

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/61046> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Kottrup, Konstantin

Title: Iron complexes as electrocatalysts for the water oxidation reaction

Date: 2018-02-28

Samenvatting

Inleiding

Een van de fundamentele uitdagingen voor de wetenschap in de 21^e eeuw is het vinden van nieuwe en duurzame manieren om energie te produceren. Op dit moment is energieproductie nog steeds grotendeels afhankelijk van het niet duurzame verbranden van fossiele brandstoffen. Niet alleen zijn de reserves van fossiele brandstoffen beperkt, maar door het verbranden van fossiele brandstoffen komt CO₂ vrij in de atmosfeer wat bijdraagt aan de wereldwijde klimaatverandering. Hoewel er verschillende duurzame alternatieven voor fossiele brandstoffen zijn, zoals wind- en geothermische energie, is zonne-energie de enige bron van duurzame energie die in voldoende mate beschikbaar is om op een wereldwijde schaal energie te leveren.^[1]

Om te allen tijde de beschikbaarheid van energie uit zonlicht te garanderen is het belangrijk om zonne-energie niet alleen op te vangen maar deze energie daarnaast ook op te slaan. Terwijl de omzetting van zonne-energie naar elektriciteit technisch al mogelijk is, hebben opslagmedia voor elektriciteit, zoals batterijen, energiedichtheden die orders van grootte lager liggen dan de energiedichtheden van conventionele chemische brandstoffen.^[2] Om zonlicht efficiënt te kunnen opslaan als een chemische brandstof, zijn nieuwe technologieën nodig die de omzetting van zonne-energie naar een chemische brandstof mogelijk maken.

Een van de meest veelbelovende manieren om dit doel te bereiken is de splitsing van water in waterstofgas en zuurstofgas. Het waterstofgas dat in een dergelijk proces wordt gegenereerd kan vervolgens rechtstreeks worden gebruikt als brandstof in brandstofceltoepassingen, dan wel worden gebruikt in bijvoorbeeld de reductie van CO₂ naar een meer conventionele, koolstof-gebaseerde brandstof. De productie van zuurstof als het enige bijproduct zou een dergelijk proces zeer milieuvriendelijk maken.

In vergelijking met de productie van waterstofgas uit water is de productie van zuurstofgas uit water – ook bekend als wateroxidatie – duidelijk het meer complexe proces. Ondanks veel vooruitgang op dit gebied na decennia van onderzoek, is de ontwikkeling van een geschikte katalysator voor de wateroxidatiereactie nog steeds een grote uitdaging. De beste katalysatoren die tot nu toe in de literatuur zijn gerapporteerd, zijn gebaseerd op zeer schaarse en

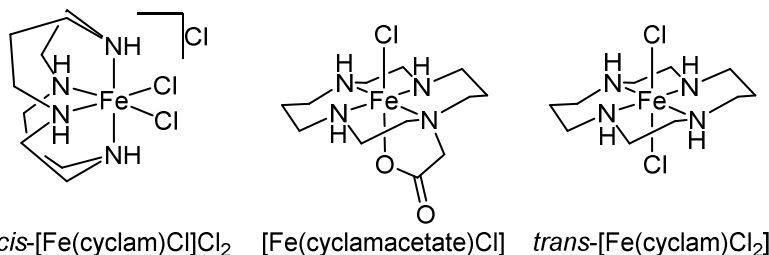
Samenvatting

dure materialen zoals iridium en ruthenium, wat deze katalysatoren ongeschikt maakt voor toepassingen op een grote schaal.^[3]

Daarnaast wordt in een groot deel van het onderzoek op het gebied van wateroxidatie gebruik gemaakt van chemische oxidatoren om nieuwe katalysatoren te testen, hoewel de resultaten die zijn verkregen in de aanwezigheid van zulk chemische oxidatoren niet betrouwbaar kunnen worden vertaald naar echte toepassingen.^[4] Het onderwerp van het in dit proefschrift beschreven onderzoek is daarom de ontwikkeling van nieuwe, op ijzer gebaseerde katalysatoren voor de zuurstofevolutive reactie en het bestuderen van hun katalytische eigenschappen onder relevante omstandigheden met behulp van een brede selectie aan elektrochemische methoden in plaats van chemische oxidatoren.

Hoofdstuk 2

In hoofdstuk 2 beschrijven wij de studie van de electrocatalytische activiteit in de wateroxidatiereactie voor drie verschillende ijzercomplexen op basis van het macrocyclische tetraaza-type ligand cyclam (Fig. S.1) met behulp van online elektrochemische massaspectrometrie (OLEMS). Het gebruik van OLEMS in combinatie met klassieke elektro-analytische technieken maakt het mogelijk onderscheid te maken tussen concurrerende reacties zoals wateroxidatie en de vorming van koolstofdioxide door oxidatieve ontledingsreacties van de gebruikte liganden bij hoge elektrochemische potentialen.



Figuur S.1: Structuren van de drie complexen *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl, [Fe(cyclamacetaat)Cl] en *trans*-[Fe(cyclam)Cl₂]

Het complex *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl blijkt een actieve wateroxidatiekatalysator te zijn. Dit resultaat komt overeen met resultaten uit de literatuur die voorspellen dat ijzercomplexen gebaseerd op neutrale aminoliganden en met twee vrije coördinatieplekken in *cis*-configuratie katalytisch actief zijn voor wateroxidatie.^[5] Het complex [Fe(cyclamacetaat)Cl], dat een extra 5^e donorligand heeft in de vorm

van een acetaatgroep in axiale positie, is ook een actieve katalysator voor de wateroxidatiereactie. $[\text{Fe}(\text{cyclamacetaat})\text{Cl}]$ is dus een zeldzaam voorbeeld van een elektrokatalysator voor de wateroxidatiereactie met slechts een enkele vrije coördinatieplek die actief is in een waterig medium. Het complex *trans*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$, waarvoor geen katalytische activiteit werd voorspeld, toont inderdaad nauwelijks katalytische activiteit. Cyclische voltammetrie-experimenten tonen aan dat voor de twee katalytisch actieve complexen, *cis*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en $[\text{Fe}(\text{cyclamacetaat})\text{Cl}]$, de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ redoxovergangen bij een lagere potentiaal liggen dan voor het inactieve complex *trans*- $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$. Dit resultaat suggereert dat een sterke correlatie bestaat tussen de elektronische structuur van het ijzercentrum en de waargenomen wateroxidatieactiviteit.

De vorming van CO_2 , die zichtbaar is in alle OLEMS-experimenten, roept vragen op over de stabiliteit van de complexen onder sterk oxiderende omstandigheden. Het gebruik van een op koolstof gebaseerde werkelektrode maakt het echter moeilijk om het complex of het elektrodemateriaal eenduidig als de bron van het gevormde CO_2 aan te wijzen. Het gebruik van andere elektrodematerialen zoals goud of platina is in deze studie niet mogelijk door de aanwezigheid van chloride-ionen in elk van de gebruikte complexen. Deze problemen worden behandeld in het vervolgproject beschreven in hoofdstuk 3.

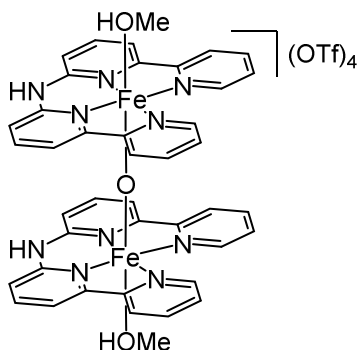
Hoofdstuk 3

Op basis van de resultaten uit hoofdstuk 2 hebben wij een 2^e generatie ijzerbevattende wateroxidatiekatalysator ontworpen en gesynthetiseerd, gebaseerd op het ligand *N,N*-bis(2,2'-bipyrid-6-yl)amine (Hbbpya).

De aromatische structuur van het Hbbpya ligand zou een betere bescherming tegen oxidatieve ontleding moeten bieden vergeleken met de alifatische structuur van het cyclam ligand. Verder bevat het ligand geen β -waterstofatomen waarvan bekend is dat ze gevoelig zijn voor ontledingsreacties onder sterk oxiderende omstandigheden.^[6] Van de aromatische ligandstructuur wordt verwacht dat deze meer elektronendichtheid doneert dan cyclam, en met de centrale aminogroep een mogelijkheid biedt om additionele functionele groepen te verankeren. Omdat het resulterende ijzercomplex geen halides bevat is de katalysator compatibel met een brede selectie aan elektrodematerialen. Dit biedt ons de mogelijkheid om de mogelijke invloed van het elektrodemateriaal op de resulterende elektrochemie te bestuderen. De bepaling van de structuur door middel van

Samenvatting

röntgenkristalstructuuranalyse toont aan dat het resulterende complex $[(\text{MeOH})\text{Fe}(\text{Hbbpya})-\mu\text{-O}-(\text{Hbbpya})\text{Fe}(\text{MeOH})](\text{OTf})_4$ een dimeer is (Fig. S.2).



Figuur S.2: Structuur van het complex $[(\text{MeOH})\text{Fe}(\text{Hbbpya})-\mu\text{-O}-(\text{Hbbpya})\text{Fe}(\text{MeOH})](\text{OTf})_4$

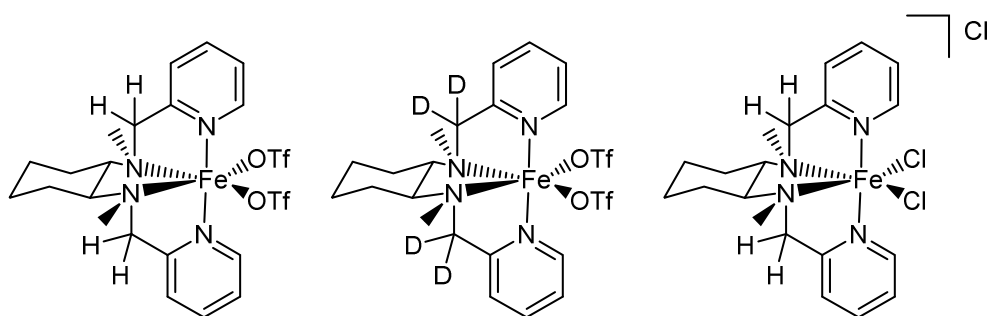
Met behulp van online elektrochemische massaspectrometrie (OLEMS) kon de katalytische activiteit van het complex voor elektrokatalytische wateroxidatie worden aangetoond. Verrassend genoeg vertoont het complex een significant lagere katalytische overpotentiala in combinatie met een werkelektrode gebaseerd op grafiet dan voor andere elektrodematerialen. Dit resultaat wijst op specifieke interacties tussen het complex en sp^2 koolstofoppervlakken, bijvoorbeeld in de vorm van π - π interacties tussen het Hbbpya ligand in het complex en het oppervlak van een elektrode bestaand uit pyrolytisch grafiet of glassy carbon. Cyclische voltammetrie-experimenten tonen aan dat het complex omkeerbare structurele veranderingen ondergaat bij hoge potentialen: de oorspronkelijke structuur van het complex wordt vervolgens geregenereerd bij terugkeer naar een lagere potentiala. Dit zou het resultaat kunnen zijn van een dissociatie van het complex bij hoge potentialen, gevolgd door een herdimerisatie bij terugkeer naar lagere potentialen. De resultaten van elektrochemische kwartskristal-microbalanseexperimenten sluiten uit dat de katalyse verloopt via de depositie van katalytisch-actief materiaal op het elektrodeoppervlak.

Hoofdstuk 4

Het complex $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{bpmcn})(\text{OTf})_2]$ (bpmcn = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-cyclohexaan-1,2-diamine) werd voor het eerst gerapporteerd in 2011 door Fillol et. al als een zeer actieve, ijzerbevattende katalysator voor de wateroxidatiereactie.^[5] Sindsdien geldt het systeem als een standaard voor op ijzer gebaseerde wateroxidatiekatalysatoren. De katalytische activiteit van het

complex is tot nu toe echter alleen bestudeerd met behulp van chemische oxidatoren. Daaropvolgende rapporten hebben aangetoond dat het complex in aanwezigheid van de chemische oxidator cerium(IV) een Fe–O–Ce tussenproduct vormt.^[4] Dit resultaat roept vragen op over het mechanisme van wateroxidatie en of het complex ook actief is in afwezigheid van chemische oxidatoren.

In hoofdstuk 4 beschrijven wij de resultaten van elektro-analytisch onderzoek van twee isotopologen van hetzelfde complex – één met protium, het andere met deuterium op de methyleenbruggen in het ligand. Verder vergelijken wij deze twee α -[Fe(bpmcn)](OTf)₂ isotopologen met het niet-gedeuteerde Fe^{III} analoog α -[Fe(bpmcn)Cl₂]Cl (Fig. S.3)



Figuur S.3: Structuren van de drie complexen beschreven in hoofdstuk 4

De reactiviteit van deze complexen voor wateroxidatie onder elektrochemische omstandigheden wordt vergeleken met hun activiteit onder chemisch-gedreven omstandigheden, in het bijzonder met betrekking tot het verschil in stabiliteit tussen de H₄ en de D₄ analoog van α -[Fe(bpmcn)(OTf)₂]. In aanwezigheid van een overmaat cerium(IV) vertoonden de twee isotopologen een verschil in turnover nummer van een factor 4-5.

Hoewel de resultaten aantonen dat alle drie complexen bij potentialen ≥ 1.8 V actieve wateroxidatiekatalysatoren zijn is hun prestatie niet uitzonderlijk hoog in vergelijking met de andere ijzerbevattende elektrokatalysatoren die in dit proefschrift worden beschreven. Verder werd er geen significant verschil in stabiliteit tijdens elektrokatalyse gevonden tussen de H₄ en de D₄ analoog van α -[Fe(bpmcn)(OTf)₂]. Ten slotte werden de twee α -[Fe(bpmcn)(OTf)₂] isotopologen bestudeerd met verschillende elektrode materialen en vertoonden ze een veel gecompliceerder gedrag in combinatie met een werkelektrode van goud dan met een werkelektrode van pyrolytisch grafiet. De redenen voor dit gedrag zijn nog onduidelijk en vereisen verdere studie.

Samenvatting

Hoofdstuk 5

De resultaten die worden beschreven in de hoofdstukken 3 en 4 geven aan dat interacties tussen het oppervlak van de werkelektrode en een homogene katalysator in oplossing sterke invloed kunnen hebben op de resulterende elektrochemie van de katalysator. In hoofdstuk 5 wordt de studie naar de invloed van de interacties tussen metaalcomplexen in oplossing en het oppervlak van werkelektroden van goud en pyrolytisch grafiet (PG) bekeken met betrekking tot de gevolgen voor het elektrodemateriaal. In het geval van een PG-elektrode lijkt de aanwezigheid van ijzercomplexen in oplossing de ontwikkeling van CO₂ uit het elektrodemateriaal al bij een lager potentiaal mogelijk te maken in vergelijking met controle-experimenten in afwezigheid van metaalcomplexen.

In het geval van een goudelektrode leiden cyclische voltammetrie-experimenten in de aanwezigheid van [(MeOH)Fe(Hbbpya)-μ-O-(Hbbpya)Fe(MeOH)](OTf)₄ of [Ru(tpy)(bpy)(H₂O)](OTf)₂ (Hbbpya = *N,N*-bis(2,2'-bipyrid-6-yl)amine, bpy = bipyridine en tpy = terpyridine) tot significante veranderingen in de elektrochemie van goud. Na meerdere scans in een cyclisch voltammetrie-experiment met een blanco elektrolytoplossing herstelt het goudoppervlak zich en gedraagt de goudelektrode zich weer als voorheen. De aard van deze verandering is nog niet duidelijk en de mechanismen erachter vereisen verder onderzoek.

Voor beide elektrodematerialen zijn de effecten die worden veroorzaakt door de aanwezigheid van metaalcomplexen in oplossing potentieel zeer significant, vooral met betrekking tot pogingen om verschillende katalysatoren goed met elkaar te kunnen vergelijken.

S

Referenties

- [1] N. S. Lewis; D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [2] D. G. Nocera, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 387-390.
- [3] J. D. Blakemore; R. H. Crabtree; G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974-13005.
- [4] Z. Codola; L. Gomez; S. T. Kleespies; L. Que, Jr.; M. Costas; J. Lloret-Fillol, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5865.
- [5] J. L. Fillol; Z. Codola; I. Garcia-Bosch; L. Gomez; J. J. Pla; M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807-813.
- [6] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 279-285.