



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Heterogenized molecular (pre)catalysts for water oxidation and oxygen reduction

Ham, C.J.M. van der

Citation

Ham, C. J. M. van der. (2019, October 10). *Heterogenized molecular (pre)catalysts for water oxidation and oxygen reduction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/79257>

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/1887/79257>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/79257> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Ham, C.J.M. van der

Title: Heterogenized molecular (pre)catalysts for water oxidation and oxygen reduction

Issue Date: 2019-10-10

Samenvatting

Hoofdstuk 1

Het op grote schaal opslaan van duurzaam geproduceerde elektriciteit is een grote uitdaging. Een van de veelbelovende mogelijkheden is het opslaan van de energie in de vorm van een chemische verbinding, zoals waterstof. Waterstof kan geproduceerd worden door de elektrochemische reductie van protonen. Deze reactie kost energie, welke vrijkomt als de waterstof geoxideerd wordt naar protonen. Zo een reactie heet een halfreactie. Een elektrochemische reactie bestaat altijd uit twee halfreacties. De water oxidatie reactie is een goede kandidaat als tweede halfreactie, doordat de gevormde producten, namelijk zuurstof en protonen, niet toxisch zijn en het een hoge oxidatie potentiaal heeft. Wanneer het waterstof geoxideerd wordt, kan zuurstof gereduceerd worden naar water. De water oxidatie en zuurstof reductie reacties zijn vier-elektronen reacties. Dit heeft tot gevolg dat het reactiemechanisme complex en moeilijk te optimaliseren is.

Er zijn verschillende soorten katalysatoren welke de efficiëntie van de water oxidatie en zuurstof reductie reacties kunnen beïnvloeden. Het is mogelijk dat de elektrode waar elektronenoverdracht plaatsvindt de katalysator is. Daarbij zit de katalysator in een andere fase (vast) dan de reactanten (vloeibaar). Dit wordt heterogene katalyse genoemd. Een andere optie is waar de katalysator, bijvoorbeeld een moleculair complex, en de reactanten in dezelfde fase zitten. Dat wordt homogene katalyse genoemd. Omdat de water oxidatie reactie een hoge evenwichtspotential heeft, zijn de omstandigheden waarbij water geoxideerd wordt extreem. Hierdoor kunnen de moleculaire complexen structurele veranderingen ondergaan en een depositie vormen op het elektrodeoppervlak. Zo wordt een heterogene katalysator gemaakt. In ernstige gevallen kan het moleculaire complex volledig geoxideerd worden en een metaal-oxide katalysator vormen. Bij de zuurstof reductie reactie ligt ook het gevaar voor het vormen van een heterogene

katalysator op de loer. Onder reductieve omstandigheden kunnen de liganden rond het moleculaire complex dissociëren. Het metaal-ion kan dan een depositie vormen op de elektrode en zo een heterogene katalysator vormen, die niet meer gezien kan worden als een moleculaire verbinding. In dit proefschrift wordt de focus gelegd op de activatie van moleculaire (pre)katalysatoren en op strategieën waarmee de degradatie van moleculaire complexen voorkomen kan worden.

Hoofdstuk 2

In de literatuur zijn verschillende voorbeelden te vinden van moleculaire iridium (pre)katalysatoren voor de water oxidatie reactie. Er zijn voorbeelden waarbij een depositie op het oppervlak van de elektrode gevormd wordt, welke verantwoordelijk is voor de water oxidatie activiteit. De geadsorbeerde katalysator kan moleculair zijn, maar kan ook volledig geoxideerd zijn naar IrO_2 .

In Hoofdstuk 2 wordt een vergelijking gemaakt tussen twee vergelijkbare iridium water oxidatie katalysatoren. De katalysatoren hebben een pyridyl-triazolylideen ligand waarbij een modificatie is gemaakt op de triazolylideen ring. Het proton in het ene complex is verwisseld met een ethoxy groep. Deze modificatie heeft een drastisch effect op de activatie van de prekatalysator. Door water te laten oxideren met een chemische oxidant is aangetoond dat het complex met de ethoxy groep een snellere activatie heeft dan het complex met de proton op de triazolylideen ring. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de elektronische eigenschappen van het metaal-ion een belangrijke rol spelen in de oxidatie van water met een chemisch oxidant. Het onderzoek in Hoofdstuk 2 richt zich op de elektrochemische water oxidatie.

Met behulp van een Elektrochemische Kwarts Kristal Microbalans (EQCM) is vastgesteld dat een depositie wordt gevormd op het oppervlak van de goud elektrode indien een potentiaal van 1,8 V tegen de reversibele waterstof elektrode (RHE) wordt aangelegd. Deze massatoename wordt geassocieerd met de vorming van een katalytisch actieve laag

op het oppervlak van de elektrode, want de stroom wordt groter naarmate de potentiaal langer is aangelegd. De vorming van gasvormige producten is onderzocht met behulp van Online Elektrochemische Massaspectrometrie (OLEMS). Koolstofdioxide wordt op een lagere potentiaal gevormd dan zuurstof in cyclische voltammetrie. Koolstofdioxide wordt gevormd wanneer (een van) de liganden rond het metaalcentrum geoxideerd wordt. Dit is al vaker gezien voor moleculaire iridium complexen voor de water oxidatie reactie. Röntgen Fotoelektronen Spectroscopie (XPS) heeft aangetoond dat de depositie die gevormd wordt nog steeds een moleculaire verbinding is.

Dit Hoofdstuk toont aan dat een kleine verandering in de structuur van een moleculaire verbinding een zeer groot effect kan hebben op de activiteit en de activatie van water oxidatie prekatalysatoren. Men moet voorzichtig zijn met het trekken van conclusies uit experimenten met water oxidatie katalysatoren welke getest zijn met chemische oxidanten, omdat de activatie kan verschillen met elektrochemische experimenten. Het bepalen van de factoren welke van invloed zijn op de oxidatie van prekatalysatoren is een van de uitdagingen voor de toekomst. Een andere uitdaging is het bepalen welke factoren een rol spelen bij het vormen van een goed gedefinieerde water oxidatie katalysator.

Hoofdstuk 3

Het gebruik van een edelmetaal zoals iridium is niet ideaal voor grootschalig gebruik vanwege de hoge kosten en beperkte beschikbaarheid van deze metalen. Een 3d-overgangsmetaal is veel goedkoper en meer beschikbaar dan iridium. Koper is zo een 3d-overgangsmetaal. De chemische activatie processen van $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bdmpza})_2]$ ($\text{bdmpza}^- = \text{bis}(3,5\text{-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)acetaat}$) wordt besproken in Hoofdstuk 3. Er kunnen geen andere liganden binden aan het complex, wat betekent dat water niet direct kan binden aan het complex om geoxideerd te worden. Omdat er voor een basisch elektrolyt gekozen is, kan het complex niet in het elektrolyt oplossen. Het complex is opgelost in ethanol en met een pipet op de goud elektrode opgebracht, waarna de ethanol ver-

dampst is. In cyclische voltammetrie van 0,7 V tegen RHE in positieve richting wordt boven een potentiaal van 1,6 V tegen RHE wordt een oxidatiestroom geobserveerd. In de teruggaande scan van 2,0 naar 0 V tegen RHE worden vier reducties onderscheiden. In de tweede scan wordt een vijftien keer hogere stroom geobserveerd op 2,0 V dan in de eerste scan. De reductiepieken in de teruggaande scan worden geassocieerd met een afname van massa van de kwarts-elektrode- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bdmpza})_2]$ combinatie in EQCM. Dit is een indicatie dat het ligand dissocieert van het metaalcentrum en in de elektrolytoplossing gaat tijdens de reductie. In de oxidatieve scan naar 1,2 V tegen RHE gaat meer massa verloren van de elektrode. Dit wordt in verband gebracht met een klein verlies van koper wat oplost in het elektrolyt. Tevens is een OLEMS onderzoek uitgevoerd. Hierbij is eerst 2,0 V aangelegd, waarna het complex gereduceerd is op 0 V en ten slotte opnieuw geoxideerd op 2,0 V. In de initiële oxidatie wordt een oxidatiestroom en een minimale hoeveelheid zuurstof geobserveerd. Na de reductie op 0 V wordt in de tweede oxidatie een hogere stroom en zuurstofproductie geobserveerd. Met XPS is vastgesteld dat CuO de actieve water oxidatie katalysator is.

Twee routes voor de activatie van de water oxidatie kunnen worden onderscheiden: een oxidatieve en een reductieve-oxidatieve route. Aangezien de actieve katalysator voor beide activatiewegen hetzelfde is, zou de maximale activiteit van beide routes hetzelfde moeten zijn. Aangezien de snelheid van de activatie in de oxidatieve route vele malen langzamer is, wordt tijdens de uitgevoerde experimenten niet dezelfde activiteit geobserveerd.

Hoofdstuk 4

In Hoofdstuk 4 wordt de zuurstof reductie capaciteit van *in situ* gegenereerde koper-1,10-fenanthroline-complexen besproken. Met behulp van Elektronspinresonantie (EPR) spectroscopie kan de geometry van de complexen in oplossing worden bepaald. Als een koper:fenanthroline van 1:2 tot 1:10 wordt gebruikt hebben de complexen die *in*

situ worden gevormd een trigonaal bipyrimdale geometry rond het koper-ion. Bij een 1:2 verhouding wordt in een zuurstofvrije elektrolyt een reversibel redox koppel geobserveerd. Dit redox koppel volgt de Randles Cevčik relatie, welke aangeeft dat in het redox koppel per molecuul één elektron overgedragen wordt. Het complex met een trigonaal bipyrimdale geometry is niet actief voor de zuurstof reductie reactie. Een 1:1 complex welke *in situ* gegenereerd is, is wel een actieve katalysator voor de zuurstof reductie reactie. EPR spectroscopie heeft aangetoond dat het complex zich in een verlengde octaëder geometrie bevindt. In een zuurstofvrij elektrolyt wordt in het cyclische voltammogram een irreversibel redox koppel geobserveerd. Het ontbreken van een reversibel redox koppel kan indicatief zijn voor de formatie van metallisch koper op het oppervlak van de elektrode. Een nieuwe strategie is nodig om te voorkomen dat er metallische koperlagen op het oppervlak van de elektrode gevormd kunnen worden. Deze strategie bestaat uit het immobiliseren van de fenanthroline liganden op het oppervlak van de elektrode. Hierdoor wordt verzekerd dat een 1:1 Cu^{II} tegen 1,10-fenanthroline ratio complexen gevormd worden en mogelijk dat de liganden de depositie van koper op het elektrodeoppervlak voorkomen wordt. Deze strategie wordt in Hoofdstuk 5 nader besproken.

Hoofdstuk 5

Bij de reductie van diazonium verbindingen ($R-N_2^+$) aan het oppervlak van een elektrode wordt stikstof vrijgemaakt en vormt zich een radicaal ($R^\bullet$). Dit radicaal kan koppelen aan het elektrodeoppervlak en vormt daarmee een relatief stabiele (covalente) verbinding. Deze reductie van diazonium ionen in waterige oplossingen is goed gedocumenteerd voor benzeen-diazonium en derivaten. Zoals besproken in Hoofdstuk 4 zijn koper complexen met 1,10-fenanthroline liganden alleen actieve zuurstof reductie katalysatoren indien er één fenanthroline ligand gecoördineerd is aan het koper ion. De 1,10-fenanthroline-5-diazonium ionen worden gegenereerd door 5-amino-1,10-fenanthroline en na-

triumnitriet in zuurstofvrij elektrolyt bij elkaar te voegen. 1,10-fenanthroline wordt geïmmobiliseerd op het oppervlak door de reductie van 1,10-fenanthroline-5-diazonium. Met EQCM is de oppervlakteconcentratie van het 1,10-fenanthroline bepaald op $0,4 \text{ nmol cm}^{-2}$. Deze waarde komt overeen met 18 moleculen per 100 goud atomen. Indien de moleculen perfect uitgelijnd worden zouden er 50 moleculen op moeten passen als wordt uitgegaan van een perfect (111) oppervlak. Er is dus minder dan één monolaag moleculen op het goudoppervlak. Door de immobilisatie van de 1,10-fenanthroline op het oppervlak en met koper ionen in oplossing kan een complex gevormd worden aan het elektrodeoppervlak.

De activiteit voor zuurstof reductie is bepaald en vergeleken met verschillende andere systemen. Deze andere systemen zijn een niet-gemodificeerde goud elektrode in afwezigheid van Cu^{II} , een elektrode welke gemodificeerd door de reductie van *in situ* gegenereerde 5-bromobenzeen-diazonium in aanwezigheid van Cu^{II} en een elektrode gemodificeerd met 1,10-fenanthroline in afwezigheid van Cu^{II} . De overpotentiaal van de geïmmobiliseerde complexen is in alle gevallen lager dan de andere systemen. De zuurstof reductie activiteit is hoogste voor de geïmmobiliseerde complexen.

Het Cu^{II} -phen systeem is niet stabiel. Verscheidene irreversibele redox koppels ontstaan bij langdurig scannen in het cyclisch voltammogram. Deze redox koppels worden geassocieerd met de vorming van metallisch koper op het elektrodeoppervlak. XPS heeft aangetoond dat er nog wel een organische laag aanwezig is op de elektrode en dat de liganden dus nog wel aanwezig zijn op de elektrode. Wel wordt er een laag koper gezien op de elektrode.

De geïmmobiliseerde Cu^{II} complexen die in dit Hoofdstuk worden gerapporteerd zijn niet geschikt voor een toepassing op grote schaal. Het systeem is echter wel geschikt voor fundamenteel onderzoek naar het reactiemechanisme van de zuurstof reductie reactie. In homogene elektrokatalyse bevindt het grootste gedeelte van de katalysatoren

zich in het elektrolyt ver weg van de elektrode. Deze katalysatoren zijn in hun rusttoestand en dragen niet bij aan het ontrafelen van het reactiemechanisme. Door de immobilisatie van de complexen is er een kleine hoeveelheid katalysator aanwezig welke volledig actief is. Dat houdt in dat het zeer geschikt is om onderzoek te doen aan het reactiemechanisme van zuurstof reductie.

De aanwezigheid van de organische laag tussen de elektrode en de metallische koperlaag geeft aan dat het systeem nog in tact is. Door de koperconcentratie in oplossing te optimaliseren bestaat de kans dat er een stabiel katalytisch systeem ontstaat. De optimalisatie van de koperconcentratie is een goede vervolgstudie.