 \text{ l} / 8,3144598 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}$$

$$n = 0,041051 \text{ mmol}$$

n – množina nastalega plina

p – tlak

V- volumen nastalega plina

R – splošna plinska konstanta

T - temperatura

Tok sem izračunala s pomočjo Faradayevega zakona o elektrolizi.

$$n = It/Fv$$

n – množina nastalega plina

I – tok

t – čas

F – Faradayeva konstanta

v - valenca

Izračunani tok sem delila z maso katalizatorja, ki je bila nanesena pri meritvi. S tem sem dobila gostoto toka, normalizirano na maso iridija na elektrodi.

$$j = I/m(\text{Ir}).$$

Izračunala sem še standardni odklon za izračunane tokovne gostote ter relativni standardni odklon.

3.1.3 MERITVE S KLASIČNIM SISTEMOM

3.1.3.1 PRIPRAVA FILMOV NA ELEKTRODE

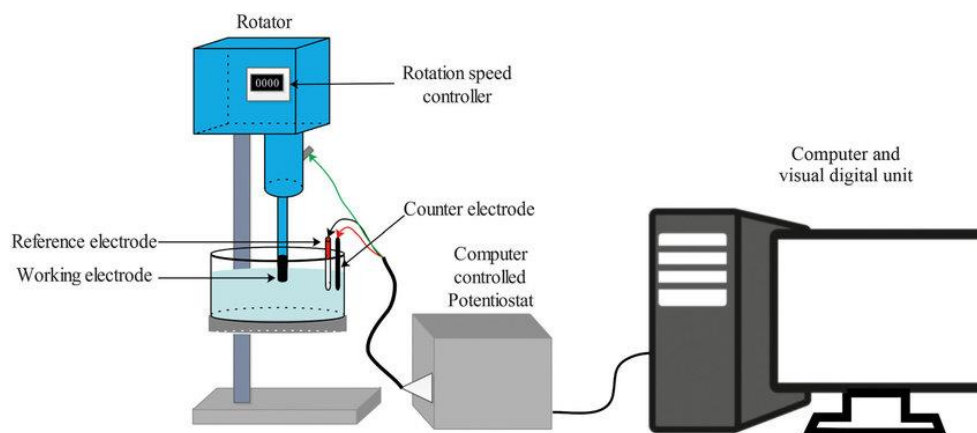
Pred pripravo filmov za meritve je bilo treba spolirati elektrode iz steklastega ogljika, na katere sem pozneje nanašala katalizatorje. To sem naredila s polirno pasto z 1 in 0,05 μm delci aluminijevega oksida, ki sem jo pripravila z vodo Milli-Q. Razredčeno pasto sem nanescala na polirno krpo, po kateri sem z elektrodo delala gibe v obliki osmice, da sem površino enakomerno spolirala.

Po poliranju sem elektrode potopila v Milli-Q vodo in jih za 10 minut dala v ultrazvočno kopel, da se je vsa polirna pasta sprala z elektrod.

Na vsako elektrodo sem s pomočjo pipete nanescala 10 μl suspenzije 1 mg/ml. Filmi na elektrodah so se čez noč sušili v eksikatorju. Na ta način sem pripravila štiri elektrode. Tri od teh sem uporabila za opravljanje elektrokemijskih meritev, eno pa sem uporabila za mikroskopsko analizo filma.

3.1.3.2 ELEKTROKEMIJSKE MERITVE

Elektrokemijske meritve sem opravila v troelektrodni celici s potenciostatom Biologic SP-300. Kot delovno elektrodo sem uporabila rotirajočo diskasto elektrodo iz steklastega ogljika, na katero sem nanescala film katalizatorja Ir Black, kot protielektrodo grafitno palčko in kot referenčno reverzibilno vodikovo elektrodo. Vsak eksperiment sem začela z meritvijo impedančne spektroskopije, s katero sem izmerila upornost elektrolita. Ta podatek sem potrebovala za kompenzacijo pri nadaljnjih meritvah. Aktivnost katalizatorja sem nato izmerila s ciklično voltametrijo, in sicer sem naredila tri cikle v potencialnem območju med 1,2 in 1,6 V s preletom potenciala 10 mV/s. Za oceno aktivnosti sem izbrala drugi cikel. Iz pridobljenih meritev sem izračunala povprečje tokovnih gostot in standardni odklon meritev. Izračunala sem še, kakšen delež povprečja predstavljajo dani odkloni. Te podatke sem uporabila pri ugotavljanju natančnosti alternativnega sistema. Izmerila sem tudi ciklovoltamograme Ir Black in steklastega ogljika v širšem potencialnem območju (0,05 - 1,65 V, hitrost preleta 500 mV/s), ki mi je dal vpogled v strukturne lastnosti obeh materialov. Podoben eksperiment, kot sem ga izvedla tudi z alternativnim sistemom, sem izvedla tudi s tem sistemom, in sicer sem izvedla kronoamperometrično meritev, pri kateri sem na delovno elektrodo za 10 minut pritisnila napetost 1,7 V.



Slika 6: Shema opreme, potrebne za RDE-meritve [17]

3.1.3.3 MIKROSKOPSKA ANALIZA KATALIZATORJA

Morfologijo katalizatorja Ir Black in kakovost pripravljenega filma sem analizirala z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo (FE-SEM), in sicer model SUPRA 35 VP proizvajalca Carl Zeiss. Vzorec sem opazovala na delovni razdalji ~ 5 mm od leče objektivna s pospeševalno napetostjo 7 kV in zaslonko s premerom $30 \mu\text{m}$, signal pa sem detektirala z InLens detektorjem. Analiza je bila opravljena pod vodstvom dr. Marjana Beleta.

3.2 REZULTATI

3.2.1 REZULTATI MERITEV Z ALTERNATIVNIM SISTEMOM

Z opravljenimi meritvami sem zbrala spodnje rezultate. V tabeli št. 1 je zapisan čas, potreben za razvoj 1 ml kisika pri nanosu različne količine katalizatorja Iridij Black na elektrodo.

Tabela 1: Merjenje časa za razvoj 1 ml kisika pri različnih masah katalizatorja Iridij Black

masa iridija	0 μg	50 μg	100 μg	200 μg	300 μg	400 μg	600 μg
čas (min)							
1.	69	27	44	34	32	27	28
2.	67	42	42	35	32	29	32
3.	64	40	38	32	37	33	37
4.	69	36		33			
5.	72			38			

V tabeli št. 1 je prikazan čas, potreben za razvoj 1 ml kisika, pri različnih masah iridija. Z zgoraj omenjenimi postopki sem iz teh podatkov izračunala tok in gostoto toka pri vsaki meritvi.

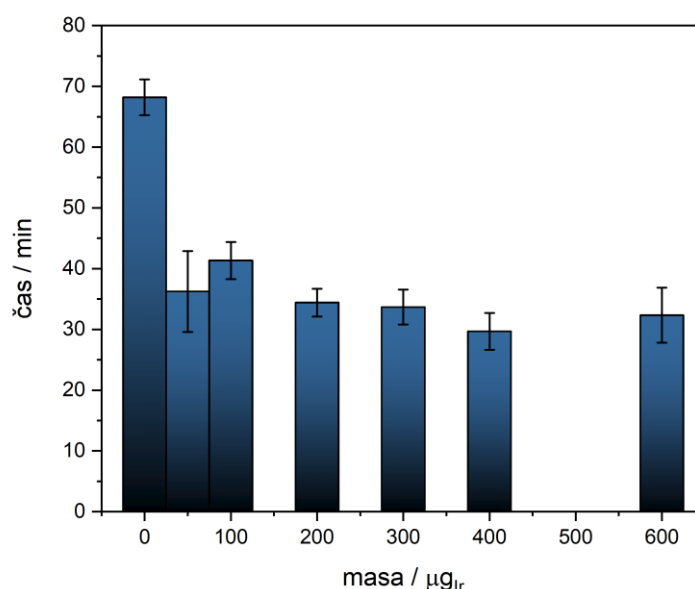
Tabela 2: Izračun toka skozi elektrodo pri različnih meritvah I (mA)

masa iridija	0 µg	50 µg	100 µg	200 µg	300 µg	400 µg	600 µg
Izračun toka (mA)							
1.	3,83	9,78	6,00	7,77	8,25	9,78	9,43
2.	3,94	6,29	6,29	7,54	8,25	9,11	8,25
3.	4,13	6,60	6,95	8,25	7,14	8,00	7,14
4.	3,83	7,33		8,00			
5.	3,67			6,95			

Tabela 3: Izračun gostota toka na elektrodi pri različnih meritvah j (A / mg (Ir))

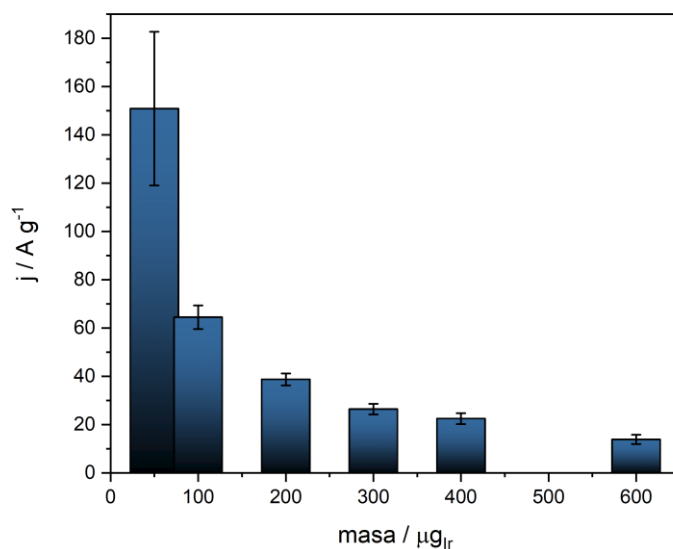
masa iridija	50 µg	100 µg	200 µg	300 µg	400 µg	600 µg
Izračun gostote toka (A / mg (Ir))						
1.	0,196	0,0600	0,0388	0,0275	0,0245	0,0157
2.	0,126	0,0629	0,0377	0,0275	0,0228	0,0138
3.	0,132	0,0695	0,0413	0,0238	0,0200	0,0119
4.	0,147		0,0400			
5.			0,0347			
Povprečje	0,150	0,0641	0,0385	0,0263	0,0224	0,0138
standardni odklon	0,0316	0,00486	0,00249	0,00215	0,00224	0,00191
Relativni standardni odklon	21,08 %	7,58 %	6,45 %	8,17 %	10,02 %	13,87 %

Iz tabele št. 3 je razvidno, da se napaka alternativnega sistema giblje okoli 10 %.



Graf 1: Čas, potreben za razvoj 1 ml kisika pri različnih masah iridija

Iz grafa št. 1 je razvidno, da je razvoj 1 ml kisika najdlje trajal pri meritvi brez katalizatorja, kar je pričakovano. Po nanosu že majhne količine katalizatorja, čas, potreben za razvoj 1 ml kisika, drastično pade, saj z njim pospešimo polreakciji, ki potekata med elektrolizo. Zanimivo pa je to, da se z nanašanjem večje količine katalizatorja čas ne spreminja več opazno.

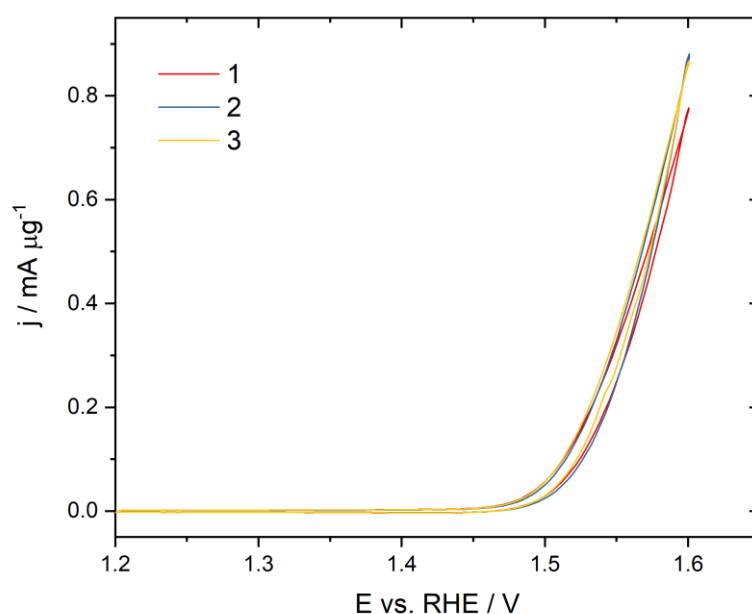


Graf 2: Gostota toka pri različnih masah iridija

Po normalizaciji toka na maso nanešenega katalizatorja, prikazani na grafu št. 2, je razlika med nanosi še bolj očitna. Zanimivo je, da pri večjem nanosu katalizatorja, tokovna gostota pri isti napetosti pada. Možno je, da pri večjih nanosih ni stika celotne površine katalizatorja z

elektrolitom, zato ni izkoriščen celoten nanešen iridij. Še bolj verjetno pa je to, da pri večjem nanosu katalizatorja reakcija poteka tako hitro, da površino hitro nasičimo z mehurčki kisika, ki se razvija in jo tako zablokiramo, zato ni več na voljo za reakcijo.

3.2.2 REZULTATI RDE–MERITEV



Graf 3: Aktivnost katalizatorja Ir Black- prikaz rezultatov treh meritev

Na grafu št. 3 so prikazani rezultati treh meritev aktivnosti katalizatorja Iridij Black s ciklično voltametrijjo. Iz ciklovoltamograma je razvidno, da reakcija oksidacije vode začne potekati okoli 1,45 V, največjo hitrost pa je dosegla pri 1,6 V, kjer je bila tokovna gostota v prvem ciklu blizu $0,8 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$, pri drugem in tretjem ciklu pa $0,9 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$. Z grafa je razvidno, da so si meritve vseh treh ciklov zelo podobne, torej so bile zelo ponovljive.

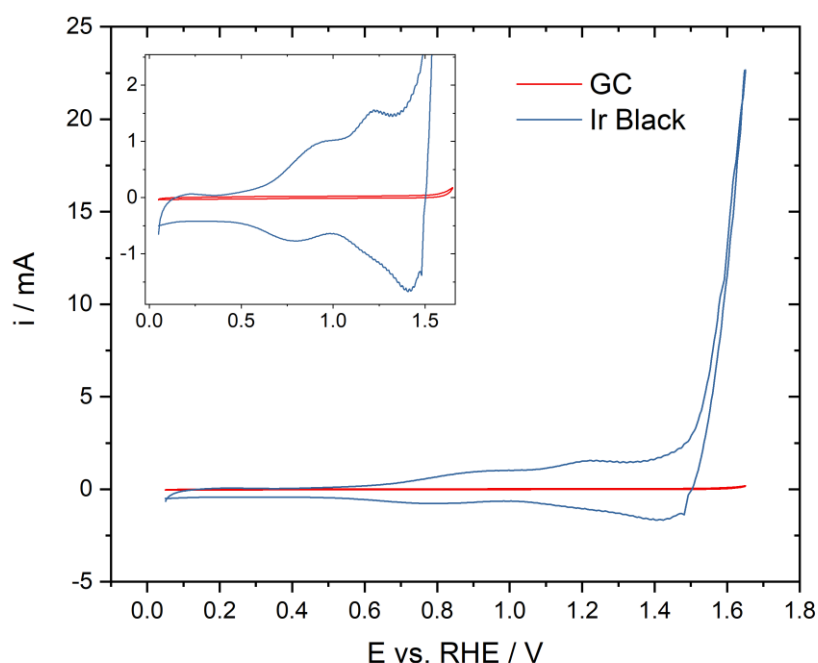
Tabela 4: Rezultati ciklične voltametrije 1,2-1,6 V

V vs. RHE / V		1	2	3	povprečje	Standardni odklon	Relativni odklon
1,55 V	$j / \text{mA } \mu\text{g}^{-1}$	0,320	0,331	0,344	0,331	0,0120	3,62 %
1,60 V	$j / \text{mA } \mu\text{g}^{-1}$	0,775	0,873	0,863	0,837	0,0541	6,47 %

Iz tabele št. 4 je razvidno, da so izmerjene tokovne gostote dobro ponovljive in sicer se napaka meritev giblje okrog 5 %. Aktivnosti sem podala pri dveh različnih napetostih, 1,55 in 1,6 V.

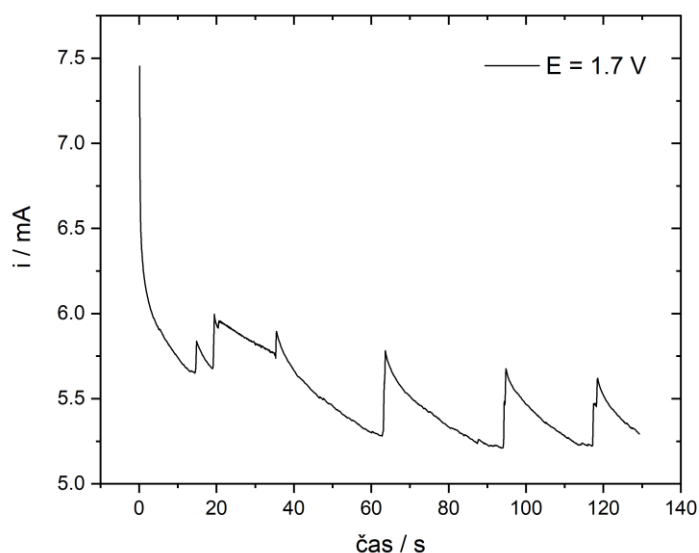
Razlog za to je v tem, da v literaturi podajanje aktivnosti še ni povsem usklajeno, zato je uporabno imeti na razpolago več podatkov.

Med opravljanjem RDE meritev sem želela preveriti tudi razliko med katalitsko aktivnostjo same GC elektrode in katalizatorjem Ir Black. Poleg tega sem želela izvesti še podoben eksperiment, kot sem ga naredila pri meritvi z alternativnim sistemom, in sicer sem izmerila kronoamperogram, tj. tokovni odziv, ko sem na delovno elektrodo pritisnila konstantno napetost 1,7 V. Rezultati so prikazani na grafih 4 in 5.



Graf 4: Primerjava aktivnosti katalizatorja Ir Black in elektrode iz steklastega ogljika

Na grafu št. 4 sta prikazana dva ciklovoltamograma, izmerjena z elektrodo iz steklastega ogljika brez in z nanešenim katalizatorjem Iridij Black. Obe krivulji prikazujeta drugi cikel ciklovoltametričnih meritev, ki sta potekli v območju 0,05 V – 1,65 V s hitrostjo preleta 500 mV/s. Na grafu vidimo, da tok skozi elektrodo brez nanesenega katalizatorja (rdeča krivulja, GC) skozi celotni cikel ostane zelo nizek in dokaj nespremenjen, kar pomeni, da sama GC elektroda ne katalizira reakcije razvoja kisika. Na ciklovoltamogramu meritve, pri kateri smo na elektrodo nanesli katalizator Iridij Black (modra krivulja, Ir Black), so pri potencialih, nižjih od 1,5 V vidni vrhovi, značilni za iridij. Nad tem potencialom je začela potekati reakcija razvoja kisika, kar vidimo iz strmega naraščanja toka do potenciala 1,65 V. S preletom proti nižjim potencialom začne tok ponovno padati.



Graf 5: Nastajanje mehurčkov med kronoamperometrijo

Na grafu št. 5 lahko vidimo kronoamperogram. S kronoamperograma, ki je nastal pri meritvi, kjer sem na elektrodo za 2 minuti pritisknila stalno napetost 1,7 V, je razvidno, da tok v prvih 10 sekundah drastično pade.

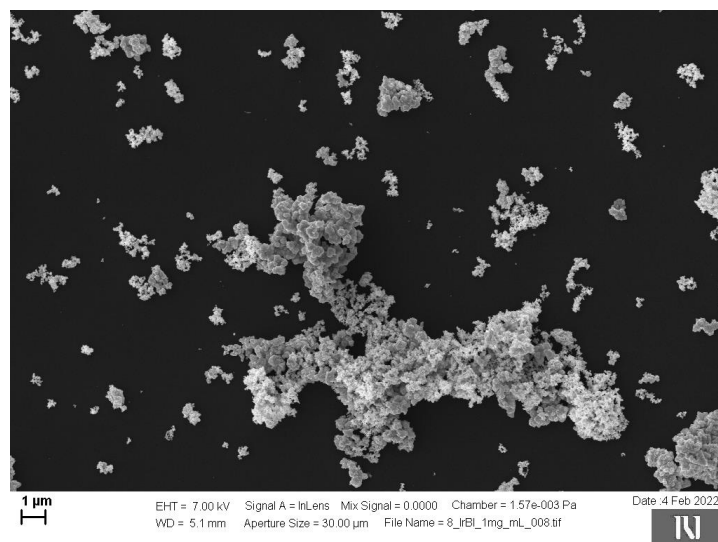
Mehurčki, ki nastanejo med meritvijo, ovirajo stik površine elektrode z elektrolitom, kar lahko vidimo v delih, kjer tok pada po intervalih. Ko mehurček odstranimo, omogočimo elektrolitu, da pride v stik z elektrodo, zato tok naraste. Na grafu so cikli nastajanja mehurčkov in odstranjevanja teh lepo vidni v približno 20-sekundnih intervalih, od 60. sekunde naprej.

3.2.3 MIKROSKOPSKA ANALIZA FILMOV



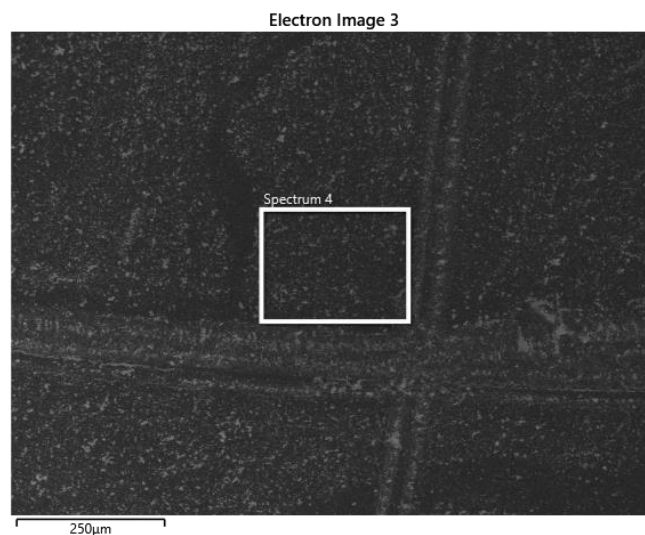
Slika 7: SEM-slika vzorca Ir Black

Na sliki je prikazana površina elektrode, na katero je bil nanešen film katalizatorja Iridij Black. Na sredini so vidne vodilne zareze, po katerih se orientiramo pri delu z mikroskopom. Na sliki lahko vidimo, da so delci iridija enakomerno razporejeni po površini. Vidne pa so tudi nepravilnosti v obliki temnejših črt, kjer iridija ni. To je posledica mehanske škode, ki se je verjetno zgodila med sušenjem filma. Točnega vzroka nisem mogla ugotoviti.

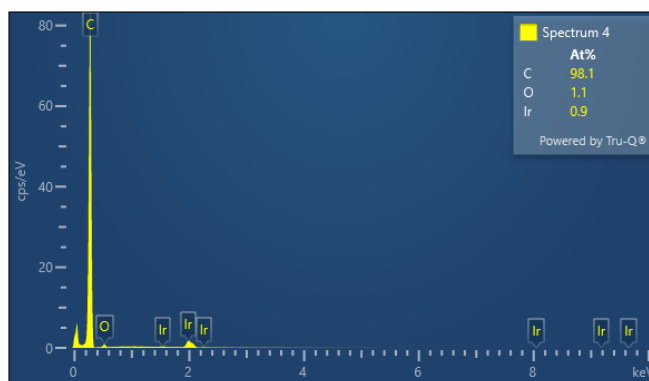


Slika 8: SEM-slika vzorca Ir Black- večja povečava

Na sliki je v sredini enak delec, kot na sliki št. 7, le da je ta slika še veliko bolj povečana. Vidimo lahko, da je na sliki nekaj iridijevih delcev, ki pa so precej različnih velikosti. Poleg tega je na tej sliki bolj očitno, da iridij ne prekriva celotne površine elektrode. V primeru takega filma je v stiku z elektrolitom tudi velik del površine same elektrode.



Slika 9: Opazovano območje za kemijsko analizo katalizatorja Ir Black



Slika 10: Kemijska analiza katalizatorja Ir Black

Slika št. 9 prikazuje območje, na katerem je potekla kemijska analiza filma, katere rezultati so vidni na sliki št. 10.

Na sliki št. 10 lahko vidimo, da je na označenem območju največ prisotnega ogljika, in sicer 98,1 %. Vzrok za to je zgradba same elektrode, ki je narejena iz steklastega ogljika. Ker mikroskop zaznava elemente ne samo na površini elektrode, kjer se nahaja iridij, ampak tudi globlje v elektrodi, je delež ogljika zelo visok v primerjavi z iridijem. Manj kot en odstotek je bilo zaznanega iridija in sicer 0,9 %. Zaznan je bil tudi kisik, 1,1 %, ki je rezultat oksidacije elektrode in iridijevih delcev. Zelo verjetno so bili tako na elektrodi prisotni tudi iridijevi oksidi.

4 RAZPRAVA IN ZAKLJUČEK

Izvajala sem eksperimente na uveljavljenem trielektrodnem sistemu z metodami ciklovoltmetrije in kronoamperometrije ter na alternativnem sistemu. Izvedla sem tudi mikroskopsko analizo morfologije in kakovosti filma.

Z analizo rezultatov, pridobljenih z meritvami, opravljenimi z alternativnim sistemom, sem ugotovila, da je čas, potreben za razvoj 1 ml kisika, krajši po nanosu katalizatorja. Zanimivo je, da povečevanje mase katalizatorja na grafitno elektrodo ni vplivalo na nadaljnje pospeševanje reakcije, kar sem sicer pričakovala. To si lahko razlagamo s pojavom učinka loadinga katalizatorja. To se zgodi, ko je nanešena masa katalizatorja prevelika in se delci katalizatorja začnejo nalagati na že prej nanešene delce. Tako so spodnji delci pokriti z odvečnim katalizatorjem in niso več v stiku z elektrolitom. Posledično niso aktivni v reakciji in ne pripomorejo k hitrosti te. Možno je tudi to, da je pri večjih nanosih zaradi hitrega nasatnka mehurčkov prišlo da nasičenja površine katalizatorja in posledično blokiranje aktivnih mest katalizatorja za reakcijo.

Iz izračunanih standardnih odklonov in deležev povprečja, ki jih ti predstavljajo, sem ugotovila, da se napaka alternativnega sistema giblje okoli 10 %, medtem ko je napaka ciklične voltametrije bližje 5 %. Torej je napaka alternativnega sistema kar dvakrat večja od napake ciklične voltametrije.

Pri primerjavi ciklovoltamogramov aktivnosti katalizatorja Iridij Black in površine steklastega ogljika je očitno, da je iridij veliko bolj aktiven, kot steklasti ogljik. Pri napetosti 1,6 V doseže tok 22,5 mA, steklasti ogljik pa le 0,18 mA. S tem eksperimentom sem dokazala aktivnost komercialnega katalizatorja Ir Black, ki ga lahko uporabimo kot standard za primerjavo z novimi katalizatorji. Podobno sem dosegla tudi z alternativnim sistemom, kjer je med meritvijo brez katalizatorja čez elektrodo tekkel tok 3,88 mA, med meritvijo z nanešenimi 50 μg pa 7,50 mA. Precej manjša razlika med grafitno palčko in katalizatorjem je posledica veliko večje površine elektrod in zelo visoke napetosti baterije, ki sem jo uporabila v teh eksperimentih.

S kronoamperometričnimi meritvami sem ugotovila, da imajo mehurčki velik vpliv na tok, ki teče skozi elektrodo. Nastanek mehurčka je zelo dobro viden na kronoamperogramu (graf št. 6), kjer je v intervalih opazno znižanje toka, ki pa skoči nazaj na normalno raven v trenutku, ko se mehurček odstrani s površine elektrode in s tem omogoči elektrolitu, da pride v stik s katalizatorjem. Trije intervali so na grafu vidni od približno 60. sekunde naprej in trajajo vsak okoli 20 sekund. Enak problem sem opazila tudi pri meritvah z alternativnim sistemom, kjer so se med meritvami na grafitno palčko nabirali mehurčki. Težavo sem poskusila odpravljati s sprotnim tresenjem posode, ki je prisililo mehurčke, da so se odlepili od grafita. Zagotovo so mehurčki vplivali tudi na meritve z alternativnim sistemom, vendar je zaradi velike površine grafitne palčke, ki je delovala kot delovna elektroda, napaka zaradi mehurčkov verjetno precej majhna.

Z mikroskopsko analizo morfologije in kakovosti filma sem ugotovila, da je bil film prvotno nanešen ustrezno, a je med sušenjem prišlo do mehanske škode, ki je povzročila območja brez iridija, ki so pod mikroskopom videti kot temnejše črte na površini elektrode. Sicer je iridij razporejen precej enakomerno, a na sliki št. 10 vidimo, da so delci zelo različnih velikosti.

S kemijsko analizo filma sem ugotovila, da je zaznan delež ogljika, kar 98,1 %. Vzrok za to je zgradba same elektrode, ki je narejena iz steklastega ogljika. Ker mikroskop zaznava elemente ne samo na površini elektrode, kjer se nahaja iridij, ampak tudi globlje v elektrodi, je delež ogljika zelo visok v primerjavi z iridijem. Manj kot en odstotek je bilo zaznanega iridija in sicer 0,9 %. Zaznan je bil tudi kisik, 1,1 %, ki je rezultat oksidacije elektrode in iridijevih delcev. Zelo verjetno so bili tako na elektrodi prisotni tudi iridijevi oksidi.

Raziskovalna vprašanja, ki sem si jih postavila pred začetkom raziskovanja, so bila:

1. Ali je možno sestaviti sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev iz lahko dostopnih materialov in pripomočkov?
2. Ali so meritve z alternativnim sistemom ponovljive?
3. Ali je z alternativnim sistemom aktivnost katalizatorjev mogoče kvantitativno izmeriti?

Na prvo vprašanje, ali je možno sestaviti sistem za oceno aktivnosti katalizatorjev iz lahko dostopnih materialov in pripomočkov, sem odgovorila z DA. Uspelo mi je sestaviti delujoč sistem, s katerim lahko določimo trend pri uporabi različnih mas katalizatorja.

Na drugo vprašanje, ali so meritve aktivnosti katalizatorjev za cepitev vode z alternativnim sistemom ponovljive, sem odgovorila z DA. Iz tabele št. 3 je razvidno, da se napaka alternativnega sistema giblje okoli 10 %. To je sicer dvakrat več kot pri ciklični voltametriji, kjer je napaka bližje 5 %, a ker je namen sistema predvsem uporaba v šolah in za presejalne eksperimente, je 10 % dovolj nizka napaka, da se meritve, opravljene s tem sistemom, obravnavajo kot ponovljive.

Na tretje raziskovalno vprašanje, ali je z alternativnim sistemom aktivnost katalizatorjev mogoče kvantitativno izmeriti, sem odgovorila z NE. Rezultati, ki sem jih pridobila z meritvami na alternativnem sistemu, predstavljajo kvantitativno informacijo o aktivnosti katalizatorja, a rezultatov zaradi drugačnih pogojev v alternativnem in klasičnem sistemu ne moremo primerjati z rezultati, pridobljenimi z metodo rotirajoče diskaste elektrode in tako ne moremo določiti točnosti alternativnega sistema.

V nadaljnjem raziskovanju bi lahko ugotavljala, ali je z alternativnim sistemom mogoče med seboj primerjati različne katalizatorje. Z vzpostavitvijo meritev za Ir Black kot osnovo in primerjavo vseh preostalih meritev proti tej osnovi bi lahko dobili kvantitativne meritve drugih katalizatorjev v primerjavi s katalizatorjem Ir Black.

5 VIRI IN LITERATURA

- [1] Fossil fuels and climate change: the facts. *ClientEarth*. 11. 11. 2020. [Citirano 5. 2. 2022]. <https://www.clientearth.org/latest/latest-updates/stories/fossil-fuels-and-climate-change-the-facts/>
- [2] Does oil drive inflation?. *Economic Reasearch: The FRED Blog*. 26. 11. 2018. [Citirano 5. 2. 2022]. <https://fredblog.stlouisfed.org/2018/11/does-oil-drive-inflation/>
- [3] Hydrogen Shot. *Energy.gov*. [Citirano 5. 2. 2022]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot>
- [4] Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R.L. 2008. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, let. 12, št. 2, str. 553-563. ISSN 1364-0321
- [5] Bernt, M., Hartig-Weiß, A., Tovini, M.F., El-Sayed, H.A., Schramm, C., Schröter, J., Gebauer, C. and Gasteiger, H.A., 2020. Current Challenges in Catalyst Development for PEM Water Electrolyzers. *Chemie Ingenieur Technik*, 92: 31-39. <https://doi.org/10.1002/cite.201900101>
- [6] Electrolysis of water. *Wikipedia*. 7. 2. 2022. [Citirano 12. 3. 2022]. https://simple.wikipedia.org/wiki/Electrolysis_of_water
- [7] Electrolysis of Water. *LibreTexts*. 22.2. 2022. [Citirano 5. 2. 2022]. <https://chem.libretexts.org/@go/page/53976>
- [8] Hydrogen Production: Electrolysis. *Energy.gov*. [Citirano 5. 2. 2022]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>
- [9] Alkaline water electrolysis. *Wikipedia*. 22. 2. 2022 [Citirano 6. 2. 2022]. https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_water_electrolysis
- [10] Energy transition: pioneering with hydrogen. *Nedmag*. [Citirano 21. 3. 2022]
- [11] Zhao, S., 2021. Waste to Renewable Biohydrogen. *Academic Press*. str. 139-177. ISBN 9780129216590
- [12] Finšgar, M., Milošev, I. 2007. Ciklična voltametrika – elektrokemijska metoda za študij reakcijskih mehanizmov. ISSN 0351-0716
- [13] Voltametrika. *Wikipedia*. 18. 11. 2021 [Citirano 12. 3. 2022]. <https://sl.wikipedia.org/wiki/Voltametrika#Voltamogram>

- [14] Forrister, T. Analyzing Cyclic Voltammetry at a Microdisk Electrode with Simulation. *Comsol*. 3. 7. 2018. [Citirano 12. 3. 2022]. <https://www.comsol.com/blogs/analyzing-cyclic-voltammetry-at-a-microdisk-electrode-with-simulation/>
- [15] Chronoamperometry. *Wikipedia*. 29. 8. 2021. [Citirano 12. 3. 2022]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Chronoamperometry>
- [16] Rotating disc electrode. *Wikipedia*. 3. 6. 2021. [Citirano 12. 3. 2022]. https://en.wikipedia.org/wiki/Rotating_disk_electrode
- [17] Musabikha, S., Mukhtasor, M., Wharton, J., Wood, R. 2020. Effects of Nickel-Aluminium Bronze Pre-Oxidized Films on the Cathodic Kinetics of Oxygen Reduction. *Analytical Letters*. 53:8, 1218-1232. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1700515>

ZAHVALA

Pri raziskovalni nalogi so mi pomagali mentorica na Gimnaziji Ledina prof. Lara Vertačnik, prof. Nika Cebin, ki me je povezala s Kemijskim inštitutom, kjer se je moji prošnji prijazno odzval izr. prof. dr. Nejc Hodnik. Predstavil mi je mentorico na inštitutu, doktorandko Anjo Lončar, ki mi je ves čas svetovala, z mano preživela ure v živo in na Zoomu in me vodila skozi moje raziskovalno delo. Pri mikroskopiranju na Kemijskem inštitutu mi je bil v veliko pomoč dr. Marjan Bele. Vsem se najlepše zahvaljujem za vse znanje, ki so mi ga predali, za vse nasvete, ideje in potrpljenje.

Zahvaljujem se tudi lektorici Saši Grčman za vse popravljene vejice in popravljanje zatipkanih besed. Zahvaljujem se tudi svoji razredničarki prof. Nataši Korošec za razumevanje, da ob koncu raziskovalne naloge ponavadi zmanjka časa.