



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Selectivity and competition between the anodic evolution of oxygen and chlorine

Vos, J.G.

Citation

Vos, J. G. (2019, December 4). *Selectivity and competition between the anodic evolution of oxygen and chlorine*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/81383>

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/1887/81383>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/81383> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Vos, J.G.

Title: Selectivity and competition between the anodic evolution of oxygen and chlorine

Issue Date: 2019-12-04

Samenvatting en Toekomstperspectieven

Samenvatting

Het werk in dit proefschrift omvat de elektrochemische vorming van zuurstofgas en chloorgas in een waterige omgeving. Deze twee kunnen gelijktijdig optreden in een chloride-bevattende elektrolyt, en spelen een centrale rol in een aantal zeer energie-intensieve elektrochemische processen. Inzicht in de kinetiek en selectiviteit van de twee processen is daarom van groot belang. Doorgaans is slechts één reactie gewenst, zoals de chloorevolutiereactie (CER) in het chlooralkali proces. Daarentegen is alleen de zuurstofevolutiereactie (OER) gewenst bij de anode tijdens waterelektrolyse voor conversie van hernieuwbare energie, waar men idealiter zeewater als substraat gebruikt. In beide situaties vormt elk optreden van de andere reactie een ernstige ondergraving van de uitvoerbaarheid van het totale proces. Het 'scheiden' van de twee reacties is een lastige opgave, omdat ze doorgaans simultaan optreden; de meeste katalysatoren die in staat zijn de OER te katalyseren zullen ook chloride oxideren als het in de elektrolyt aanwezig is. Het CER-reactiemechanisme heeft voorts een eenvoudiger karakter dan dat van de OER, wat impliceert dat de vorming van zuurstof een intrinsiek kinetisch nadeel heeft ten opzichte van chloorevolutie. Hierdoor is vooral de ontwikkeling van OER-selectieve anodes, die zeewaterelektrolyse zonder chloorvorming mogelijk zouden kunnen maken, een grote uitdaging. Dit proefschrift is derhalve gewijd aan hoe de OER en CER op een zeer fundamenteel niveau concurreren. Naar dit onderwerp is verrassend weinig onderzoek gedaan, in het bijzonder naar hoe de reacties zich gedragen in verdunde chlorideoplossingen.

Omdat selectiviteit in het grootste deel van dit werk de hoofdrol speelt, hebben we in hoofdstuk 2 eerst een nieuwe methode bestudeerd voor het bepalen van chloor versus zuurstofselectiviteit. Dit bleek mogelijk met behulp van een roterende ring-schijf elektrode, een veelgebruikt systeem binnen de elektrochemie. Een Pt ring ingesteld op 0,95 V versus RHE in een oplossing van pH 0,88 werd gebruikt om de Cl_2 gevormd op de schijf selectief te reduceren. Deze methode heeft veel kortere reactietijden dan andere gangbare methoden voor chloordetectie, en kan gebruikt worden in vrijwel elk schema van potentiaal versus tijd. De methode is nauwkeurig genoeg om fundamentele kinetische parameters af te leiden van de CER, terwijl deze tegelijkertijd met de OER optreedt. De methode is wel beperkt tot zure oplossingen ($\text{pH} \approx 1$) en gematigde stroomdichtheden. Ter demonstratie hebben we ermee aangetoond dat amorf IrO_x op glasachtig koolstof (GC) hoge selectiviteit jegens chloorevolutie vertoont, waarbij de waarde snel de 100% naderde naarmate de chlorideconcentratie $[\text{Cl}^-]$ toenam van 0 tot 100 mM. Onze resultaten suggereren ook dat de OER op IrO_x niet onderdrukt of beïnvloed wordt door de aanwezigheid van Cl^- , of door de CER die gelijktijdig op het oppervlak plaatsvindt.

In hoofdstuk 3 zijn we dieper ingegaan op het fundamentele verband tussen de OER en CER, door de reacties op een reeks nauw verwante iridium-gebaseerde dubbele perovskieten te bestuderen. Overeenkomstig met eerder onderzoek vonden we een sterke lineaire correlatie tussen OER- en CER-activiteit, een duidelijk teken van het bestaan van een schalingsrelatie tussen de reacties. Aangezien materiaalstabiliteit over langere termijn een belangrijk thema is binnen OER-elektrokatalyse, hebben we in dit onderzoek ook inductief gekoppelde

plasmamassaspectrometrie (ICP-MS) uitgevoerd. Deze metingen suggereerden grote verschillen in de manier waarop katalysatoren ontbinden tijdens de OER, vergeleken met de CER. Tijdens de CER versnelde chloride selectief de dissolutie van het nobelere Ir uit de katalysatoren. We analyseerden ook de reactieorde voor chloride met betrekking tot veranderingen in de katalytische activiteit. De analyse toonde dat de dubbele perovskieten een aanzienlijk ander CER-mechanisme hadden dan IrO_x en semi-kristallijne IrO_2 , twee materialen die ter vergelijking werden gebruikt.

Na het bestuderen van selectiviteit en schaling tussen de OER en CER hebben we in hoofdstukken 4 en 5 in detail gekeken naar het reactiemechanisme van de CER op oppervlakken van Pt en IrO_x . Hierbij was speciale aandacht voor het effect van bromide, een kleine maar belangrijke component van zeewater, en hoe de oxidatiemechanismen van Br^- en Cl^- elkaar en de OER kunnen beïnvloeden. In hoofdstuk 4 hebben we ons gericht op de broomevolutiereactie (BER) in parallel met de CER, waarbij Pt diende als elektrokatalysator. Het bleek dat de oxidatie van bromide op Pt wordt gehinderd door de competitieve adsorptie van chloride, en dat het proces adequaat kan worden gemodelleerd met een eenvoudige Langmuir isotherm die de competitieve adsorptie en reactiviteit van alle halogenen beschrijft. Hetzelfde model kon de oxidatie van chloride echter niet correct beschrijven. Voorts vonden we dat Pt de vorming van de interhalogeenvverbinding BrCl katalyseert. Dit bleek uit voltammetrie, experimenten met in-situ UV-Vis, en een beschouwing van oxidatieproducten die men verwacht in een gemengde zure bromide/chloride elektrolyt. In hoofdstuk 5 werd de methodologie uit hoofdstuk 4 toegepast op IrO_x op GC, waarbij de nadruk lag op hoe de OER wordt beïnvloed door de aanwezigheid van zowel chloride als bromide. De IrO_x katalysator heeft meer te maken met daadwerkelijke zeewaterelektrolyzers dan Pt. We zagen dat chloride en bromide ook competitief adsorberen op IrO_x , maar in tegenstelling tot bij Pt vonden we geen bewijs van de vorming van interhalogeenv BrCl . Het bleek dat zowel de CER als de OER sterk vertraagd werden door bromide, zelfs bij een relatief kleine hoeveelheid. Vooral de selectiviteit jegens de OER sterk werd verminderd. Dit inzicht kan leiden tot een dieper begrip van de uitdagingen die moeten worden aangegaan bij het ontwikkelen van een OER-selectieve anode voor zeewaterelektrolyse.

In hoofdstukken 6 en 7 zijn we dieper ingegaan op OER-selectieve anodes, waarmee het mogelijk zou zijn om zeewater te elektrolyseren zonder de vorming van (voornamelijk) chloor als giftig bijproduct. In hoofdstuk 6 hebben we eerst de OER versus CER-selectiviteit onderzocht van anoden op basis van mangaanoxide (MnO_x), welke ongewoon hoge OER-selectiviteit hebben. Om deze soort katalysatoren te benaderen werden dunne films (~ 5-20 nm) van MnO_x depositioneerd op IrO_x , in waterige chloride-oplossingen met pH ~ 0,9. Met behulp van een roterende ring-schijf elektrode en elektrochemische massaspectrometrie vonden we dat de depositie van MnO_x op IrO_x een sterk, selectief effect heeft op chloorevolutie: in aanwezigheid van 30 mM Cl^- verschoof de CER-selectiviteit van het systeem van 86% tot minder dan 7%. Dit resultaat bekrachtigt eerdere studies van de hoge OER-selectiviteit van katalysatoren op basis van MnO_x . We deden ook gedetailleerde studies naar het CER-mechanisme, en ex-situ structuurstudies met behulp van SEM, TEM en XPS. Resultaten van deze experimenten suggereerden dat de MnO_x laag in feite niet katalytisch actief is, maar dat

deze functioneert als een permeabele afdeklaag die het transport van chloride-ionen verhindert. Deze benadering om de OER-selectiviteit te verbeteren is verder onderzocht in hoofdstuk 7, waar we dekragen onderzochten van amorf siliciumoxide (SiO_x), een elektrochemisch inert materiaal dat bestand is tegen zuur. Dunne (5-20 nm) lagen van SiO_x werden door spincoating aangebracht op Pt en IrO_x , evenals op twee soorten Ti-ondersteunde Ir anodes. Laatstgenoemde soort anodes was identiek aan op Ir gebaseerde anodes die op industriële schaal worden gebruikt. Uit experimenten op SiO_x/Pt elektroden, die dienden als modelsysteem, kwam naar voren dat de deklaag op basis van siliciumoxide een zeer effectieve barrière kan zijn tegen de CER op platte, relatief goed gedefinieerde oppervlakken, terwijl bij hogere potentialen toch nog OER-activiteit kan optreden op het bedolven platina. Experimenten met $\text{SiO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ elektroden, die nauwer verwant zijn met op Ir gebaseerde katalysatoren die in electrolyzers worden gebruikt, leverden gemengde resultaten op. De CER-activiteit werd opnieuw verminderd, maar die van de OER ook. Bovenal werd de CER niet volledig onderdrukt, ongeacht de dikte van de SiO_x deklaag. SEM/EDS-metingen en kinetische analyse suggereerden dat de resterende CER-activiteit voortkwam uit defecten in de film. Het is waarschijnlijk dat de spincoatingprocedure die werd gebruikt om de SiO_x -films te vormen niet erg compatibel is met ruwe oppervlakken wanneer zeer dunne (<20 nm) films worden aangebracht. Anderzijds vertoonden de op Ti gebaseerde Ir-anodes, waarop aanzienlijk dikkere SiO_x films werden aangebracht, een veel betere onderdrukking van de CER, met een CER-selectiviteit van ongeveer 16% in 30 mM KCl. Deze waarde heeft dezelfde ordegrrootte als de dikste $\text{MnO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ -elektroden gemeten in Hoofdstuk 6. De extra dikke SiO_x deklaag werd toegepast omdat de Ti-gebaseerde anoden ruwheid op micrometerschaal hebben. Naast een goede OER-selectiviteit resulteerde dit ook in een lage elektrokatalytische activiteit. Hoewel deze eerste resultaten voor verbetering vatbaar zijn, is het duidelijk dat het concept van dekragen veelbelovend kan zijn om de OER-selectiviteit in zoutwaterelectrolyzers te maximaliseren. Er resteren nog vele variabelen die geoptimaliseerd kunnen worden met betrekking tot de SiO_x modificatie.

In Hoofdstuk 8 hebben we methoden onderzocht voor het verminderen van collectiefouten tijdens roterende ring-schijf voltammetrie. Deze fouten worden doorgaans veroorzaakt door de vorming van gasbellen tijdens de intense ontwikkeling van gas op de schijfelektrode, en de kans op deze fouten was alomtegenwoordig gedurende de experimenten die in dit proefschrift zijn uitgevoerd. We probeerden eerst de betrouwbaarheid van de collectie factor te verbeteren door een dunne draad dicht bij het oppervlak te monteren, om bellen te verwijderen die zich specifiek vormden op de spacer tussen de schijf en de ring. Deze benadering werd getest voor de detectie van chloor tijdens de parallelle chloor- en zuurstofevolutie en resulteerde in een opmerkelijke verandering van de collectie factor: de waarde ervan werd lager dan de theoretische verwachtingen, en bleef zelfs bij hoge stroomdichtheden redelijk stabiel. We hebben de elektrodetip ook gecoat in een hydrofiel polymeer om te proberen de neiging tot bellenvorming te verminderen. Dit werd getest tijdens de vorming van waterstof- en zuurstofgas, en leidde tot een milde verbetering van de algehele prestaties. De coating liet een ongeveer 50% hogere stroomdichtheid van waterstofevolutie toe zonder verstoring van het ringsignaal, en leidde voor het collecteren van zuurstof tot een algemene verbetering van de resultaten.

Toekomstperspectieven

Uit dit proefschrift komen diverse perspectieven naar voren op het selectiviteitsprobleem tussen chloor en zuurstof. Ten eerste zou de sterke schalingsrelatie tussen OER- en CER-activiteit het optimaliseren van de selectiviteit puur op basis van kinetische overwegingen verbieden. Afgezien van effecten veroorzaakt door specifieke adsorptie van chloride-ionen, lijken de OER en CER niet erg sterk door elkaar te worden beïnvloed, zodat hun selectiviteit kan worden gezien als een constante verhouding tussen hun intrinsieke activiteiten. De CER heeft dan kinetisch altijd een voordeel, maar gaat gekoppeld met een OER-activiteit die klein is maar niet nul. Dit werk suggereert dat massatransport van chloride de belangrijkste factor is om de selectiviteit voor één enkele reactie te verbeteren, nadat de effecten van specifieke adsorptie door chloride in aanmerking zijn genomen. Deze benadering is in de afgelopen decennia met groot succes toegepast in de chlooralkali industrie, door het gebruik van sterk geconcentreerde chloride-oplossingen. Het verbeteren van de OER-selectiviteit is daarentegen nog steeds een uitdaging, en tevens noodzakelijk om chloorvrije watersplitsing in zoutwaterelectrolyzers mogelijk te maken. De beste manier om selectieve zuurstofevolutie te bereiken zou zijn om omstandigheden af te dwingen waar chloridediffusie naar het oppervlak negatief wordt beïnvloed in vergelijking met die van water. Het concept van deklagen in hoofdstukken 6 en 7 is daarvoor een veelbelovende benadering. Mogelijk is elke eerder gerapporteerde OER-selectieve anode afhankelijk van dit principe. Het bevordert flexibiliteit in het ontwerp van electrolyzers, omdat het effectief gezien het selectiviteitsprobleem loskoppelt van het probleem aangaande de vaak lage OER-activiteit. Bij het gebruik van deklagen om selectiviteit af te dwingen is het in principe niet nodig om geheel nieuwe katalysatoren te vinden voor het splitsen van zoet en zout water. De deklaag kan ook de mechanische stabiliteit van de katalysator verhogen, een aantrekkelijk vooruitzicht voor waterelektrolyse, waar de bestendigheid van de katalysator over langere duur een groot probleem is. Een extra voordeel van de permselectieve deklaag is dat deze waarschijnlijk ook de adsorptie en oxidatie van bromide zal voorkomen, welke tevens een ernstig probleem kan vormen (zie hoofdstuk 5).

Het ontwikkelen van effectieve deklagen jegens de CER is vooralsnog onbekend terrein, met een enorm potentieel, maar ook vele horden en onzekerheden die overwonnen moeten worden. Behalve permselectief tegen chloride moet het te gebruiken materiaal chemisch en elektrochemisch inert zijn, en bestand zijn tegen de corrosieve omstandigheden van OER-elektrokatalyse. Pourbaix-diagrammen en eerdere literatuur in ogenschouw nemend kunnen diverse oxiden mogelijke kandidaten in zijn neutrale en zure media onder hoge potentialen, zoals die van Ti, Si, Ce, Sn, W, Mo of Sb. Een veelbelovend alternatief kan oppervlaktemodificatie met polymeren zijn, of methodes op basis van dunne membranen. De deklaag moet net dik genoeg zijn om het chloridetransport over langere tijd volledig te blokkeren, maar ook zo dun mogelijk om de negatieve invloed op het transport van OER-gerelateerde deeltjes naar de bedolven katalysator te minimaliseren. Eén van de belangrijkste uitdagingen zal zijn om het materiaal op zijn plaats te krijgen, homogeen verdeeld over alle actieve katalytische sites. In het ideale geval zou elektrodepositie kunnen worden gebruikt, of een depositiemethode die indirect afhankelijk is van stroom (zoals elektroflocculatie), omdat

dit ertoe leidt dat afzetting plaatsvindt op de meest actieve sites van de katalysator. Zoals beschreven in hoofdstuk 6 zou een andere benadering kunnen zijn om de chemische precursor van de deklaag in verdunde hoeveelheden in de bulkoplossing aanwezig te hebben. Dit zou leiden tot een dynamisch evenwicht van depositie/dissolutie, en een garantie van de integriteit van de deklaag gedurende werkzaamheid over lange periodes. De concentratie van de precursor in de bulk, welke de drijvende kracht bepaalt voor depositie en de evenwichtsdikte van de deklaag, moet dan wel zorgvuldig worden gekozen om te voorkomen dat zich lagen van buitensporige dikte vormen en dat het elektrolyseproces verstoord wordt.

Hoewel het in dit proefschrift gepresenteerde werk zeer fundamenteel is, biedt het hopelijk enkele richtlijnen bij het zoeken naar praktische oplossingen voor een efficiëntere scheiding van de vorming van chloor en zuurstof, in het bijzonder voor zoutwaterelektrolyse. Het idee dat massatransport van chloride de belangrijkste (en wellicht enige) factor is die de selectiviteit beïnvloedt, zou zoutwaterelektrolyse nieuwe onderzoeksrichtingen in kunnen sturen. Een doorbraak in dit onderzoeksveld kan het onderzoek naar waterstof als energiedrager de nodige aandacht geven. Het kan een sterke impuls geven aan de publieke en zakelijke interesse om een energie-infrastructuur op basis van elektrolyse en brandstofcellen te realiseren.

