

Katalysatormaterial för en effektivare vattenklyvning

att möjliggöra lagring av förnyelsebar energi

CAROLINE PALM
KASPER WESTMAN
MARINA YUDANOV
LINUS ÖGREN

Institutionen för teknisk fysik
Avdelningen för kemisk fysik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2014
Kandidatarbete TIFX02-14-50

Abstract

This work presents a broad study of the catalytic activity of possible metal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction (OER) in the electrolysis of water. Experiments are conducted in a three-electrode cell with 0,1 M KOH base electrolyte in order to rank the following metal oxides according to their catalytic ability for this reaction: IrO₂, PtO₂, ITO, Fe₂O₃, TiO₂, FTO, SnO₂, HfO₂, Nb₂O₅, all of which are on an ITO-on-glass substrate. FTO on glass is also tested, as well as Fe₂O₃ on an FTO-on-glass substrate. Indicators for catalytic ability are taken to be overpotential and exchange current density. Parallell, in-depth studies of the literature lead to suggestions as to which surface properties and material parameters are important in this process. The practical and theoretical approaches are then combined as the following possible relevant parameters are related to the performance of the metal oxides as catalysts: binding energy of OH to the catalytic surface, total number of d electrons, number of valence d electrons, enthalpy of formation of the next oxidation state, and the number of so-called outer electrons. Relationships are set up with the aim of identifying which parameters best predict catalytic activity. Of these parameters, called descriptors for the OER, binding energy of OH to the catalyst surface as calculated by computational physics methods appears the most successful. In an attempt to grasp these methods, which are the prevalent form of research in the field, they are applied for a surface of PtO₂. A relaxation of this surface as well as its binding energy for O is presented, which according to the literature scales linearly to the binding energy for OH. In order to tie this work to technological advances in society and to renewable energy systems where hydrogen can be used either to store energy or to create biofuels such as methane, calculations are made for the actual efficiency of hydrogen production of the most economically sound catalyst identified in this work.

IrO₂ was identified as the best catalyst for the OER, and Nb₂O₅ as the worst. This was confirmed by the best descriptor for catalytic ability which was shown to be binding energy between catalyst surface and intermediate OH. Other descriptors were at best moderately predictive, or too complex to be included in a study on this level. The performance of a catalyst for the OER is shown to be critical for the economical viability of an industrial hydrogen production based on electrolysis.

Sammanfattning

Detta arbete presenterar en bred studie av den katalytiska aktiviteten hos flertalet metall-oxider som möjliga katalysatorer för syrgasutvecklingsreaktionen i elektrolysen av vatten. Experiment utförs i en tre-elektrodcell med 0,1 M KOH basisk elektrolyt för att rangordna följande metalloxider efter sin katalytiska förmåga för denna reaktion: IrO_2 , PtO_2 , ITO, Fe_2O_3 , TiO_2 , FTO, SnO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , samtliga deponerade på ett substrat av ITO på glas. FTO på glas och även Fe_2O_3 på ett substrat av FTO på glas testas också. Överpotential och *exchange current density* används som indikatorer för katalytisk aktivitet. Parallellt med detta utförs uttömmande litteraturstudier, utifrån vilka följande ytegenskaper och materialparametrar som påverkar processen relateras till metalloxidernas prestanda som katalysatorer: bindningsenergin för OH till katalysatorytan, totalt antal d-elektroner, antalet valens-d-elektroner, formationsentalpi av nästa oxidationstillstånd och antalet så kallade yttre elektroner. Vidare ställs förhållanden upp med målet att utröna vilken materialparameter som bäst förutspår katalytisk aktivitet. Av sådana parametrar, kallade deskriptorer för syrgasutvecklingen, framkommer att bindningsenergin för OH till katalysatorytan utifrån datorstödda fysikaliska beräkningar den mest lyckosamma. I ett försök att greppa dessa beräkningsmetoder, som är de just nu dominerande inom fältet, appliceras de på en yta av PtO_2 , och en relaxation för denna yta såväl som dess bindningsenergi för O räknas fram, som enligt litteraturen skalar linjärt mot motsvarande energi för OH. För att knyta an arbetet till tekniska framsteg i samhället och till förnyelsebara energisystem där vätgas kan användas för att antingen lagra energi eller skapa andra bränslen, till exempel metan, görs uträkningar för effektiviteten av den faktiska vätgasproduktionen för den mest lämpliga katalysatorn identifierad i arbetet.

IrO_2 identifierades som den bästa katalysatorn för syrgasutvecklingen, och Nb_2O_5 som den sämsta. Detta bekräftades av den bästa deskriptorn för katalytisk aktivitet som visade sig vara bindningsenergin mellan katalysatorytan och OH-intermediären. Andra deskriptorer visades på sin höjd kunna göra medelmåttiga förutsägelser, eller vara för komplexa för att inkluderas i denna studie. En katalysators prestanda för syrgasutvecklingen visas vara kritisk för industriell ekonomisk gångbarhet av en vätgasproduktion baserad på elektrolyt.

Förord

Detta kandidatarbete har utförts vid institutionen för teknisk fysik på Chalmers tekniska högskola i Göteborg. Arbetet är en teoretisk och experimentell undersökning av metalloxider som katalysatormaterial för en effektivare vattenspjälkning vid utvinningen av vätgas. Förhoppningen är att resultaten ska kunna användas som stöd för val av katalysator till denna process, och även som underlag för vidare forskning i ämnet.

Vi vill ödmjukast tacka våra handledare på institutionen: Anders Hellman, för att det är så skönt att vara teoretiker; Björn Wickman, för du är evigt tålmodig och pedagogisk; Beniamino Iandolo, för du alltid vill hjälpa till. Utan er hade vi aldrig kommit över förtvivlan att inte kunna rädda världen med ett kandidatarbete, och utan er hade vi inte heller börjat se vulkaner i allt.

Kontaktuppgifter till författarna:

Caroline Palm palmc@student.chalmers.se

Kasper Westman kasperw@student.chalmers.se

Marina Yudanov yudanov@student.chalmers.se

Linus Ögren linusog@student.chalmers.se

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Bakgrund	2
1.2	Syfte och problembeskrivning	3
2	Teori	4
2.1	Elektrokemi	5
2.1.1	Galvaniska och elektrolytiska celler	5
2.1.2	Standardpotential - ett mått på potentialbidrag för elektroder . . .	6
2.1.3	Termodynamik i elektrokemin	6
2.2	Katalys - ett sätt att effektivisera kemiska reaktioner	8
2.2.1	Heterogen katalys	9
2.2.2	Sabatiers princip och vulkandigram	10
2.3	Kombination av elektrolys och katalys för spjälkning av vatten	11
2.3.1	Halvcellsreaktioner och syrgasutvecklingens intermediärer	13
2.3.2	Överpotential och linjära relationer hos intermediärerna	14
2.3.3	Tafelekvationen och I_0 som ett alternativt mått på ett materials katalytiska aktivitet	16
2.4	Metalloxiders egenskaper vid elektrokatalys	17
2.4.1	Struktur, aktiva säten och oxidationstal	17
2.4.2	Pourbaixdiagram som indikation för stabilitet	19
2.5	Beräkningsmetoden DFT - en funktionalbeskrivning av Schrödingerekva- tionen	21
2.6	Deskriptorer för syrgasutvecklingen i katalys av vatten	24
2.6.1	Ytans bindningsenergi till adsorbanter	24
2.6.2	Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd	24
2.6.3	Antal d-elektroner	24
2.6.4	”Yttre elektroner”	24
2.6.5	Fyllnadsgrad av e_g -orbitalen	25
2.6.6	Övriga deskriptorer	26

2.7	Teori gällande experimentella metoder i projektet	26
2.7.1	En elektrolytisk mätcell - arbetselektrod, motelektrod och referen- selektrod	27
2.7.2	Cyklisk voltammetri - strömförändring vid potentialvariation . . .	28
2.7.3	Tekniker för ytkarakterisering - XPS och SEM	28
2.8	Verkningsgrad för katalys av vattenspjälkning	29
3	Metod	31
3.1	Tillverkning av elektroder från materialprover	32
3.2	Celluppställning och elektrokemiska mätningar	33
3.3	Bestämning av elektrodernas ytareal	34
3.4	Dataanalys för framtagning av överpotential och I_0	34
3.5	XPS-mätning av elektrodernas ytsammansättning	36
3.6	Ytrelaxation och O-bindningsenergi med DFT-beräkningar	36
3.7	Mätning av ohmiska förluster för jämförelse av verkningsgrader	38
3.8	Uppskattning av producerad vätgas och dess ekonomiska värde	39
3.9	Litteraturstudier gällande deskriptorer	40
4	Resultat	41
4.1	Katalysatorernas prestation för syrgasutveckling	42
4.2	Deskriptorer som beskriver katalysatorernas prestation	44
4.2.1	Ytans bindningsenergi till OH som deskriptor	44
4.2.2	Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd som deskriptor	45
4.2.3	Antal d-elektroner som deskriptor	47
4.2.4	Antal yttre elektroner som deskriptor	49
4.2.5	Övriga deskriptorer	50
4.3	Vidare resultat av cyklisk voltammetri	50
4.3.1	Ett avvikande beteende för HfO_2	50
4.3.2	Problem med stabiliteten hos CrO_x	51
4.4	Ytrelaxation och O-bindningsenergi från DFT-beräkningar	52
4.5	Resultat från mätningar med XPS	54
4.6	Verkningsgrader för befintlig cell och tänkt uppskalning	55
4.7	Uppskattning av mängden producerad vätgas och dess kostnad	56
5	Diskussion och slutsats	57
5.1	Deskriptorer	58
5.1.1	Ytans bindningsenergi till adsorbanter	58
5.1.2	Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd	58
5.1.3	Antal d-elektroner	59
5.1.4	"Yttre elektroner"	59
5.1.5	Övriga	60
5.1.6	Samband mellan indikatorer för katalytisk aktivitet	60
5.1.7	Diskussion kring antaganden för deskriptorerna för vissa metalloxider	61

5.2	Beräkningar av bindningsenergier med DFT	62
5.2.1	Goda resultat för bindningsenergin för syre	62
5.2.2	En relaxerad yta med antydningar till asymmetrisk relaxation . . .	62
5.3	Stora standardavvikelser i mätdata	63
5.4	Val av onset	63
5.5	Pålitligheten påverkas av laborativa förfaranden	64
5.5.1	Stabilitet	64
5.5.2	Ytbestämning	64
5.5.3	Vikten av renhet vid mätningar	65
5.5.4	Övriga felkällor vid mätningarna	65
5.6	Kontroll av material	66
5.7	Spjälkning av vatten sett ur ett större perspektiv	66
5.7.1	Koppling mellan valet av katalysator och verkningsgrad	66
5.7.2	Inverkan av ohmiska förluster	67
5.7.3	Användning av fallet på Gotland som beräkningsexempel	67
5.7.4	Behov av en fungerande energilagring med hjälp av vattenklyvning	68
5.8	Slutsats och framtidsutsikter	68
Litteraturförteckning		70
A	Medelvärden och standardavvikelser för mätdata	i
B	Visualiserad mätdata från samtliga mätningar	iv
C	Vulkandiagram med bindningsenergin för OH* som deskriptor	vi
D	Beräkning av entalpiförändringar vid övergång till högre oxidations- tillstånd	vii
E	Vulkandiagram med entalpiförändring som deskriptor	ix
F	Elektronkonfiguration och antal d-elektroner för metaller i metallox- iderna som undersökts	xi
G	Vulkandiagram med antal d-elektroner som deskriptor	xii
H	Resultat från mätningar med XPS	xiv
I	Exempelberäkning av producerad vätgas	xviii
J	Sammanställd information om ytor aktuella för beräkning av bind- ningsenergier	xix

Förkortningslista

ALD Atomic Layer Deposition	En materialtillverkningsteknik som beskrivs i avsnitt 3.1
ASE Atomic Simulation Environment	Simuleringsverktyg skrivet i Python som tillhandahåller moduler för manipulation, analys och beräkningar av atomer och molekyler
DFT Density Functional Theory	En funktionalbaserad metod att finna grundtillståndsenergin och elektrondensiteten i atomer, molekyler och material.
ESCA Electron Spectroscopy Chemical Analysis	Annan benämning för XPS (se XPS)
RHE Reversible Hydrogen Electrode	En pH-kompenserad referenselektrod för tre-elektroduppställningar
SEM Svepelektronmikroskopi	Ett mikroskop där en elektronkanon används för att slå ut fotoner med röntgenvåglängder, fotonerna registreras och används för karakterisering av materialet
SHE Standard Hydrogen Electrode	En referenselektrod för tre-elektroduppställningar vid standardförhållanden
XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy	En kvantitativ spektroskopisk analysmetod för att kunna bestämma materials sammansättning

Symbolförteckning

Symbol	Betydelse	Enhet
E	Reaktionens elektromotoriska spänning	[V]
E°	Reaktionens elektromotoriska spänning vid standardförhållanden	[V]
R	Allmänna gaskonstanten	[J/mol K]
F	Faradays konstant	[C/mol]
z	Antal elektroner som en elektrokemisk process omsätter	
Q	Elektrisk laddning (elmängd)	[C]
I	Elektrisk ström	[A]
n	Substansmängd	[mol]
M	Molmassa	[g/mol]
ΔH	Entalpiförändring	[J/mol]
ΔG	Förändring av Gibbs fria energi	[J/mol],[eV]

1

Inledning

Mer och mer av den moderna forskningen handlar om hållbara energitekniska lösningar. Både omvandling och lagring av energi är högaktuella frågeställningar, men ingen har ännu kommit på ett svar som är ekonomiskt och socialt hållbart. Möjligheten att klyva vatten för att framställa vätgas som lagringsbar energiform finns, men har idag för låg verkningsgrad för att vara kommersiellt gångbart. Arbetet undersöker det begränsande steget i sådan vattenklyvning, och föreslår hur man bäst kan avgöra vilka katalysatorer som gör processen mindre förlustbetingad. Här ges en bakgrund till ämnet, samt en formulering av syfte och problem.

1.1 Bakgrund

I dagsläget finns stora utmaningar när det kommer till världens energiförsörjning. Med ändliga resurser av fossila bränslen och allt mer uppmärksammade miljöfrågor, har man på senare år i större utsträckning riktat sig till förnyelsebara resurser med hopp om svaret på energifrågan [1].

Denna omställning ger dock upphov till nya energitekniska utmaningar, speciellt då förnyelsebara energikällor till viss del är oförutsägbara. Vindkraften är ett tydligt exempel på detta, och i de fall då energiproduktionen överstiger energibehovet kan vindkraftverk behöva stängas av för att skydda nätet från överbelastning trots att energi potentiellt kan utvinnas. För att ta tillvara på överskottsenergin finns därför ett intresse att kunna lagra överproduktionen och sedan använda den vid tillfällen då energiproduktionen inte motsvarar behovet [2].

En lösning på tidigare nämnda problem kan vara att använda överskottsenergin för att klyva vatten till vätgas och syrgas. Reaktionen kan utföras med elektrolys, som innebär att klyvningen sker med hjälp av elektricitet. Vätgas är en energität molekyl och den elenergi som investeras vid klyvningen kan sedan återföras till elenergi med hjälp av bränsleceller. Vätgasen kan också användas för att framställa kolbaserade bränslen, exempelvis metanol eller metan [3], varav det senare undersöks bland annat i ett kandidatarbete på institutionerna för tillämpad mekanik och kemi- och bioteknik på Chalmers (TMEX-02-14-22).

För att en sådan lösning ska vara ett gångbart ekonomiskt alternativ krävs att utvinningen av vätgas genom elektrolys är energieffektiv. För elektrolysen finns en termodynamiskt bestämd potential på 1,23 V; teoretiskt ska detta räcka för att klyva vatten. I verkligheten behövs en högre potential än den ideala för att driva reaktionen, och skillnaden mellan verkligt och idealt fall resulterar i rena förluster som benämns överpotential. Överpotentialen härstammar från flera faktorer - materialegenskaper, resistansförluster i uppställningen samt försämrade prestanda på grund av nedbrytning av materialet [4]. Den termodynamiskt ideala potentialen är en central siffra för forskningen på området och mycket resurser läggs på att närma sig den [5].

Vattenklyvningen kan delas upp i två halvcellsreaktioner: en reaktion vid anoden där syrgas bildas, och en vid katoden där det bildas vätgas. Eftersom syrgasutvecklingen är den halvcellsreaktion som bidrar mest till överpotentialen [6] har den också störst förbättringsmöjligheter. Ett sätt att förbättra effektiviteten av kemiska reaktioner är att använda en så kallad katalysator – ett material som deltar i och underlättar reaktionen, men som självt inte förbrukas [7]. Grundforskningen som bedrivs inom fältet handlar mycket om katalytisk aktivitet hos speciella material [8], medan industrin mer ägnar sig åt minskningen av förluster till följd av uppskalning eller design av cell [4]. Här ligger fokus på att undersöka katalysatormaterial för en mer effektiv syrgasutveckling, och därmed en mer effektiv vattenklyvning och vätgasutvinning.

1.2 Syfte och problembeskrivning

Projektets syfte är att förmedla en bred bild av fältet elektrokatalys av vatten till syrgas och vätgas med ett fokus på katalys av syrgasutvecklingen, samt illustrera nyttan för vätgasproduktionen som framsteg i detta forskningsfält kan ge. Syftet uppnås genom att försöka besvara följande två centrala frågor:

1. Vilka parametrar är relevanta hos en metalloxid för att beskriva och förbättra den katalytiska aktiviteten för syrgasutvecklingen?
2. Vilken påverkan har en bra katalysator för vätgasproduktion med avseende på effektivitet och kostnad?

Syrgasutvecklingen, som är det begränsande steget i vattenklyvning, tas upp i ljuset av forskningen på katalysatormaterial. Såväl experiment som litteraturstudier och datorstödda beräkningar utförs för att förstå hur den kan förbättras. Vattenklyvningsreaktionen beskrivs, bedrivs och analyseras för att utreda vilken egenskap som avgör en katalysators prestation för syrgasutvecklingen, och alltså vilken egenskap som sannolikt kan användas som grund för katalysatorval. Den första delen av arbetet har främst karaktären av grundforskning, vilket innebär att katalysatorförmågan hos den syrgasutvecklande elektroden isoleras och frikopplas i största möjliga mån från andra förbättringar av vätgasutvinningen.

Den andra delen av arbetet betraktar istället reaktionen som helhet och vätgasen som bildas utifrån den nytta som en effektivisering tack vare bättre katalysatormaterial skulle innebära. Beräkningar av verkningsgrad utförs för det mest lovande materialet som testats experimentellt. Vidare ställs den experimentella uppställningen mot en industriell tillämpning för att illustrera den kombinerade effekten av optimerad katalysator och uppställning på vätgasproduktionen.

2

Teori

Elektrolys av vatten till syrgas och vätgas ligger i gränslandet mellan kemi och fysik. Avsnittet behandlar relevant teori för att lägga grunden för förståelsen av resten av arbetet. Läsaren får en introduktion i elektrokemi, katalys, metalloxider, elektrolys av vatten, deskriptorer i litteraturen och de datorbaserade beräkningsmetoder som är relaterade till arbetet. Även teorin bakom de valda experimentella metoderna förklaras, och begreppet verkningsgrad för syrgasbildningen introduceras.

2.1 Elektrokemi

Elektrokemi är en gren inom kemin som behandlar omvandlingen av elektrisk energi i kemiska reaktioner. Elektrokemin innefattar ofta transport av elektroner från ett ämne till ett annat, något som är en del av många viktiga processer i naturen, däribland fotosyntes och kroppens förbränning av socker [9]. Elektrokemin är även viktig i många industriella tillämpningar, till exempel är batterier ett användningsområde som många associerar till elektrokemi.

Kemiska reaktioner som innebär transport av elektroner från ett ämne till ett annat brukar benämnas redoxreaktioner. Det ämne som blir av med elektroner oxideras och dessa elektroner överförs till ett annat ämne som då reduceras [10]. Ämnet som donerar elektroner kallas reduktionsmedel medan det ämne som tar emot elektroner kallas oxidationsmedel [11]. Redoxreaktionen brukar delas upp i två halvcellsreaktioner där oxidationsreaktionen och reduktionsreaktionen behandlas var för sig. En sådan halvcellsreaktion visas i ekvation 2.1 där Red är reduktionsmedlet som donerar elektroner, Ox är oxidationsmedlet, elektronacceptorn, och z är ett heltal som anger antalet elektroner i reaktionen. Reaktionen som går åt höger är alltså halvcellsreaktionen för oxidation och reaktionen åt vänster visar reduktionsreaktionen.



Transport av elektroner i någon form är inget annat än en ström, vilket gör det möjligt att koppla ihop de elektroder, vid vilka de två halvcellsreaktioner sker, med ett elektrolyt, i vilket joner kan flöda, i ena änden och en ledning i andra änden och sedan mäta strömmen som flyter genom ledningen. En sådan koppling kallas för en cell. Den elektrod i cellen där materialet oxideras och förlorar elektroner för anod och den elektrod som reduceras och får elektroner kallas katod [10].

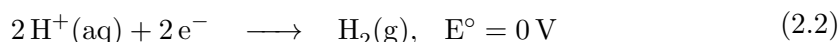
2.1.1 Galvaniska och elektrolytiska celler

De reaktioner där elektronflytten är energimässigt gynnsam och sker spontant kan användas som ett sätt att utvinna elektricitet, som i ett batteri. Sådana celler kallas för galvaniska. För de redoxreaktioner som inte sker spontant måste elektricitet istället tillföras för att driva reaktionen, vilket till exempel händer vid laddning av samma batteri [10]. Celler där spänningen driver elektronerna åt ett visst håll och tvingar fram den önskvärda reaktionen kallas elektrolytiska. I detta projekt ligger fokus på att förbättra effektiviteten av den elektrolytiska cell som med hjälp av en pålagd potential spjälkar vatten [10].

2.1.2 Standardpotential - ett mått på potentialbidrag för elektroder

Varje elektrod i en cell ger ett karakteristiskt bidrag till cellens potential. Bidraget kallas standardpotential, E° , och kan ses som ett mått på hur gärna elektroden tar upp eller släpper ifrån sig elektroner. En mer negativ standardpotential innebär en starkare elektrondonerande förmåga. Standardpotentialen är definierad vid standardförhållanden, som för vätskor och fasta faser innebär att de är rena, att lösningar har koncentrationen 1 mol/dm^3 och att gaser har trycket 1 bar.

En cells totala standardpotential, E°_{cell} , är skillnaden mellan de två elektrodernas standardpotentialer och kan användas för att avgöra om en reaktionen i cellen är spontan eller ej; en positiv cellpotential innebär att reaktionen kommer att ske spontant och en negativ potential innebär att den inte kommer att göra det [10]. Tyvärr går det inte att isolerat mäta potentialbidraget från en ensam elektrod; endast en cells totala potential låter sig mätas. För att kunna skapa jämförbara värden på de enskilda elektrodernas standardpotential används istället en speciell referenselektrod, väteelektroden, vars potentialbidrag har definierats till 0 V vid alla temperaturer [10]. Vid väteelektroden sker följande halvcellsreaktion:



där $E^\circ = 0 \text{ V}$ är potentialbidraget. Vid standardförhållanden kallas väteelektroden för standardväteelektroden (SHE från engelskans *standard hydrogen electrode*). Med hjälp av standardväteelektroden kan värden för andra halvcellsreaktioners standardpotential tabelleras relativt standardväteelektroden [10]. Dessa värden kan sedan kombineras för att dra slutsatser om hur en godtycklig cell kommer att bete sig, det vill säga om den är galvanisk eller elektrolytisk och i vilken utsträckning den är det.

Att vätejonerna, H^+ , i väteelektroden, vid standardförhållanden finns i koncentrationen 1 mol/dm^3 innebär att lösningens pH är noll. En mer specifik version av standardväteelektroden som korregerar för nollskilt pH är den reversibla väteelektroden (RHE från engelskans *reversible hydrogen electrode*); då görs korrektionen genom att lägga till 59 mV per pH-enhet [12].

2.1.3 Termodynamik i elektrokemin

I elektrokemin sker omvandlingar mellan kemisk energi och elektrisk energi. Det är därför av intresse att studera termodynamikens i det elektriska arbete som utförs när en laddning transporteras genom en potentialskillnad [13].

Termodynamikens första huvudsats lyder:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.3)$$

där ΔU är förändringen i inre energi hos ett system, Q är värmen som absorberas av systemet och W är arbetet som uträttas på systemet. Genom att studera ett system som genomgår en reversibel process vid konstant tryck och temperatur kan ett uttryck för det elektriska arbetet, w_e . Systemet antas utföra enbart mekaniskt och elektriskt arbete. Den inre energin kan då skrivas

$$\Delta U_{T,P} = T\Delta S - P\Delta V + w_e \quad (2.4)$$

där indexeringen i $\Delta U_{T,P}$ visar att temperatur respektive tryck är konstant, $T\Delta S$ är värmen, Q , och $P\Delta V$ är det mekaniska arbetet [13].

Vid konstant tryck kan systemets entalpiförändring skrivas som

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V \quad (2.5)$$

och vid konstant temperatur kan förändringen i Gibbs fria energi skrivas som

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \quad (2.6)$$

Kombination av (2.4), (2.5) och (2.6) ger

$$\Delta G = w_e \quad (2.7)$$

som säger att det elektriska arbetet är lika med förändringen i Gibbs fria energi vid konstant tryck och temperatur [13].

När z elektroner transporteras genom en potentialskillnad, E , utförs ett elektriskt arbete som är lika med elektronernas totala laddning gånger potentialskillnaden. Faradays konstant, F , är definierad som laddningen hos en mol elektroner [10]. Det elektriska arbetet kan därför skrivas som

$$w_e = -zFE \quad (2.8)$$

vilket i sin tur, enligt (2.7), leder till att systemets förändring i Gibbs fria energi kan skrivas enligt

$$\Delta G = -zFE \quad (2.9)$$

Om E mäts i volt (V), F anges i coulomb per mol (C/mol) och z är antalet mol elektroner per mol reaktion (mol/mol) får ΔG enheten joule per mol (J/mol) [13]. Observera dock

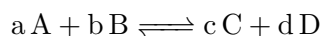
att detta uttryck enbart är giltigt då processerna är reversibla och tryck och temperatur är konstanta [10].

Vid standardförhållanden skrivs (2.9) enligt

$$\Delta G^\circ = -zF E_{\text{cell}}^\circ \quad (2.10)$$

En spontan reaktion som sker vid konstant tryck och temperatur resulterar, enligt termodynamikens andra huvudsats, i en minskning i Gibbs fria energi. För en reaktion som inte sker spontant kommer istället Gibbs fria energi lokalt öka då reaktionen sker [10]. Detta förklarar varför en positiv cellpotential enligt definition ger upphov till en spontan reaktion, som nämnades i avsnitt 2.1.2.

För den generella kemiska reaktionen



kan förändringen i Gibbs fria energi skrivas enligt

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(\alpha_C)^c (\alpha_D)^d}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b} \quad (2.11)$$

där T är temperaturen, R är den allmänna gaskonstanten och α är ett ämnes aktivitet, som kan beskrivas med exempelvis partialtryck eller koncentration [10].

Genom insättning av (2.9) och (2.10) i (2.11) fås Nernst ekvation

$$E = E_{\text{cell}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\alpha_C)^c (\alpha_D)^d}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b} \quad (2.12)$$

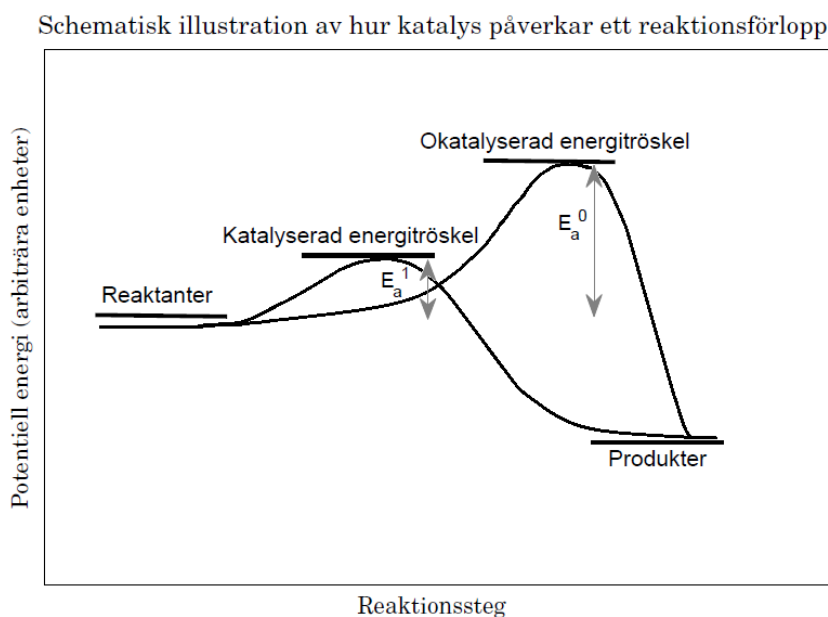
som relaterar potentialen genererad av en elektrokemisk cell till de ingående ämnens aktivitet och standardpotentialen.

Nernst ekvation kan sedan användas för att ta fram så kallade pourbaixdiagram som anger vilket oxidationstillstånd som är termodynamiskt gynnsamt för ett ämne i ett givet system (se avsnitt 2.4.2).

2.2 Katalys - ett sätt att effektivisera kemiska reaktioner

Kemiska reaktioner kan påskyndas med hjälp av en katalysator. Katalytiska processer ligger till grund för ca. 85-90% av de kemiska produkterna som tillverkas idag [14], och

även om katalys har funnits i industriella tillämpningar i ungefär 150 år, baseras fältet fortfarande lika mycket på empiri som teori [7]. En katalysator möjliggör en alternativ reaktionsväg med en lägre kostnad i aktiveringsenergi än vanligt, utan att själv förbrukas i reaktionen [10]. Figur 2.1 illustrerar detta med en lägre energitröskel för det katalyserade förloppet.



Figur 2.1: En konceptuell bild av hur katalys kan påverka ett reaktionsförlopp. Utan katalysator krävs E_a^0 i aktiveringsenergi för att åstadkomma önskad reaktion. Med katalysator sänks denna aktiveringsenergi till E_a^1 .

2.2.1 Heterogen katalys

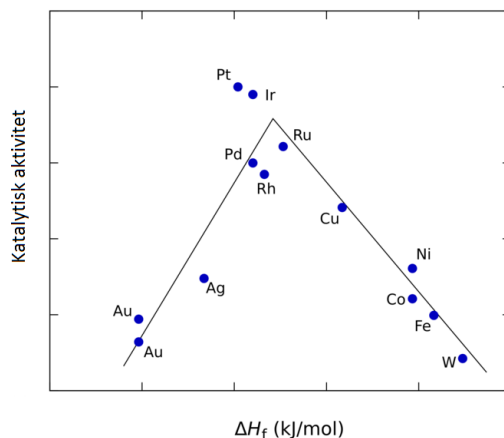
Katalys delas vanligtvis upp i homogen katalys och heterogen katalys, där benämningen homogen används när reaktanter och katalysator är i samma fas. Heterogen katalys utmärks istället av att det finns ett ämne vars yta möjliggör adsorption (inbindning) av reaktanter och påverkan på bindingsenergies hos reaktanten. I fallet med spjälkning av vatten gäller att en vattenmolekyl binder in till ytan, vilket försvagar dess egna inbördes bindningar och gör att det blir lättare att bryta isär vattenmolekylen. Andra grupperingar av atomer – i detta sammanhang kallade intermediärer – blir energimässigt mer fördelaktiga att uppnå med katalysatorn [15]. Hur gärna dessa delreaktioner sker samt vilka intermediärer som behöver bildas för att reaktionen ska gynnas är centrala frågor. Olika katalysatorers ytor ger upphov till olika bindingsenergies för sådana intermediärer. Vilka egenskaper som kan bestämma hur aktiv en katalysator är, är en av huvudfrågorna i detta projekt tas upp närmare avsnitt 2.6.

Katalysatorytan är helt avgörande för heterogen katalys [14]. I tillämpningar med miljöanknytning är ofta övergångsmetallerna, metalloxider och ädla metaller fördelaktiga katalysatorer [7]. För vattenspjälkning har halvcellsreaktionen som bildar *vätgas* i nuläget platina som i princip ideal katalysator. Platina är även en relativt god katalysator för syrgasutvecklingen, men har fortfarande en såpass hög överpotential att det finns mycket att vinna på att hitta bättre alternativ [16]. Om rena metaller används för att katalysera syrgasutvecklingen tenderar de att oxideras så att åtminstone något lager på ytan är oxiderat innan hela syremolekyler börjar bildas på ytan. Ruthenium och iridium är de enligt litteraturen hittills bästa metallerna för syrgasutvecklingen, och de oxideras när potential läggs på [17, 18]. En mer ingående utläggning av metaller och metalloxider i egenskap av katalysatorer återges avsnitt 2.4.

2.2.2 Sabatiers princip och vulkandigram

En princip för att beskriva katalytisk aktivitet utvecklades under tidigt 1900-tal av den franska kemisten Paul Sabatier. Principen säger att för att uppvisa en bra heterogen katalytisk aktivitet måste den eller de intermediärer som existerar på en katalystorns yta måste vara tillräckligt hårt bunden till ytan för att kunna bildas och finnas i tillräcklig mängd, men också tillräckligt svagt bundna för att kunna reagera vidare. Hur stabila intermediärerna är kan bero på flera olika egenskaper hos katalysatorn, men genom att identifiera åtminstone en sådan egenskap kan man med en kombination av teoretiska och experimentella metoder framställa ett så kallat vulkandigram, först introducerat av A. Balladin [19]. Ett sådant diagram kan genomgående underlätta analysen, både av vilka de relevanta parameterar att studera är, och hur det numeriska värdet hos en relevant parameter påverkar den katalytiska aktiviteten.

I ett vulkandigram ritas på ena axeln den studerade parametern ut medan den andra axeln tillägnas den storhet som i det gällande sammanhanget definierar katalysatorns prestanda. Detta kan till exempel vara aktiveringsenergi hos reaktionen eller reaktionshastighet. Med hjälp av Sabatiers princip och ett kemiskt och fysikaliskt välmotiverat val av parametrar kommer det vara möjligt att producera en graf som har formen av en vulkan. Värdet på parametrarna långt till höger kommer svara mot en för starkt eller för svagt bunden intermediär. Värden till vänster kommer avspejla det motsatta beteendet gentemot högersidan. Ett exempel på ett vulkandigram återfinns i figur 2.2. På ena axeln ritas en deskriptor ut - i detta fall formationsentalpin för intermediären, ΔH_f , då denna relaterar till intermediärens stabilitet. På den andra axeln ges ett mått på den katalytiska aktiviteten för ytan.



Figur 2.2: Exempel på vulkandiagram med formationsentalpi för intermediären som deskriptor. Bilden är baserad på data tagen från [19].

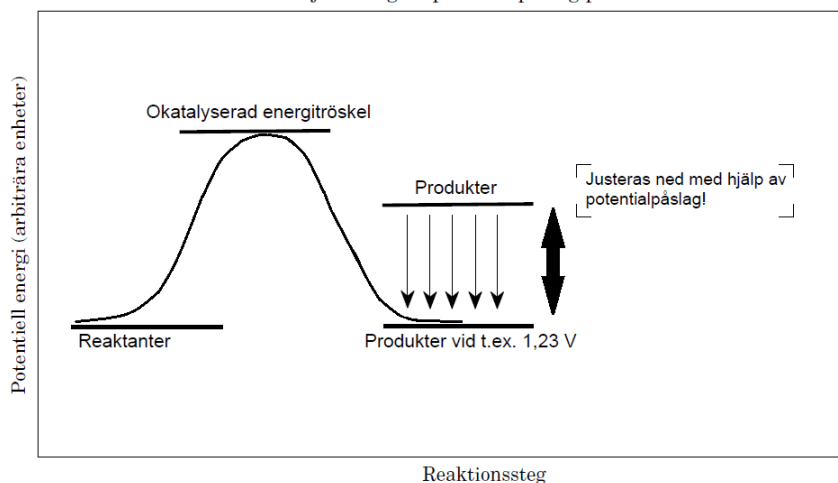
2.3 Kombination av elektrolys och katalys för spjälkning av vatten

Spjälkning av vatten till syrgas och vätgas kan skrivas enligt



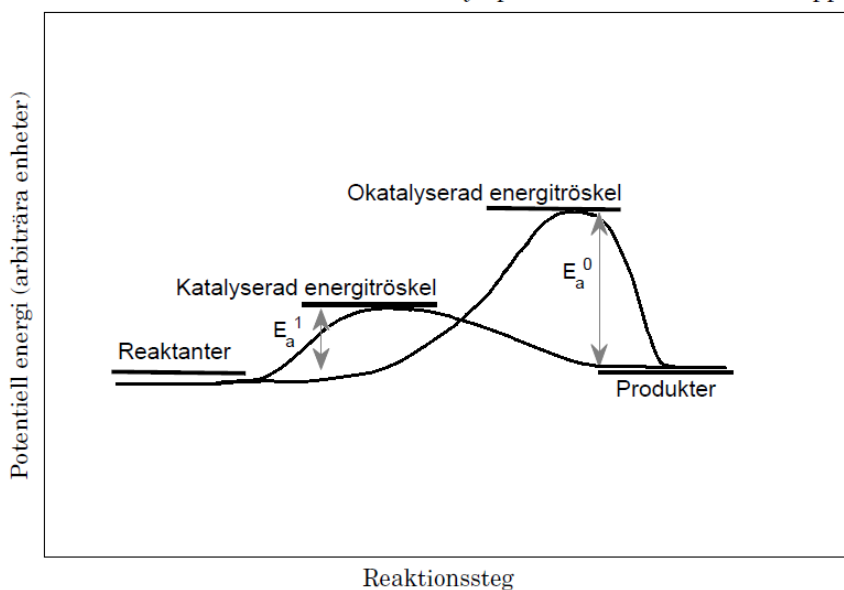
som inte är en spontan reaktion, men kan drivas genom elektrolys. När en potential läggs på förskjuts det termodynamiska jämviktsläget mellan reaktanter och produkter i reaktionen på ett sådant sätt att produkterna blir mer fördelaktiga energimässigt, detta illustreras i figur 2.3a. Vid standardförhållanden måste, som tidigare nämnt, minst 1,23 V påföras för att elektrolys av vatten [10] skall kunna ske. Vid detta potentialpåslag är det termodynamiskt möjligt att driva reaktionen, men i praktiken måste potentialpåslaget vara större. Den extra spänning som måste påföras utöver 1,23 V benämns överpotential [10]. För att dessutom minska energibarriären för reaktionen kan elektrolys kombineras med katalys genom att belägga ena elektrodytan med ett katalysatormaterial. Detta fenomen benämns elektrokatalys och ger en kombination av effekterna i figur 2.1 och 2.3a, som visas och förklaras i figur 2.3b. Figuren visar att de två effekterna tillsammans sänker aktiveringsenergin och därmed i förlängningen överpotentialen. Inom ämnet katalytisk aktivitet och elektrokatalys behandlas de kinetiska och mekaniska effekterna av de bindningar som skapas av reaktanter, produkter och/eller intermediärer med elektrodytan [20].

Schematisk illustration av hur justering av potentialpåslag påverkar ett reaktionsförlopp



(a) Bilden visar konceptuellt påverkan av potentialpåslag för vattenspjälkningen. Reaktionen, vars produkter ligger högre i potentiell energi, vill inte ske spontant utan tvingas fram genom att sänka "nivån" med hjälp av en spänning.

Schematisk illustration av hur katalys påverkar ett reaktionsförlopp



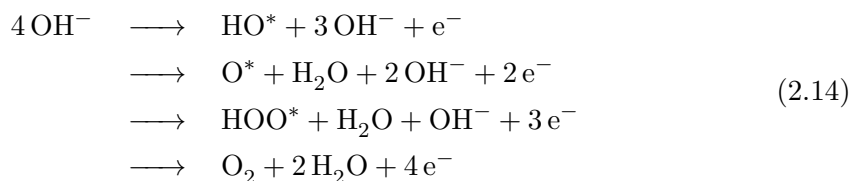
(b) Figuren visar den kombinerade verkan av katalys och elektrolys, så kallad elektrokatalys. Effekterna i figur 2.1 och 2.3a slås samman för att dels sänka aktiveringsenergin, dels sänka produkternas potentiella energi.

Figur 2.3: Påverkan på reaktionsförloppet av elektrolys och kombinerad elektrolys och katalys, så kallad elektrokatalys.

I detta avsnitt beskrivs vattenklyvningen och orsaken till dess överpotential mer ingående.

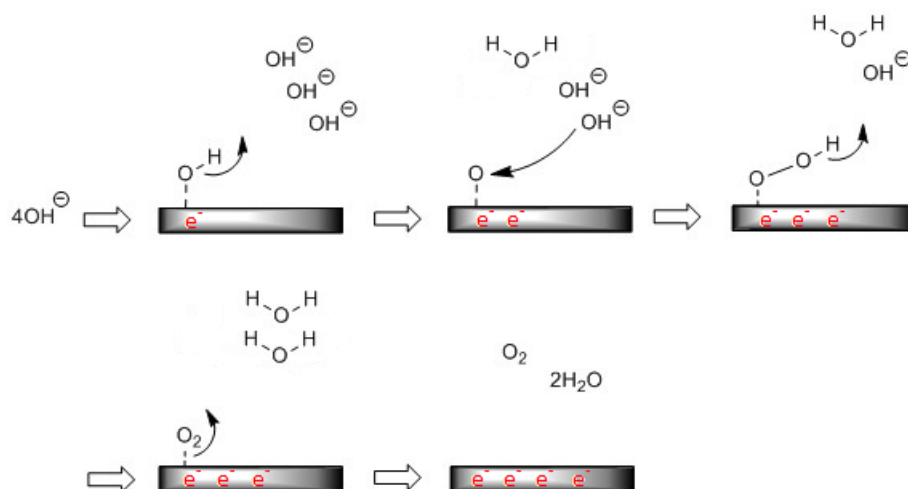
2.3.1 Halvcellsreaktioner och syrgasutvecklingens intermediärer

En vedertagen mekanism för syrgasutvecklingen, som är en av halvcellsreaktionerna i vattenklyvningen i ekvation 2.13, sker via tre intermediärer som gör att halvcellsreaktionen i basisk elektrolyt kan skrivas enligt



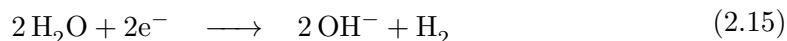
där asteriskmarkeringen används på så sätt att de reaktanter med asterisk har bildat ett så kallat aktivt komplex med katalysatorytan på elektroden [17]. En hydroxidjon släpper alltså ifrån sig en elektron och binder in till ett tomt säte vid ytan och bildar HO^* . Därefter lossnar en proton och bildar vatten med en hydroxidjon i elektrolyten, och O^* bildas på ytan. Ytterligare en hydroxidjon adsorberas och HOO^* bildas. HOO^* släpper sedan en proton till elektrolyten och en elektron till kretsen, varvid syrgas kan desorbera från ytan. Det aktiva sätet är sedan tomt igen vilket gör det möjligt för en ny hydroxidjon att binda in till ytan [6]. Den fullständiga reaktionen för att bilda en O_2 molekyl inkluderar fyra elektroner.

I figur 2.4 visas en schematisk bild av reaktion 2.14 där de olika stegen och bindningarnas utveckling illustreras.



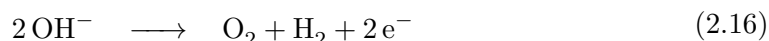
Figur 2.4: Reaktionsmekanismen för anodreaktionen i basisk miljö. Notera hur den första hydroxidjonen binder ner till ytan och frigör en vätejon, för att sedan kunna binda till syreatomen hos den andra hydroxidjonen. Notera även att denna reaktion inkluderar totalt fyra elektroner som går via elektroden till kretsen.

Vätgasbildningen vid katoden sker i basisk elektrolyt enligt



vilken också sker via intermediärer på katalysatorytan, men inte är lika komplex [21].

Summering av de två halvcellsreaktionerna ger den sammanlagda reaktionen i basisk miljö

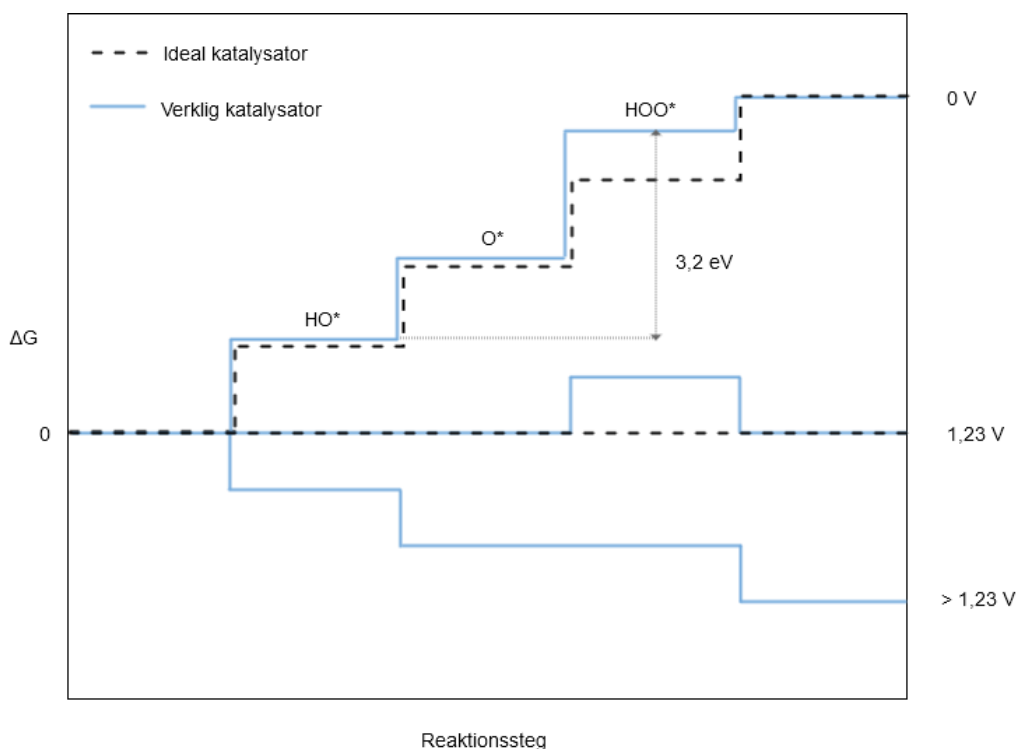


som skiljer sig från reaktion 2.13 på grund av att lösningen är basisk, då vatten i basisk lösning i stor utsträckning utgörs av hydroxidjoner. Reaktionens intermediärer är dock desamma oberoende av pH.

2.3.2 Överpotential och linjära relationer hos intermediärerna

Ett krav för att syrgasutvecklingsreaktionen ska kunna ske är att förändringen i Gibbs fria energi för den totala reaktionen är negativ, det vill säga att den är termodynamiskt gynnsam. Varje delreaktionssteg i syrgasutvecklingen (2.14) motsvarar en egen skillnad i Gibbs fria energi, vilket illustreras med trappsteg i figur 2.5. Figuren är ett förslag på

hur reaktionen skulle kunna ske på en ideal katalysator respektive en verklig katalysator. För en elektrodpotential på 0 V sker syrgasutvecklingen varken i det ideala eller verkliga fallet eftersom samtliga steg innebär en ökning i Gibbs fria energi. Det steg med högst skillnad i den fria energin är det steg som bestämmer överpotentialen eftersom det blir det sista att få en negativ ändring i Gibbs energi. I det ideala fallet har alla fyra delsteg samma förändring i fri energi, vilket gör att reaktionen ska kunna ske vid 1,23 V. I det verkliga fallet är dock de fyra stegen olika höga och då krävs att en potential högre än 1,23 V påförs för att syrgas ska utvecklas på ytan [8, 17].



Figur 2.5: Schematisk bild över Gibbs fria energi för de olika reaktionsstegen i syrgasutvecklingen i ett idealt fall (streckad svart linje) samt ett verkligt fall (heldragen blå linje). På högra sidan i figuren ses även hur förändringen i fri energi varierar vid potentialpåslag (mot SHE). Figuren tolkas så att uppåtgående trappsteg är en positiv förändring i Gibbs energi, som inte sker självant. Potentialpåslag sänker trappstegen och gör reaktionen möjlig med en negativ förändring i Gibbs energi och nedåtgående trappsteg. Notera att det är endast den ideala katalysatorn som åstadkommer syrgasutveckling vid 1,23 V; i det verkliga fallet är det tredje steget begränsande vid denna potential och hindrar reaktionen från att fullbordas på grund av skalningsrelationen [6].

Ett sätt att beräkna denna skillnad i Gibbs fria energi för de olika reaktionsstegen är med den kvantmekaniska beräkningsmetoden DFT, som behandlas närmare i avsnitt 2.5. Rossmeisl et al. [8] har med hjälp av sådana beräkningar visat på att intermediärernas fria energier är hårt knutna till varandra, till den grad att en förändring i

bindningsenergin för HO^* skalar linjärt mot en förändring i bindningsenergin för HOO^* . Om syrgasutvecklingen (2.14) sker vid ytor som binder syre för hårt är bildningen av HOO^* det begränsande steget, om ytan däremot binder syre för löst är reaktionens begränsande steg istället oxidation av HO^* . Detta ligger i linje med Sabatiers princip, som beskrivs i avsnitt 2.2.2 och säger att reaktanterna bör binda till ytan, men inte för hårt eftersom de ska kunna reagera vidare [8, 15].

Sådana skalningsrelationer innebär att reaktionsenergin för HO^* och HOO^* kommer att ändras lika mycket när man byter katalysatormaterial. Rossmeisl et al. [8] visar vidare att den linjära skalningsrelationen i bindningsenergi till metaller och oxider mellan HO^* och HOO^* enbart är en konstant som uppgår till 3,2 eV oberoende av bindningssäte. Resultaten har visats stämma väl överens med experimentella resultat och en av slutsatserna är att dessa samband definierar en minimigräns för överpotentialen till 0,2 – 0,4 V [8]. Resonemanget förutsätter dock att kinetiska begränsningar försummas [21].

2.3.3 Tafelekvationen och I_0 som ett alternativt mått för ett materials katalytiska aktivitet

Överpotential är en storhet som talar om hur mycket extra energi som behöver tillföras varje elektron i reaktionsmekanismen i ekvation 2.14 och är högst relevant i gröna energiapplikationer och fall där det är viktigt att spara energi. En annan storhet som istället relaterar till hastigheten av en katalytisk reaktion är I_0 eller *exchange current density* som beskriver den strömtäthet som existerar då framåt- och bakåtreaktionen i en process har lika stor sannolikhet att inträffa [22]. Detta är i sin tur relaterat till hur många säten som är involverade i förloppet och hur snabbt dessa katalyserar förloppet.

År 1905 presenterade Julius Tafel ett logaritmiskt förhållande mellan överpotentialen, U_{op} , och strömmen, I , enligt

$$U_{op} = a \pm b \ln(I) \quad (2.17)$$

där konstanterna a och b är karakteristiska för ekvationen och tecknet $\pm$ beror på om reaktionen sker vid anoden eller katoden [23]. Denna ekvation är kopplad till I_0 , vilket kan visas med hjälp av Butler-Volmer-relationen som för en reaktion vid anoden skrivs

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha z U_{op} F}{RT}\right) \quad (2.18)$$

där z , F , R och T är antalet elektroner som medverkar i reaktionen, Faradays konstant, allmänna gaskonstanten respektive temperaturen. α är en symmetrifaktor för aktiveringsenergin [23]. Ekvation 2.18 kan efter logaritmering skrivas på samma form som (2.17) enligt

$$U_{op} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln(I) - \frac{RT}{\alpha z F} \ln I_0 \quad (2.19)$$

där $\frac{RT}{\alpha z F}$ ofta brukar benämnas som tafel-lutningen och kallas här A . Ekvation 2.19 kan då skrivas om till

$$U_{op} = A \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.20)$$

Ekvation 2.20 benämns tafelekvationen och kan alltså användas för att bestämma I_0 genom att överpotentialen ritas upp mot naturliga logaritmen av strömmen. I grafens linjära region är lutningen densamma som tafel-lutningen. Genom att i det linjära området interpolera ner till nollnivån fås $\ln(I_0)$ som skärningen av den interpolerade linjen med ström-axeln [24].

2.4 Metalloxiders egenskaper vid elektrokatalys

Forskningen tyder på att metalloxider och legeringar av övergångsmetaller är föredragna katalysatormaterial för vattenklyvningen, men just varför vissa specifika metalloxider är bättre än andra är ännu svårt att ta fasta på [25]. Det kan handla om såväl elektronstrukturen hos ett visst atomslag som gör det mer fördelaktigt, eller att materialet preparerats på ett sådant sätt att det finns många ojämnheter i ytan som är energimässigt enklare för reaktanten att binda ner till [11]. Olika tillverkningsätt kan ge olika katalytisk aktivitet, precis som olika atomslag kan ge olika katalytisk aktivitet. Detta avsnitt behandlas metalloxider och deras egenskaper.

2.4.1 Struktur, aktiva säten och oxidationstal

Rena metaller och metallytor har karakteriserats på ett tillförlitligt sätt av fasta tillståndets fysik. Det är etablerat att metallatomer gärna lägger sig i regelbundna geometrier som kallas kristaller, och det finns många handböcker att tillgå för att beskriva hur en metalls kristallstruktur har skurits [26]. De olika skärningarna som går att göra i en kristallstruktur som ger upphov till olika ytor och plan indexeras med så kallade Millerindex: (100), (110) osv. Dessa index talar om orienteringen för hur kristallstrukturen är skuren. Generellt har metallytor samma struktur som själva metallkroppen – den så kallade bulkmetallen – med enda förändring att avståndet mellan det yttersta atomlagret och det näst yttersta minskas med ungefär fem procent [11]. Alltså kan man veta hur atomerna är ordnade på ytorna som blottas vid skärning.

Metalloxider är istället metallatomer bundna till syreatomer. Den positiva metalljonen (katjonen) omringas av flera negativa syrejoner (anjoner). Metalloxiders struktur är alltså

också regelbunden med ett bestämt antal syreatomer per metallatom, men det kan ske en markant rekonstruktion av strukturen när ytor skärs. För katalysatorytor är det önskvärt att identifiera möjliga fördelaktiga nedbindningsplatser för reaktanter, så kallade aktiva säten. De mest omtalade aktiva sätena som tas upp i litteraturen visas i figur 2.6 och är som följer:

On top/on-top:

En atom binder ner precis ovanpå en annan atom.

Bridge/brygga:

En atom lägger sig precis mellan två atomer som sitter bredvid varandra, ungefär så att den nedbundna atomen blir en "brygga" över dem.

Long bridge/lång brygga:

Precis som bryggan, med enda skillnad att det sker längs axeln där ytans atomer är längst ifrån varandra.

Three fold hollow/trefaldigt säte:

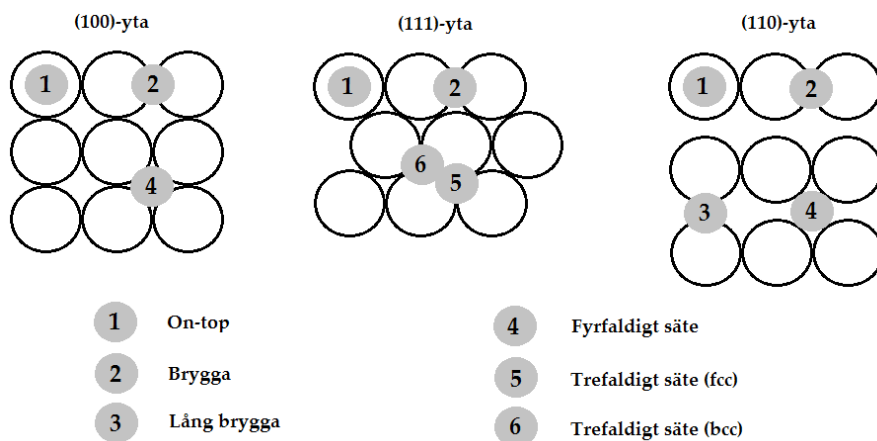
Reaktanten lägger sig mitt i trekanten skapad av tre atomer på ytan.

Four fold hollow/fyrfaldigt säte (fcc):

När fyra ytatomer bildar en fyrkant tillsammans och reaktanten binder ner i mitten av denna fyrkant. För fcc-strukturen.

Four fold hollow/fyrfaldigt säte (bcc):

När fyra ytatomer bildar en fyrkant tillsammans och reaktanten binder ner i mitten av denna fyrkant. För bcc-strukturen.



Figur 2.6: Illustration av de vanligaste aktiva sätena. Bild omritad från Chorkendorff [14]. För en genomgång av hur indexeringen av skärningsplan fungerar, och hur olika kristallstrukturer betecknas, refereras läsaren till en introduktion i fasta tillståndets fysik av Kittel [26].

Det är vid de aktiva sätana som inbindning sker, men det finns i nuläget inga enkla sätt att bestämma hur många sådana säten ett prov har [27]. Utöver dessa specifika ytstrukturer kan det dessutom finnas avvikelser från regelbundenheten i form av ”trappor”, ”hyllor” eller så kallade *kinks* på atomlagernivå. Sådana defekter tenderar att underlätta adsorption och påverkar den katalytiska processen [11].

Ett annat begrepp som används för att klassificera metalloxider är oxidationstal. Oxidationstalet för en metalloxid bestäms av hur många syreatomer som binder in till varje metallatom: till exempel kan järnoxid vara Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , och även anta andra konfigurationer. Metalloxiden har oxidationstalet noll, syreatomen har alltid oxidationstal $-II$, och metallens oxidationstal anpassar sig beroende på antalet syreatomer som binder till den. I fallet med TiO_2 gäller det alltså att syreatomerna bidrar med $2 \times -II = -4$, vilket gör att titan får oxidationstalet IV för att summan ska bli noll. Alltså har titan i titandioxid oxidationstal IV . Oxidationstalen är välkända för metalloxider men kan ändras när man skär en bulkstruktur av metalloxid och blottar ytan. Generellt gäller att ytor av metalloxid i ett lägre oxidationstillstånd är mer reaktiva än de i högre oxidationstillstånden [14].

Vidare talar man på liknande sätt om koordinationstal, som är antalet atomer som är närmsta grannar till den atom man betraktar. Detta beror mycket på vilken struktur ens ämne har; till exempel har atomerna i en bcc-struktur 8 i koordinationstal. Ytor har alltid lägre koordinationstal än bulkstrukturen, till exempel har atomerna i (100)-ytan i en bcc-struktur endast 4 i koordinationstal eftersom det vid en yta inte finns några grannar utåt i ena riktningen av planet, och fyra av åtta då går bort [10].

2.4.2 Pourbaixdiagram som indikation för stabilitet

Ett pourbaixdiagram beskriver vilket oxidationstillstånd som har lägst energi för ett ämne i ett elektrokemiskt system. Ett pourbaixdiagram skiljer på de olika oxidationstillstånden genom linjer som löper genom diagrammet och beskriver jämviktsförhållanden mellan olika tillstånd. Jämvikt här innebär att den kemiska potentialen för faserna är lika stor längs dessa linjer [28]. På ena sidan av en sådan linje kommer ett av oxidationstillstånden vara den dominerande och således mest stabil, medan ett annat oxidationstillstånd är stabilt på andra sidan. Exempel på detta visas i figur 2.7. För att rita ut dessa linjer används Nernst ekvation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (2.21)$$

För att förklara hur denna ekvation används för att skraddarsy pourbaixdiagram betraktas två för detta projekt centrala reaktioner, nämligen vätgasbildning och vattenbildningen från syre. Nedan härleds hur vätgasreaktionen används för att rita ut en linje i ett pourbaixdiagram. För vätgasbildningen som sker enligt:

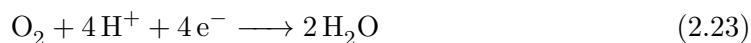


gäller det per definition att den elektromotoriska spänningen vid standardförhållanden är noll [28]. Vidare beräknas $\frac{-RT}{zF}$ till $-0,02567$. Enligt avsnitt 2.1.3 definieras jämviktskonstanten som aktiviteten av produkter genom aktiviteten reaktanter, och ämnen i sin rena form per definition har aktiviteten 1, beror jämviktskonstanten enbart i vätgasfallet av aktiviteten av vätejoner. $\ln(K)$ beräknas då via $\ln\left[\frac{1}{[\text{H}^+]}\right]$ som med logaritmlagar kan skrivas om som $-\ln[\text{H}^+]$ då $\ln\left[\frac{1}{[\text{H}^+]}\right] = \ln(1) - \ln[\text{H}^+]$ och $\ln(1) = 0$. Termen divideras med $\log(e)$ för att gå från naturliga logaritmen till tiologaritmen. Eftersom $\log(e)$ är en konstant bryts den ut, konstanten innan logaritmuttrycket får då värdet: $\frac{-0,02567}{\log(e)} = -0,059$ [28]. pH definieras som $-\log[\text{H}^+]$, varför det slutgiltiga uttrycket ser ut som följer:

$$E = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Ett samband erhålls där elektromotorisk spänning är en funktion av pH. Hur detta ser ut grafiskt visas i figur 2.7 där ett Pourbaix-diagram för tenn visar hur metallen förväntas bete sig vid olika pH och med olika potentialpåslag.

En annan relevant reaktion i projektet är syrgasreduktionen:

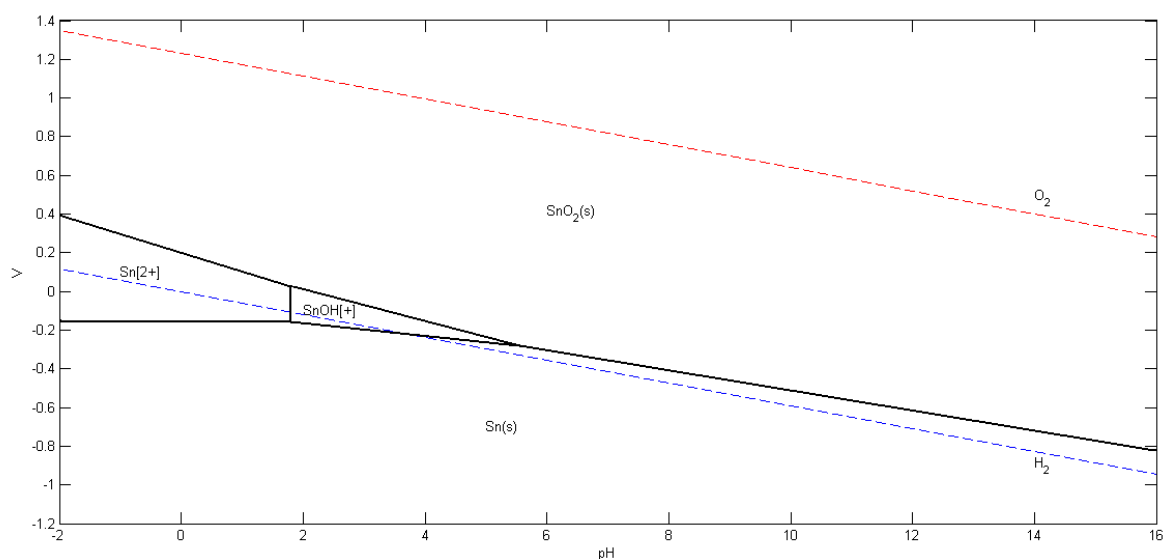


Denna fungerar på samma sätt som i vätgasreaktionen med ett undantag, nu är inte den elektromotoriska spänningen vid standardförhållanden längre noll utan har istället värdet $1,23\text{ V}$ [10]. Precis som i förra fallet erhålls ett linjärt uttryck med undantaget att det inte längre utgår från origo. Uttrycket ser ut som följer:

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

vilket illustreras grafiskt i figur 2.7. Linjen antar värdet $1,23\text{ V}$ vid $\text{pH} = 0$ och spänningen minskar linjärt med pH.

Figur 2.7 visar också jämviktssamband för tenn som illustreras genom svarta linjer och är konstruerade på samma sätt som för reaktionerna 2.22 och 2.23 fast för jämviktsreaktioner mellan olika förekomster av tenn.



Figur 2.7: Pourbaixdiagram för tenn, vid $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}$. Linjerna markerar gränserna för fasövergångarna. Till exempel ses att tenn för pH 14 och pålagd spänning $E > 0 \text{ V}$ sannolikt är i tillståndet $\text{SnO}_2(\text{s})$. Figuren visar också jämviktssamband för vätegasbildning (blå streckad linje) och syrgasreduktion (röd streckad linje). Bilden har sitt ursprung i [29].

Ett pourbaixdiagram ger en uppfattning om tillståndet för en metalloxid bör befinna sig vid ett visst pH och viss påförd spänning. Diagrammen tar dock inte hänsyn till systemets kinetik. Även om ett visst tillstånd är stabilt inom ett givet område betyder inte det att det är tillståndet som kommer att dominera om kinetiken begränsar; det kan helt enkelt ta för lång tid att nå ett visst tillstånd.

Att betrakta en metalloxids stabilitet är av stor vikt för att ha tillförlitlighet i elektrokemiska mätningar av katalys. Detta för att det är ett elektrokemiskt system som betraktas, ett system som i högsta grad är beroende av elektrontransport. Om katalysatorn byter oxidationstillstånd till följd av instabilitet kommer elektroner antingen brukas eller avges i reaktionen, vilket innebär att det för en mätning blir svårt att avgöra vilken ström som är till följd av syrgasutvecklingen respektive katalysatorns reaktion.

2.5 Beräkningsmetoden DFT - en funktionalbeskrivning av Schrödingerekvationen

En av de viktiga förutsättningarna för att kunna bygga en modell och förutsäga katalytisk aktivitet med Sabatiers princip är att den studerade oberoende variabeln, den som uppträder på den horisontella axeln i ett vulkandiagram, kan kvantifieras på något sätt.

En beräkningsmetod som kandiderar till detta uppdrag är DFT eller Density Functional Theory. Denna teori och relaterade beräkningar klarar av att svara på frågor gällande grundtillståndsenergin i ett system och således många närbesläktade frågor såsom bindningsenergier och bandgap. Då projektet i stor mån behandlar data gjorda med sådana beräkningar och även gör ett försök till att genomföra egna sådana följer här en kort utläggning om DFT. Detta avsnitt kan med fördel ignoreras av den läsare som saknar grundläggande kunskaper i kvantfysikens formalism.

Från kvantmekaniken kan en partikels stationära tillstånd definieras genom den tidsberoende schrödingerekvationen

$$\mathcal{H} \Psi = E_0 \Psi \quad (2.24)$$

där $\mathcal{H}$ är hamiltonianen för systemet och E_0 är energieigenvärdet för vågfunktionen Ψ , tillhörande systemets grundtillstånd. Detta betyder att om vi känner $\mathcal{H}$ för ett givet system kan vi hitta en stationärlösning för Ψ och E genom att lösa egenvärdesproblemet som är kopplat till (2.24). För en ensam partikel, som en elektron eller proton, är det möjligt att hitta sådana, analytiska, lösningar i vissa specialfall, som den harmoniska oscillatorn eller partikel i en låda. För större system med många partiklar blir uppgiften snabbt svårare. I ett exempel som David S. Sholl och Janice A. Steckel [30] behandlar, för vågekvationen hos ett flerelektronsystem, används en hamiltonian av typen

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.25)$$

där första termen ger den kinetiska energin för elektron i , den andra termen ger energin för interaktionen mellan atomkärnor och elektroner och den tredje termen definierar energin för interaktion mellan olika elektroner. Även med approximationer av att atomkärnorna rör sig mycket långsamt i förhållande till elektronerna, den så kallade Born-Oppenheimer approximationen och med approximationen att Ψ kan delas upp i en produkt av enpartikelvågfunktioner på formen $\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N$, fås med denna typ av hamiltonian ett ekvationssystem i $3N$ dimensioner, där N är antalet elektroner, som i ett stort system blir praktiskt omöjligt att lösa med godtagbar noggrannhet [31].

Vad man istället kan göra är att uttrycka sannolikheten att hitta någon elektron på en plats i rummet som en densitet eller elektrontäthet. Denna, $n(\mathbf{r})$, definieras som:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

där summationen går över alla elektroner i systemet och faktorn 2 är med för att ta hänsyn till möjligheten för två elektroner med motsatt spinn att ockupera samma spatiala tillstånd [30].

Istället för att försöka hitta exakta lösningar till schrödingerekvationen kan man alltså försöka identifiera det $n(\mathbf{r})$ som minimerar grundtillståndsenergin i schrödingerekvatio-

nen. Att det är meningsfullt att använda detta angreppssätt bygger på ett teorem av Kohn och Hohenberg från 1964 som säger att: *Grundtillståndsenergin från Schrödingerekvationen är en unik funktional av elektrondensiteten $n(\mathbf{r})$* [32]. Detta betyder att det finns en funktional sådan att:

$$E[n(\mathbf{r})] = E_0 \quad (2.27)$$

där E_0 är grundtillståndsenergin. Detta innebär att det i praktiken går att använda en funktional och densiteten för att hitta energin för grundtillståndet i ett system. Fördelarna med detta är att vi nu har en storhet i enbart 3 dimensioner som kräver mycket mindre beräknings- och minneskapacitet [31].

Kohn och Hohenbergs andra teorem ger ytterligare vägledning till att finna den densitet som skall evalueras av funktionalen: *Den elektrondensitet som minimerar energin från funktionalen är den densitet som svarar mot den korrekta lösningen av schrödinger-ekvationen* [30]. Detta betyder att om den korrekta funktionalen var känd skulle problemet reduceras till en minimering av en funktional. Tyvärr saknas en sådan exakt funktional vilket gör att det andra teoremet istället används med approximativa varianter som i stora drag bygger på en summation av 2 termer, $E_k[\phi_j(\mathbf{r})]$ som är det kinetiska bidraget till energin och $E_u[\phi_j(\mathbf{r})]$ som är bidraget av all annan interaktion. Dessa är formulerade i termer av icke-interagerande enpartikelvågfunktioner istället för densiteter. Kohn och Sham visade att enpartikelvågfunktioner var fördelaktiga att använda, och att problemet med att hitta en korrekt elektrondensitet reducerades till att finna lösningar till de så kallade Kohn-Sham-ekvationerna som lyder:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{S,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_{j,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_{j,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

där $V_{S,\sigma}$ är en sammansatt potential som återspeglar de termer i funktionalen som tillhör $E_u[\Psi(\mathbf{r})]$, j är elektronindex, σ är en elektrons spinnkvanttal och ϵ_j är de så kallade Kohn-Sham egenvärdena [33]. Genom att lösa ekvationerna ovan kan en elektrondensitet räknas ut från de funna enpartikelvågfunktionerna i (2.28).

I många välanvända lösare för DFT-beräkningar görs detta förlopp iterativt med en initial gissning av densiteten som sedan får användas för att beräkna $V_{S,\sigma}$. Denna används sedan för att lösa ekvationerna. Lösningarna till ekvation (2.28) kan sedan användas för att beräkna en ny densitet som kan användas som utgångspunkt i nästa beräkning. Detta görs om och om igen tills en lösning har funnits som skiljer sig tillräckligt lite från den föregående. Denna densitet används sedan som utgångspunkt för att bestämma energier och krafter i det studerade systemet.

2.6 Deskriptorer för syrgasutvecklingen i katalys av vatten

För syrgasutvecklingen i reaktion (2.14) är det av intresse att isolera en egenskap, också benämnd deskriptor, som kan härledas eller identifieras för alla metalloxider och deras legeringar, som skulle peka mot den ideala sammansättningen för en katalysator för syrgasutvecklingen. Inom fältet har en stark tradition av beräkningsfysik utvecklats [34]. Beräkningar med DFT (se avsnitt 2.5 för mer information om DFT) är idag den mest förebyggda metoden inom fältet för att komma åt materialegenskaper och -beteende utifrån första princip [8]. Sökandet efter deskriptorer görs också experimentellt, där strukturer och fenomen studeras som beräkningsfysiken ännu är långt ifrån att kunna ta fram. Nedan presenteras några av de deskriptorer som omnämns i litteraturen.

2.6.1 Ytans bindningsenergi till adsorbanter

DFT-beräkningar har indikerat att bindningsenergierna till katalysatorytan för de olika intermediärerna är avgörande för den katalytiska aktiviteten, som förklarats i avsnitt 2.3.2.

2.6.2 Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd

Då syrebildning på ytan kan ses som ett överskott på syre har formationsentalpin av nästa oxidationstillstånd som fingervisning för katalytisk aktivitet undersökts [8, 35]. Med detta menas hur stor entalpiförändring det skulle medföra att öka oxidationstalet för metalloxiden, det vill säga att gå $\text{MO}_x \longrightarrow \text{MO}_{x+1}$.

2.6.3 Antal d-elektroner

En deskriptor som togs upp redan år 1982 är antalet d-elektroner hos metallen som studeras [18]. Det är däremot inte säkert att samma modell kan överföras på metall-oxider [25]. Även andra effekter relaterade till d-bandet kan vara relevanta, se avsnitt 2.6.5.

2.6.4 ”Yttre elektroner”

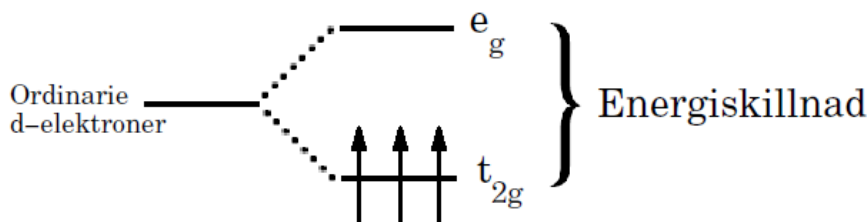
De bindningsenergies som nämns i avsnitt 2.6.1 är mycket beräkningstunga att ta fram [34]. Därför läggs mycket kraft på att hitta enklare deskriptorer som relaterar till bindningsenergierna. Calle-Vallejo et al. har för ett antal metalloxider redovisat ett samband mellan en deskriptor som benämns ”yttre elektroner” och adsorptionsenergin för OH [25]. Detta eftersom adsorptionsenergin för OH på en metalloxids yta tidigare har visat

sig vara väldigt starkt relaterad till materialets prestation i syreutvecklingsreaktionen [6], och genom att hitta en annan parameter som på ett bestämt sätt relaterar till denna och är enklare att bestämma underlättas framtida val av katalysator. Dessa ”yttre elektroner” beskrivs som de valenselektroner som är kvar när bindningarna mellan syreatomerna och metallen i metalloxiden har tillfredsställts [25], vilket innebär skillnaden mellan antal valenselektroner och oxidationstalet.

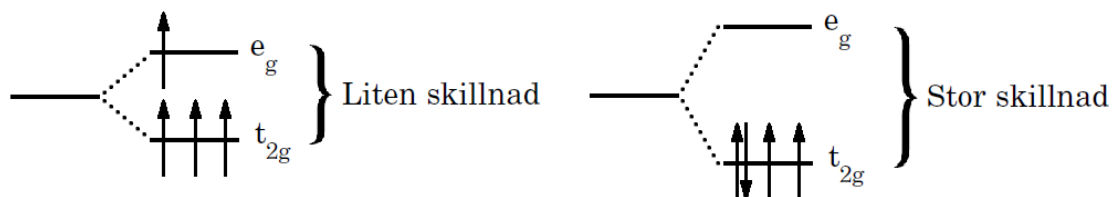
Calle-Vallejo et al. väljer att utföra sin analys på metaller, samma metallers monooxider och även två typer av legeringar. De yttre elektronerna ritas upp i diagram mot den DFT-beräknade adsorptionsenergin för OH för 3d-metallerna och deras monooxider. Författarna finner ett slående linjärt samband och föreslår därför denna deskriptor som ett bra verktyg för att förutspå aktivitet i elektrokatalysen av vatten.

2.6.5 Fyllnadsgrad av e_g -orbitalen

Suntivich et al. har betraktat atom- och molekylorbitaler i sin analys av deskriptorer för katalytisk aktivitet [5]. Genom kvantkemiska principer och experimentellt arbete har de kommit fram till slutsatsen att fyllnadsgraden av den högre av de två nivåer som d-orbitalen blir uppdelad i är definierande för katalytiska aktiviteten för syrgasutvecklingen. De två nivåerna kallas t_{2g} och e_g och skiljs åt med en viss energi som illustreras i figur 2.8. Är denna energiskillnad tillräckligt stor är det mer fördelaktigt att fler elektroner befinner sig på t_{2g} -nivån; är energiskillnaden tack vare uppsplittningen däremot lägre än energin det kostar att bilda par, kommer elektronerna att hoppa upp i e_g -orbitalen [36]. Figur 2.9 visar detta, och resonemanget för resterande d-elektroners placering är analogt. Suntivich et al. påstår att e_g -orbitalen hos övergångsmetalljonen ska vara ockuperad av ≈ 1 elektron för optimal prestanda.



Figur 2.8: Här ses uppsplittningen av den ordinarie d-orbitalen till nivåerna e_g och t_{2g} . Energiskillnaden bestämmer var nästa elektroner ska placera sig.



Figur 2.9: Figuren visar två olika möjligheter för den fjärde elektronen. I det vänstra fallet gör en liten energiskillnad det möjligt för den fjärde elektronen att hoppa upp i e_g -orbitalen, eftersom det kostar mindre i energi än att lägga sig i t_{2g} i par med en repellerande elektron. I den högra figuren är däremot energiskillnaden större än parbildningsenergin, och elektronen vill istället lägga sig på t_{2g} -nivån.

Det som styr fyllnadsordningen är baserat på ligandfältsteori, det vill säga styrka och påverkan av det elektriska fältet hos atomerna eller molekylerna som binder in till metallen. Styrkan på ligandfälten är i mångt och mycket empiriskt bestämda [37]. Det finns även ytterligare effekter som måste beaktas för att bestämma energinivåerna, till exempel strukturen på molekylerna, trender för de olika grupperna i periodiska tabellen och laddningen på metallen [36].

2.6.6 Övriga deskriptorer

Utöver ovanstående deskriptorer finns ytterligare några presenterade i litteraturen. Exempel på dessa är längden och styrkan på bindningarna mellan metallen och syret (M-O-bindningar), bandstrukturen hos metalloxiden i fråga, och ytterligare några relaterade till elektronstruktur [18]. För en speciell typ av legeringar fann Grimaud et al. att överlappen i bandstrukturen hos syre och metall kunde beskriva den katalytiska aktiviteten [38]. Bindningsstyrkan mellan metall och syre har analyserats av Subbaraman et al., som har använt sig av $\text{OH}-\text{M}^{2+\delta}$ -bindningsstyrka i en analys som ordnade några 3d-metaller efter deras katalytiska förmåga för syrgasutvecklingen och fann att $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn}$, vilket stämde väl överens med experimentella resultat [16].

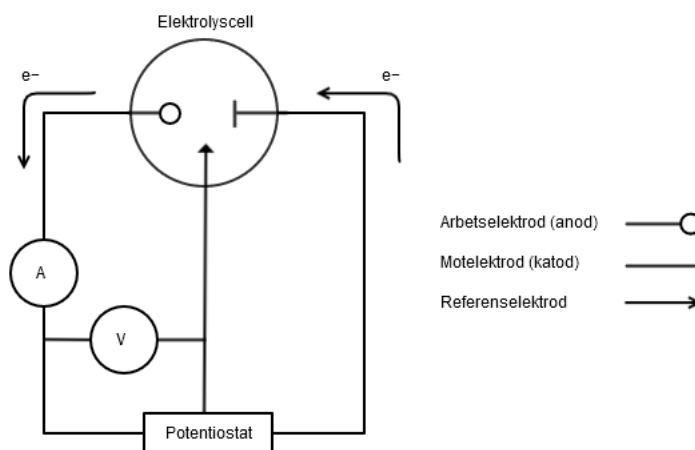
Försök har också gjorts att identifiera linjära relationer mellan svårberäknade och enklare adsorptionsenergier, för att utifrån detta använda den enklare som deskriptor [34, 39].

2.7 Teori gällande experimentella metoder i projektet

För de experimentella tekniker som användes i detta projekt följer nedan en kort introduktion.

2.7.1 En elektrolytisk mätcell - arbetselektrod, motelektrod och referenselektrod

För att isolera en av de två halvcellsreaktionerna i en elektrokatalytisk process kan en så kallad tre-elektrodcell användas [40]. I en sådan uppställning benämns elektroderna arbetselektrod, motelektrod. Dessutom introduceras och en så kallad referenselektrod i uppställningen för att kunna mäta arbetselektrodens potential gentemot ett fixt värde. Potentialen mäts mellan arbetselektrod och referenselektrod samtidigt som ström mäts mellan arbetselektrod och motelektrod. En enkel bild av den elektriska kretsen i tre-elektrodcellen visas i figur 2.10.



Figur 2.10: Schematisk bild över den elektriska kretsen mellan tre-elektrodcellen och potentiostaten. En amperemeter och en voltmeter har ritats ut för att illustrera att strömmen mäts mellan motelektrod och arbetselektrod medan spänningen mäts mellan referenselektrod och arbetselektrod. Bilden har sitt ursprung i [41].

Vid arbetselektroden sker reaktionen av intresse, men för att ström ska gå genom kretsen behövs även en motelektrod. Vilken av anoden och katoden som benämns arbetselektrod respektive motelektrod beror helt på vilken av halvcellsreaktionerna som är intressant att studera. Ska reduktionen studeras är katoden arbetselektrod och anoden motelektrod och vice versa om oxidationen ska studeras [41].

Referenselektrodens uppgift i uppställningen är att erbjuda en fix känd potential som påverkas av den ström som går i kretsen. En vanlig sådan referenselektrod är Ag/AgCl-referenselektroden. För att kunna relatera arbetselektrodens potential relativt referenselektroden till standardelektrodpotentialen adderas 0,197 V till det uppmätta värdet. Är dessutom pH nollskilt behöver även detta kompenseras, se avsnitt 2.1.2. Omvandlingen från Ag/AgCl-referenselektroden till den reversibla väteelektroden görs med ekvationen

nedan som härstammar från Nernst ekvation:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} + 0,059 \cdot \text{pH} \quad (2.29)$$

där $E_{\text{Ag/AgCl}}$ är den uppmätta potentialen mot Ag/AgCl-referenselektroden och $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$ är 0,197 V. E_{RHE} är potentialen relativt den reversibla väteelektroden som för vattenklyvningen är 1,23 V.

2.7.2 Cyklisk voltammetri - strömförändring vid potentialvariation

Ett vanligt sätt att erhålla information om en elektrokemisk process är med hjälp av cyklisk voltammetri. I cyklisk voltammetri varierar potentialen i mätcellen linjärt i tiden över arbetelektroden med en triangulär vågform, vilket innebär att spänningen ökar med tiden för att nå en given maxpotential för att sedan minskas igen och återgå till ursprungsspänningen. Ett sådant förlopp benämns en cykel och en körning utgörs vanligtvis av flera cykler. Den ström som uppkommer till följd av en eventuell reaktion ritas upp mot den pålagda potentialen i ett så kallat voltammogram. En negativ ström innebär det att en reduktion sker och en positiv ström innebär en oxidation.

2.7.3 Tekniker för ytkarakterisering - XPS och SEM

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), även kallat ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis), är en metod för analys av kemin hos en yta och dess sammansättning. Metoden bygger på den fotoelektriska effekten och är bland annat fördelaktig att använda för att undersöka i vilket oxidationstillstånd ett material befinner sig i, eller för att bekräfta att en yta överhuvudtaget består av en metalloxider och inte något annat.

Tekniken bygger på att monokromatisk röntgenstrålning skickas in mot ett prov. I enlighet med den fotoelektriska effekten kommer de högenergetiska röntgensfotonerna att slå ut elektroner från sina orbitaler. De utslagna elektronerna fångas upp och deras kinetiska energi registreras. Energin mellan infallande strålning och utkommande elektron används tillsammans med kännedom om spektrometers utträdesarbete för att räkna ut bindningsenergin för elektronen som slagits ut ur materialet [14]. Eftersom denna bindningsenergi skiljer sig för olika ämnens olika orbitaler, kan man med en graf över bindningsenergi mot intensitet identifiera materialsammansättningen. XPS-mätningar görs nära absolut vakuum för att isolera rätt elektroner, kring ett tryck på $< 10^{-7}$ Pa [42].

På grund av att endast elektroner som ligger nära ytan av ett material kan slås ut har XPS ett inträngningsdjup på ca. 20 – 100 Å, vilket gör metoden till ett lämpligt val för ytstudier, som ju är av yttersta relevans för katalys. Förutom ingående material

är det i teorin även möjligt att med XPS bestämma vilket oxidationstillstånd provet befinner sig i. Detta eftersom övergång mellan oxidationstillstånd påverkar den kemiska sammansättningen och bindningsenergierna mellan elektronerna i materialet, det sker ett så kallat *chemical shift*. Bindningsenergierna skiljer sig ofta mellan den rena metallen och metalloxiden med ett par elektronvolt [42]. Man ska alltså med XPS kunna bestämma sammansättning, kvantitativt förhållande mellan ingående material och oxidationstillstånd.

Materialkaraktärisering kan också göras till exempel med hjälp av svepelektronmikroskopi (SEM). SEM kan ge information om topografin på ytan på mikrometer-nivå, och kan vara av intresse i katalysapplikationer [43].

2.8 Verkningsgrad för katalys av vattenspjälkning

För att ta reda på effektiviteten av celluppställningen kan potentialen användas som indikator. En verkningsgrad definieras som hur något faktiskt presterar relativt hur det hade presterat i ett idealfall. Idealfallet utgörs för vattenspjälkningen av den minimala spänning, med avseende på termodynamikens lagar, som måste påföras för att driva reaktionen. Som tidigare nämnts är denna 1,23 V. Verkningsgraden med hänsyn enbart tagen till katalysatorns prestation beräknas därför enligt följande:

$$\eta_{cell} = \frac{1,23}{1,23 + \text{överpotential}} \quad (2.30)$$

där en sämre katalysator ger en högre överpotential som i sin tur leder till en sämre verkningsgrad för cellen. En optimal katalysator har ingen överpotential, vilket enligt ekvation 2.30 då ger verkningsgraden 1, eller 100-procentig effektivitet.

I verkligheten är cellen inte optimerad och det finns utöver överpotentialen andra källor till förluster som behöver beaktas. Användandet av en tre-elektrodcell (beskriven i avsnitt 2.7.1) är bra för att erhålla jämförbara data katalysatorer emellan, men är inte industriellt gångbar då de faktiska förlusterna kan anses vara för stora. Med hänsyn tagen till resistans i uppställningen, som främst härstammar från resistans i elektrolyten mellan elektroderna, fås en verkningsgrad som omfattar fler parametrar:

$$\eta_{cell} = \frac{1,23}{1,23 + \text{överpotential} + U_{\Omega}} \quad (2.31)$$

där spänningsfallet orsakat av de ohmiska förlusterna betecknas U_{Ω} och kvantifieras som den extra potential som måste påföras. Ekvationen 2.31 visar att ju högre överpotential och resistans, desto sämre verkningsgrad, till skillnad från ekvation 2.30 som endast inbegriper effektiviteten för själva katalysatorn. För att minimera U_{Ω} används i industriella

tillämpningar för bränsleceller ett så kallat polymermembran (PEM) [44, 45], något som antas fungera bra även för vattenklyvningen.

3

Metod

Projektet bestod av experimentellt arbete som kontinuerligt bands samman med litteraturstudier. Den experimentella delen syftade till att, för ett antal material som katalysatorer, kvantitativt bestämma den potential som krävdes för att driva reaktionen för syrgasutveckling vid anoden. Den teoretiska delen bestod av litteraturstudier för att ta fram relevanta deskriptorer och materialkaraktiseringar. Avsnittet presenterar och förklarar de mätmetoder som användes, samt hur mätningar, dataanalys, beräkningsfysik och andra moment genomfördes. Metoden och de antaganden som görs för beräkning av verkningsgrad och kostnad för vätgasproduktion behandlas också.

3.1 Tillverkning av elektroder från materialprover

För att undersöka vilka parametrar som påverkade överpotentialen i syrgasutvecklingsreaktionen undersöktes en rad metalloxider. De material som inkluderades i studien var följande: HfO_2 , Nb_2O_5 , CrO_x , Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , PtO_2 , IrO_2 , fluordopad tennoxid (SnO_2) kallad FTO samt en kommersiell legering bestående av indiumtrioxid (In_2O_3) och tenndioxid (SnO_2) som går under benämningen ITO.

Metalloxiderna fanns till en början som prover av vilka elektroder sedan tillverkades. Undantaget PtO_2 och IrO_2 där proverna bestod av ren platina respektive iridium som oxiderades vid potentialpåslag.

Proverna utgjordes av ITO ovanpå glas där ITO:n i sin tur var belagd med ett tunt skikt av den aktuella metallen respektive metalloxiden i egenskap av katalysator. FTO-provet låg dock direkt på glas. Två av Fe_2O_3 -proven var belagda ovan på ett substrat av FTO istället för ITO.

Metalloxidproverna tillverkades av handledarna med hjälp av tre olika tekniker:

Sputtring

En teknik där argonjoner med mycket hög hastighet träffar ett metallprov och slår ut metallatomer som hamnar på substratet. Om processen utförs med ett bakgrundstryck av syre kan oxider bildas.

Förångning

Metallen i fråga värms upp i ultrahögt vakuum (med ett visst syretryck), den förångas och fastnar på det kallare substratet. Kan genomföras vid ett visst syretryck för att bilda metalloxider.

Atomlagerdeponering – *Atomic layer deposition* (ALD)

Grundsubstanserna, det vill säga metallkomplex och oxidationsmedel, finns i varsin gasbehållare och tillåts träffa substratet om vartannat och reagera till en metall-oxid.

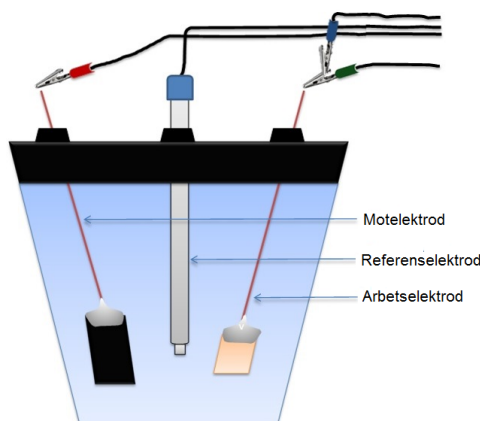
Längst upp på varje prov fanns en kant av ITO som inte belagts med annan metall-oxid. På denna kant fästes koppartråd med hjälp av ett ledande silverlim, detta för att ITO antogs leda ström bättre än de andra metalloxiderna. Proven med platina, FTO och iridium hade dock ingen ITO-kant eftersom dessa redan är tillräckligt goda ledare. Silverlimmet fick torka vid 120°C antingen i ugn eller på värmeplatta. För bättre fäste, samt för att täcka kanten av ITO, limmades provet och koppartråden även med smältlim.

De färdiga elektroderna förvarades i plastburkar i rumstemperatur.

3.2 Celluppställning och elektrokemiska mätningar

Eftersom endast halvcellsreaktionen för syrgasutvecklingen undersöks i detta projekt gjordes mätningarna i en tre-elektrodcell (beskriven i avsnitt 2.7.1). Uppställningen bestod av en mätcell med en arbetselektrod som tillverkats av ett av proven, en motelektrod av kolpapper, en Ag/AgCl-referenselektrod samt en basisk elektrolyt av 0,1 M kaliumhydroxidlösning. Basisk elektrolyt valdes eftersom alla metalloxider inte kan garanteras vara stabila i sur lösning (se avsnitt 2.4.2).

Tre-elektroduppställningen gjorde det möjligt att titta enbart på händelseförloppet vid arbetselektroden genom att relatera den till referenselektroden med känd potential. Figur 3.1 visar en bild av tre-elektrodcellen där referenselektroden är i mitten, motelektroden till vänster och arbetselektroden till höger.



Figur 3.1: Tre-elektrodcellen som användes vid mätningarna. Motelektroden av kolpapper, dvs mikrofiber av kol som tillverkats i platta skivor, är placerad längst till vänster i bilden, Ag/AgCl-referenselektroden är i mitten och arbetselektroden är placerad till höger.

Inför varje ny mätning rengjordes mätcellen i ultraljudsbad med Milli-Q-vatten som användes då det inte innehåller några joner och leder således inte elektricitet. Även elektrodena rengjordes med Milli-Q-vatten. Cellen fylldes sedan med 100 ml elektrolyt och i den fästes elektrodena.

Cellen kopplades till en potentiostat som värmts upp i cirka 30 minuter. Potentiostaten varierar pålagd spänning, och strömmen som uppkommer ritas upp i realtid mot den pålagda potentialen. Varje mätning inleddes med att mäta öppenspanningen (OCP från engelskans *open circuit potential*) som är ett värde på potentialen mellan stabiliserade elektroder då ingen ström går i kretsen. Öppenspanningen mättes för att verifiera att systemet var stabilt. Även resistansen i kretsen mättes. Därefter gjordes mätningar med cyklisk voltammetri. För att rensa ytan från orenheter gjordes först en snabbare mätning med svephastigheten 50 mV/s, varefter en mätning med svephastigheten 10 mV/s

gjordes. Varje sådan mätning var tio cykler lång.

Två till fyra elektroder av varje typ av material mättes för att resultaten skulle bli så tillförlitliga som möjligt.

Ur graferna över potentialpåslag mot strömalstring som erhållits vid den cykliska voltammetrin var det sedan möjligt att uppskatta potentialen (relativt referenselektroden) som krävdes för att börja driva ström och alltså bilda syrgas. Mätningarna sparades i unika datafiler som sedan behandlades i MATLAB för analys.

3.3 Bestämning av elektrodernas ytarea

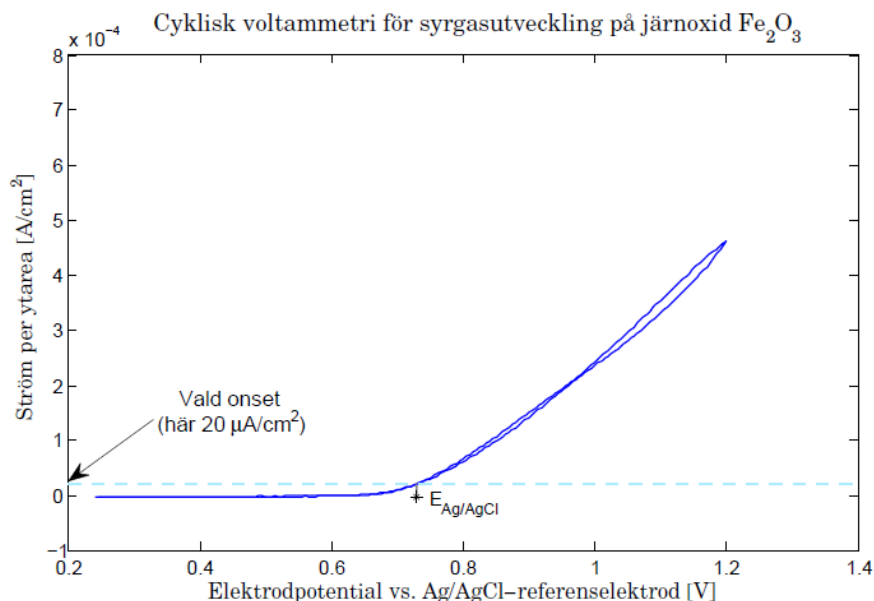
För att kunna jämföra elektroderna sinsemellan normerades de uppmätta strömmarna med avseende på elektrodernas projicerade ytarea. Denna togs fram genom att fotografera elektroderna bredvid en referens, arean bestämdes sedan digitalt med hjälp av bildbehandlingsprogrammet ImageJ. Detta gjordes genom att, via referensen, associera varje pixels storlek med en längd i verkligheten [46].

Det var alltså elektrodernas projicerade ytareor som beräknades och inte effektiva arean. Ingen hänsyn togs till tredimensionella effekter så som materialens porositet eller antalet aktiva säten.

3.4 Dataanalys för framtagning av överpotential och I_0

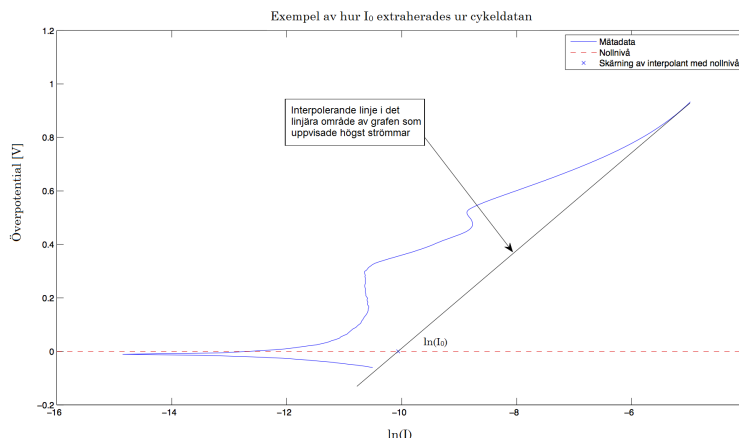
Datafilerna som genererades av mjukvaran för potentiostaten (Gamry Framework 600) [47] hanterades via ett MATLAB-script. Detta script automatiserade konverteringen och processeringen av rådatan. Mätdata analyserades och den spänning vid vilken reaktionen startade, så kallad onset-potential från engelskans *onset potential*, togs fram för de olika materialen. Den definierades som den pålagda potential vid vilken en specifik mängd ström per ytarea alstrades. Alltså fungerade det utvalda strömvärdet som en absolut tröskel (här 10, 20 och 50 μA). Detta är en av de metoder som tillämpas inom litteraturen [8].

Scriptet som användes extraherade data ur alla körfiler och därefter hämtades varje cykel för en körning av ett material sekventiellt. Varje cykels stigande del interpolerades därpå med minstakvadrat-anpassade splines av ordning 3. Detta gjordes för att reducera inverkan av brus i datamängden. Därefter sökte scriptet efter den punkt på anpassningen som vid lägst spänning träffade den valda strömgränsen. Denna spänning sparades sedan för varje cykel i en tabell för vidare behandling. Försök med andra typer av definitioner för onset-potential försökte implementeras men visade sig svårhanterliga.



Figur 3.2: Ett exempel på en körning med cyklisk voltammetri och resultatet av efterföljande databehandling. Potentialpåslaget varierades under mätningen från 0,2 – 1,2 V och den resulterade strömmen uppmättes. I detta fall ses att onset definierades som $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; potentialpåslaget vid vilken denna ström uppnås är onset-potentialen $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ur ekvation 2.29.

Vidare användes MATLAB för att räkna fram I_0 -värden från den tillgängliga mätdata. Detta gjordes genom att logaritmera värdena för strömmen och på nytt rita ut denna mot överpotential i ett diagram. Därefter valdes den region på den utritade grafen på vilken datan uppvisade ett linjärt beteende i enlighet med tafelekvationen (2.20). Då flera linjära regioner uppträdde valdes den som kunde associeras med en region av högst ström. Från den valda regionen extrapolerades en linje ner till nivån $U_{op} = 0$. Ett exempel på en sådan extrapolation kan ses i figur 3.3.



Figur 3.3: Exempel på extrapolation av det linjära området längst till höger till nollnivån för att finna I_0 i enlighet med (2.20).

För varje mätning med den cykliska voltammetrin beräknades ett medelvärde av de fem sista cyklerna. Dessa värden för onset-potentialen räknades om relativt reversibla väteelektroden och medelvärden samt standardavvikelse för de olika materialen beräknades. Även medelvärden och standardavvikelse för I_0 beräknades.

3.5 XPS-mätning av elektrodernas ytsammansättning

För materialproven var det av intresse att kontrollera om elektroderna faktiskt hade ett heltäckande, 20 nm tjockt lager av önskad metalloxid. Vidare var det intressant att kontrollera elektrodernas materialsammansättning efter de elektrokemiska experimenten. Relevanta saker att titta efter var till exempel om substratet av ITO hade blottats på vissa ställen eller om sammansättningen i ett material ändrats efter de elektrokemiska mätningarna. För att göra denna kontroll användes XPS-apparat på de elektroder för vilka det fanns tvivelaktigheter om ytskiktet.

3.6 Ytrelaxation och O-bindningsenergi med DFT-beräkningar

För att bygga en förståelse för delreaktionerna i syrgasutvecklingsmekanismen 2.4 och för att förstå de elektronstrukturberäkningar med DFT som presenteras i litteraturen gjordes en ansats till egna beräkningar för ett av materialen. Målet med dessa var att, utöver förståelsen, att ta fram bindningsenergierna för OH samt O på materialens ytor samt producera relaxerade ytor som kan användas för framtida försök. För att bestämma vilka strukturer som var relevanta att undersöka genomfördes först en litteraturgenomgång gällande vanliga bulkstrukturer och ytor hos de material vi hade att tillgå i det

experimentella arbetet. Därefter valdes en (010)-yta av rutil PtO_2 - även kallad β - PtO_2 - som första yta att undersöka då förhoppningen var att denna skulle ha egenskaper som liknade den oxid av platina som bildades vid en oxidation i elektrolytet.

Den β - PtO_2 som konstruerades byggde på en primitiv cell med 6 atomer [48] med parameterar baserade på Kaewmaraya et al. [49]. Trots att denna inte var den mest fördelaktiga ytan energimässigt valdes den för sin enkelhet att bygga i datorn. Därefter genomfördes beräkningar på strukturen vilka presenteras nedan. Många förkortningar som används i denna del av metoden är mycket specifika men återges ändå här för reproducerbarhetens skull.

Ytan modellerades i verktyget ASE [50] med $2 \times 2 \times 3$ enhetceller stor slab som hade ett 6 Å tjockt lager med vakuum placerat både över och under slaben i z-riktningen. Periodiska randvillkor användes i alla riktningar så för att undvika att dipoler bildades som interagerade på grund dessa randvillkor symmetriserades ytan på ett sådant sätt att den terminerades med syreatomer i båda riktningar utan att stökiometrin förstördes. Därefter användes en quasi-newtonisk minimerare [51] för att relaxera den yta som skapats vid skärningen till den grad att de krafter som verkade på alla ingående atomer inte översteg 0,05 eV/Å. I varje iteration av linjesökningen gjordes en beräkning av systemets energi och de ingående krafterna. Denna utfördes med en implementation av DFT räknare kallad GPAW [52, 53]. Räknaren använde XC-funktionalen PBE [54] och hela beräkningen gjordes i en cell med ca 0,18 gitterpunkter per ångström. Vidare samplades brillouin-zonen för systemet med ett $4 \times 6 \times 1$ Monkhorst-Pack gitter.

Då en relaxation av ytan var klar fixerades dess atomer för att hindra dem från att röra sig. Därefter initierades nya relaxationsberäkningar av grundtillståndsenergin och krafterna svarande mot OH, OOH och O inbundet till ytan. Som säte för de olika grupperna valdes toppen av en syreatom som tillhörde oxiden. Detta gjordes för att materialets bulkbandstruktur visade på att det var en halvledare vilket antydde att syremolekylerna på ytan borde dragit åt sig många elektroner och på så vis var mer reaktiva [48, 55–58].

Då beräkningsbördan var tung och tiden knapp lyckades bara denna beräkningen slutföras för ett O inadsorberat till ytan. Den resulterande energin för det nya systemet med O inbundet till ytan noterades med E_{molekyl^*} . Slutligen gjordes beräkningar för de fria molekylerna vilket gav upphov till energierna $E_{\text{molekyl-fri}}$. Genom att kombinera de beräknade energierna kunde bindingsenergin för en molekyl räknas ut enligt

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{O}^*} - E_{\text{yta}} - E_{\text{O-fri}} \quad (3.1)$$

med en syreatom inbundet som exempel. Tidigare studier [6] har även inkluderat hur absorberade vattenmolekyler i närheten av den studerade OH molekylen eller O atomen påverkar bindingsenergin. Eftersom detta kräver betydligt mer tid och beräkningsresurser än vad som fanns att tillgå under projektet, och eftersom täckning med vatten i hög grad enbart förskjuter bindingsenergin med en konstant som är oberoende av yta,

valdes denna extra förfining av modellen bort.

3.7 Mätning av ohmiska förluster för jämförelse av verkningsgrader

För att få en bild av hur materialen som undersökts och hur celluppställningen som använts presenteras i ett större sammanhang gjordes en jämförelse mellan skillnaden i verkningsgrad på den i experimenten tillgängliga celluppställningen och en hypotetisk mer industriellt gångbar variant där ett polymermembran används istället för kaliumhydroxid som elektrolyt. Anledningen till detta är att det senare normalt används i bränsleceller [44, 45].

Den viktigaste parametern som krävs för att kunna göra en sådan jämförelse är de faktiska ohmiska förluster mellan arbetselektroden och motelektroden i respektive uppställning. Därför mättes den ohmiska resistans som fanns i den experimentella cellen. Vid mätningen användes platinadioxid som katalysator eftersom den bedömdes vara tillräckligt gångbar med avseende på tillgänglighet materialmässigt och prestanda som katalysator baserat på mätningen av överpotential.

För att bestämma den ohmiska resistansen relaterades faktiskt uppmätt spänning mot utvunnen ström. Den faktiska spänningen mellan arbetselektrod och motelektrod (se figur 2.10) i celluppställningen mättes med en vanlig handmultimeter vid tre, fixa, pålagda spänningar (1,0V, 1,2V, 1,4V) mellan referenselektrod och arbetselektrod. Varje spänningspåslag gav upphov till en specifik ström. Uppställningen som användes var densamma som vid mätningarna med cyklisk voltammetri. Efter att spänningarna mätts gjordes en linjär regression för uppmätt spänning mot ström. I enlighet med Ohms lag, $U = RI$, antogs lutningen svara mot den sökta resistansen i kretsen.

För polymermembranen togs ett litteraturvärde för resistiviteten, ρ på ungefär $20 \Omega\text{cm}$ [44]. För att erhålla jämförbara resultat antogs att polymermembranet skulle ha samma ytarea, A , som platinaelektroden. Denna area var 130 mm^2 . Med en ansatt tjocklek, l , på $127 \mu\text{m}$ som antogs som typisk tjocklek för ett polymermembran [44] kunde resistansen i membranet räknas ut enligt

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.2)$$

Ekvation 3.2 visar att med given resistivitet och tjocklek för polymermembranet så kan ökad ytarea ge lägre resistans. Eftersom förlusterna är proportionellt mot vilken strömmängd som går genom en krets ansattes en fix strömmängd på 10 mA för att kvantifiera hur stora förlusterna skulle blivit för respektive alternativ.

3.8 Uppskattning av producerad vätgas och dess ekonomiska värde

För att återknyta till ett helhetsperspektiv för vätgasproduktion beräknades massan vätgas som var möjlig att producera ur en viss mängd elenergi, detta för att relatera överskottsel till energilagringens möjligheten i form av vätgas.

För att kunna beräkna den faktiskt möjliga vätgasproduktionen från en given mängd tillgänglig elenergi användes Faradays lag för elektrokatalys, som talar om hur mycket av ett ämne som kan bildas med avseende på laddning i en elektrolytisk process:

$$Q = nFz = mMFz \quad (3.3)$$

där Q är mängden laddning, n är substansmängd, M är molmassan, F är Faradays konstant och z är antalet elektroner som reaktionen omsätter. Genom omskrivning av (3.3) kunde massan, m , uttryckas enligt

$$m = \frac{Q}{MFz} \quad (3.4)$$

där enbart Q är okänd. Q ges av definitionen $U = E/Q$, som talar om att spänning är energi per enhet laddning. Spänningen är i detta fall den totala spänningen associerad med elektrolysförloppet – inklusive överpotentialen – och betecknas U_{tot} . Den tillgängliga elenergin är behäftad med förluster som uppkommer ur omvandlingen från elnätets växelström till likströmmen som är nödvändig för elektrolys. En verkningsgrad för likriktare, $\eta_r = 0,9$, antogs för detta, och Q löstes ut enligt

$$Q = \frac{\eta_r E_0}{U_{tot}} \quad (3.5)$$

där E_0 är den ursprungliga totala energin från elnätet. Kombination av ekvationer 3.4 och 3.5 gav sedan det slutgiltiga uttrycket för vätgasproduktionen:

$$m = M \frac{E_0 \eta_r}{zF U_{tot}} \quad (3.6)$$

vilket tillät uträkning av massan producerad vätgas i termer av molmassan, elenergi, likriktningsverkningsgrad, antalet elektroner, Faradays konstant och spänning.

För att relatera denna uträkning av massan till ett verkligt fall används ett exempel från Gotland år 2010 där den elkabel som transporterar el till fastlandet av misstag kapades. Detta resulterade i sex veckors förlorad vindkraftsproduktion [59].

Gotlands vindkraftverk producerade under 2010 totalt 0,2 TWh elenergi. Sex veckors förlorad genomsnittlig vindkraftsproduktion kan då antas vara 23 GWh. Gotland uppskattade de förlorade intäkterna på grund av detta till åtta miljoner [60].

En analys utfördes för hur mycket av de förlorade intäkterna som hade kunnat kompenseras genom att dels sälja vätgasen som den är, dels genom att omvandla tillbaka lagrad vätgas till el. Detta baserat på det priset på vätgas som drivmedel i Norge år 2011 [61]. Omräknat med valutakursen för NOK-SEK från 2014-05-16, som var 0,91, blev priset ca. 80 kr. I fallet med återomvandling till elenergi med hjälp av en bränslecell behövde hänsyn tas till verkningsgrader för såväl likriktare som elektrolytisk cell med polymermembran, samt bränslecell och växelriktare. η_{PEM} beräknades i enlighet med avsnitt 2.8 samt 3.7. Övriga verkningsgrader antogs vara $\eta_{bc} = 0,65$ [45] för bränslecellen, och $\eta_{var} = 0,95$ för växelriktaren [62].

3.9 Litteraturstudier gällande deskriptorer

Utöver det experimentella och beräkningsmässiga arbetet bedrevs också litteraturstudier i stor utsträckning. Detta gjordes för att förstå vilka modeller som förespråkas gällande reaktionsmekanismen för syrgasutvecklingen vid en yta av metalloxid, och för att granska vilka parametrar som kan spela in för en metalloxids katalytiska aktivitet. Litteraturstudierna har också haft som syfte att samla in tidigare framtagna numeriska värden på dessa parametrar. Anledningen till detta är att det krävs ett stort arbete och långa DFT-beräkningar för att ta fram värden för vissa parametrar och ytterligare experiment för att ta fram andra. Då lite tid och få resurser fanns för sådana undersökningar i detta projekt togs istället parametervärden från litteraturen.

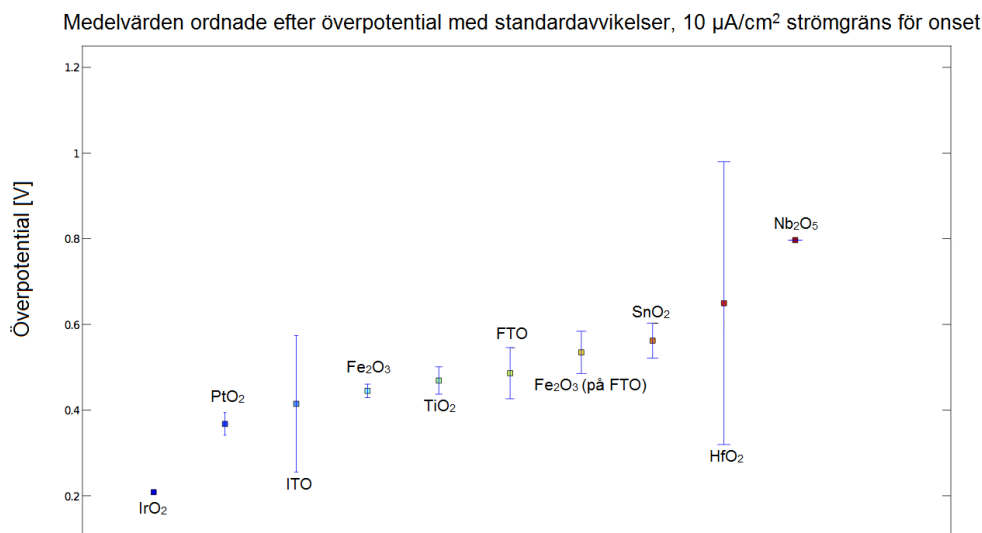
4

Resultat

I detta avsnitt presenteras projektets resultat. Metalloxidernas prestation som katalysatorer för syrgasutvecklingen i basisk miljö presenteras och ställs mot deskriptorerna genom vulkandigram. De experimentella resultaten bekräftar väl de teoretiska studierna gjorda på samma material, och deras inbördes prestationsordning korrelerar starkast med deskriptorn om adsorptionsenergi för OH på aktuell yta. Avvikande beteende hos två av elektroderna tas upp, liksom några elektrodens ytsammansättning utifrån XPS-mätningar. Resultat av DFT-beräkningarna i form av en relaxation av ytan PtO_2 och en bindningsenergi för O^* presenteras. Jämförelser av verkningsgrader för uppställningen och en tänkt uppskalning visas också, liksom en kostnadsuppskattning för vätgasproduktionen utifrån fallet Gotland.

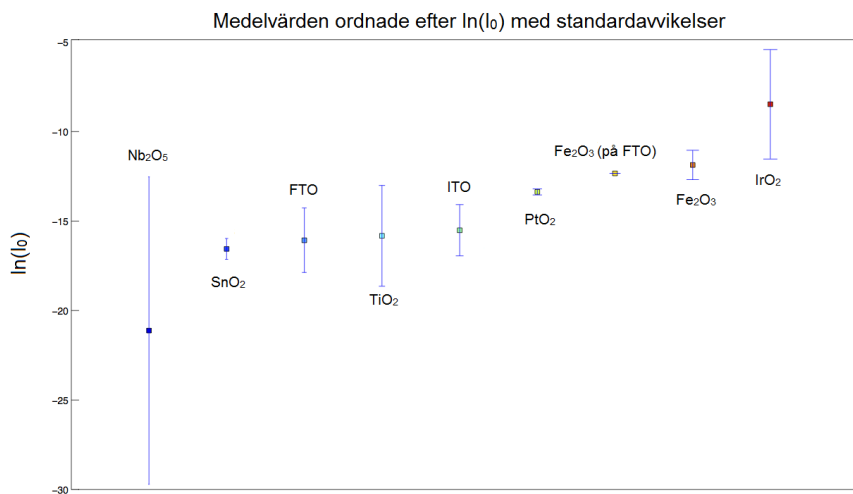
4.1 Katalysatorernas prestation för syrgasutveckling

Medelvärden från mätningarna av de olika metalloxidernas överpotential vid katalys av syreutvecklingsreaktionen presenteras i figur 4.1. Denna mätning är gjord med en strömgräns satt till $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, samma typer av diagram för andra strömgränser återfinns i bilaga A. Initialt går det att se att den metalloxid som bäst katalyserar syrgasutvecklingen i vattenspjälkningen, i enlighet med tidigare studier, är iridiumdioxid, IrO_2 . Niobium-pentaoxid, Nb_2O_5 , visar sig vara den sämsta katalysatorn för reaktionen. I figuren visas även standardavvikelsen för de olika mätningarna i form av felstaplar. Värt att notera gällande dessa avvikelser är att de är mycket höga för några material, speciellt HfO_2 för vilket olika elektroder gav mycket olika överpotential, speciellt då strömgränsen för onset-potential definierades till 10 och $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Att några material saknar standardavvikelse beror på att endast en elektrod av det materialet gav trovärdiga resultat vid vald strömgräns. En visualisering av samtiga mätningar återges i bilaga B.

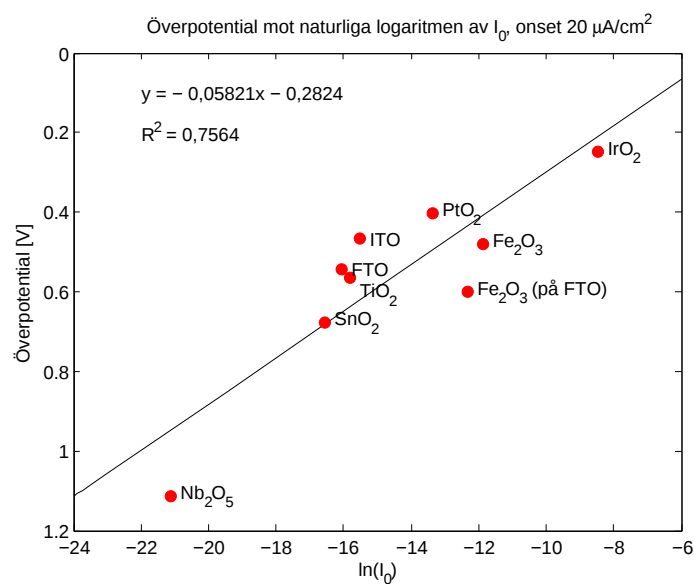


Figur 4.1: Medelvärden av mätdata för överpotentialen för de olika katalysatorerna med $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ strömgräns för onset. Staplarna anger standardavvikelsen inom resultatet. Att några material saknar stapel beror på att endast en användbar mätning gjordes för detta material.

Samma typ av graf för naturliga logaritmen av exchange current density, I_0 återges i figur 4.2. Vad man direkt kan notera för denna är att exchange current density verkar korrelera väl mot överpotential även om ordningen i prestanda är omkastad i vissa fall. Korrelationen går också att se i figur 4.3 där överpotentialen från figur 4.1 ritats ut mot $\ln(I_0)$ -värdena. Här uppträder punkterna någorlunda väl samlade runt en rät linje vars ekvation också återges i figuren.



Figur 4.2: Medelvärden av mätdata för exchange current density för de olika katalysatorerna. Staplarna anger standardavvikelsen inom resultatet. Att några material saknar stapel beror på att endast en användbar mätning gjordes för detta material.



Figur 4.3: Figuren visar förhållandet mellan överpotential och naturliga logaritmen av exchange current density för de olika metalloxiderna vid en onset av $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Förhållandet kan beskrivas som linjärt.

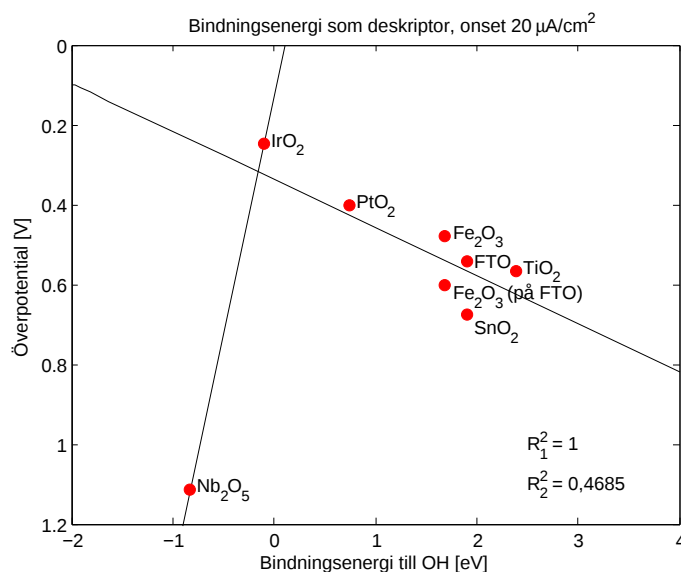
4.2 Deskriptorer som beskriver katalysatorernas prestation

Litteraturstudierna gav upphov till ett antal deskriptorer som skulle kunna beskriva den katalytiska aktiviten. Undersökning av ett antal av dessa deskriptorer redovisas och vulkandigram presenteras i detta avsnitt.

4.2.1 Ytans bindningsenergi till OH som deskriptor

En av de vanligaste deskriptorerna för syrgasutvecklingen i vattenklyvningen är bindningsenergin för intermediären OH^* . Data för bindningsenergin hämtades från [8] samt från Anders Hellman (personlig kommunikation, 7 maj 2014).

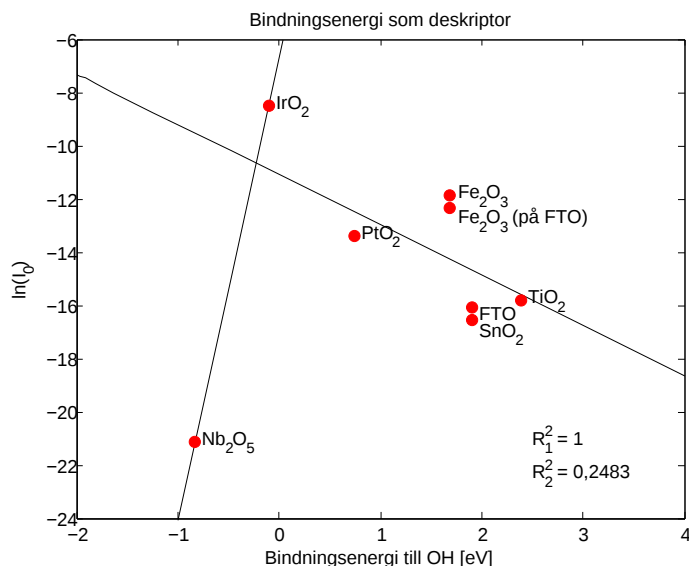
I figur 4.4 visas ett diagram över hur överpotentialen för materialen förhåller sig till bindningsenergin mellan ytan och OH. Två linjäranpassningar till datapunkterna är inritade för att visa att deskriptorn kan antas ge upphov till ett vulkandigram.



Figur 4.4: Uppmätt överpotential då onset definieras vid $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mot bindningsenergi för intermediären OH^* . R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen.

Graferna då onset definierats till $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ och $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ hade ett liknande utseende med undantaget att Nb_2O_5 aldrig nådde upp till $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ och därför inte är representerad i ena grafen. Graferna återfinns i bilaga C.

Även med den naturliga logaritmen av I_0 på y-axeln ses en trend. Figur 4.5 visar $\ln(I_0)$ mot bindningsenergin för OH^* samt linjäranpassningar till datapunkterna.



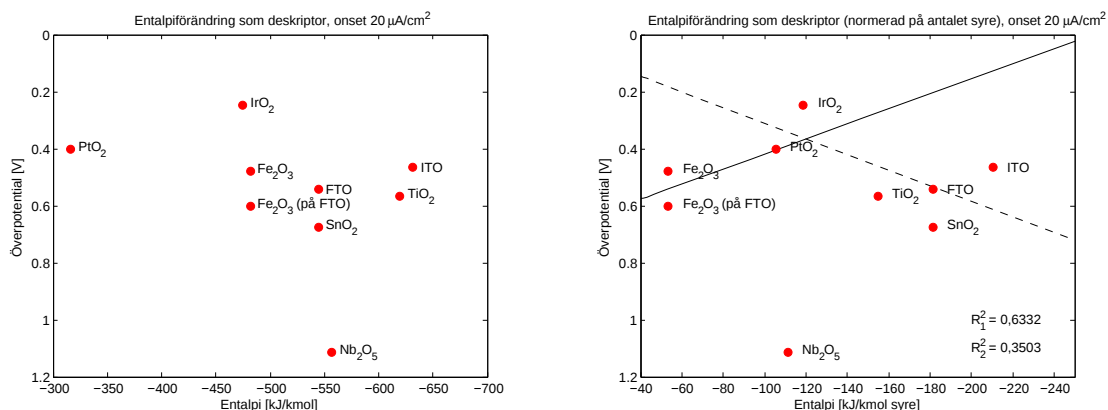
Figur 4.5: Figuren visar hur indikatorn $\ln(I_0)$ varierar med bindningsenergin mellan ytan och intermediären OH^* . Värdena R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen.

4.2.2 Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd som deskriptor

Entalpiförändringen då en metalloxid går från ett lägre oxidationstillstånd till ett högre ($\text{MO}_x \longrightarrow \text{MO}_{x+1}$) är en annan deskriptor som föreslagits i litteraturen (se avsnitt 2.6.2).

Entalpierna som beräknats redovisas i bilaga D och de resulterande diagrammen för överpotentialen vid onset $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mot entalpiförändringen visas i figur 4.6 (diagram för onset vid $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respektive $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ återfinns i bilaga E). Entalpin i figur 4.6b är normerad med avseende på antalet syre som medverkar i reaktionen, i denna figur är även linjäranpassningar till datapunkterna utritade.

Hafniumdioxid är inte representerad i figurerna på grund av att inget entalpivärde för det lägre oxidationstillståndet funnits att tillgå. Vid beräkning av entalpiförändringen för ITO antogs att ITO enbart består av indiumtrioxid, och entalpiförändringen för FTO beräknades som för tenndioxid.



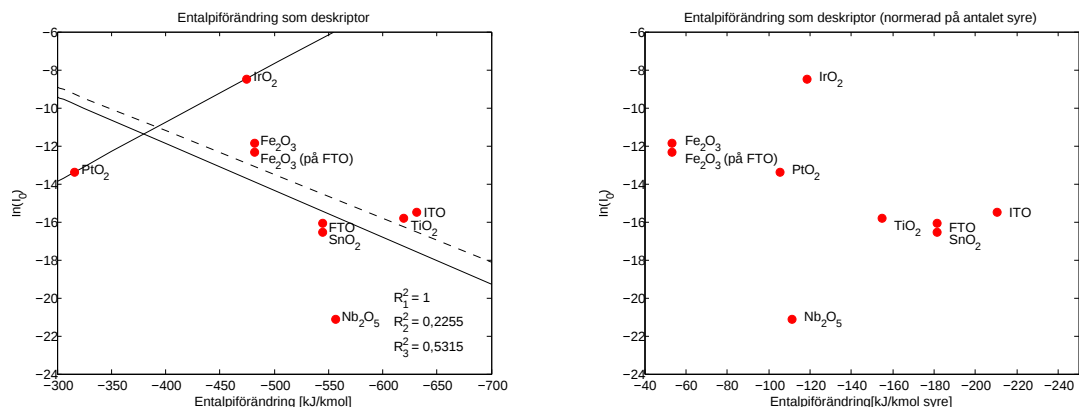
(a) Överpotential mot entalpiförändring

(b) Överpotential mot normerad entalpiförändring. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen. Den streckade linjäranpassningen tar ej hänsyn till Nb_2O_5 .**Figur 4.6:** Entalpiförändring som deskriptor.

Den ena linjäranpassningen i figur 4.6b är streckad, detta för att Nb_2O_5 inte tagits med i anpassningen eftersom den avviker mycket från den övriga trenden.

För den icke-normerade entalpiförändringen i figur 4.6a syns ingen tydlig trend och det verkar således inte vara en bra deskriptor för den katalytiska aktiviteten.

Då $\ln(I_0)$ istället ritas ut på y-axeln (se figur 4.7) ser förhållandet dock inte ut som i figur 4.6. Det är då istället diagrammet för den icke-normerade entalpiförändringen som följer en vulkantrend, medan den normerade entalpiförändringen inte verkar följa någon trend. Linjäranpassningar för datapunkterna i figur 4.7a har ritats ut, på höger-sidan har två anpassningar ritats ut, i den streckade linjen har Nb_2O_5 inte tagits med i anpassningen.



(a) Figuren visar $\ln(I_0)$ mot entalpiförändring. R_1^2 avser den vänstra linjäranpassningen, R_2^2 och R_3^2 avser den heldragna respektive den streckade linjäranpassningen till höger i vulkanen. I den streckade linjen har Nb_2O_5 inte tagits med i anpassningen.

(b) Figuren visar $\ln(I_0)$ mot normerad entalpiförändring.

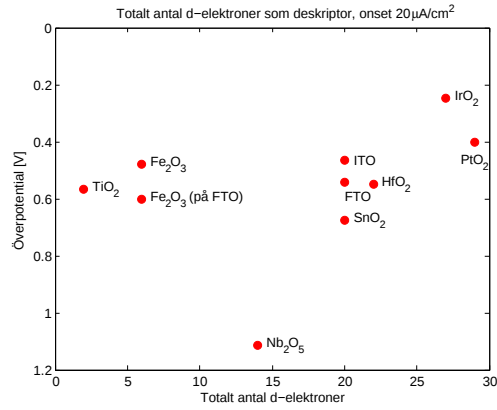
Figur 4.7: Entalpiförändring som deskriptor med $\ln(I_0)$ på y-axeln.

4.2.3 Antal d-elektroner som deskriptor

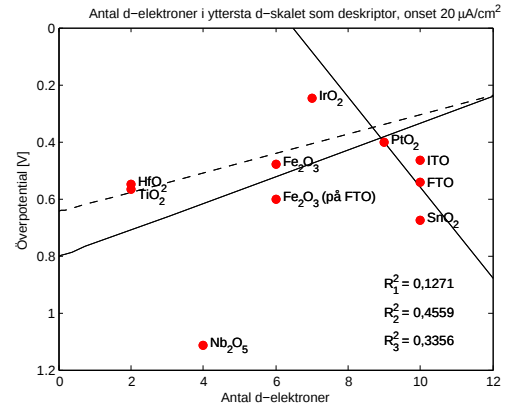
Vad gäller antalet d-elektroner som deskriptor har två möjligheter undersökts. Dels att ange det totala antalet d-elektroner som deskriptor, och dels antalet d-elektroner i det yttersta d-skalet som deskriptor. Elektrokonfigurationen för metallerna i metalloxiderna anges i bilaga F.

Även här har det antagits att ITO beter sig likt indiumtrioxid och att FTO beter sig som tenndioxid.

Figur 4.8 visar resultatet från användandet av antalet d-elektroner som deskriptor för katalytiska aktiviteten då onset är definierad vid $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Datapunkterna i figur 4.8a i bilaga G visar inte på någon tydlig trend, medan linjäranpassning görs i 4.8b för att visa på en vulkantrend. Återigen avviker Nb_2O_5 från trenden och en streckad linjäranpassning har ritats ut då denna punkt bortses.



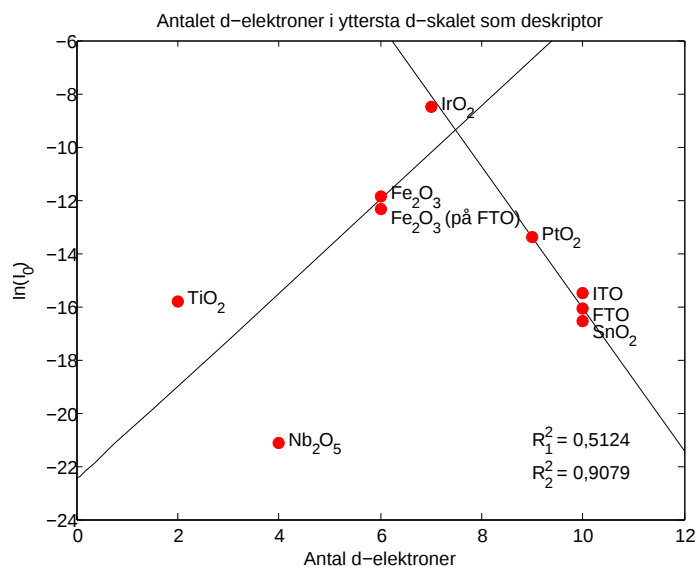
(a) Överpotentialen mot totalt antal d-elektroner.



(b) Överpotentialen mot antalet d-elektroner i yttre d-skalet. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra heldragna linjäranpassningen i vulkanen. R_3^2 avser den streckade linjen där Nb_2O_5 inte tagits med i anpassningen.

Figur 4.8: Antalet d-elektroner som deskriptor.

En tydlig vulkan erhöles då $\ln(I_0)$ ritades upp mot antalet d-elektroner i yttre d-skalet. Detta visas i figur 4.9.



Figur 4.9: Figuren visar $\ln(I_0)$ mot antalet d-elektroner i yttre d-skalet. Värdena på R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen.

Då onset definierades vid $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ och $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erhöles liknande diagram som i figur 4.8, dessa redovisas i bilaga G. Även diagram med $\ln(I_0)$ på y-axeln och totalt antal d-elektroner som deskriptor återfinns i bilaga G.

4.2.4 Antal yttre elektroner som deskriptor

Även antalet yttre elektroner undersöktes som deskriptor för den katalytiska aktiviteten (begreppet "yttre elektroner" beskrivs i avsnitt 2.6.4). Antalet yttre elektroner för metalloxiderna redovisas i tabell 4.1.

Tabell 4.1: Antalet yttre elektroner för metalloxiderna som studerats.

Metalloxid	Yttre elektroner
TiO ₂	0
Fe ₂ O ₃	5
Nb ₂ O ₅	0
SnO ₂	0
HfO ₂	0
IrO ₂	5
In ₂ O ₃	0
PtO ₂	6

Tabellen visar att antalet yttre elektroner för de metalloxider som undersökts inte skiljer sig åt avsevärt. Antal yttre elektroner för metalloxiderna lämpar sig därför inte som deskriptor.

4.2.5 Övriga deskriptorer

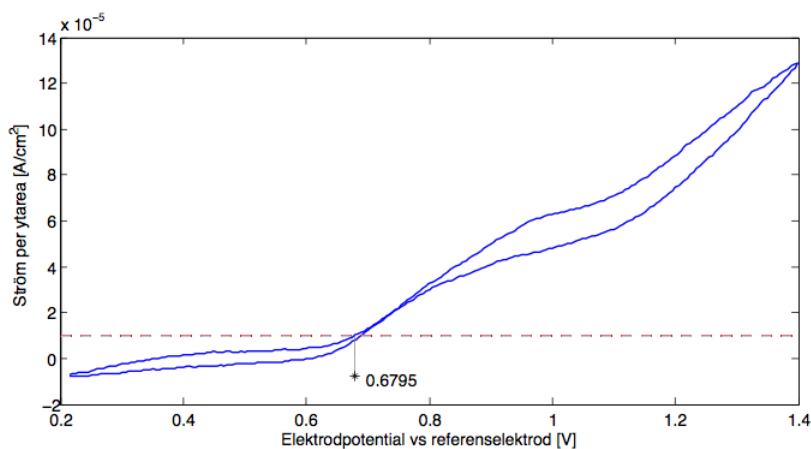
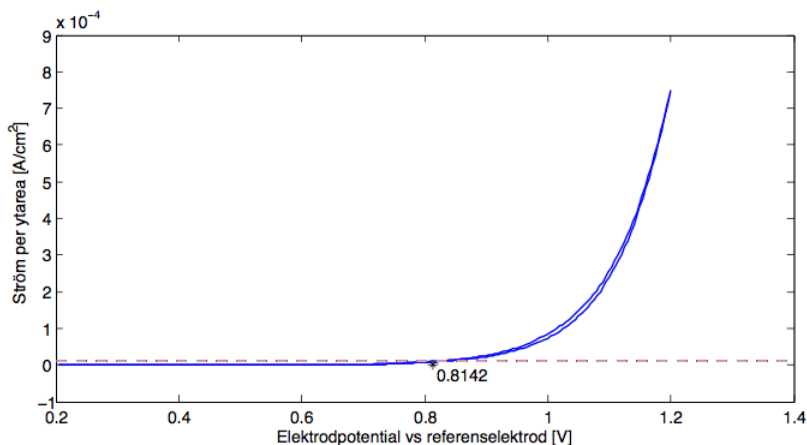
Inom ramarna för det här arbetet kunde övriga deskriptorer beskrivna i teorin inte bestämmas för de aktuella metalloxiderna. Orsaken till detta diskuteras i avsnitt 5.1.5.

4.3 Vidare resultat av cyklisk voltammetri

Två andra effekter som upptäcktes vid den cykliska voltammetrin var avvikande beteende för HfO₂ och CrO_x. Dessa redovisas nedan.

4.3.1 Ett avvikande beteende för HfO₂

I figur 4.10a återges en mätcykel för HfO₂. Beteendet för ökande potentialpåslag skiljde sig tydligt för hafniumdioxid jämfört med de andra typerna av material. Detta tydliggörs vid en jämförelse med en mätcykel för FTO vilken återges i figur 4.10b och har den form som samtliga andra material i studien uppvisade.

(a) Voltammetrisk cykel av elektrokatalys med HfO_2 .

(b) Voltammetrisk cykel av elektrokatalys med FTO.

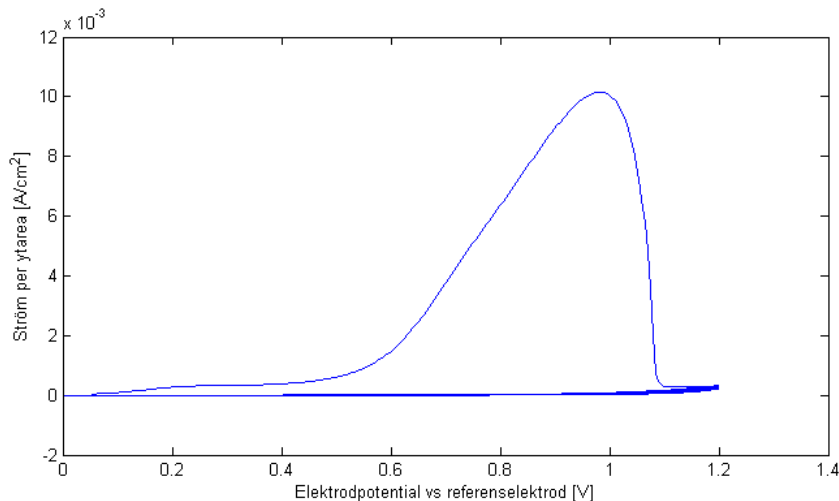
Figur 4.10: Jämförelse av mätcykler för HfO_2 och FTO. Notera utöver skillnaden i form även skillnaden i skala på y-axlarna där FTO har en flerfaldigt större strömutveckling.

De utritade punkterna i figur 4.10 är enbart ungefärliga värden för onset-potentialerna och alltså inte de värden som använts vid beräkningar (onset är här definierat vid $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

4.3.2 Problem med stabiliteten hos CrO_x

Vid mätning på CrO_x alstrades under första cykeln en stor strömmängd som sedan sjönk drastiskt för att sedan ge en mycket liten mängd ström relativt den första cykeln. Detta

illustreras i figur 4.11 som visar en mätcykel på CrO_x .



Figur 4.11: Voltammetrisk cykel av elektrokatalys på CrO_x

Detta utseende gav upphov till misstanken att CrO_x -skiktet oxiderats till jonform och att katalysen sedan under resterande cykler skett på ITO. Misstanken bekräftades med XPS (se avsnitt 4.5).

4.4 Ytrelaxation och O-bindningsenergi från DFT-beräkningar

Beräkningarna med DFT gjordes för att bygga en förståelse för det arbete som ligger bakom litteraturvärdena som använts i avsnitten 4.2.1 och för att själva producera motsvarande värden för några av de undersökta materialen av bindningsenergin mellan O och ytan, samt att generera ytor som kan användas för framtida analys. Då tiden var knapp genomfördes detta enbart för $\beta - \text{PtO}_2$. Resultatet från litteratursammanställningen av relevanta ytor och dess karaktär återges däremot i bilaga J.

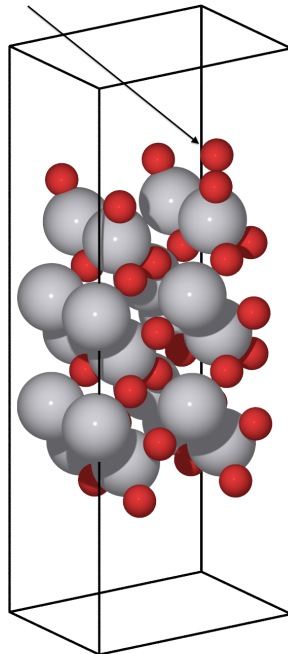
Figur 4.12 visar den relaxerade syreatomen ovanpå en [010]-yta av $\beta - \text{PtO}_2$ snett ovanifrån. Den med ekvation (3.1) beräknade bindningsenergin för detta syre presenteras i tabell 4.2. Om man använder den linjära skalningsrelationen presenterad av J. Rossmeisl et al. går det att ta fram ett värde även på bindningsenergin för en OH-grupp [6]. Detta blir i sådana fall ca. 0,69 eV.

Relaxationsenergin som anges i tabell 4.2 har beräknats som

$$E_{\text{relax}} = \frac{E_{\text{fore}} - E_{\text{efter}}}{2A} \quad (4.1)$$

där $E_{\text{fore}} - E_{\text{efter}}$ anger skillnaden i energi för slaben mellan positionerna före respektive efter relaxation, och A anger slabens yta på en sida. Anledningen till att energiskil-

**Syre inbundet till ytan
ovanpå ett syre i oxiden**



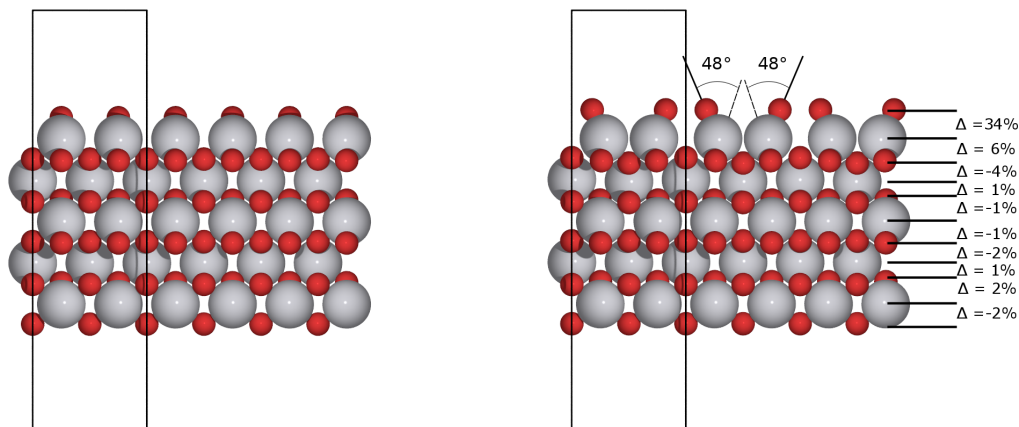
Figur 4.12: Illustration av det syre som bundit in till en relaxerad [010]-yta av β - PtO_2 . Silvriga sfärer motsvarar Pt-atomer och röda sfärer syreatomer. Den svarta ramen anger cellen som användes i beräkningen. Som säte har en syreatom i oxiden valts. Kraften mellan det inbundna syret och ytan har minimerats till $0,005 \text{ eV/\text{\AA}}$.

landen normeras med den totala ytarean ($2A$) är att det är vid ytan som den största relaxationen sker.

Detta sista kan tydligt ses från figur 4.13 som i profil visar den använda materialslaben, β - PtO_2 som skurits i sin [010] riktning, före och efter relaxationen. Den svarta ramen som ses i både 4.13a och 4.13b visar den cell som användes vid beräkningen och de svarta linjerna betecknar de olika lager av atomer i materialet. Procentsatserna anger hur de olika atomlagren har kontraherats och expanderat procentuellt under relaxationen. Ett positivt tal anger en expansion medan ett negativt tal anger en kontraktion. Här ser man hur lagren nära ytorna är de som förflyttats mest under processen, vilket motiverar normeringen med ytarea för relaxationsenergin. Från figuren 4.13b går också att avläsa vinkeln med vilken topplagrets atomer har vridit sig från sitt icke-relaxerade tillstånd.

Tabell 4.2: Uträknade energier för en [010]-yta av $\beta - \text{PtO}_2$

Bindningsenergi för O [eV]	Relaxationsenergi per ytenehet eV/Å ²
2,63	0,048



(a) Skuren [010]-yta av $\beta - \text{PtO}_2$ före relaxering. Maximala kraften på någon atom, Pt (stor, silvrig) eller O (liten, röd), är ca. 3 eV/Å.

(b) Relaxerad yta av $\beta - \text{PtO}_2$. Maximala kraften på någon atom, Pt (stor, silvrig) eller O (liten, röd), är 0,05 eV/Å. De svarta linjer anger atomlager och de utritade vinklarna anger vridningen från originalpositionen för de översta syreatomerna.

Figur 4.13: Modellerade ytor av $\beta - \text{PtO}_2$ före och efter relaxation. Röda, små sfärer symboliserar syreatomer och silvriga, stora sfärer symboliserar platinaatomer.

4.5 Resultat från mätningar med XPS

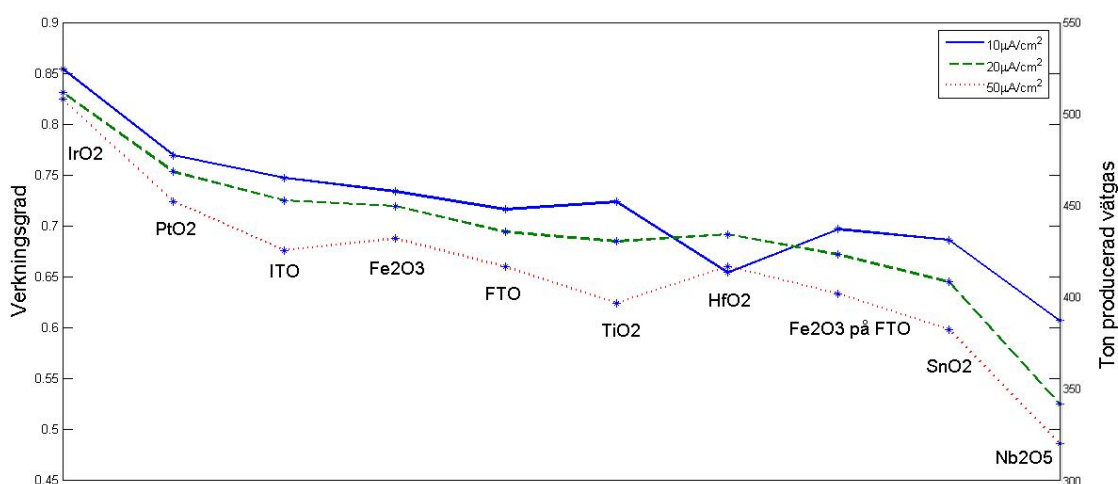
Som nämnts i avsnitt 4.3.2 misstänktes efter mätning på CrO_x att det tunna kromoxid-skiktet lösts upp i elektrolyten vid potentialpåslag. Detta bekräftades av XPS-mätning på denna elektrod, som gav utslag för indium och tenn, beståndsdelarna i substratet ITO.

XPS-mätning gjordes även för SnO_2 , HfO_2 och ITO. Mätningen på hafniumdioxid bekräftade att dess yta var oförändrad efter den cykliska voltammetrin. Sammansättningen för ITO var enligt XPS-mätningen 86,6 % indiumoxid och 13,4 % tennoxid. Mätning gjordes även på SnO_2 vars yta blev "fläckig" efter den cykliska voltammetrin. Resultatet från denna mätning gav svagt utslag för indium vilket får ses som ett tecken på att lagret av ITO delvis blottats.

Alla grafer som erhöles vid XPS-mätningarna återfinns i bilaga H.

4.6 Verkningsgrader för befintlig cell och tänkt uppskalning

För en jämförelse katalysatorer emellan gjordes en insättning av givna värden i ekvation 2.30, vilken enligt avsnitt 2.8 avspeglar den direkta koppling verkningsgraden har till överpotentialen hos en katalysator. Jämförelsen illustreras i figur 4.14, som visar trender för hur verkningsgraden varierar mellan olika katalysatorer. Figuren visar också förmågan för en katalysator att producera vätgas. Tre trender är uppritade, en för varje strömgräns som har använts för att definiera onset-potentialen.



Figur 4.14: Bilden illustrerar trender hos verkningsgraden samt förmågan att producera vätgas (med 23 GWh tillgänglig elenergi) för olika metalloxider med olika definitioner för onset. Nb_2O_5 har ingen onset-potential vid $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ som definition för onset och får därför ingen verkningsgrad, den sista punkten approximeras därför för att påvisa en trend som återfinns för övriga material.

I figur 4.14 framgår att högre strömmängder som definition på onset svarar mot en lägre verkningsgrad.

För att kunna jämföra verkningsgraden för industriell och befintlig tillämpning beräknades dessa enligt avsnitten 2.8 och 3.7. Den befintliga experimentella cellens resistans i kretsen beräknades till 91Ω . Resistansen för motsvarande uppställning med polymermembran beräknades enligt (3.2) till att vara $0,29 \Omega$.

Om man för enkelhetens skull antar att vatten spjälkas i en sådan takt att 10 mA ström

flyter genom kretsen innebär detta för ovan presenterade resistans att det enligt Ohms lag behöver tillföras ett överskott av 0,91 V för att kompensera för de ohmiska förlusterna. Med hjälp av ekvation 2.31 och med hänsyn tagen till en överpotential för platina på 0,37 V blev verkningsgraden för experimentuppställningen 0,49 eller 49 %. Den hypotetiska uppställningen med polymermembran hade däremot med samma resonemag gett en verkningsgrad på 0,77.

4.7 Uppskattning av mängden producerad vätgas och dess kostnad

Massan producerad vätgas baserat på elenergin i Gotlandsexemplet beräknades enligt ekvation 3.6 för de olika metalloxiderna vid olika definition på onset. Värden för dessa återges på den högra axeln i figur 4.14, avsnitt 4.6. Med antaganden beskrivna i avsnitt 3.8 beräknades att den producerade vätgasen hade kunnat säljas för 38 miljoner kr. Beräkningar av detta finns i bilaga I.

I det fall att Gotland inte hade kunnat sälja sin vätgas till gynnsamt pris hade en återföring tillbaka till el via bränsleceller gett 9,8 GWh. Detta hade inneburit en återföringsverkningsgrad för elen på $9,8/23 = 43\%$. Kalkylen visas i bilaga I.

5

Diskussion och slutsats

Här presenteras analys och diskussion av resultaten i tidigare avsnitt. Möjliga felkällor och förslag om förbättring presenteras, liksom idéer för framtida arbeten baserat på detta projekt. Förklaringar till oväntade resultat läggs fram. Slutligen knyts arbetet an till ett större perspektiv och nyttagörande för samhället.

5.1 Deskriptorer

Utifrån resultaten i avsnitt 4.2 är det tydligt att de enklaste deskriptorerna på sin höjd har måttlig förmåga att förutsäga hur väl någon metalloxid kommer att katalysera syrgasutvecklingen. Resultaten pekar istället mot att det är med beräkningsfysik och DFT som bäst deskriptorer i nuläget kan tas fram. Det förefaller finnas andra möjliga deskriptorer förutom bindningsenergier till katalysatorytan, men dessa är i allmänhet inte triviala att bestämma för metalloxider - exempel är bandstruktur och fyllnadsgraden av orbitaler [34, 38].

Det är dock viktigt att poängtera att vulkan-modellen grundar sig på väldigt enkla antaganden och att det är en översimplifiering att anta att materialen kommer att bete sig linjärt för alla deskriptorer. Ett faktum som kan bidra till en förklaring av de låga värdena på R^2 i linjäranpassningarna.

5.1.1 Ytans bindningsenergi till adsorbanter

Som väntat gav ytans bindningsenergi till OH upphov till tydligast vulkanutseende vilket bekräftas av tidigare studier [6], [8]. Det är av största vikt att DFT-uträknade hypoteser kan bli bekräftade experimentellt, och lovande att möjligheten finns att få en indikation om katalytisk aktivitet genom datorberäkningar. DFT-beräkningar kräver dock, av egen erfarenhet, mycket fingertoppskänsla och kunnande och är inget allmänt tillgängligt medel att använda, till skillnad från enklare experiment som kan utföras med begränsad kunskap.

Om denna deskriptor med bindningsenergi för adsorbenter är genomgående för andra katalysförlopp verkar DFT ha en lysande framtid vad gäller förutsägelser av katalytiskt beteende hos vitt skilda materialkomplex. Med tanke på att datorer blir mindre och minneshantering allt snabbare, tyder allt på att DFT är ett område med stor potential. Den, för detta projekt, främsta begränsningen gällande DFT var att data för bindningsenergier inte fanns tillgänglig för fler olika metalloxider i studien; fler punkter i vulkandiagrammen hade behövts för att kunna säkerställa att ett samband är universellt. Ett exempel är HfO_2 som verkade uppvisa en låg överpotential men som saknade bindningsenergi för OH i litteraturen. HfO_2 verkar dessutom intressant för en framtida experimentell studie, då materialet visade på ett avvikande beteende i den cykliska voltammetrin.

5.1.2 Entalpiförändring vid övergång till högre oxidationstillstånd

Att använda formationsentalpin för nästa oxidationstillstånd som deskriptor var inte entydigt. Jämförelse av R^2 -värdena för linjäranpassningarna i figurerna 4.6b och 4.7a tyder på att 4.7a är den bättre vulkanen och att den icke-normerade entalpin skulle vara en bättre deskriptor. Om formen på vulkanen istället betraktas verkar det som att den

normerade entalpin är en bättre deskriptor och figur 4.6b ser ut att vara den bättre vulkanen då IrO_2 inte hamnar lika långt utanför vulkananpassningarna.

Allmänt är det inte självklart hur formationsentalpin ska beräknas vad gäller normering och uppställning av ekvationer. Hur uträkningen har gjorts här är beskrivet i bilaga D. I samtliga fall normerades den uträknade entalpin med antal syren deltagande i reaktionen. Detta ger en viss koppling till syrebindningsenergin då man kan tänka sig att energin som atomerna på en yta vinner på att öka oxidationstal fördelas jämnt som ökade bindningsenergies över de ingående syreatomerna. Detta är dock ett mycket grovt antagande då bindningsenergin säkerligen inte kommer fördelas jämnt över de ingående syreatomerna. Detta gäller speciellt för en yta.

Vidare är det omöjligt att utan exakt kännedom av en ytans konfiguration uttala sig om oxidationstalet. Att räkna på formationsentalpinn för ett högre oxidationstal hos bulkstrukturen borde inte ge samma resultat som oxidationstalet för ytan, även om de eventuellt är relaterade. Utifrån detta och våra resultat verkar inte formationsentalpi vara en särskilt trovärdig deskriptor, även om den säkert kan användas som en initial förutsägelse för stökiometriskt terminerade ytstrukturer med kända oxidationstillstånd hos ytatomerna.

5.1.3 Antal d-elektroner

Att använda antalet d-elektroner i det yttersta d-skalet som deskriptor gav relativt goda resultat. Om ingen hänsyn tas till Nb_2O_5 fås R^2 -värden kring 0,46 och 0,34 vilket tyder på att linjäranpassningen inte är optimal, men ändå förhållandevis bra.

Något som bör tas i beaktning är att antalet d-elektroner i det yttersta d-skalet är valenselektroner för övergångsmetallerna, men inte för indium och tenn som har ett fullt yttersta d-skal och valenselektroner i s- och p-orbitaler. Även om dessa materials d-elektroner inte är valenselektroner kan de antas påverka egenskaperna hos materialen, eftersom de ligger så pass nära valenselektronerna i energinivå.

Att det totala antalet d-elektroner inte var en god deskriptor för den katalytiska aktiviteten är enligt förväntan. Reaktionen sker på ytan av materialet och de d-elektroner som befinner sig längre in i atomen kommer inte att avsevärt påverka ytegenskaperna, som ju är centrala för katalytiska processer.

5.1.4 "Yttre elektroner"

Framgången av yttre elektroner som deskriptor motsvarade i detta fall inte förväntningarna som upprättades av den bakomliggande artikeln. Visserligen hittade Calle-Vallejo et al. tydliga och linjära samband mellan sina adsorptionsenergies för OH och antalet yttre elektroner, men detta kunde inte med våra resultat reproduceras till en tillförlitlig vulkan.

En anledning till att yttre elektroner inte fungerar bra som deskriptor i det här fallet skulle kunna vara att adsorptionsenergierna som tas fram i artikeln endast gäller för rena metaller och monooxider. För vanligare metalloxider är det inte lika stor spridning på antalet yttre elektroner, se tabell 4.1.

Vidare är det i större delen av litteraturen adsorptionsenergier med avseende på mer sannolika materialkonfigurationer, såsom metalldioxider, som har visat sig vara bra deskriptorer. Huruvida denna adsorptionsenergi direkt relaterar till adsorptionsenergin för monooxiderna är inte klargjort än, och därför kan man inte dra lyckade slutsatser om katalytisk aktivitet utifrån adsorptionsenergin för OH på monooxider i nuläget.

Beräkningssättet för antalet yttre elektroner i detta projekt avser bulkstrukturen för materialet. Det mest intressanta hade varit att med hjälp av kännedom kring ytstrukturen ta fram antalet yttre elektroner på ytan, då dessa elektroner påverkar den katalytiska förmågan i större utsträckning än elektronerna i bulken. En framtida undersökning hade kunnat använda tabellen med metalloxidernas vanligaste ytstrukturer som påbörjats (se bilaga J) för att beräkna antalet yttre elektroner för ytorna, och på så sätt se om de yttre elektronerna är en bättre deskriptor. Det fanns dock inget utrymme för denna undersökning i det här projektet.

5.1.5 Övriga

För resterande deskriptorer som beskrivits i teoriavsnitt 2.6 fanns inte möjlighet att ta fram värden för metalloxiderna inom ramarna för detta arbete. Detta berodde dels på grund av att det inte fanns tid att behandla fler deskriptorer, men också på att många av dessa är svåra att ta fram. Exempelvis är elektronstrukturen för metalloxider mer komplex än den för rena metaller och därför inte lika väldokumenterad.

De övriga deskriptorerna som presenterats hade däremot kunnat stå till grund för en framtida, mer ingående studie kring den katalytiska aktiviteten.

5.1.6 Samband mellan indikatorer för katalytisk aktivitet

Figur 4.3 visade att förhållandet mellan de två indikatorerna för katalytisk aktivitet, överpotential och exchange current density, verkar visa ett linjärt samband. Detta tyder på att måtten på katalytisk aktivitet i huvudsak bekräftar varandra för de olika materialen.

I_0 är som tidigare nämnt (se avsnitt 2.3.3) ett mått strömtätheten då framåt- och bakåtreaktionen har lika stor sannolikhet att inträffa. Detta betyder att om I_0 för en katalysator är hög, och således genererar mycket ström, medförs ett snabbt katalysförlopp och på så sätt ett snabbt utbyte av produkt och reaktant. Att det skulle existera ett linjärt samband mellan I_0 och överpotential anknyter då mycket väl till Sabatiers

princip om att intermediärerna ska vara lagom hårt adsorberade; för hårt inbundna intermediärer skulle sannolikt dra ner reaktionshastigheten då aktiva säten skulle vara upptagna oftare, för lätt bundna intermediärer riskerar att lossna. Båda fallen sänker reaktionshastigheten och således I_0 .

Noteras bör att hematit Fe_2O_3 och hematit på FTO presterar bättre med exchange current density som indikator i den inbördes ordningen metalloxider emellan. Detta skulle kunna förklaras med hematit har en porös struktur med många aktiva säten. Detta drar naturligtvis också upp reaktionshastigheten och I_0 då reaktionen ges fler ställen att ske på. Detta skulle kunna verifieras med någon annan form av ytkaraktärisering som till exempel SEM.

Våra mätningar ger ett första inblick i hur sambandet mellan I_0 och överpotential ser ut vilket skulle vara ett intressant ämne intressant för fortsatta studier.

5.1.7 Diskussion kring antaganden för deskriptorerna för vissa metall-oxider

För att konstruera diagrammen har ett antal antaganden gjorts. Ett genomgående antagande för alla deskriptorer är att ITO och FTO beter sig som indiumtrioxid respektive tenndioxid. ITO innehåller enligt mätningen med XPS förutom indiumtrioxid även 13,4% tenndioxid, något som påverkar materialets egenskaper. FTO är dopat med fluor, effekten av detta påvisades genom att dess överpotential skiljde sig från icke-dopad tennoxid. SnO_2 gav vid definierad onset på $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ upphov till cirka 0,68 V överpotential medan medelöverpotentialen för FTO var cirka 0,54 V.

I många av fallen verkar Nb_2O_5 inte följa den övriga trenden. Detta skulle antingen kunna bero på att deskriptorerna inte är lämpade för att beskriva dess katalytiska aktivitet, att det har blivit fel vid mätning på just Nb_2O_5 , eller på det faktum att detta material aldrig gav upphov till strömmar över cirka $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. På den här nivån är det svårt att säga vad orsaken är, men det är viktigt att ha detta i åtanke innan slutsatser dras.

Iridiumdioxid gav upphov till en överpotential på endast 0,25 V då onset definierades vid $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Detta är väldigt nära den lägsta gränsen för överpotentialen (0,2 V) som är en följd av de linjära relationerna mellan intermediärerna (se avsnitt 2.3.2), och kan bero på den relativt låga strömgränsen för onset. Iridiumdioxids låga överpotential jämfört med de andra materialen leder till att linjäranpassningarna i vulkandigrammen skär varandra under datapunkten för IrO_2 , något som kan tyckas motsägelsefullt, då toppen på vulkandigrammet ska representera det bästa möjliga materialet. Utifrån de linjära anpassningarna ses att toppen på vulkandigrammen alltid befinner sig mellan 0,2–0,4 V vilket kan ses som en bekräftelse av de linjära relationerna mellan intermediärerna som beskrevs i avsnitt 2.3.2.

5.2 Beräkningar av bindningsenergier med DFT

De två huvudresultaten som erhöles genom DFT-beräkningarna var dels bindningsenergin för syre, dels en relaxerad [010]-yta av β -PtO₂ som potentiellt skulle kunna användas i framtida studier. Båda resultaten diskuteras nedan.

5.2.1 Goda resultat för bindningsenergin för syre

Från beräkningarna som gjordes på bindningsenergin för O erhöles ett resultat som förefaller ligga nära det som tidigare studier presenterar för β -PtO₂ [8]. Vi erhöles ett värde för energin på 2,64 eV vilket kan jämföras med 3,23 eV som Rossmeisl et al. [8] presenterar vid låg mängd vatten inadsorberat till ytan. Med de skalningsrelationer presenterade i ett tidigare arbete på ämnet bindningsenergi för OH till 0,69 eV. Detta får anses vara ett gott resultat för en något grovkornig beräkningsstudie. Som man kan se prickar de 0,69 elektronvolten väl datan presenterad för Pt i vulkandigrammen i avsnitt 4.2.

Det faktum att den här beräknade bindningsenergin för syre är lägre än värdet i exempelvis studien av Rossmeisl et al. [8] kan bero på en rad faktorer. Först och främst använder Rossmeisl et al. aningen modifierade strukturparametrar för sin metalloxid. Vidare har beräkningarna utförts på olika skärningar för ytorna. Båda dessa faktorer påverkar vilka säten som blir energimässigt mest fördelaktiga för syre att binda in till och alltså hur bindningsenergin blir. Relaterat till detta kommer vår gissning av säte för syre ovanpå ett av de utstickande syren som hör till metalloxiden också att påverka bindningsenergin. En mer uttömmande studie hade undersökt möjligheterna och bindningsenergierna för andra säten och på så vis kunnat dra slutsatser om reaktiviteten hos dessa. Slutligen genomfördes inbindningen i avsnitt 4.4 på en frusen yta. Med mer tid skulle en relaxation av hela strukturen, det vill säga yta med adsorberad atom, gjorts för att erhålla en mer realistisk bild av energin. I ett sådant fall borde också effekten av omgivande vattenmolekyler undersökas i linje med studien av Rossmeisl et al. [8].

5.2.2 En relaxerad yta med antydningar till asymmetrisk relaxation

Hur ytan relaxerades i mätningar presenteras i figur 4.13 i avsnitt 4.4. En iögonfallande egenskap hos dessa data är att relaxationen av över- och undersida inte verkar ha skett symmetriskt. Framförallt bör det noteras att avståndet mellan det andra och tredje lagret, räknat uppifrån i figuren, inte verkar ha expanderat på samma sätt som avståndet mellan det andra och tredje lagret räknat nedifrån i figuren. I det första fallet skedde en expansion med 6 % medan det i andra fallet enbart skedde en expansion med 2 %. Det kan finnas flera anledningar till detta. Dels är det möjligt att minimeringsalgoritmen som användes i kombination med GPAW-räknaren inte var tillräckligt noggrann för att bekräfta på alla atomer i första steget i relaxationen, vilket hade kunnat skicka strukturen mot ett typ av minima på botten av slaben och ett på toppen av den. Det är

viktigt att ha i åtanke att atomerna på båda sidor faktiskt uppfyller minimeringsvilkoret som innebär att ingen atom får känna av en nettokraft som är större än $0,05 \text{ eV}^2$.

Ett fel med grövre konsekvens skulle vara om mängden vakuum inte var tillräcklig, så att bottenytan av slaben kände av toppen av ytan, som på grund av de periodiska randvillkoren också ligger under bottenytan. Detta skulle kunna leda till att den mest stabila strukturen är en där bottenytan är kontraherad mindre än toppytan. För att kontrollera detta borde mängden vakuum ökas gradvis och inverkan på relaxationen undersökas. Om det visar sig att energin och krafterna ändrar sig betydligt då mängden vakuum ökas, samtidigt som antalet gridpunkter per Ångström hålls konstant, bör beräkningarna för O-bindningsenergin göras om. Bindningsenergin skulle i ett sådant fall troligtvis förflytta sig med några tiondels elektronvolt. Viktigt att notera är dock att det absoluta felet antagligen skulle vara detsamma eller liknande för alla ytor som relaxeras. För den komparativa analys av material som vulkanmetoden utgör skulle analysen därför inte försämrats nämnvärt.

5.3 Stora standardavvikelser i mätdata

Vid analys av data som erhöles vid den cykliska voltammetrin upptäcktes att standardavvikelsen för onset-potentialen var relativt stor, såväl inom mätningar på en elektrod som mellan mätningar på ett material.

En visualisering av mätdata där standardavvikelserna inom mätningarna syns tydligt återfinns i bilaga B. I de flesta fallen blir avvikelserna mindre ju fler cykler som genomlöps; det är alltså de första cyklerna som avviker mest, vilket motiverade att medelvärde för onset-potentialen beräknades baserat på mätningens fem sista cykler.

Avvikelserna var även stora för mätningar på olika elektroder av samma material. Mättes däremot samma elektrod fler gånger blev resultaten relativt lika. Detta tyder på att orsaken till avvikelsen inte grundades i en inkonsekvent mätmetod, utan snarare att de olika elektroderna skilde sig åt. Skillnaderna mellan elektroderna kan bero på tillverkningen då det är svårt att kontrollera att strukturen blir likadan för alla prover.

5.4 Val av onset

För att kunna göra en jämförelse materialen emellan definierades onset vid tre förhållandevis låga strömgränser: 10, 20 och $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tre olika alternativ valdes eftersom det var stora variationer i strömmängd för de olika materialen, Nb_2O_5 och HfO_2 gav upphov till väldigt låga strömmar, maximalt cirka $40 - 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, medan PtO_2 och IrO_2 gav upphov till ström på mA/cm^2 -nivå.

I litteraturen finns det data för en definition av onset vid $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [8], hade denna gräns använts även här hade endast ett fåtal av materialen kunnat jämföras. Och ef-

tersom en inbördes jämförelse är av större intresse än de faktiska överpotentialerna kan de valda gränserna antas ge rimliga resultat, trots att gränsen är i det lägsta laget för exempelvis PtO_2 och IrO_2 .

5.5 Pålitligheten påverkas av laborativa förfaranden

Det finns flera faktorer som kan påverka pålitligheten eller noggrannheten vid mätningar, sådana faktorer samt hur de kan förutsägas eller motverkas diskuteras nedan.

5.5.1 Stabilitet

För att kunna dra slutsatser om elektrokemiska processer är det viktigt att med säkerhet känna till vilken reaktion som förväntas ske i ett system, samt veta att det är den önskade reaktionen som faktiskt studeras. I detta sammanhang är det dessutom av stor vikt att veta att reaktionen sker på den förväntade elektrodytan och att ytan inte blivit kontaminerad eller reagerat i elektrolyten.

Pourbaixdiagrammen som beskrivits i avsnitt 2.4.2 ger en fingervisning om stabiliteten för aktuell metalloxid. Ett tydligt exempel på när detta tillämpats var då kromoxid användes som katalysator. Resultaten fick inte det karakteristiska utseendet som förväntas vid cykliska voltammetri (se avsnitt 4.3.2). Istället erhöles en mycket stor strömmängd i första cykeln för att sedan knappt ge något utslag alls i jämförelse med den första strömmängden. Genom att studera ett pourbaixdiagram för krom kunde utläsas att kromoxiden inte var stabil i basisk miljö, och att materialet vid potentialpåslag förväntades byta oxidationstal och övergå till jonform. Bytet av oxidationstal skulle då kunna förklara den stora strömmängd som erhöles initialt, och övergången till jonform skulle innebära att kromet inte längre fanns kvar på elektrodytan utan löstes upp i elektrolyten. Eftersom kromoxid legat som ett lager ovanpå ITO borde därför resterande cykler ha liknande utseende av de körningar som gjorts på ren ITO. Denna hypotes validerades senare genom analys med XPS där det framkom att endast ITO kvarstod på ytan. Resultaten från XPS-analysen kan ses i bilaga H.4.

Sammantaget verkar Pourbaixdiagram vara en bra verktyg vid denna typ av experiment, trots att metalloxider användes och inte rena metaller. Diagrammen lyckades i samtliga fall förutsäga om substratet på elektroden skulle vara stabilt eller ej.

5.5.2 Ytbestämning

Som nämnts i avsnitt 3.3 normerades den utvunna strömmängden med avseende på den projicerade ytarean. För en mer korrekt analys hade det bästa varit att uttrycka strömmen per aktivt säte. Detta eftersom det kan skilja i porositet och andra defekter

som påverkar den katalytiska aktiviteten och framför allt mängden aktiva säten, trots att proven tillverkats på liknande sätt.

5.5.3 Vikten av renhet vid mätningar

Vid elektrokemiska undersökningar är renhet en viktig faktor för att kunna erhålla reproducerbara mätningar vars resultat kan antas vara trovärdiga och nära de absoluta värdena.

I detta projekt har den elektrolytiska cellen rengjorts med Milli-Q-vatten i ultraljudsbad, elektrolyten har bytts ut mellan varje mätning och för att förhindra fetter från att fastna på katalysatorytan har elektroderna hanterats med handskar. Även om detta minskar risken för kontamination hade ytterligare åtgärder för ökad renhet kunnat vidtas. Till exempel hade cellen vid rengöring kunnat få stå i stark syra (exempelvis H_2SO_4) över natten innan rengöring med Milli-Q-vatten. Elektroderna hade kunnat förvaras annorlunda, då nuvarande förvaring i platsburkar kan ha lett till kontamination av ytan. De elektroder som undersöktes med XPS gav utslag för ganska höga kolhalter (se bilaga H), något som kan ses som en indikation av att fetter funnits på katalysatorytan.

Eftersom alla prover behandlats på liknande sätt kan det möjliga fel som uppstått till följd av bristande renlighet antas vara ungefär lika stort för alla prover. Detta innebär att resultaten kan antas vara representativa i den mån att mätresultaten är jämförbara materialen emellan.

5.5.4 Övriga felkällor vid mätningarna

Även om alla mätningar i största möjliga mån utförts på liknande sätt finns det fortfarande små variationer mellan mätningarna som kan påverka resultatet. Avståndet mellan elektroderna i cellen vid mätningarna har varierat något, vilket ju leder till olika resistans i kretsen, vilket i sin tur påverkar strömmen. Dessa variationer är dock relativt små och bör inte ha lett till markanta skillnader, men är ändå något som skulle kunna förbättras för mer reproducerbara mätningar.

För att ta hänsyn till resistanser i kretsen hade så kallad iR-kompensation kunnat göras. Resistanserna som mättes upp mellan referenselektrod och arbetselektrod innan varje körning var dock ganska låg (ca. $20\ \Omega$) vilket vid strömmen 1 mA enligt Ohms lag hade lett till en kompensation på cirka 0,02 V. Även vid den för uppställningen höga strömmen 1 mA blir alltså denna kompensation liten – i många fall mindre än standardavvikelsen mellan elektroderna. Den antas därför inte ha påverkat resultaten nämvärt, även om en sådan kompensation hade givit mer korrekta överpotentialer för materialen.

För att vara säkra på att de uppmätta potentialerna stämmer är det viktigt att referenselektroden är korrekt kalibrerad. Det hade varit önskvärt att kalibrera referenselektroden varje dag som mätningar utfördes. I detta fall har referenselektroden endast kalibrerats

en gång vid projektets början och en gång vid dess slut. Vid kalibreringarna sågs dock att referenselektrodens potential var oförändrad, och den antas därför ha varit konstant under hela projektets gång.

5.6 Kontroll av material

Informationen som erhöles med hjälp av XPS-mätningarna var värdefull och kunde bekräfta kromoxidens stabilitetsproblem, hafniumdioxidens existens och ITO:s sammansättning, men möjligheten att genomföra andra mätningar hade gett mer analytiskt djup. Till exempel ska det teoretiskt sett vara möjligt att bestämma oxidationstillstånd hos ytan med XPS-mätningar. Detta var inte möjligt i detta fall eftersom kalibreringen inte var tillförlitlig nog, och det kemiska skiftet inte stämde överens med referensvärdet.

Vidare hade det varit intressant att bestämma vilken slags ytstruktur materialet faktiskt hade med avseende på regelbundenhet i kristallstrukturen. En sådan kontroll av materialet kunde ha bidragit till att förklara antal aktiva säten per yta, eller att beskriva ett beteende som avvek från det förväntade för någon av elektroderna. Framtida studier på liknande ämnen skulle kunna ha nytta av en materialkontroll med SEM.

5.7 Spjälkning av vatten sett ur ett större perspektiv

För att få en bredare bild gjordes kostnadsuppskattningar och beräkningar på vätgasproduktion baserade på ett verkligt exempel på Gotland där vindkraftverk tvingades stå still i sex veckor. Detta avsnitt kopplar beräkningarna till industriella tillämpningar och tar upp vilka antaganden som påverkar resultaten för beräkningarna. Även behovet av en effektiv och välfungerande vattenklyvning tas upp.

5.7.1 Koppling mellan valet av katalysator och verkningsgrad

Resultaten i avsnitt 4.6 och 4.7 tydliggör vikten av en effektiv katalysator. Den mängd energi som använts vid beräkningarna hade med Nb_2O_5 som katalysator kunnat ge upphov till strax över 300 ton, medan ungefär 500 ton vätgas hade kunnat produceras om IrO_2 istället hade använts, detta med antagandet att processen opererar vid onset-potentialen. Mängden vätgas som kan produceras är alltså starkt relaterad till valet av katalysator.

Mängden producerad vätgas är direkt kopplad till verkningsgraden och en katalysator med lägre verkningsgrad kan alltså producera mindre mängd vätgas med en viss energi tillgänglig. I industriella tillämpningar eftersträvas alltid en så hög verkningsgrad som möjligt, och varje extra ton vätgas som hade kunnat produceras är således viktigt. Värt

att notera är dock att iridium i IrO_2 är ett mycket ovanligt grundämne och det skulle därför inte vara hållbart att använda denna katalysator industriellt. Det finns alltså andra viktiga aspekter att ta hänsyn till vid valet av katalysator, något som inte omfattas av detta projekt som främst fokuserar på överpotentialen.

5.7.2 Inverkan av ohmiska förluster

I avsnitt 4.6 jämfördes resistansen i uppställningen som använts vid mätningarna med om ett polymermembran istället hade använts som elektrolyt. Det visade sig att resistansen i den experimentella uppställningen var avsevärt mycket högre än den för polymermembranet ($91\ \Omega$ jämfört med $0,29\ \Omega$), något som också var väntat då den experimentella utrustningen enbart mäter spänningen mellan arbetselektrod och referenselektrod varken tar hänsyn till eller syftar till att minimera ohmiska förluster.

Vid en eventuell uppskalning hade den experimentella uppställningen inte varit av intresse, istället hade förmodligen en uppställning med polymermembran likt den för en bränslecell använts. Vid jämförelsen av de två resistanserna antogs att polymermembranets area var densamma som elektrodens. Detta var ett rimligt antagande när avsikten var att jämföra de två uppställningarna sinsemellan. Vid en uppskalning hade däremot ytarean för polymermembranet varit större, vilket enligt (3.2) medför en ännu lägre resistans, på grund av omvänd proportionalitet mellan resistans och area. Det innebär att förlusterna till följd av resistansen i kretsen i en industriell tillämpning hade kunnat komma mycket nära noll för måttliga strömmar.

5.7.3 Användning av fallet på Gotland som beräkningsexempel

Gotlandsexemplet beskrivet i avsnitt 3.8 var ett mycket tydligt exempel på ett tillfälle med ett behov av en fungerande plattform för energilagring. Anledningen till att just Gotlands årliga förluster till följd av överproduktion från förnyelsebar el och inte Sveriges har använts som exempel är för att statistik för detta varit mycket svår att erhålla, främst då Sverige har en stor mängd vattenreserver att reglera instabila nät med [63].

Kostnadsberäkningen för fallet då Gotlands icke-transporterbara elproduktion helt skulle omvandlas till vätgas och säljas till norska priser bör diskuteras. Kalkylen visade att Gotland, som sade sig förlora 8 miljoner kronor på uteblivna elintäkter, skulle istället ha kunnat sälja vätgasen vidare för 38 miljoner kronor. Detta kan inte antas vara rimligt i dagsläget då samhällssituationen inte tillåter försäljning av vätgas för ett någorlunda standardiserat pris. En produkt kostar bara så mycket som en köpare i aktuell situation är villig att ge, vilket gör det osannolikt att de hundratals ton vätgas på Gotland hade kunnat säljas problemfritt till samma pris som norska bilar tankar vätgas för.

Att bilda vätgas och sälja eller reagera vidare har ett tydligare mervärde än att åter omvandla vätgasen till el. Däremot är elåtervinningsalternativet ett rimligare scenario,

för trots det oekonomiska i att förlora 57 % av produktionen på en återvinning är det mer sannolikt att Gotland i dagsläget hade kunnat sälja vidare el än vätgas. Oavsett vilket alternativ som väljs är det onekligen bättre än att vindkraftverken får stå stilla när det blåser.

Det är viktigt att poängtera att exemplet som använts vid beräkningarna tjänar mer som en illustration än en konkret siffra på vinsten av att lagra elenergin. Antaganden som gjorts under beräkningarna, däribland priset på vätgas, är för grova för att kunna antas ge fullt rimliga resultat. Som sagt fungerar det istället som ett belysande exempel på av att spjälkning av vatten vid vindkraftverksanläggningar hade kunnat nyttjas i liknande situationer som den på Gotland och på så sätt ta tillvara på energi som annars skulle ha gått till spillo.

5.7.4 Behov av en fungerande energilagring med hjälp av vattenklyvning

Att möjliggöra en lagring av förnyelsebar energi som sedan kan återvinnas till el innebär bland annat en möjlighet att lokalt reglera ett instabilt elnät. I länder som saknar den reglerkapacitet som finns i Sverige genom vattenkraften finns alltså ett behov av en ny lösning som kan dämpa de fluktuationer i elnätet som uppstår vid övergången till förnyelsebara källor [63]. En effektivare vattenklyvning har potentiellt en stor roll att spela i framtidens energikretslopp.

5.8 Slutsats och framtidsutsikter

Sammanfattningsvis har detta arbete påvisat en kraftfull metod för att identifiera den deskriptor, bindningsenergi för OH, som styr överpotentialen och troligtvis I_0 för elektrokatalys av vatten till vätgas och syrgas. Genom att kombinera litteraturstudier och experiment har vulkandiagram kunnat tillverkas som förutsäger både vilken överpotential som ett visst värde på deskriptorn ger, och var gränsen för en katalysator med ett linjärt skalningsförhållande mellan intermediärerna verkar ligga. Vidare har egna DFT-beräkningar genomförts som ligger väl i linje med tidigare resultat. Utifrån de uppmätta överpotentialerna har en kort analys – om än med vissa grova antaganden – gjorts som påvisar nyttan av en vidareutveckling och implementering av katalysatorer i ett system där överskottsenergi används för att klyva vatten. För elektrokatalys av vatten finns mycket att vinna på att optimera katalysen. Behovet av en bra deskriptor för den katalytiska aktiviteten blir tydligt då en eventuell uppskalning betraktas, eftersom en skillnad i överpotential på ca. 0,85 V i exempelberäkningen som gjorts ger upphov till nästan 200 ton mindre producerad vätgas.

Att vätgasen kan vara en värdefull råvara är tydligt då man inser att den går att använda för att bilda baskemikalier som metan eller metanol, vilka kan användas som

fordonsbränslen eller också syntetiseras vidare till större molekyler. Det är av största vikt att forskningen på området elektrokatalys kopplas med forskning och utveckling av mer effektiva sätt att använda sig av den framtagna vätgasen. Ett lysande exempel är kopplingen till kandidatarbete TMEX-02-14-22 där ett kretslopp av elektrolys, vätgas och vidare reagering till drivmedel kan studeras och analyseras. Med koldioxid som råvara för bildandet av de baskemikalier nödvändiga för att skapa drivmedel kan fordon och även andra sektorer i samhället bli koldioxidneutrala.

Materialet i denna studie pekar vidare på att vulkanmetoden ger en bra initial förutsägelse om en metalloxids prestanda som katalysator för syrgasbildningen. Vulkandiagrammet är ett verktyg som är pedagogiskt väldigt tacksamt och illustrativt, även om deskriptorerna kan vara mycket komplexa. Förhoppningen är att detta arbete kan ses som en bred introduktion till ämnet och att påföljande studier kan ta vid och utveckla metodiken för litteraturanalys och uppritande av vulkandiagram för katalytiska processer. Med tanke på vikten av katalys för den kemiska industrin är det utan tvekan av stort intresse att ta fram verktyg som med liten investering kan peka på katalysatormaterial som effektiviserar reaktioner. Varje bidrag som görs i fältet katalys som är relevant för tekniska tillämpningar sparar energi och gör industrin mer hållbar.

Gällande framtiden för katalysatormaterial för vattenspjälkning bidrar detta projekt till den konsensus som råder inom fältet att de linjära skalningsrelationer på något sätt måste brytas för att överpotentialerna skall kunna sänkas ytterligare. En intressant studie med titeln *Beyond the volcano limitations in electrocatalysis - oxygen evolution reaction* som under detta arbetets gång publicerades i tidskriften PCCP presenterar hur nickelatomer som dopar visa säten i en katalytisk yta skulle kunna bidra till att bryta de ovan nämnda relationerna. Sådana typer av försök tillsammans med metoder för biologisk och soldriven elektrokatalytisk vattenklyvning kommer troligtvis vara den riktning som fältet bör ta de kommande åren för att komma ännu närmare ett av målen med denna forskning - ett samhälle opåverkat av hållbara energikällors intermittens.

Litteraturförteckning

- [1] Energimyndigheten. Energiläget 2013, 2013. <http://webbshop.cm.se/System/DownloadResource.ashx?p=Energimyndigheten&rl=default:/Resources/Permanent/Static/71ec0a13155b4f9481536295e9c96573/Energilaget%202013%20TA.pdf> Hämtad 7 januari 2014.
- [2] M. Alpman. 10 heta sätt att lagra energi. *Ny Teknik*, 2010. http://www.nyteknik.se/nyheter/energi_miljo/energi/article2500713.ece Hämtad 6:e April 2014.
- [3] F. Mohseni P. Alvfors. Koldioxid råvara för fordonsbränsle med el. *Miljöforskning*, 2009. <http://miljoforskning.formas.se/sv/Nummer/November-2009/Innehall/Temaartiklar/Koldioxid-ravara-for-fordonsbransle-med-el/> Hämtad 6:e April 2014.
- [4] S. Trasatti. Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319995000145> Hämtad 10:e feb 2014.
- [5] Gasteiger H.A. et. al. Suntivich J., May K.J. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 334:1383 – 1385, 2011.
- [6] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J.K. Nørskov. Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607:83 – 89, 2007. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072806006371> doi=10.1016/j.jelechem.2006.11.008, Hämtad 10:e feb 2014.
- [7] Vassilis J. Inglezakis & Stavros G. Pouloupoulos. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis - Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier, first edition, 2006.
- [8] Isabela C. Man, Hai-Yan Su, Federico Calle-Vallejo, Heine A. Hansen, José I. Martínez, Nilay G. Inoglu, John Kitchin, Thomas F. Jaramillo, Jens K. Nørskov, and

- Jan Rossmeisl. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 3(7):1159–1165, 2011.
- [9] KTH och Lärarhögskolan i Stockholm. Redoxreaktioner, teori, 2006. http://www.ima.kth.se/learnsys/oorganisk_kemi/kurs_kth_redox_teori.shtml Hämtad 8 april, 2014.
- [10] Atkins P. and Jones L. *Chemical Principles - The Quest for Insight*. W.H. Freeman & Co., fifth edition, 2010.
- [11] P. Atkins, J. de Paula, and R. Friedman. *Quanta, Matter, and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2009.
- [12] R.G. Compton and C.E. Banks. *Understanding Voltammetry*. World Scientific, 2007.
- [13] P.H. Rieger. *Electrochemistry*. Schaum’s Outlines. Springer Netherlands, 1994.
- [14] Niemantsverdriet J.W. Chorkendorff I. *Concepts of Modern Catalysis And Kinetics*. Wiley-Vch Verlag GmbH Co., student edition, 2003. ISBN 3527305742.
- [15] P. Sabatier and J.B. Senderens. *C. R. Acad. Sci*, 134, 1902.
- [16] Tripkovic D. Hirunsit P. et. al. Subbaraman, R. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d m(ni,co,fe,mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials*, 11.
- [17] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J.K. Nørskov. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319(1–3):178 – 184, 2005.
- [18] Matsumoto Y. and Sato E. Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 1986. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058486900453> Hämtad 20:e april 2014.
- [19] Olaf Deutschmann, Helmut Knözinger, Karl Kochloeff, and Thomas Turek. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [20] Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, 29(11):1503–1512, 1984. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5).
- [21] Holger Dau, Christian Limberg, Tobias Reier, Marcel Risch, Stefan Roggan, and Peter Strasser. The mechanism of water oxidation: From electrolysis via homogeneous to biological catalysis. *ChemCatChem*, 2(7):724–761, 2010.
- [22] Lefrou Christine, Fabry Pierre, and Poignet Jean-Claude. *Electrochemistry*.
- [23] D. R. Gabe. The centenary of tafel’s equation. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 83(3):121, 2005.

- [24] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, New York, 2. ed. edition, 2001.
- [25] Inoglu N. G. Su H. et. al. Calle-Vallejo, F. Number of outer electrons as descriptor for adsorption processes on transition metals and their oxides. *Chemical Science*, 4:1245, 2013.
- [26] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, eighth edition.
- [27] Hai-Yan Su, Yelena Gorlin, Isabela C. Man, Federico Calle-Vallejo, Jens K. Nørskov, Thomas F. Jaramillo, and Jan Rossmeisl. Identifying active surface phases for metal oxide electrocatalysts: a study of manganese oxide bi-functional catalysts for oxygen reduction and water oxidation catalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:14010–14022, 2012.
- [28] Ecolé Polytechnique de Montréal. One-metal eh vs ph pourbaix diagram, 2014. www.crct.polymtl.ca/ephweb.php Hämtad 18 januari 2014.
- [29] Ecolé Polytechnique de Montréal. One-metal eh vs ph pourbaix diagram, 2014. http://www.crct.polymtl.ca/cgi-bin/conv_eph.pl?FILE=ehph229&lang=&y= Hämtad 7 april 2014.
- [30] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density functional theory : a practical introduction*. Wiley, Hoboken, N.J., 2009.
- [31] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [32] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [33] Kieron Burke and Lucas O. Wagner. Dft in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(2):96–101, 2013.
- [34] Jones G., Bligaard T., Abild-Petersen F., and Nørskov J.K. Using scaling relations to understand trends in catalytic activity of transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6).
- [35] Trasatti S. Electrocatalysis by oxides - an attempt at a unifying approach. *J. Electroanal. Chem*, 111.
- [36] Chris Schaller. Reactivity in chemistry - coordination chemistry. <http://employees.csbsju.edu/cschaller/Reactivity/coordchem/coordchem%20ligandfield.htm> Hämtad 13:e maj 2014.
- [37] Taro Saito. Inorganic chemistry - chemistry of transition metals. http://www.t.soka.ac.jp/chem/iwanami/inorg/INO_ch6.pdf Hämtad 13:e maj 2014.
- [38] A. Grimaud, K. J. May, and C. E. Carlton et al. Double perovskites as a family of

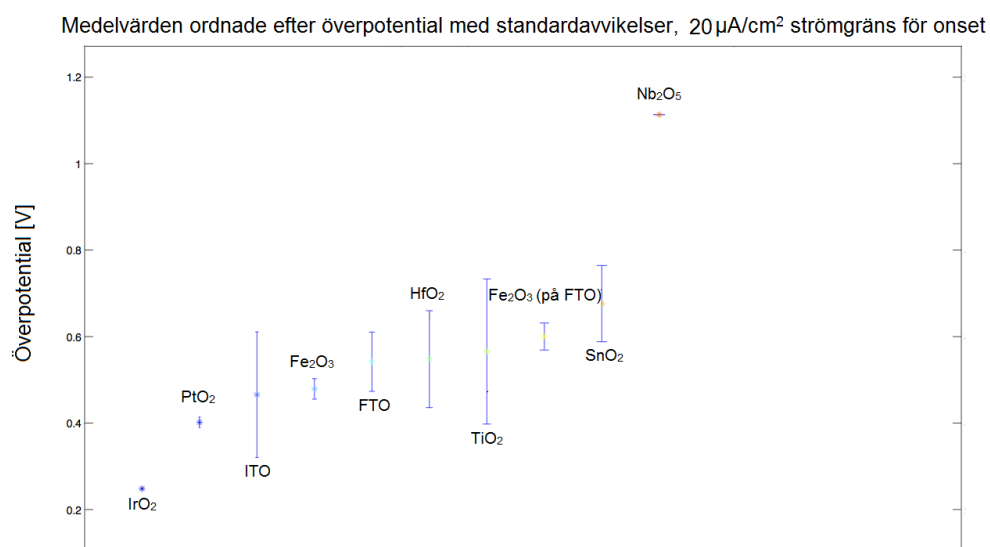
- highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution. *Nature Communications*, 4:2439, 2013.
- [39] Nørskov K. et. al. Vojvodic A., Calle-Vallejo F. Martinez I.J. On the behavior of brønsted-evans-polanyi relations for transition metal oxides. *J. Phys. Chem*, 134:244509, 2011.
- [40] Nationalencyklopedin. Voltammetri, 2014. <http://www.ne.se.proxy.lib.chalmers.se/voltammetri> Hämtad 17 februari 2014.
- [41] Daniel C. Harris. *Quantitative Chemical Analysis*. W.H. Freeman & Co., eighth edition, 2010.
- [42] Bancroft M. Bello I. et. al. Smart R., McIntyre S. X-ray photoelectron spectroscopy.
- [43] Susan Swapp. Scanning electron microscopy (sem), 2013. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html Hämtad 13:e maj 2014.
- [44] M. Barclay Satterfield, Paul W. Majsztrik, Hitoshi Ota, Jay B. Benziger, and Bocarsly Andrewb. Mechanical properties of nafion and titania/nafion. *Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, page 2332, 2006.
- [45] US department of energy. Types of fuel cells. <http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> hämtad 2014-05-19,.
- [46] National Institutes of Health. Imagej - image processing and analysis in java, 2004. <http://imagej.nih.gov/ij/index.html>,.
- [47] Gamry Instruments. *Electrochemical Measurement System Hardware Operator's Manuals, reference 600TM*. Gamry Instruments Inc., October 2006.
- [48] Materials Project.
- [49] T. Kaewmaraya, M. Ramzan, W. Sun, M. Sagynbaeva, and Rajeev Ahuja. Atomistic study of promising catalyst and electrode material for memory capacitors: Platinum oxides. *Computational Materials Science*, 79(0):804 – 810, 2013.
- [50] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Comput. Sci. Eng.*, 4(3):56–66, MAY-JUN 2002.
- [51] C.T. Kelley. Broyden-fletcher-goldfarb-shanno method.
- [52] Michael Walter, Hannu Häkkinen, Lauri Lehtovaara, Martti Puska, Jussi Enkovaara, Carsten Rostgaard, and Jens Jorgen Mortensen. Time-dependent density-functional theory in the projector augmented-wave method. *J. Chem. Phys.*, 128(24):244101, JUN 28 2008.
- [53] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, 71(3):035109, JAN 2005.

- [54] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [55] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, and Kristin a. Persson. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002, 2013.
- [56] FIZ Karlsruhe. Inorganic Crystal Structure Database.
- [57] S. Siegel, H.R. Hoekstra, and B.S. Tani. Crystal structure of beta-platinum dioxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31:3803–3807, 1969.
- [58] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, and ID Brown. The inorganic crystal structure data base. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 23(2):66–69, 1983.
- [59] Sveriges Radio. Trasig elkabel ger vindkraftsförlust, 2012. <http://sverigesradio.se/sida/artikel.aspx?programid=94&artikel=5166190>,.
- [60] Svensk Vindenergi. Vindkraften förlorade miljoner. *Vind*, pages 62–64, 2005.
- [61] TU-industri. Statoils retrett - truers hydrogenprosjekt, 2011-11-24. <http://www.tu.no/industri/motor/2011/11/24/statoils-retrett-br-truer-hydrogenprosjekt> hämtad 2014-05-19,.
- [62] Elforsk. Elektrisk design. <http://www.solelprogrammet.se/Projekteringsverktyg/ElektriskDesign/#Verkningsgradhosväxelriktare> hämtad 2014-05-19,.
- [63] NyTeknik. Vattenkraften värdefull vindkraftregulator, 2009-05-20. http://www.nyteknik.se/popular_teknik/teknikfragan/article261964.ece Hämtad 7 maj, 2014.
- [64] G.V. Samsonov. *The Oxide Handbook*. IFI Data Base Library. IFI/Plenum, 1982.
- [65] Michele Lazzeri, Andrea Vittadini, and Annabella Selloni. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B*, 63:155409, Mar 2001.
- [66] Victor E. Henrich and P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, April 1996.
- [67] Ulrike Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5–8):53 – 229, 2003.
- [68] J Oviedo and M.J Gillan. Energetics and structure of stoichiometric sno2 surfaces studied by first-principles calculations. *Surface Science*, 463(2):93 – 101, 2000.
- [69] S.F. Matar, D. Jung, and M.A. Subramanian. The predominance of the rutile phase of sno2 : First principles study. *Solid State Communications*, 152(5):349 – 353, 2012.

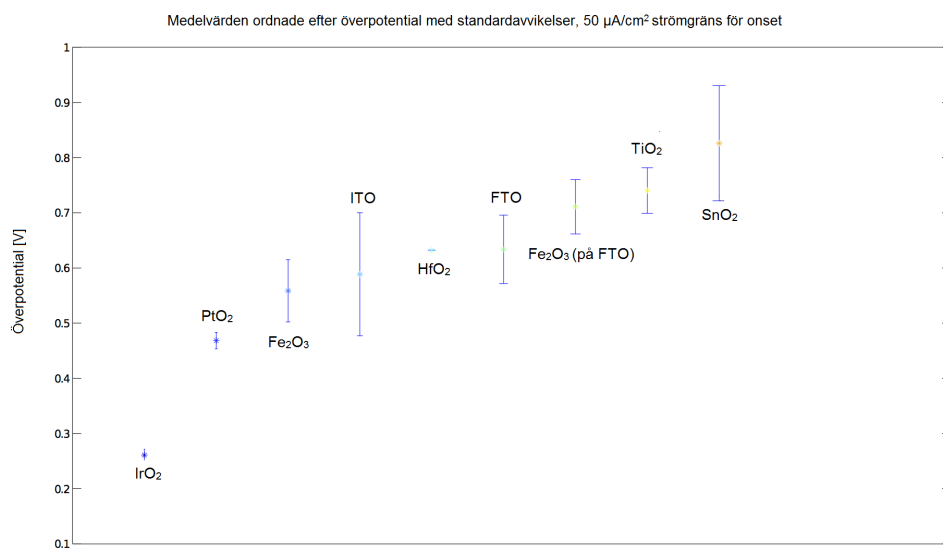
- [70] Tomomi Shimazaki, Toshiya Suzuki, and Momoji Kubo. Density functional theory study on quasi-three-dimensional oxidized platinum surface: phase transition between α – PtO₂-like and β – PtO₂-like structures. *Theoretical Chemistry Accounts*, 130(4-6):1031–1038, 2011.
- [71] Timo Jacob. Theoretical investigations on the potential-induced formation of pt-oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1-2):158 – 166, 2007. Theoretical and Computational Electrochemistry.
- [72] Nora H. de Leeuw and Timothy G. Cooper. Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)₂, goethite α – FeO(OH) and hematite α – Fe₂O₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(7):1655 – 1673, 2007.
- [73] X. . Wang, W. Weiss, Sh K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler. The hematite (α – Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry. *Physical Review Letters*, 81(5):1038–1041, 1998.
- [74] Claudine Noguera. Polar oxide surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(31):R367–R410, 2000.

A

Medelvärden och standardavvikelser för mätdata



Figur A.1: Medelvärden av mätdata av överpotentialen för de olika katalysatorerna med $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ strömgräns för onset. Staplarna anger standardavvikelsen inom resultatet. Att några markörer saknar staplar beror på att endast en användbar mätning gjordes för detta material.



Figur A.2: Medelvärden av mätdata av överpotentialen för de olika katalysatorerna med $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ strömgräns för onset. Staplarna anger standardavvikelsen inom resultatet. Att HfO_2 saknar stapel beror på att endast en användbar mätning gjordes för detta material. Att några markörer saknar markör beror på att ingen mätning gav ett resultat med denna strömgräns

Tabell A.1: Medelvärde av den uppmätta potentialen (mot referenselektroden) och standardavvikelse för elektroderna. Onset är definierad vid $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

	Onset $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
	Potentialmedelvärde [V]	Standardavvikelse [V]
ITO	0,68	0,19
HfO ₂	0,92	0,34
PtO ₂	0,63	0,026
TiO ₂	0,74	0,032
Fe ₂ O ₃	0,71	0,016
Fe ₂ O ₃ (på FTO)	0,80	0,049
FTO	0,75	0,060
SnO ₂	0,83	0,041
Nb ₂ O ₅	1,06	-
IrO ₂	0,47	-

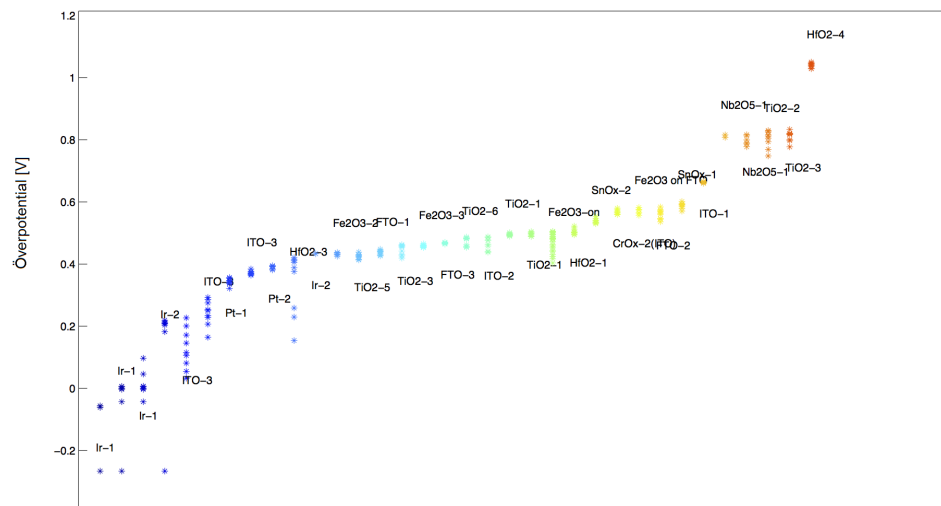
Tabell A.2: Medelvärde av den uppmätta potentialen (mot referenselektroden) och standardavvikelse för elektroderna. Onset är definierad vid $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

	Onset $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
	Potentialmedelvärde [V]	Standardavvikelse [V]
ITO	0,73	0,15
HfO ₂	0,81	0,11
PtO ₂	0,67	0,012
TiO ₂	0,83	0,17
Fe ₂ O ₃	0,75	0,024
Fe ₂ O ₃ (på FTO)	0,87	0,031
FTO	0,81	0,069
SnO ₂	0,94	0,088
Nb ₂ O ₅	1,38	-
IrO ₂	0,51	-

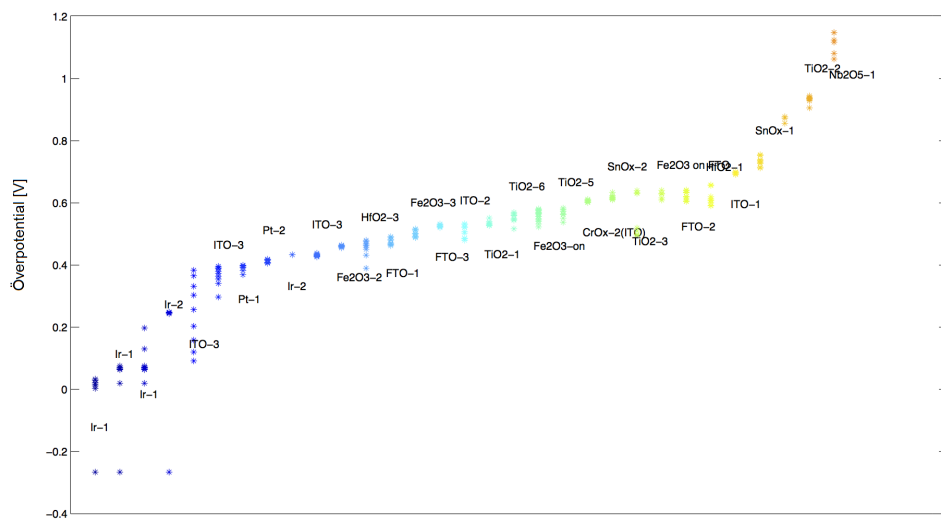
Tabell A.3: Medelvärde av den uppmätta potentialen (mot referenselektroden) och standardavvikelse för elektroderna. Onset är definierad vid $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Niobiumpentaoxid nådde aldrig upp till definierad onset och har därför inget utskrivet värde i tabellen.

	Onset $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
	Potentialmedelvärde [V]	Standardavvikelse [V]
ITO	0,85	0,11
HfO ₂	0,90	-
PtO ₂	0,73	0,014
TiO ₂	1,01	0,041
Fe ₂ O ₃	0,82	0,056
Fe ₂ O ₃ (på FTO)	0,98	0,049
FTO	0,90	0,062
SnO ₂	1,09	0,10
Nb ₂ O ₅	-	-
IrO ₂	0,53	0,011

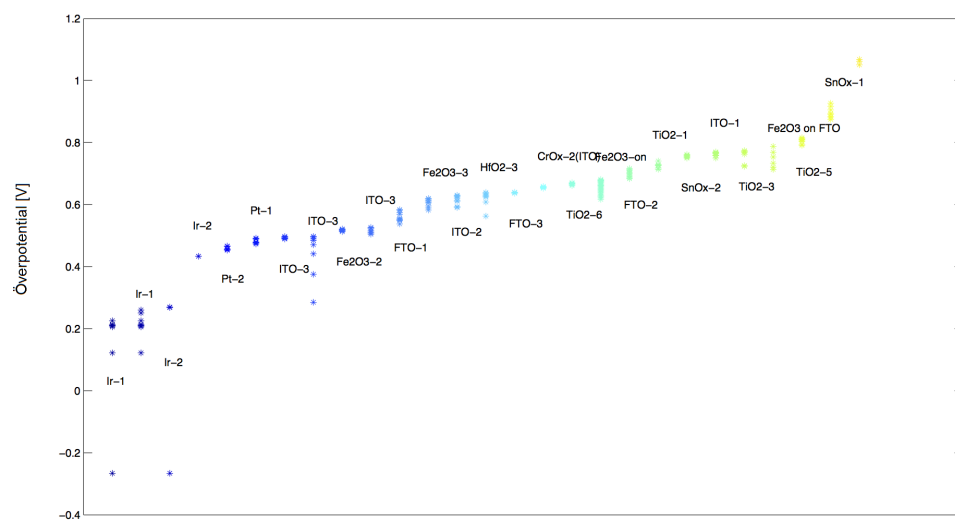
Visualiserad mätdata från samtliga mätningar



Figur B.1: Överpotential för samtliga elektroder med onset definierat vid $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



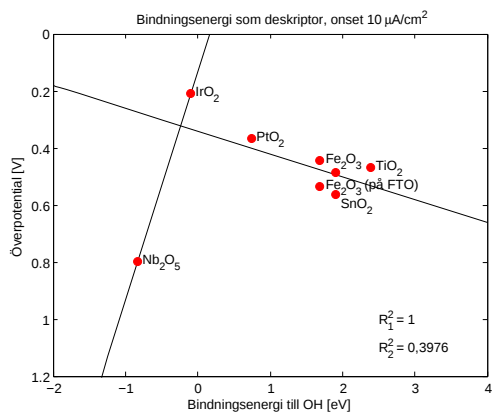
Figur B.2: Överpotential för samtliga elektroder med onset definierat vid $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



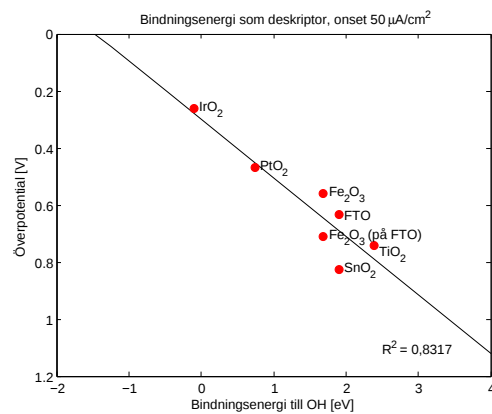
Figur B.3: Överpotential för samtliga elektroder med onset definierat vid $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

C

Vulkandiagram med bindningsenergin för OH* som deskriptor



(a) Onset 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen.



(b) Onset 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Figur C.1: Bindningsenergi för OH* mot överpotentialen

D

Beräkning av entalpiförändringar vid övergång till högre oxidationstillstånd

Entalpiförändringen då metalloxiden går från lägre till högre oxidationstillstånd beräknades för reaktionerna nedan. Alla reaktioner är skrivna så att endast en ensam syreatom finns på vänstersidan.

1. $2 \text{InO} + \text{O} \longrightarrow \text{In}_2\text{O}_3$
2. $\frac{1}{2} \text{Pt}_3\text{O}_4 + \text{O} \longrightarrow \frac{3}{2} \text{PtO}_2$
3. $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2 \text{TiO}_2$
4. $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O} \longrightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$
5. $\text{SnO} + \text{O} \longrightarrow \text{SnO}_2$
6. $2 \text{NbO}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$
7. $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2 \text{IrO}_2$

Förändringen beräknades med

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = \sum_{\text{i}} \nu_{\text{i}} \Delta H_{\text{f}_i}^{\circ}$$

där $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ är entalpiförändringen för reaktionen, ν_{i} är den stökiometriska koefficienten för de ingående ämnena och $\Delta H_{\text{f}_i}^{\circ}$ är bildningsentalpin.

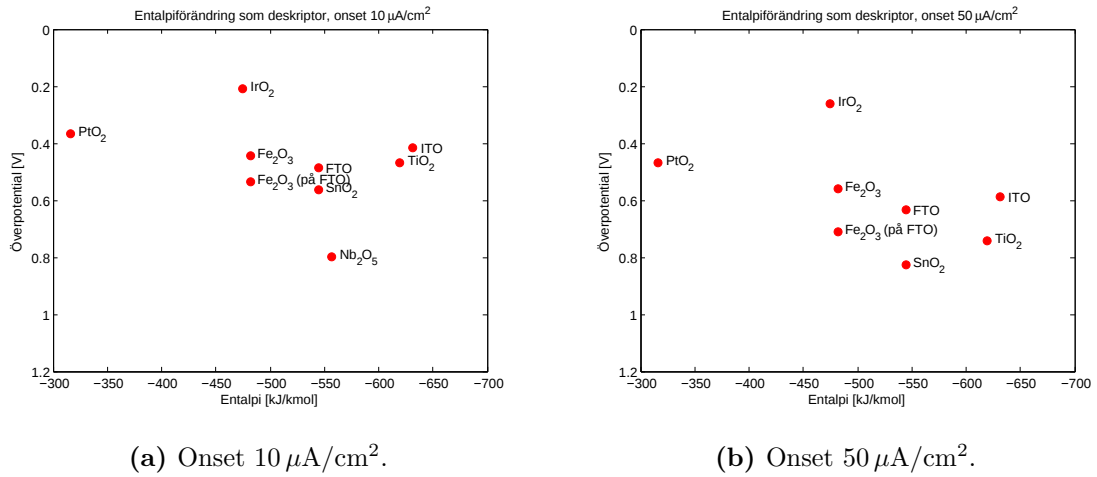
Efter entalpiförändringen räknats ut normerades den även med avseende på antal syre, till exempel delades den beräknade entalpiförändringen för reaktion 1 med tre eftersom det totalt ingår tre syreatomer i reaktionen. De beräknade entalpierna visas i tabellen nedan.

Tabell D.1: Entalpiförändringar för reaktion 1-7 listade ovan. Entalpiförändring och normerad entalpiförändring anges i kJ/kmol respektive kJ/kmol syre. Data hämtad från [64].

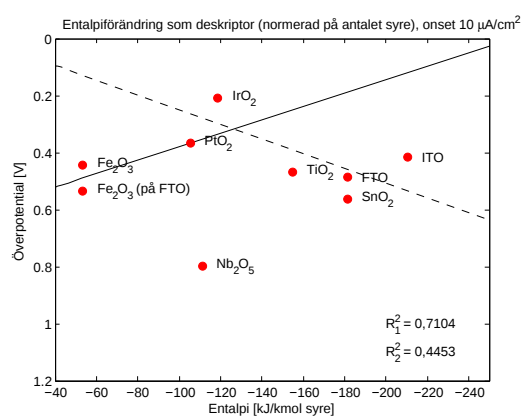
Reaktion	Entalpiförändring	Normerad entalpiförändring
1	-631,52	-210,51
2	-316,34	-105,45
3	-619,42	-154,86
4	-481,72	-53,52
5	-544,34	-272,17
6	-556,65	-111,33
7	-474,70	-118,68

E

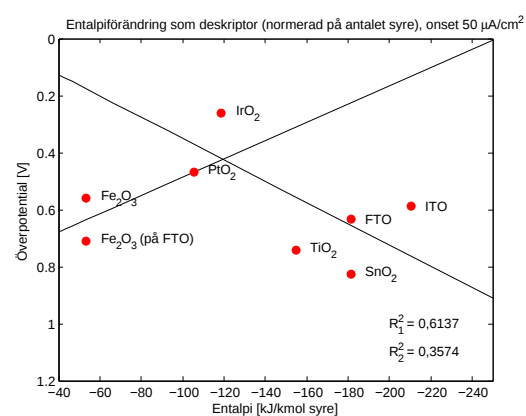
Vulkandiagram med entalpiförändring som deskriptor



Figur E.1: Enthalpiförändring mot överpotentialen



(a) Onset 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen. Den högra linjen är streckad på grund av att hänsyn ej tagits till Nb_2O_5 .



(b) Onset 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra linjäranpassningen i vulkanen.

Figur E.2: Normerad entalpiförändring mot överpotentialen

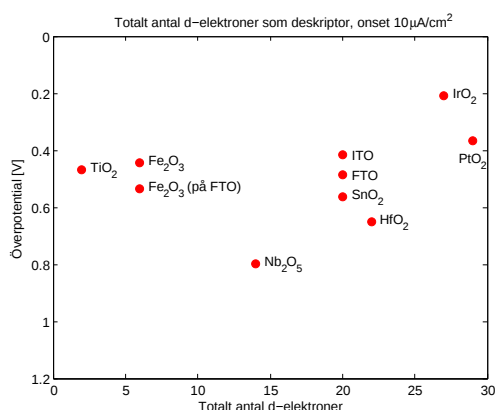
F

Elektronkonfiguration och antal d-elektroner för metaller i metalloxiderna som undersökts

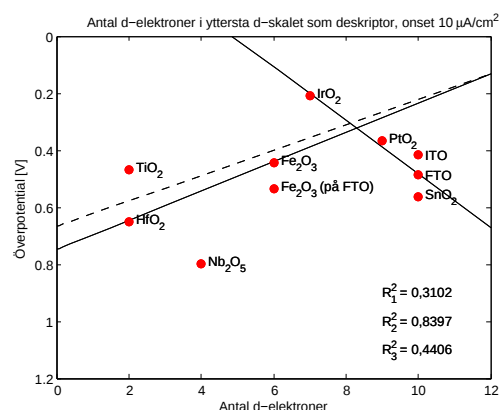
Metall	Elektronkonfiguration	Totalt antal d-elektroner	Antal i yttre d-skalet
Ti	$[\text{Ar}]3d^{24}s^2$	2	2
Fe	$[\text{Ar}]3d^{64}s^2$	6	6
Nb	$[\text{Kr}]4d^{45}s^1$	14	4
Sn	$[\text{Kr}]4d_5^{10}s^{25}p^2$	20	10
Hf	$[\text{Xe}]4f_5^{14}d^{26}s^2$	22	2
Ir	$[\text{Xe}]4f_5^{14}d^{76}s^2$	27	7
In	$[\text{Kr}]4d_5^{10}s^{25}p^1$	20	10
Pt	$[\text{Xe}]4f_5^{14}d^{96}s^1$	29	9

G

Vulkandiagram med antal d-elektroner som deskriptor

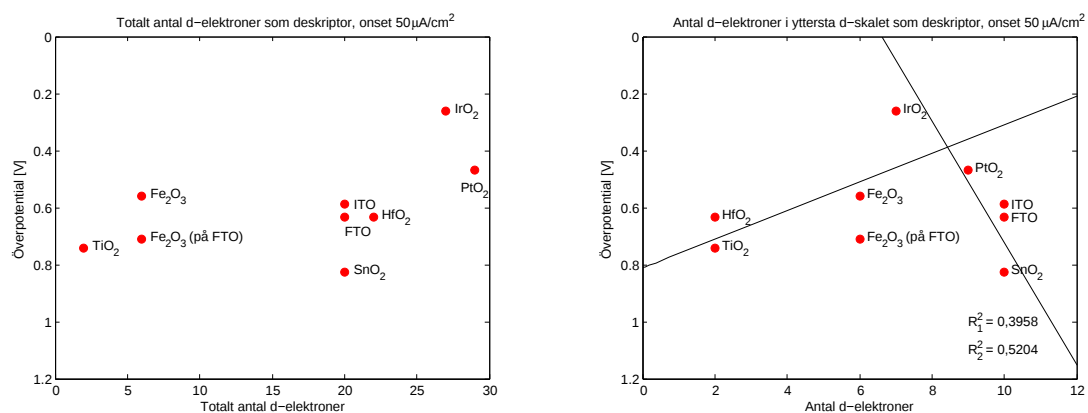


(a) Överpotentialen mot totalt antal d-elektroner.



(b) Överpotentialen mot antalet d-elektroner i yttre d-skalet. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra heldragna linjäranpassningen i vulkanen. R_3^2 avser den streckade linjen där Nb_2O_5 inte tagits med i anpassningen.

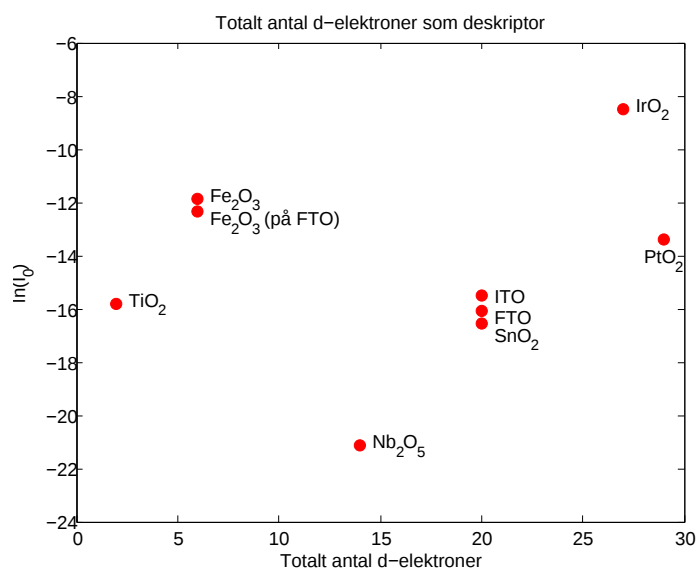
Figur G.1: Antalet d-elektroner som deskriptor.



(a) Överpotentialen mot totalt antal d-elektroner.

(b) Överpotentialen mot antalet d-elektroner i yttre d-skalet. R_1^2 och R_2^2 avser den vänstra respektive den högra heldragna linjäranpassningen i vulkanen.

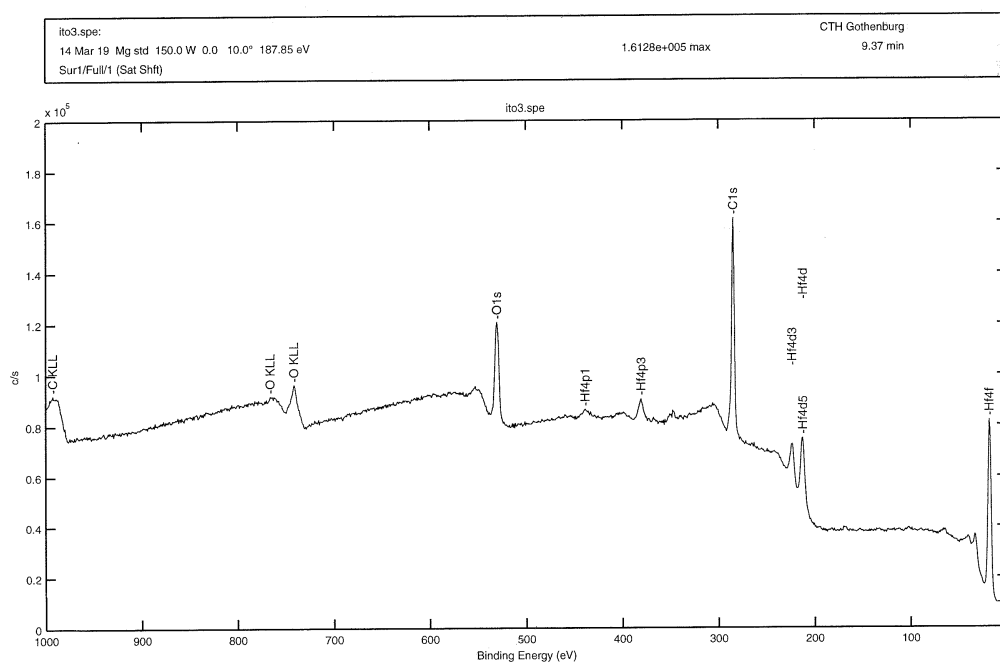
Figur G.2: Antalet d-elektroner som deskriptor.



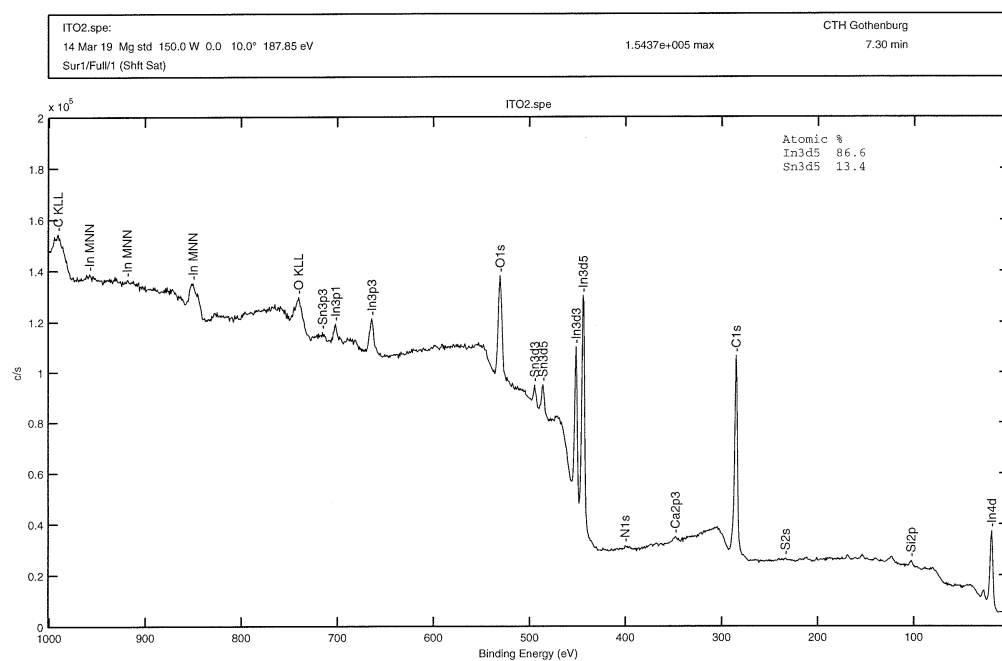
Figur G.3: Figuren visar den naturliga logaritmen av exchange current density, $\ln(I_0)$, mot totalt antal d-elektroner.

H

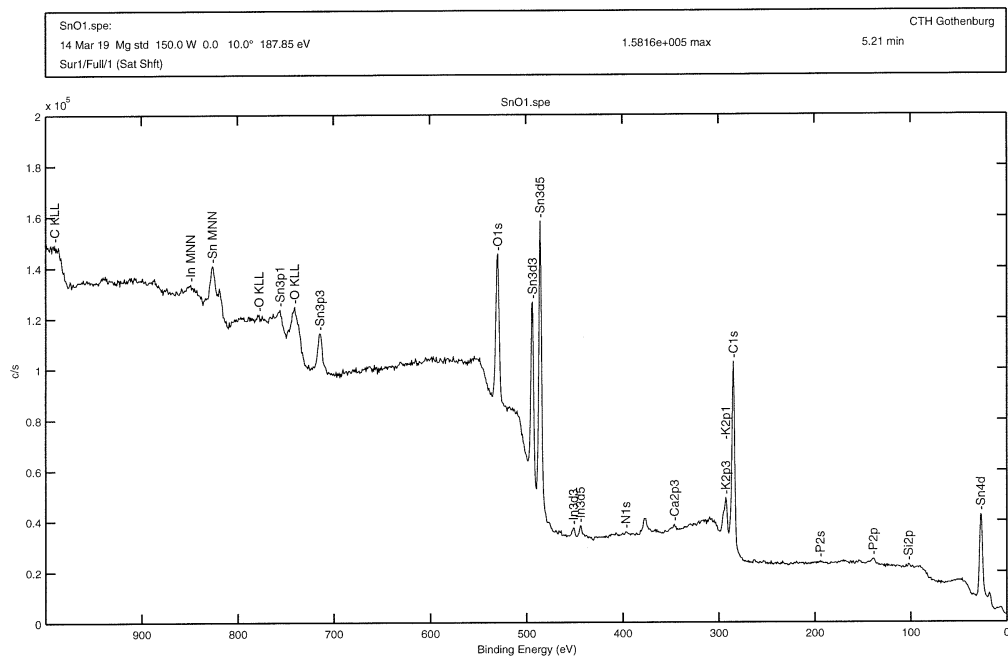
Resultat från mätningar med XPS



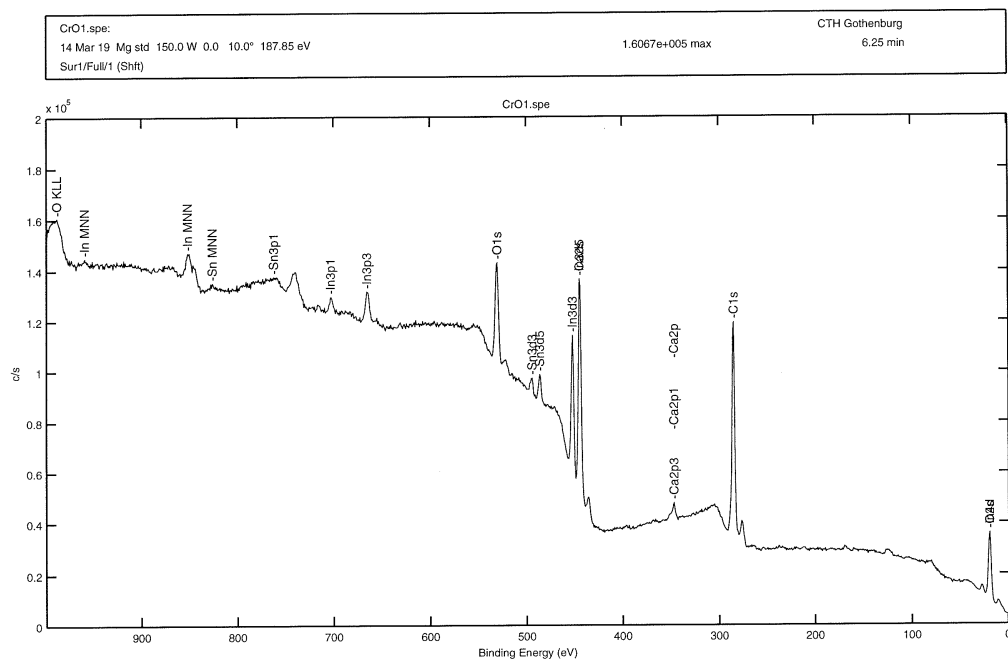
Figur H.1: Resultat från XPS-mätning på en hafniumoxidelektrod



Figur H.2: Resultat från XPS-mätning på en ITO-elektrod



Figur H.3: Resultat från XPS-mätning på en tennoxidelektrod



Figur H.4: Resultat från XPS-mätning på en kromoxidelektrod

I

Exempelberäkning av producerad vätgas

Massan producerad vätgas med platinaelektrod vid onset $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$:

$$m = 2 \cdot \frac{23 \cdot 10^9 \cdot 3600 \cdot 0,9}{2 \cdot 96485.3383 \cdot (0,3678 + 1,23)} = 483,3805 \text{ ton}$$

Återföringen till elenergi med hjälp av bränslecell:

$$E = \eta_{lr} \eta_{PEM} \eta_{bc} \eta_{vtr} E_0 = 9,8 \text{ GWh}$$

J

Sammanställd information om ytor aktuella för beräkning av bindningsenergier

För att beskriva aktiva säten används bland annat uttrycket *coordinately unsaturated (cus) site*, som innebär att koordinationsstalet inte är helt uppfyllt av strukturen, och att absorbanter binder ner till den ”tomma” platsen.

Oxid	Bulkstruktur	Ytstruktur	Ytenergi [J/m ²]	Koordination för metallatom- en	Tillgängliga säten	Källa
TiO ₂	Rutil	(110) (dominerande)	0.35	(IV) (+1.7)	On-top, Metall- brygga, CUS	[65] [66] [67]
TiO ₂	Anatase	(101)	0.49	5-faldig, 6-faldig	On-top, CUS	[65]
TiO ₂	Anatase	(100)	0.58	5-faldig, 6-faldig (svagt exponerade)	On-top, CUS	[65]
SnO ₂	Rutil (enda förekommande formen)	(110)	1.04	(II) , (IV)	On-top, Metall- brygga, CUS	[68] [69] [66]
SnO ₂	Rutil	(100)	1.14	–	On-top, Metall- brygga, O- brygga, CUS	[68] [69]
SnO ₂	Rutil	(101)	1.33	–	On-top, Metall- brygga, O-brygga, CUS	[68] [69]
SnO ₂	Rutil	(001)	1.72	–	–	[68] [69]
PtO ₂	α -PtO ₂	(001)			On-top, CUS	[70] [71]
PtO ₂	β -PtO ₂	(110)	–	(IV)	On-top, CUS	[70] [71]
Fe ₂ O ₃	Corundum	(0001) vanligast	1.52 - 2.24			[72] [73] [74]
Fe ₂ O ₃	Corundum	(01 $\bar{1}$ 2) vanligast	2.36			[72] [73] [74]