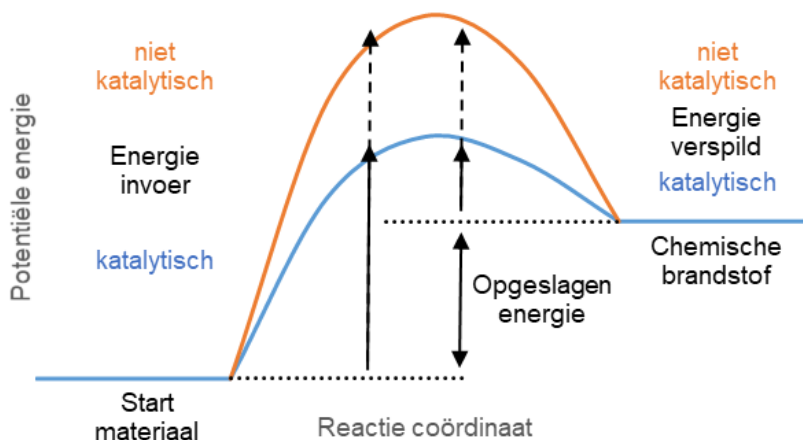


8. Samenvatting

In dit proefschrift beschrijf ik mijn contributies aan het veld van moleculaire wateroxidatiekatalyse. In **Hoofdstuk 1** geef ik een breed overzicht van het onderzoeksveld, beginnend met de maatschappelijke relevantie, waarbij ik focus op klimaatverandering en de opslag van hernieuwbare energie. **Hoofdstuk 2** bespreekt de invloed van schalingsrelaties op moleculaire katalysatoren voor wateroxidatie, en de invloed hiervan op de thermodynamisch minimale overpotential dat kan worden bereikt afhankelijk van het mechanisme dat de katalysator volgt. In **Hoofdstuk 3** wordt de oxidatieve immobilisatie van een iridium gebaseerde wateroxidatiekatalysator beschreven, wat resulteert in robuuste anodes. **Hoofdstuk 4** bespreekt een moleculair nikkelcomplex dat, afhankelijk van de pH en de potential, uit elkaar valt en afzet als actieve laag op de elektrode. In **Hoofdstuk 5** worden chemische oxidanten gebruikt om trends in wateroxidatie activiteit van moleculaire nikkelcomplexen te ontrafelen. **Hoofdstuk 6** beschrijft een nieuw ligand dat, na coördinatie aan ijzer, resulteert in hoge stabiliteit en activiteit in ijzer-gekatalyseerde wateroxidatie.

Hoofdstuk 1 bespreekt verschillende strategieën om klimaatverandering tegen te gaan en de afhankelijkheid van fossiele brandstoffen te verminderen. Het blijkt dat een transitie naar hernieuwbare energie noodzakelijk is. De hernieuwbare energiebronnen met de grootste potentie, de wind en de zon, leveren beiden een fluctuerende hoeveelheid energie. Om rekening te houden met deze fluctuerende hoeveelheid, zal een deel van de energie moeten worden opgeslagen. Een veelbelovende optie is om deze energie in chemische bindingen op te slaan. Dit kan leiden tot hernieuwbare brandstoffen met een grote energiedichtheid, die makkelijk kunnen worden opgeslagen, getransporteerd en gebruikt in de zware mobiliteitssector. Om energie op te slaan in een chemische binding moet een thermodynamisch bergopwaartse reactie worden uitgevoerd (Figuur 8.1). Katalysatoren zullen moeten worden gebruikt voor de productie van deze hernieuwbare brandstoffen om energieverlies te minimaliseren. Waterstof (H_2) of koolstof-gebaseerde brandstoffen kunnen respectievelijk worden geproduceerd door protonreductie of CO_2 -reductie. Wateroxidatie, als tegen hangende redoxreactie, kan de nodige elektronen en protonen

verschaffen. In dit proefschrift focus ik op moleculaire katalysatoren voor deze uitdagende reactie.



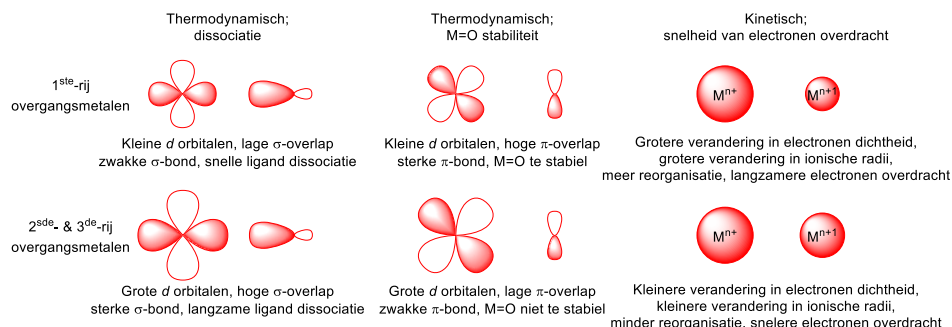
Figuur 8.1. Schematische diagram voor energieopslag.

In het tweede deel van **Hoofdstuk 1** beschrijven we strategieën voor het ontwikkelen van moleculaire wateroxidatiekatalysatoren. We beginnen met het bespreken van strategieën toegepast voor katalysatoren in oplossing, zoals wateroxidatie gedreven door chemische oxidanten, fotochemische wateroxidatie en elektrochemische wateroxidatie. Studies met chemische oxidanten geven informatie over structuur-activiteitrelaties en inzicht in het mechanisme. Fotochemische wateroxidatie kan worden gebruikt om de stabiliteit onder belichte condities te onderzoeken. Elektrochemische studies kunnen inzicht geven in de oxidatietoestanden van een metaalcomplex voordat de katalyse begint en kunnen het (over)potentiaal waarop de katalysator werkt vaststellen. Spectro-elektrochemische benaderingen zijn nuttig in het verkrijgen van mechanistische informatie. Voor praktische toepassingen zal het nodig zijn om deze moleculaire wateroxidatiekatalysatoren te verankeren op elektrode oppervlakten. Veel gebruikte strategieën hiervoor zijn onder andere de verankering op metaaloxide oppervlaktes met zuurgroepen of het gebruik van grote aromatische groepen voor π - π -interacties met koolstofelektrodes. Een belangrijke overweging bij het verankeren van een katalysator is vermindering in bewegingsvrijheid van de katalysator,

aangezien dit bepaalde mechanismes tegen zou kunnen werken. Als een katalysator verankerd is kunnen elektrochemische studies informatie geven over de stabiliteit en de activiteit. Voor foto-elektrochemische wateroxidatie zal ook een functionaliteit moeten worden ingebouwd om licht op te vangen. Hier is de focus op directioneel energietransport belangrijk om hoge kwantumefficiëntie te behalen. Voor een volledige elektrolyse cel of foto-elektrochemische cel, zijn ook de eigenschappen van de overige componenten, zoals de kathode belangrijk.

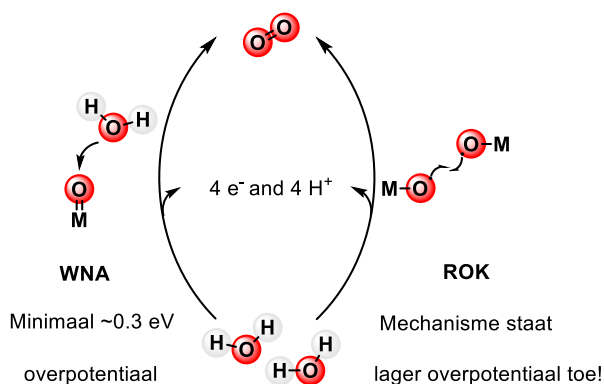
In het laatste deel van **Hoofdstuk 1** geven we een samenvatting over de progressie in het veld van moleculaire wateroxidatie, gericht op complexen gebaseerd op metalen besproken in dit proefschrift. We beginnen met een overzicht van de trends van ruthenium- en iridium-gebaseerde wateroxidatiekatalysatoren. Over het algemeen presteren deze tweede en derde rij overgangsmetalen beter in termen van stabiliteit en activiteit dan de eerste rij overgangsmetalen, en oxideren ze water ook vaak bij een lagere potentiaal. Eerste rij overgangsmetalen zijn echter veel minder zeldzaam en hierdoor ook veel goedkoper, dus er zijn zowel economische als academische interesses om efficiënte wateroxidatiekatalysatoren gebaseerd op eerste rij overgangsmetalen te ontwikkelen. Er zijn drie fundamentele redenen voor de lagere prestaties van eerste rij overgangsmetalen die alle drie geassocieerd zijn met de orbitaalstructuur van de kern (Figuur 8.2). Aangezien eerste rij overgangsmetalen bindingen maken met kleinere d -orbitalen, is er een lagere overlap met σ -orbitalen, wat resulteert in snellere liganddissociatie. Deze eigenschappen leiden tot minder stabiele complexen door de meer dynamische ligandcoördinatie. Het tweede thermodynamische argument is dat π -orbitaaloverlap hoger is voor eerste rij overgangsmetalen, waardoor de $M=O$ intermediair een thermodynamisch dal is in de wateroxidatiereactie. Een derde reden voor de lagere prestaties van eerste rij overgangsmetalen is kinetisch van aard. Aangezien deze metalen minder elektronen hebben zal een oxidatie (of reductie) resulteren in een grotere verandering in ionische radii. Dit zorgt voor een hogere reorganisatie-energie, wat leidt tot langzamere elektronenoverdracht. Na het bespreken van deze fundamentele eigenschappen van eerste rij overgangsmetalen, die leiden tot lagere prestaties in wateroxidatie in vergelijking tot tweede en derde rij overgangsmetalen, focussen wij op enkele trends in ijzer-

gebaseerde wateroxidatie en vatten we de progressie in nikkel-gebaseerde wateroxidatiekatalysatoren samen.



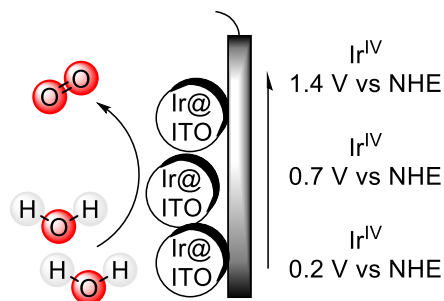
Figuur 8.2. Thermodynamische en kinetische eigenschappen van overgangsmetaalcomplexen.

In **Hoofdstuk 2** belichten we de intrinsieke invloed van het wateroxidatiemechanisme dat door een moleculaire katalysator wordt beoefend op de theoretisch haalbare minimale overpotentiaal, gebaseerd op schalingsrelaties normaal gebruikt voor heterogene katalyse (Figuur 8.3). Door deze schalingsrelaties hebben katalysatoren die het waternucleofiele aanvalmechanisme volgen een minimaal overpotentiaal van ongeveer 0.3 V, terwijl katalysatoren die het dinucleaire radicaal-oxo koppelingsmechanisme volgen in principe onder een lager overpotentiaal kunnen werken (dicht bij het thermodynamische overpotentiaal). Hierom wordt het aangeraden om katalysatoren te ontwerpen die het tweede mechanisme volgen om efficiënte wateroxidatiesystemen te bereiken.



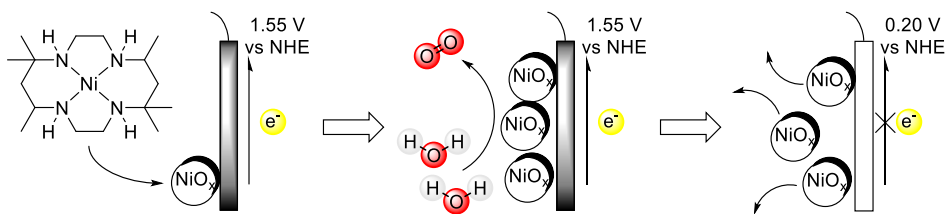
Figuur 8.3. Schalingsrelaties dicteren een minimaal overpotentiaal van 300 mV voor katalysatoren die het waternucleofiele aanval mechanisme volgen, terwijl het radicaal-oxo koppelingsmechanisme een lager overpotentiaal toestaat.

In **Hoofdstuk 3** focussen we op de depositie van een chemisch geoxideerde moleculaire iridiumprecursor op indium-gedoopte tinoxide (ITO) elektroden, dit resulteert in robuuste Ir@ITO anodes (Figuur 8.4). Elektrochemische experimenten laten zien dat deze elektrodes een chemisch reversibele oxidatiegolf hebben bij 0.7 V vs NHE. De Ir@ITO elektrodes laten elektrochrom gedrag zien, ze zijn kleurloos onder 0.7 V en worden blauw na de oxidatiegolf bij 0.7 V. Tijdens wateroxidatiekatalyse bij 1.4 V vs NHE is de elektrode reeds weer kleurloos. De Ir@ITO elektrodes oxideren water met een stroomdichtheid van 0.5 mA cm⁻² bij een potentiaal van 1.4 V vs NHE in een pH 2.3 bufferoplossing. X-ray absorptiespectroscopie toont aan dat de iridium zich in oxidatietoestand IV bevindt, zowel voor de oxidatiegolf bij 0.7 V als tijdens katalytische condities. Deze observaties suggereren een rusttoestand van de iridiumkatalysator in oxidatietoestand IV en niet, zoals vaak aangenomen, een iridium(III)complex. We stellen een redoxactief substraat-/ligandmechanisme voor, waar de formele oxidatietoestand van de iridium kern niet veranderd. Deze vindingen kunnen helpen bij het verder ontwikkelen van iridium-gebaseerde wateroxidatiecomplexen.



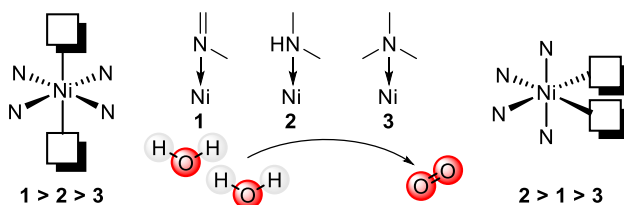
Figuur 8.4. Oxidatietoestanden van de Ir@ITO wateroxidatiekatalysator.

De ontwikkeling van wateroxidatiekatalysatoren kan worden geholpen door het opstellen van ontwerpregels. Decompositie van moleculaire complexen naar nanodeeltjes kan de analyse van de reactiviteit bemoeilijken, en dit kan leiden tot incorrect geïnterpreteerde mechanismen en ontwerpregels. In **Hoofdstuk 4** laten we zien dat een nikkel-gebaseerde wateroxidatiekatalysator, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\textit{meso-L})](\text{ClO}_4)_2$, voorheen gerapporteerd te opereren als een moleculaire katalysator, uit elkaar valt om een NiO_x laag te vormen in pH 7 fosfaatbuffer tijdens langdurige katalyse. Dit laten we zien door een elektrolyse-experiment met een gecontroleerd potentiaal en elektrochemische kwartsmicrobalansmetingen (Figuur 8.5). Belangwekkend is dat de gevormde NiO_x laag desorbeert van het oppervlakte van de elektrode bij minder anodische potentialen. Om deze reden kan er geen nikkel gedetecteerd worden op de elektrode na elektrolyse. Dit hoofdstuk demonstreert het belang van *in-situ* karakterisatiemethoden voor katalysatordecompositie en metaaloxidelag formatie. Katalysatordecompositie is sterk pH- en buffer-afhankelijk, aangezien we geen indicatie vinden van NiO_x laag formatie bij een pH van 6.5 in een fosfaatbuffer, noch in een pH 7 acetaatbuffer. Onder deze condities wordt de activiteit toegewezen aan een moleculaire katalysator, hoewel de activiteit veel lager is dan de *in-situ* gevormde NiO_x laag.



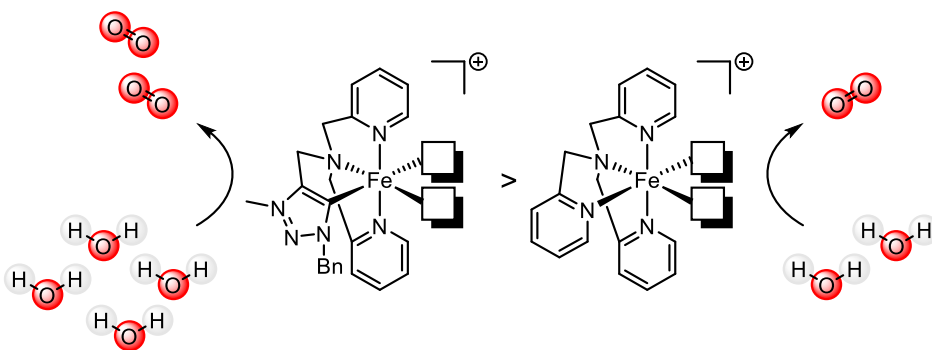
Figuur 8.5. De $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{meso-L})(\text{ClO}_4)_2$ katalysator valt uit elkaar tot een NiO_x laag tijdens wateroxidatie experimenten in een pH 7 fosfaatbuffer. Deze heterogene laag domineert de katalytische activiteit tijdens wateroxidatie. De gevormde NiO_x laag desorbeert van het elektrode oppervlakte bij minder anodische potentialen.

In **Hoofdstuk 5** laten we zien dat chemische oxidanten kunnen worden gebruikt om de wateroxidatie activiteit van nikkel-gebaseerde complexen te onderzoeken. Daarnaast rapporteren we trends die kunnen worden gebruikt om toekomstig ligandontwerp te verbeteren (Figuur 8.6). Belangwekkend is dat we verschillende trends in liganden observeren in vergelijking tot andere eerste rij overgangsmetalen. Nikkelcomplexen met secundaire aminedonoren zijn bijvoorbeeld actiever dan tertiaire aminedonoren, terwijl dit tegenovergesteld is voor ijzercomplexen. De incorporatie van een iminedonor in een cyclam-type ligand resulteert in een nikkelcomplex met de hoogste activiteit en stabiliteit, met een omzetgetal van 380 en een snelheid van 68 min^{-1} per complex in een pH 5.0 acetaatbuffer met Oxone als oxidant. Initiële kinetische experimenten met deze katalysator laten een eerste orde-afhankelijkheid zien in de oxidant en een halve orde-afhankelijkheid in de katalysator. Dit is een indicatie voor een snelheidsbepalende oxidatiestap, waarschijnlijk voorafgegaan door een dimerische speciës die opbreekt om de actieve katalysator te genereren. Deze vindingen leggen de fundering voor het rationele ontwerp van moleculaire nikkelkatalysatoren voor wateroxidatie, en benadrukt dat ontwerpregels voor katalysatoren niet altijd toepasbaar zijn voor verschillende metalen.



Figuur 8.6. Geobserveerde structuur-activiteit relaties voor moleculaire nikkel-gebaseerde wateroxidatiekatalysatoren.

In **Hoofdstuk 6** rapporteren we een nieuw multidentaatligand, waarin een pyridine donorgroep is vervangen door een meer elektrondonerende mesoionische carbeengroep. Het gevormde ijzercomplex met dit ligand heeft sterk verbeterde eigenschappen in wateroxidatiekatalyse (Figuur 8.7). Omzetgetallen tot 19000 en omzetsnelheden van 800 min^{-1} worden geobserveerd in zuurstofevolutie-experimenten gedreven door Oxone als chemische oxidant bij pH 6.0. Kinetische studies laten een eerste orde-afhankelijkheid zien in zowel Oxone als ijzer, typerend voor een snelheidsbepalende oxidatiestap. Initiële elektrochemische studies laten zuurstofevolutie zien bij een potentiaal van 1.7 V vs NHE, een 200 mV lagere potentiaal dan bij een katalysator zonder de nieuwe donorgroep. Dit hoofdstuk benadrukt het belang van het ontdekken van nieuwe ligandstructuren om het (wateroxidatie)katalyse onderzoeksveld vooruit te helpen.



Figuur 8.7. Substitutie van een pyridine donorgroep door een carbeen donorgroep leidt tot sterk verbeterde eigenschappen in moleculaire ijzer-gebaseerde wateroxidatiekatalysatoren.

In dit proefschrift hebben we een uitgebreide achtergrond gegeven over moleculaire wateroxidatiekatalysatoren. We hebben geleerd dat er enkele fundamentele redenen zijn waarom tweede en derde rij overgangsmetalen beter presteren dan eerste rij overgangsmetalen en dat het mechanisme dat een wateroxidatie volgt invloed kan hebben op het minimale overpotentiaal waarop de katalysator werkt. We laten zien dat *in-situ* X-ray absorptiespectroscopie kan worden gebruikt om mechanistisch inzicht te verkrijgen over katalysatoren verankerd op een oppervlakte. Hiernaast kunnen elektrochemische kwartsmicrobalansexperimenten aantonen dat, onder bepaalde condities, een moleculaire nikkelkatalysator uit elkaar valt tot een metaaloxidelaag. Deze metaaloxidelaag is voornamelijk verantwoordelijk voor activiteit in katalyse. Een belangrijk punt is hier dat de metaaloxidelaag desorbeert bij opencircuitpotentiaal, wat *ex-situ* detectie voorkomt. Hierna geven we ontwerpregels voor nikkel-gebaseerde katalysatoren, welke sterk afwijken van de andere eerste rij overgangsmetalen. Uiteindelijk laten we zien dat de incorporatie van een mesoionische carbeengroep in een ligand voor ijzer-gebaseerde wateroxidatie leidt tot sterk verbeterde katalytische eigenschappen. Met dit werk hopen we de ontwikkeling van katalysatoren gebaseerd op eerste rij overgangsmetalen aan te moedigen, met een focus op grondige mechanistische studies, en het ontdekken van nieuwe interessante ligandstructuren.