

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/36422> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Díaz Morales, Oscar Alfonso

Title: Catalysis of the electrochemical water oxidation to oxygen

Issue Date: 2015-11-19

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft de katalytische eigenschappen die van invloed zijn op de elektrochemische conversie van water tot zuurstof. Eén van de grootste problemen met de omzetting van zonne-energie tot brandstof is de langzame kinetiek van de zuurstof evolutie reactie (OER). Dit zorgt voor een lager rendement tijdens de foto-elektrochemische productie van brandstoffen en maakt daarmee dit proces minder aantrekkelijk voor grootschalige energieopslag.

Voor het merendeel van zowel het theoretisch als experimenteel onderzoek naar de factoren van invloed op de kinetiek van elektrochemische oxidatie van water tot zuurstof ligt de focus op de eigenschappen van de katalysator. Zij concentreren zich vooral op het maken van katalysatoren die de benodigde overpotentiaal voor de OER kunnen verlagen. Weinig onderzoekers richten zich op het begrijpen van de rol die het elektrolyt speelt tijdens de katalytische oxidatie van water, terwijl dit een prominent effect kan hebben op de activiteit voor de zuurstof evolutie reactie en net een stap verder gaat dan katalysator optimalisatie. Met deze reden presenteert dit proefschrift een (spectroscopisch-) elektrochemisch onderzoek naar de factoren van invloed op de kinetiek van de wateroxidatiereactie, waarbij we niet alleen de katalysator maar ook de rol van het elektrolyt in het katalytisch proces bekijken. Onze experimentele aanpak combineert bewijs dat is verkregen met uiteenlopende elektrochemische technieken als lineaire sweep en cyclische voltammetrie, potentiostatische en galvanostatische experimenten, waarbij altijd stationaire of hydrodynamische omstandigheden van toepassing waren. Ook hebben we deze technieken gecombineerd met spectroscopische en spectrometrische technieken, voornamelijk oppervlak-versterkte Raman spectroscopie (SERS) en online elektrochemische massaspectrometrie (OLEMS), om respectievelijk de vorming van intermediären en vluchtige reactieproducten te volgen. We hebben experimentele resultaten gecombineerd met theoretische resultaten verkregen met density functional theory (DFT) berekeningen, om te kunnen modelleren welke reacties er aan het oppervlak plaatsvinden, en hoe deze van invloed zijn op de kinetiek van wateroxidatie.

Het proefschrift begint in hoofdstuk 2, waar we wateroxidatie aan een goud oppervlak onder zure omstandigheden onderzoeken middels spectroscopisch-elektrochemische technieken en theoretische berekeningen. We bekijken welke reacties er plaatsvinden aan het elektrodeoppervlak voordat wateroxidatie begint, om te begrijpen welke rol de 3D structuur van het metaaloxide speelt tijdens OER. De experimentele en theoretische resultaten stellen ons in staat een model op te stellen voor de zuurstof evolutie reactie aan goud elektrodes, waarbij de metaaloxides aan het oppervlak ontbinden en zuurstof vrijgeven tijdens de reactie. Desalniettemin is goud een slechte katalysator voor de zuurstof evolutie reactie, en daarom is het gebruikt als drager voor de andere katalysatoren die zijn onderzocht in dit proefschrift.

Wat voor effect de anionen in, en de zuurgraad van, het elektrolyt hebben op de activiteit van een moleculaire katalysator voor wateroxidatie komt aan bod in hoofdstuk 3. Om dit te onderzoeken hebben we spectroscopisch-electrochemische experimenten gedaan tijdens zuurstofevolutie aan een iridium-N-dimethylimidazool-2-ylideen complex, dat geadsorbeerd is op een goud elektrode. Dit hoofdstuk vergelijkt de activiteit voor water oxidatie van het moleculaire complex in oplossing (met behulp van een additionele oxidant) met de activiteit van het complex als het geadsorbeerd is aan een goudoppervlak. We beschrijven criteria die gebruikt kunnen worden om de activiteit voor zuurstof evolutie van het iridium-gebaseerde moleculaire katalysator te vergelijken met heterogene katalysatoren (metaaloxides). Verder tonen we aan dat de zuurgraad van, en de anionen in, het elektrolyt een cruciale rol spelen tijdens de zuurstof evolutie reactie aan iridium-N-dimethylimidazool-2-ylideen complexen, en dat een optimalisatie van deze parameters de activiteit met een factor twintig kan verhogen. Ook wordt er *in-situ* bewijs geleverd dat het complex niet ontbindt tot iridium oxide tijdens wateroxidatie, maar dat het geactiveerd wordt door een reversibel dimerisatieproces.

De elektrochemische oxidatie van water aan oxidische katalysatoren gebaseerd op veelvoorkomende materialen komt aan bod in hoofdstukken 4 en 5. In hoofdstuk 4 beschrijven we onderzoek dat zowel experimenteel als theoretisch van aard is, waarbij er gekeken is naar de elektrokatalyse voor de zuurstof evolutie reactie aan nikkel dubbel

hydroxides van 3d overgangsmetalen. Hier laten we zien dat het doteren van het nikkel oxyhydroxide een groot effect heeft op de aard van de katalytisch actieve sites. Verder stellen we een aantal richtlijnen voor die gebruikt kunnen worden om rationeel katalysatoren te ontwerpen gebaseerd op nikkel voor gebruik in basische omstandigheden. In hoofdstuk 5 gaan we verder met een spectroscopisch-electrochemisch onderzoek naar de rol van de zuurgraad op de katalytische activiteit van nikkel oxyhydroxide (NiOOH) voor de oxidatie van water. Hierin geven we bewijs dat een negatief geladen oxidisch intermediair aan het oppervlak wordt gevormd door deprotonering, een proces dat een grote invloed heeft op de katalytische activiteit voor OER. Ook hoofdstuk 5 laat zien dat je tijdens het ontwerpen van een goede anode voor de zuurstof evolutie reactie niet alleen moet kijken naar de katalysator maar ook naar het elektrolyt, en de onderlinge interactie tussen de twee.

In hoofdstuk 6 keren we terug naar de elektrokatalyse van de zuurstof evolutie reactie onder zure omstandigheden. Hier beschrijven we een nieuw type katalysator, gebaseerd op iridium in een dubbel perovskiet, voor de zuurstof evolutie reactie. Deze katalysatoren bevatten drie maal zo weinig iridium als IrO_2 , welke tevens de benchmark is voor zuurstofevolutie. Het feit dat deze nieuwe katalysatoren verder een minimaal factor 3 hogere activiteit vertonen voor OER dan iridium oxide, maakt ze de meest actieve verbinding ooit gerapporteerd in zuur milieu. We laten zien dat een 3D arrangement van hoek-gedeelde octaëders nodig is voor de verhoogde katalytische activiteit voor water oxidatie door deze iridium gebaseerde dubbel perovskieten, en ook voor hun chemische stabiliteit onder typische anodische omstandigheden. Onze bevindingen aangaande het effect van de kationen op de A en B plek op de activiteit voor watersplitsing suggereren dat de activiteit van deze iridium dubbel perovskieten verder zou kunnen worden verbeterd door deze kationen zorgvuldig te selecteren. Onze strategie zou ook kunnen worden gebruikt voor ruthenium gebaseerde stoffen, om de katalytische activiteit en chemische stabiliteit te verhogen, en tegelijk de hoeveelheid ruthenium ten opzichte van RuO_2 te verminderen.

Uit dit proefschrift blijkt dat, om de kinetiek van de zuurstof evolutie reactie te verbeteren, niet alleen naar de katalysator gekeken moet worden maar ook de synergie tussen katalysator en elektrolyt in acht genomen moet worden. Een meer generieke aanpak, waarbij het elektrochemische grensvlak als één geheel (elektrode + elektrolyt) beschouwt wordt lijkt daarmee een veelbelovende route voor het ontwerpen van een optimale katalysator.