



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Biomimetic copper catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction

Smits, N.W.G.

Citation

Smits, N. W. G. (2020, November 26). *Biomimetic copper catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/138251>

Version: 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/1887/138251>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/138251> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Smits, N.W.G.

Title: Biomimetic copper catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction

Issue date: 2020-11-26

Samenvatting en Toekomstperspectieven

Biomimetische Koperkatalysatoren voor de Elektrochemische Reductie van Zuurstof

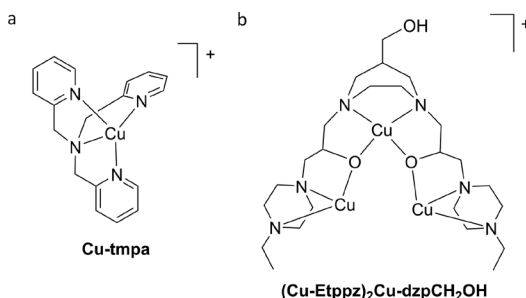
S.1 Samenvatting

S.1.1 Moleculaire kopercomplexen als zuurstofreductiekatalysatoren

Het is uitermate belangrijk om fossiele brandstoffen te vervangen door duurzame energiebronnen om een afname van verbranding van fossiele brandstoffen te bereiken op wereldwijde schaal terwijl de vraag naar elektriciteit blijft toenemen. Hiervoor zijn zowel de opslag als de omzetting van brandstoffen zoals moleculair waterstof van groot belang. De conversie van moleculair waterstof naar elektriciteit in een brandstofcel bestaat uit oxidatie van waterstof aan de anode en reductie van zuurstof aan de kathode. Het kathodische proces wordt doorgaans de zuurstofreductiereactie (ZRR) genoemd en is aanzienlijk lastiger te katalyseren dan het anodische proces. Bij de ZRR zijn zowel de herverdeling van vier protonen en vier elektronen als het verbreken van de O–O binding betrokken. Dit resulteert in een uitdagende reactie met meerdere intermediären. Vanwege deze uitdagingen is een aanzienlijke overpotentialaal nodig voor de katalyse van de ZRR. Deze overpotentialaal leidt tot een energieverlies dat de toepassing van brandstofcellen op grote schaal belemmert. Dit betekent dat het verwerven van een fundamenteel begrip over de katalyse van de ZRR nog steeds een actuele doelstelling is binnen het onderzoeksgebied van de duurzame energietransitie.

In de laatste drie decennia is een uitgebreide selectie van moleculaire kopersystemen gerapporteerd die moleculair zuurstof kunnen activeren. Deze systemen zijn gebaseerd op het koperbevattende oxidase laccase dat een trinucleaire kopercluster bevat in het actieve centrum. Laccase is in staat de katalyse van de ZRR aanzienlijk dichter bij de evenwichtspotentialaal van water uit te voeren dan de platinagebaseerde heterogene katalysatoren die normaliter in brandstofcellen worden toegepast. Van alle moleculaire kopercomplexen is het kopercomplex van het ligand tris(2-pyridylmethyl)amine (**tmpa**) (**Cu-tmpa**; Figuur S.1a) tot op heden de katalysator met de hoogst gerapporteerde katalytische snelheid.¹ In een neutrale, waterige bufferoplossing katalyseert dit complex de ZRR met bijna twee miljoen omzettingen per seconde ($1.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Zoals beschreven in Hoofdstuk 1 van dit proefschrift, zijn de O₂-bindingschemie en het katalytische ZRR-gedrag van **Cu-tmpa** uitgebreid bestudeerd. De reductie van zuurstof

vindt plaats via een stapsgewijs mechanisme waarbij waterstofperoxide wordt verkregen als een onontkoombaar en isoleerbaar intermediair.

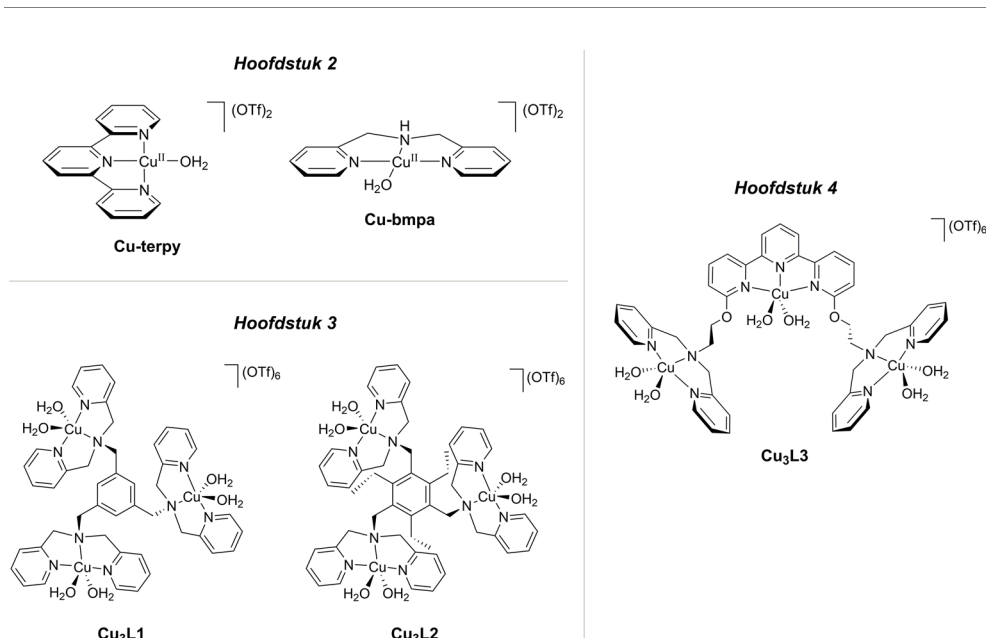


Figuur S.1. Structuren van de kopercomplexen met de tot op heden hoogst gerapporteerde katalytische snelheid (a) en startpotentialiaal bij pH 7 (b) voor de zuurstofreductiekatalyse.¹⁻²

Daarnaast zijn vele dinucleaire en enkele trinucleaire kopercomplexen gerapporteerd als katalysatoren voor de activering van moleculair zuurstof. Deze systemen bootsen (een gedeelte van) de kopertriade na die zich in het actieve centrum voor de ZRR-katalyse van laccase bevindt. De laagste overpotentialiaal voor de katalyse van de ZRR door een moleculaire kopeergebaseerde elektrokatalysator bij neutrale pH is tot op heden gerapporteerd voor het trinucleaire kopercomplex van het ligand 6-(hydroxymethyl)-1,4-diazepane gefunctionaliseerd met twee ethylpiperazine groepen (**(Cu-Etppz)₂Cu-dzpCH₂OH**; Figuur S.1b).² Dit complex werd bestudeerd door het op een koolstofelektrode te adsorberen. Het complex voert de ZRR-katalyse zo efficiënt uit doordat de drie kopercentra dicht bij elkaar gepositioneerd zijn, wat het complex in staat stelt om de katalyse van de ZRR op een coöperatieve wijze uit te voeren die overeenkomt met de ZRR-katalyse in laccase.

S.1.2 Homogene elektrokatalytische zuurstofreductiestudies

Tot op heden zijn er geen studies gepubliceerd waarin het homogene, elektrochemische ZRR-gedrag van trinucleaire koperkatalysatoren in oplossing wordt gerapporteerd. Homogene condities kunnen echter inzicht verschaffen in de vereisten voor een zeer actieve en selectieve katalysator doordat structurele en elektronische variaties relatief gemakkelijk zijn toe te passen in het ontwerp van de katalysator en doordat betrokken intermediären kunnen worden gedetecteerd met verschillende spectroscopische technieken. De studies die in dit proefschrift zijn besproken beschrijven daarom het homogene elektrokatalytische ZRR-gedrag van twee mononucleaire en drie trinucleaire koperkatalysatoren met verschillende structurele en elektronische eigenschappen (Figuur S.2).



Figuur S.2. Overzicht van de twee mononucleaire en drie trinucleaire kopercomplexen die in dit proefschrift zijn beschreven voor hun zuurstofreductiecapaciteiten onder homogene, elektrochemische condities.

Om een rechtstreekse vergelijking mogelijk te maken met het **Cu-*tmpa*** complex dat eerder door onze groep werd bestudeerd,¹ werden alle vijf de complexen bestudeerd in een waterige, gebufferde elektrolytoplossing bij pH 7. De twee mononucleaire complexen die in Hoofdstuk 2 zijn beschreven (**Cu-*terpy*** en **Cu-*bmpa***; Figuur S.2) toonden verschillen aan in de kinetiek van de elektronenoverdracht en de activiteit van de verbindingen voor de ZRR. Deze verschillen kunnen worden verklaard door het verschil in flexibiliteit van de liganden. De hogere mate van flexibiliteit van het ***bmpa*** ligand resulteert in lagere intrinsieke reorganisatiebarrières en daardoor snellere elektronenoverdracht tijdens de vorming van de ZRR-actieve Cu^I oxidatietoestand van het complex en het Cu^{II}-superoxideadduct. Dit leidt vervolgens tot snellere katalyse van de ZRR. Het eerder bestudeerde **Cu-*tmpa*** complex bleek actiever te zijn voor ZRR-katalyse dan zowel **Cu-*terpy*** als **Cu-*bmpa***. Dit hangt grotendeels samen met het verschil in potentie om de verschillende voorkeursgeometrieën van de +I en +II oxidatietoestanden van het kopercentrum te kunnen aannemen. De hoge mate van flexibiliteit van het ***tmpa*** ligand maakt het mogelijk om snel te schakelen tussen deze geometrieën, hetgeen resulteert in snelle katalyse van de ZRR.

Gebruik van het tetradentaat ligand ***tmpa*** bleek daarnaast een gunstig effect te hebben op de stabiliteit van de katalysator en de selectiviteit van de productvorming. In het geval van **Cu-*terpy*** en **Cu-*bmpa*** werd bij relatief lage potentiaal een afzetting van Cu⁰ gevormd op het oppervlak van de werkelektrode. Dit toont aan dat deze katalysatoren

slechts stabiel zijn binnen een relatief klein potentiaalgebied. Daarentegen werd er een hoge Faraday-efficiëntie voor de productie van H_2O_2 waargenomen in het potentiaalgebied waarin **Cu-terpy** en **Cu-bmpa** actief zijn voor de katalyse van de ZRR. Dit toont aan dat deze complexen zeer selectief zijn voor de twee-elektronreductie van O_2 naar H_2O_2 . Deze katalysatoren zouden daarom een alternatieve route voor de productie van H_2O_2 mogelijk kunnen maken.

De invloed van de aanwezigheid van twee extra koperionen op het elektrochemische ZRR-gedrag werd bestudeerd in de studie die staat beschreven in Hoofdstuk 3. De twee geselecteerde trinucleaire kopercomplexen bevatten beiden drie Cu-bmpa-centra (**Cu₃L1** en **Cu₃L2**; Figuur S.2). Hierdoor kan er een vergelijking gemaakt worden met het mononucleaire **Cu-bmpa** complex dat is beschreven in Hoofdstuk 2. De magnetische eigenschappen van de trinucleaire complexen tonen aan dat de complexen een verschillende ruimtelijke distributie van de kopercentra aannemen ten opzichte van het benzeenvlak; in **Cu₃L1** bevinden twee van de drie Cu-bmpa-centra zich aan dezelfde kant van het benzeenvlak, terwijl alle drie de Cu-bmpa-centra zich aan dezelfde kant van het benzeenvlak bevinden in **Cu₃L2** (Figuur S.2). Dit verschil maakt het mogelijk om de invloed van de onderlinge afstand van de kopercentra op de activiteit en selectiviteit van de ZRR te bestuderen.

De elektrochemische resultaten die werden verkregen voor beide complexen lieten een afname van de activiteit zien indien de kopercentra zich dicht bij elkaar bevinden; de snelheid van ZRR-katalyse nam af in de reeks **Cu-bmpa** > **Cu₃L1** > **Cu₃L2**. Via dezelfde trend werd een afname in de kinetiek van de elektronenoverdracht waargenomen. Blijkbaar limiteert een kortere onderlinge afstand van de Cu-bmpa-centra in de trinucleaire complexen snelle katalyse door een afname in flexibiliteit als gevolg van een toename in sterische hindering. Desalniettemin werd er een significante toename gevonden voor de selectiviteit van de vier-elektron-ZRR ten opzichte van de twee-elektron-ZRR in geval van katalyse door het complex **Cu₃L2** ten opzichte van **Cu-bmpa** en **Cu₃L1**. Dit toont aan dat het voor waterstofperoxide lastiger is om aan het trinucleaire systeem te ontsnappen indien de drie Cu-bmpa-centra zich dichtbij elkaar bevinden.

Naar aanleiding van de resultaten van de studie beschreven in Hoofdstuk 3, is in Hoofdstuk 4 een flexibeler trinucleair complex beschreven dat één Cu-terpy en twee Cu-bmpa centra bevat (**Cu₃L3**; Figuur S.2). De aanwezigheid van deze drie centra maakt een vergelijking mogelijk met een referentiesysteem dat bestaat uit een 1:2 mengsel van de mononucleaire **Cu-terpy** en **Cu-bmpa** complexen die worden besproken in Hoofdstuk 2. De studie die is beschreven in Hoofdstuk 4 heeft dan ook twee doelstel-

lingen: 1) onderzoeken of de toename in flexibiliteit ten opzichte van de complexen van Hoofdstuk 3 tot een hogere ZRR activiteit leidt terwijl de hoge selectiviteit voor de vier-elektron ZRR blijft behouden, en 2) onderzoeken of het samenvoegen van drie mononucleaire kopercentra in één systeem een positief effect heeft op het ZRR-gedrag.

Cu₃L3 bleek een langzamere katalysator te zijn voor de ZRR dan het 1:2 **Cu-terpy:Cu-bmpa**-referentiesysteem. Dit toont aan dat het samenvoegen van de drie mononucleaire kopercentra in één trinucleair systeem de activiteit van de ZRR niet verhoogt. Hier moet echter bij vermeld worden dat de gerapporteerde omzettingsfrequentie van $2 - 560 \text{ s}^{-1}$ voor laccase aanzienlijk lager is dan de omzettingsfrequentie van $(2.4 \pm 1.9) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ voor **Cu-bmpa** zoals gerapporteerd in Hoofdstuk 2.³⁻⁷ Daarnaast is **Cu₃L3** actiever voor de katalyse van de ZRR dan het minder flexibele **Cu₃L2** complex dat is beschreven in Hoofdstuk 3. De snellere elektronenoverdracht die werd waargenomen toont aan dat de verbeterde kinetiek van **Cu₃L3** voor ZRR-katalyse het gevolg is van de hogere mate van flexibiliteit van het complex. Van alle vijf de moleculaire koperkatalysatoren en het 1:2 **Cu-terpy:Cu-bmpa**-referentiesysteem besproken in dit proefschrift, is **Cu₃L3** het meest selectief voor de vier-elektron ZRR ten opzichte van de twee-elektron ZRR. Deze toename in selectiviteit voor de vorming van water geeft aan dat het voor waterstofperoxide lastiger is om aan het dynamische trinucleaire systeem te ontsnappen. Aangezien koperionen met hoge snelheid liganden uitwisselen,⁸ kan deze moeilijkheid tot ontsnapping verklaard worden door de mogelijkheid tot hercoördinatie van de kopercentra na gedeeltelijke dissociatie. Deze mogelijkheid is relatief groot voor **Cu₃L3** als gevolg van de hoge mate van flexibiliteit van de Cu-bmpa zijarmen van het complex.

S.1.3 Structuuropheldering van een geïmmobiliseerd moleculair kopercomplex

Naast de ZRR studies van de complexen die zijn beschreven in Hoofdstukken 2, 3 en 4, worden in Hoofdstuk 5 de samenstelling en karakterisering beschreven van een thiol-gesubstitueerd **Cu-tmpa**-complex (**Cu-tmpa-O(CH₂)₄SH**) geïmmobiliseerd op een goudoppervlak. Het complex werd aanvankelijk op goud geïmmobiliseerd om katalytische intermediären van de ZRR *in situ* te kunnen detecteren met behulp van oppervlakte-versterkte Raman spectro-elektrochemie. Het complex werd covalent aan het goudoppervlak gehecht door gebruik te maken van een heteromoleculaire zelfassemblerende monolaag van butaanthiol en het thiol-gesubstitueerde **tmpa**-ligand. Vervolgens werd het geïmmobiliseerde **Cu-tmpa-O(CH₂)₄SH**-complex gevormd door middel van cyclische voltammetrie in aanwezigheid van Cu(OTf)₂.

Het heterogene systeem liet nauwelijks redoxactiviteit zien tijdens elektrochemische metingen. Bovendien werd het typische Cu^{II/I} redox koppel van het homogene **Cu**-

tmpa-complex in oplossing niet waargenomen. Het verschil tussen het heterogene systeem en het homogene complex werd bevestigd met behulp van röntgen foto-elektron spectroscopie (XPS); de typische satellietkenmerken van Cu^{II} -ionen waren niet aanwezig in het gemeten spectrum. In plaats daarvan werd de aanwezigheid van Cu^{I} -ionen aangetoond in een verhouding van $\sim 2:3$ met stikstof en $\sim 2:7$ met zwavel. De $+I$ oxidatietoestand van de koperionen werd bevestigd door de positie van de rand in de röntgenabsorptie nabije-rand structuur (XANES) regio van het röntgenabsorptiespectrum. Deze resultaten tonen aan dat immobilisatie van het **Cu-tmpa-O(CH₂)₄SH**-complex tot een structuur leidt die sterk afwijkt van de structuur van het homogene Cu^{II} -tmpa-complex. Tijdens immobilisatie wordt namelijk een Cu^{I} -verbinding gevormd. Het onderzoek dat is beschreven in Hoofdstuk 5 toont daarom aan dat het uitermate belangrijk is om een heterogeen moleculair systeem grondig te karakteriseren alvorens conclusies kunnen worden getrokken over verbanden tussen de structuur en functie van het systeem.

S.2 Toekomstperspectieven

Het werk dat in Hoofdstukken 2, 3 en 4 is beschreven, benadrukt dat het uitermate belangrijk is dat een moleculaire koperkatalysator voor de ZRR de verschillende voorkeursgeometrieën van de $+I$ en $+II$ oxidatietoestanden van het kopercentrum beiden kan aannemen. Snelle katalyse is alleen mogelijk als een vlotte overgang tussen deze geometrieën mogelijk wordt gemaakt door een hoge mate van flexibiliteit van het ligand. De uitdaging voor het ontwerpen van een biomimetische trinucleaire koperkatalysator voor de ZRR is om de drie kopercentra dicht bij elkaar te plaatsen terwijl ze voldoende flexibiliteit behouden. De vorming van een mengsel van $\text{Cu}_2\text{-O}_2/\text{Cu-O}_2$ -verbindingen of intermoleculaire $\text{Cu}_2\text{-O}_2$ -verbindingen tussen naburige complexmoleculen moet voorkomen worden. In plaats daarvan moet het trinucleaire complex ZRR-katalyse op een coöperatieve wijze kunnen uitvoeren waarbij alle drie de kopercentra betrokken zijn bij de reductie van één equivalent moleculair zuurstof. Dit houdt in dat de kopercentra niet mogen wegdraaien van elkaar. De katalysator moet dus vrij star zijn in de onderlinge afstanden tussen de koperionen, terwijl een bepaalde mate van flexibiliteit van de individuele kopercentra nodig is om vlotte elektronenoverdracht en snelle katalyse te bereiken. Om beide ontwerpprincipes in één katalysator te verwerken, wordt het aangeraden om een computationeel onderzoek uit te voeren met weloverwogen variaties van trinucleaire kopercomplexen. De snelheid van elektronenoverdracht en de mogelijkheid tot elektronische interactie tussen de drie kopercentra zou op die manier relatief snel vastgesteld kunnen worden.

Indien de katalyse van de ZRR plaatsvindt via de twee-staps twee-elektron route is de overpotential voor de vier-elektron ZRR van een geoptimaliseerde katalysator gelimiteerd door de evenwichtspotential van waterstofperoxide (0.68 V vs RHE). Om deze beperking te kunnen omzeilen, moet de vorming van het H₂O₂ intermediair voorkomen worden. Dit is mogelijk voor een katalysator die de katalyse van de ZRR uitvoert via de directe vier-elektron route, vergelijkbaar met laccase. Echter zijn de ontwerpprincipes voor een dergelijk moleculair kopersysteem helaas nog onbekend. Om meer inzicht te krijgen in deze ontwerpprincipes en het ZRR-mechanisme van biomimetische kopercomplexen onder homogene elektrochemische condities beter te begrijpen, zouden *in situ* spectro-elektrochemische technieken zoals UV-Vis en Raman uitkomst kunnen bieden tijdens toekomstige studies.

Wanneer efficiënte productie van H₂O₂ nagestreefd wordt, is het belangrijk om in acht te nemen dat langzame ZRR-katalyse ten opzichte van massatransport van zuurstof naar de katalysator tot competitie tussen de vorming en de reductie van H₂O₂ leidt. Deze competitie verhoogt de Faraday-efficiëntie voor de productie van H₂O₂ doordat de kans afneemt dat het H₂O₂ intermediair verder wordt gereduceerd tot H₂O. De resultaten van de studie beschreven in Hoofdstuk 2 tonen aan dat relatief langzame ZRR-katalyse en daardoor een hoge Faraday-efficiëntie voor de H₂O₂-productie bereikt worden als het ligand van het kopercomplex relatief star is. Het wordt daarom aangeraden om een star ligand te gebruiken indien de productie van H₂O₂ nagestreefd wordt.

S.3 Referenties

- (1) M. Langerman, D. G. H. Hetterscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12974-12978.
- (2) N. Thiagarajan, D. Janmanchi, Y.-F. Tsai, W. H. Wana, R. Ramu, S. I. Chan, J.-M. Zen, S. S.-F. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3612-3616.
- (3) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563-2606.
- (4) W. E. Farneth, M. B. D'Amore, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 581, 197-205.
- (5) F. Hollmann, Y. Gumulya, C. Tölle, A. Liese, O. Thum, *Macromolecules* **2008**, 41, 8520-8524.
- (6) I. Matijošytė, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, S. de Vries, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1202-1206.
- (7) N. Lalaoui, K. Elouarzaki, A. L. Goff, M. Holzinger, S. Cosnier, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9281-9283.
- (8) J. Reedijk, *Platinum Metals Review* **2008**, 52, 2-11.

