



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Design of homogeneous water oxidation electrocatalysts

Boer, D. den

Citation

Boer, D. den. (2022, December 1). *Design of homogeneous water oxidation electrocatalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3492597>

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/1887/3492597>

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

Samenvatting, Conclusie en Toekomstperspectieven

Het ontwerpen van homogene katalysatoren
voor wateroxidatie

S.1 Samenvatting en Conclusie

Als onderdeel van de transitie van fossiele brandstoffen naar duurzame energie is het opslaan van energie een van de grootste uitdagingen. Het gebruik van de energiedrager waterstof is een potentiële oplossing voor het opslaan van energie. Het voordeel van waterstof is dat het kan worden geproduceerd via de splitsing van water zonder emissie van giftige bijproducten en broeikasgassen. De algemene watersplitsingsreactie bestaat uit twee redox halfreacties, namelijk de protonreductie en de wateroxidatie(WO)-reactie. Van deze twee reacties is de WO-reactie het knelpunt van het algehele elektrolyseproces. Dit is het gevolg van het feit dat de reactie verloopt via meerdere tussenproducten waarvoor diverse proton- en elektronoverdrachtsstappen nodig zijn en dat de vorming van een O–O binding problematisch is. Dit allemaal maakt het niet gemakkelijk om voor deze complexe reactie een geschikte katalysator te vinden, welke in staat moet zijn om alle nodige katalytische tussenproducten gelijkwaardig te stabiliseren. Als gevolg hiervan is er een additionele drijvende kracht nodig, genaamd de overpotentiaal. De afgelopen jaren zijn meerdere homogene en heterogene wateroxidatiekatalysatoren (WOCs) ontwikkeld. De meeste van deze katalysatoren zijn gebaseerd op de metalen ruthenium en iridium, welke schaars en daarom duur zijn. Een goedkoper alternatief is het gebruik van eerste-rij overgangsmetalen, zoals ijzer, kobalt, nikkel en koper. Het onderzoek beschreven in dit proefschrift focust op de ontwikkeling van dergelijke homogene WO-elektrokatalysatoren.

De huidige ontwikkelingen in het ontwerpen van homogene WO-elektrokatalysatoren wordt besproken in Hoofdstuk 1. Hierin worden de belangrijkste lessen die geleerd zijn van WOCs gebaseerd op Ru- en Ir-verbindingen beschreven. Daarnaast worden de additionele uitdagingen besproken met betrekking tot de homogeniteit, ligandstabiliteit en activiteit van homogene WO-katalysatoren gebaseerd op eerste-rij overgangsmetalen.

S

De ontwikkeling van een efficiënte elektro-katalysator voor de WO-reactie is gelimiteerd door ongunstige onderling-afhankelijke correlaties tussen katalytische tussenproducten. Optimalisatie van een specifiek katalytisch tussenproduct resulteert tegelijkertijd in destabilisatie van een ander katalytisch tussenproduct. Als gevolg hiervan is ten aller tijde een overpotentiaal nodig omdat niet alle tussenproducten optimaal gestabiliseerd kunnen worden. Homogene katalysatoren bieden echter de mogelijkheid van een op maat gemaakt ligandontwerp, waarbij substituenten kunnen worden geïntroduceerd op het ligand om de

elektronische structuur van de katalysator en katalytische tussenproducten op elkaar af te stemmen. Het begrijpen van deze elektronische effecten veroorzaakt door substituenten zal leiden tot een duidelijke set ontwerpregels om een zo goed mogelijk werkende homogene elektrokatalysator te verkrijgen, op een vergelijkbare manier als de onderlinge afhankelijke relaties in heterogene katalyse. Om de invloed van elektronendonerende groepen (EDGs) of elektronenzuigende groepen (EWGs) op de elementaire stappen in elektrochemische WO-katalyse te onderzoeken werd allereerst *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) geselecteerd als model en werden de liganden vervolgens gemodificeerd met methyl-, methoxy-, chloro- en trifluoromethylgroepen. Dit werk is beschreven in Hoofdstuk 2. Deze *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)]²⁺ katalysator kan verschillende elektronoverdracht (ET), protonoverdracht (PT) en proton-gekoppelde elektronoverdracht (PCET) stappen ondergaan welke allemaal experimenteel kunnen worden bestudeerd. Voor alle modificaties zijn Pourbaix-diagrammen opgesteld gebaseerd op cyclische en differentiële pulsvoltammetrie. Aan deze Pourbaix-diagrammen kunnen voor elke modificatie de resulterende redoxpotentialen en pK_a-waarden worden ontleend en kon worden bepaald hoe deze waardes schalen ten opzichte van de originele katalysator. In deze systematische Hammett-studie hebben we gevonden dat de redoxpotentialen van de PCET-stappen relatief ongevoelig zijn voor de aanwezigheid van EDGs en EWGs, terwijl de redoxpotentialen van ontkoppelde ET stappen zwaar beïnvloed worden door EDGs en EWGs. Daarentegen neemt de invloed van substituenten af met een toenemende oxidatietoestand van het Ru-centrum, door een gebrek aan beschikbare d-elektronen voor π-backdonatie van ruthenium naar het bipyridine ligand. Het Ru^{V/VI} redoxkoppel blijft hierdoor volledig ongevoelig voor de aanwezigheid van een EDG of EWG. Ondanks dat elektronische effecten de overpotentiaal waarbij WO-katalyse plaatsvindt niet doen afnemen, laat dit onderzoek zien dat door het introduceren van EDGs het bereik van het pH-gebied waarin het meest gunstige PCET-mechanisme (vanuit een thermodynamisch standpunt) plaatsvindt kan worden vergroot. De implementatie van EWGs kan daarentegen alle oxidatiemomenten naar een thermodynamisch punt verschuiven, waarbij alle redoxstappen bij eenzelfde potentiaal plaatsvinden. Dit illustreert dat homogene katalysatoren niet noodzakelijk gehinderd worden door lineaire onderlinge afhankelijkheid van de individuele redoxstappen door elektronische effecten, wat een significant voordeel biedt ten opzichte van heterogene katalyse.

Een goedkoper alternatief voor WOCs gebaseerd op Ru en Ir is het gebruik van eerste-rij overgangsmetalen, omdat deze metalen veel voorkomend zijn. Eerste-rij overgangsmetalen

hebben een significante kleinere atomaire straal, een lagere elektronegativiteit en zijn hardere Lewiszuren dan tweede- en derde-rij overgangsmetalen. Hierdoor zijn eerste-rij overgangsmetalen minder stabiel in hogere oxidatietoestanden en hebben ze meer last van labiele metaal-ligand interacties. Het ontwerpen van WOCs op basis van eerste-rij overgangsmetalen is dus uitdagender dan voor WOCs gebaseerd op Ru en Ir. Door het verschil in fysische eigenschappen van het metaalcentrum wordt een alternatief WO-mechanisme verwacht voor late eerste-rij overgangsmetalen, in plaats van de typische nucleofiele aanval van water en de inter- of intramoleculaire radicale oxokoppeling, welke eerder werden voorgesteld voor WOCs gebaseerd op Ru. De mogelijke mechanistische routes voor Cu-gekatalyseerde WO worden besproken in Hoofdstuk 3. Om de volgende generatie van efficiënte WOCs gebaseerd op eerste-rij overgangsmetalen te ontwikkelen is een goed begrip van de reactiepaden nodig. In tegenstelling tot andere metalen zijn de vorming van hoge-oxidatietoestand metaal-oxo deeltjes onwaarschijnlijk in Cu-gekatalyseerde WO, omdat π -donatie van het oxo-ligand naar het Cu-centrum moeilijk is door het hoge aantal d-elektronen dat koper bevat in de veelvoorkomende +II en +III oxidatietoestanden. De coördinatieverbinding $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{OTf})_2]$ (HL = *N,N*-bis(2,2'-bipyrid-6-yl)amine) is onderzocht als WOC met het redox-actieve ligand HL. De Cu-katalysator is bestudeerd als WOC bij pH 11.5, waarbij vooral het gedeprotoneerde complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{H}_2\text{O})]^+$ aanwezig is in oplossing. Het gehele WO-mechanisme werd geïnitieerd door twee PCET-stappen. Kinetisch werd een 1^e-orde afhankelijkheid in katalysator, een 0^e-orde afhankelijkheid in fosfaatbuffer, een kinetisch-isotoopeffect (KIE) van 1.0, een $\Delta H^\ddagger$ van 4.49 kcal·mol⁻¹, een $\Delta S^\ddagger$ van -42.6 cal·mol⁻¹·K⁻¹ en een $\Delta G^\ddagger$ van 17.2 kcal·mol⁻¹ gevonden. Een computationele studie ondersteunt de vorming van een Cu-oxyl tussenproduct $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^*)(\text{O}^\bullet)]^+$. Vanaf dit tussenproduct wordt de O–O binding gevormd via een enkelvoudige elektronoverdracht van een naderend hydroxide-ion naar het ligand (SET-HA). In het hele mechanisme blijft de +II oxidatietoestand van het kopercentrum behouden.

In Hoofdstuk 4 worden structuur-activiteitscorrelaties in detail onderzocht voor het SET-HA mechanisme wat voorgesteld is in Hoofdstuk 3. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een serie Cu-complexen met gemodificeerde, redoxactieve liganden waarbij het ligand 6,6'-bis(2-aminopyridyl)-2,2'-bipyridine wordt gebruikt als basis. Het effect van de elektronische structuur en geometrie van het coördinatiecomplex op de redoxpotentialen van Cu^{II/I} en de ligandoxidatie is onderzocht. De Cu-complexen werden elektrochemisch bestudeerd in zowel acetonitril alsook waterige oplossingen. De vorming van een gedelocaliseerd ligandradicaal bleek essentieel om katalytische WO-activiteit te verkrijgen. Daarnaast is

gevonden dat de ligandoxidatie gestuurd kan worden door elektronische effecten van methoxygroepen op verschillende posities van het ligand. Dit maakt het mogelijk om ontwerpprincipes op te stellen voor liganden te gebruiken in WOCs die werken volgens het mechanisme voorgesteld in Hoofdstuk 3:

- 1) Het redoxactieve ligand moet een negatieve lading van ten minste -1 hebben of de mogelijkheid hebben om geoxideerd te worden via een PCET-reactie waarbij een proton wordt verwijderd van het ligand.
- 2) De oxidatiepotentiaal van het redoxactieve ligand kan gecontroleerd worden door middel van substituenten. Om deze potentiaal te laten afnemen moet de elektronendichtheid worden gestuurd naar de plaats op het ligand waar de oxidatie plaatsvindt.
- 3) De oxidatiepotentiaal van ligandoxidatie kan worden verlaagd door stabilisatie van het overgebleven ligandradicaal door middel van elektronische of delocalisatieeffecten.

Relatief goede resultaten voor WO werden behaald met katalysatoren bestaande uit een combinatie van het ligand HL met Fe en Cu. Het ligand werd daarom ook gebruikt in combinatie met Co, zoals beschreven in Hoofdstuk 5, en Ni zoals beschreven in Hoofdstuk 6. De homogeniteit van WOCs gebaseerd op Co is vaak ter discussie gesteld in het afgelopen decennium. Voor een groot aantal WOCs gebaseerd op Co is aangetoond dat deze slechts een precursor zijn voor de vorming van CoO_x , dat dan werkt als efficiënte heterogene WOC. We laten zien dat $[\text{Co}(\text{HL})(\text{OAc})_2]$ niet volledig homogeen bleef in waterige oplossingen gedurende meerdere cyclussen in cyclische-voltammetrieëxperimenten. Verder werd het Co systeem bestudeerd met behulp van een elektrochemische kwarts-kristalmicrobalans en met X-ray fotonelektron spectroscopie. De verkregen resultaten werden vergeleken met die van heterogeen CoO_x . Ondanks dat aangetoond is dat $\text{Co}(\text{HL})$ een interactie ondergaat met het elektrodeoppervlak gedurende elektrokatalyse werd de vorming van CoO_x niet waargenomen. Daarentegen werd een moleculaire afzetting van $\text{Co}(\text{HL})$ op het elektrodeoppervlak vastgesteld. Deze studie laat daarmee zien dat de afzetting van katalytisch materiaal niet strikt noodzakelijk gelinkt is aan ontleding van homogene WOCs.

In het onderzoek beschreven in hoofdstuk 6 werd het complex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{OTf})_2]$ onderzocht als WOC onder verschillende condities. Hierbij werd gevonden dat deze WOC de WO-reactie katalyseert bij pH 1. Dit is een interessant resultaat, omdat wordt verwacht dat de meest efficiënte electrolyser zal werken onder zeer zure of zeer basische condities waar een pH verschuiving als gevolg van een katalytische reactie niet makkelijk zal optreden. Het WO-mechanisme start met een PCET-stap waarbij het redoxactieve ligand HL betrokken is. Een

tweede en derde PCET-stap resulteren in de vorming van het actieve deeltje, $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^*)(\text{O}^*)]^{2+}$. Een 1^e-orde afhankelijkheid in katalysator en een KIE van 1.0 werden gevonden. Onder deze zure condities wordt een nucleofiele aanval van water op dit deeltje als mechanisme voorgesteld. Ni(HL) is stabiel en homogeen onder oxidatieve condities bij pH 1 gedurende bulkelektrolyse en zoals aangetoond met behulp van een elektrochemische kwarts-kristalmicrobalans. Met deze illustratie van het gebruik van eerste-rij overgangsmetalen onder zure condities worden nieuwe opties mogelijk voor het ontwerp van duurzame elektrokatalysatoren.

Het onderzoek beschreven in dit proefschrift vergroot het inzicht in elektronische effecten op homogene elektrokatalysatoren en op de interacties tussen elektrokatalysatoren en het elektrodeoppervlak. Daarnaast zijn ontwerpregels voorgesteld voor de te gebruiken liganden, en ideeën voor een nieuwe generatie WOCs, welke essentieel zijn voor efficiënte en economisch-realistische watersplitsing.

S.2 Toekomstperspectieven

De resultaten beschreven in dit proefschrift laten zien dat homogene elektrokatalysatoren een uitstekend platform vormen om structuur-activiteitsrelaties mee te bestuderen. Voor de WO-reactie zijn de voordelen en beperkingen van gemodificeerde elektronische structuren en het belang van homogeniteit en procescondities besproken.

Gebruik van het redoxactieve ligand HL met verschillende metalen (Co, Ni en Cu) laat zien dat deze complexen een geheel verschillende katalytische activiteit hebben voor de WO-reactie ten opzichten van elkaar (Hoofdstuk 3, 5 en 6). Het redoxactieve ligand, welke de gemene deler is in al deze systemen, zorgt voor ophoping van voldoende oxidatie-equivalenten zonder dat er een verandering van het metaalcentrum nodig is naar een ongunstig hoge oxidatietoestand. De optimale reactiecondities (zoals pH) zijn echter zeer verschillend voor deze katalytische systemen. Dit wijst op een significante invloed van het metaalcentrum op de reactiviteit van deze systemen. De oorsprong van deze verschillen is nog niet volledig duidelijk. Het is daarom interessant om systematisch te verkennen hoe de katalytische eigenschappen worden beïnvloed door een combinatie van het ligand, het metaalion en de geselecteerde reactiecondities. De kennis verkregen door een dergelijke studie zal uiteindelijk leiden tot het ontwerp van uitstekende liganden voor WOCs. Daarnaast zou het nuttig zijn te bestuderen hoe redoxactieve liganden zijn betrokken in het WO-mechanisme en de O–O bandvorming. Bijvoorbeeld, het HL ligand wordt irreversibel

geoxideerd in combinatie met verschillende metalen. Om het WO-mechanisme beter te begrijpen is het belangrijk te weten wat voor soort deeltje er gevormd wordt na oxidatie van het ligand en waarom het geoxideerde deeltje stabiel is en niet gemakkelijk wordt gereduceerd.

Voor de werking van WOCs werd aangetoond dat de homogeniteit en procescondities van groot belang zijn, maar de exacte oorzaak waardoor een katalysator ontleedt of op het elektrodeoppervlak neerslaat is vaak onbekend. De interactie tussen de homogene katalysator en de elektrode is waarschijnlijk van een groter belang dan vaak wordt gedacht. Het zou nuttig zijn om de interactie tussen homogene katalysatoren met verschillende elektrodematerialen gedetailleerd te onderzoeken. Dergelijk onderzoek zou niet alleen elektrodes moeten beschouwen die gebaseerd zijn op koolstof en metaaloxiden, maar ook geleidende en halfgeleidende materialen. Verder is het van belang om coördinatieverbindingen te bestuderen met verschillende geometrieën, metaal-ligand bindingssterktes en elektronische structuren. Een beter begrip van de interacties tussen deze complexen en elektrodes zal uiteindelijk van zeer groot belang zijn bij het selecteren van bruikbare procescondities om homogene katalysatoren te bestuderen en om de katalysator succesvol te gebruiken in een geïmmobiliseerde configuratie wanneer deze verankerd is aan het elektrodeoppervlak.

