



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Molecular catalytic system for efficient water splitting

Joya, K.S.

Citation

Joya, K. S. (2011, December 21). *Molecular catalytic system for efficient water splitting*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18265>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/18265>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

SAMENVATTING (SUMMARY IN DUTCH)

Het onderwerp van dit proefschrift is de ontwikkeling van synthetische moleculaire water oxidatie katalysatoren die gemakkelijk toegankelijk zijn en stabiel zijn in licht en vochtige omgevingen, met efficiënte en snelle zuurstofontwikkeling in geïntegreerde elektrochemische structuren. Ofschoon het maken van waterstof uit water belangrijk is, is dit niet het enige doel, omdat de protonen die vrijkomen bij het splitsen van water gebruikt kunnen worden in systemen voor CO₂reductie naar nuttige producten en brandstoffen als methanol of mierenzuur.

In *hoofdstuk 1* wordt een overzicht gegeven van de essentiële stappen die in het verleden gemaakt zijn bij de ontwikkeling van moleculaire katalysatoren voor wateroxidatie op basis van ruthenium en mangaan, en worden deze kunstmatige systemen vergeleken met plant fotosysteem 2. Ook worden katalysatoren geadsorbeerd aan een electrode voor elektrochemische wateroxidatie beschreven. Het hoofdstuk eindigt met een opsomming van de uitdagingen in het veld en geeft een overzicht van het onderzoek beschreven in het proefschrift.

Geavanceerde technieken voor onderzoek van wateroxidatie worden gepresenteerd in *hoofdstuk 2* aan de hand van een modelstudie van een bestaande tri-ruthenium katalysator. Voor detectie van de zuurstofontwikkeling wordt gebruik gemaakt van een roterend ring disk systeem. Het hoofdstuk beschrijft ook hoe in-situ Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) gebruikt kan worden voor onderzoek van katalyse aan het grensvlak, tussen de katalysator en de oplossingsomgeving. Uit deze experimenten werd duidelijk dat de vorming van metaaloxiden niet kan worden uitgesloten. Vervolgens werd met online electrochemical mass spectrometry (OLEMS) de ontwikkeling van zuurstof gevalideerd.

De volgende stap in het onderzoek is het ontwerp en de synthese van nieuwe, van de natuur afgeleide complexen voor de oxidatie van water met een enkel katalytisch metaalion, die in staat zijn om het 4-staps proton gekoppeld elektron overdrachtsregime van het natuurlijke systeem te evenaren. **Hoofdstuk 3** beschrijft een nieuwe klasse van mononucleaire ruthenium paracymeen aqua complexen voor homogene katalyse met di-stikstof liganden. De complexen zijn eenvoudig te bereiden en zijn actief in oplossing. Elektrochemische metingen laten een pH-afhankelijkheid van de tussenproducten in het katalyse-proces zien in het Pourbaix diagram. De inductie van de katalysator met OH_2 verloopt snel, en gedurende de cycli wordt een tweede OH_2 opgenomen zonder dat het $\text{Ru}^{\text{V}}(\text{=O})^{3+}$ complex, in een hogere oxidatietoestand, gevormd wordt.

In **hoofdstuk 4** worden de complexen uit het vorige hoofdstuk bestudeerd na hechting aan een TiO_2 elektrode oppervlak. De di-stikstof 2,2'-bipyridine ligand werd daartoe gemodificeerd met $-\text{COOH}$ of $-\text{PO}_3\text{H}_2$ als linker groepen. Het $[(\text{L}_2\text{bpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cy})-\text{OH}_2]^{2+}$ (Cat.**Ru**- PO_3H_2 or Cat.**Ru**- COOH) katalysator gemodificeerde ITO oppervlak laat ook proton gekoppelde elektron overdracht zien, in waterige oplossing tot $\text{pH}=12$. Met cyclische voltammetrie worden water oxidatieve signalen bij 1.45 V in neutrale oplossing en bij 1.83 V in zuur milieu. De katalysator is opvallend stabiel, en produceert in neutrale oplossing meer dan 400 μmol zuurstof in 11 uur met een stroomdichtheid van meer dan 1.5 mA/cm^2 . Ook in zuur milieu worden goede resultaten waargenomen: meer dan 6×10^5 cycli in 35 uur, met een frequentie van ~ 5 per seconde. Meer dan 800 μmol zuurstof werd geproduceerd met een electrode van 1 cm^2 en een stroomdichtheid van ~ 1.65 mA/cm^2 . Bij hogere potentialen worden katalyse frequenties tot 80 mol O_2 per mol katalysator per seconde waargenomen, met een stroomdichtheid >14 mA/cm^2 . Dit onderzoek toont de ontdekking van een katalysator systeem met een enkele metaalpositie voor een snelle omzetting voor de oxidatie van water met hoge opbrengst.

In *hoofdstuk 5* wordt de ruthenium in het complex vervangen door iridium, worden de katalytische eigenschappen op de electrode van dit systeem onderzocht, en wordt de invloed van liganden op de katalysator eigenschappen in oplossing bestudeerd. Dit onderzoek laat zien dat de $[(\text{Cp}^*)\text{-Ir}^{\text{III}}\text{-(N-N)-OH}_2]^{2+}$ complexen twee keer zo efficiënt zijn als de chloro analoga bestudeerd in andere onderzoekslaboratoria, en dat pre-aqua activatie vertraging van het katalytische proces voorkomt. De $\text{Cat.Ir-PO}_3\text{H}_2$ of Cat.Ir-COOH op een ITO electrode genereren moleculaire zuurstof voor een aantal uren met de electrode op een vaste potentiaal in een elektrolyse opstelling. Meer dan 2.1×10^5 cycli in 12 uur werden gemeten, met een frequentie van ~ 6.5 mol zuurstof per mol katalysator per seconde. De stroomdichtheid aan het begin van het experiment was 1.7 mA/cm^2 en het systeem produceert $>350 \text{ }\mu\text{mol}$ zuurstof gedurende een halve dag. Dit onderzoek draagt bij aan het effenen van de weg naar foto-elektrolyse systemen met geïmmobiliseerde mono iridium complexen voor water oxidatie en waterstof productie.

Tot besluit, dit proefschrift, getiteld “Molecular Catalytic System for Efficient Water Splitting”, geeft een weergave van het onderzoek dat geleid heeft tot een nieuwe klasse van moleculaire complexen voor homogene water oxidatieve en daarvan afgeleide heterogene complexe systemen voor elektrochemische splitsing van water, gebaseerd op ruthenium en iridium katalysatoren. Verwacht mag worden dat het onderzoek beschreven in dit proefschrift nieuwe mogelijkheden introduceert voor efficiënte en stabiele katalysatoren voor het splitsen van water voor de productie van schone brandstof, op weg naar een groenere toekomst.

