

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Biowissenschaften / Chemie / Mathematik / Physik

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Robert Francke

Doktorandin: M.Sc. Trang Minh Pham

(E-mail: Trang.Pham@catalysis.de)

Development of Heterogeneous Electrocatalysts for Conversion of Small Molecules Toward Sustainable Energy Transition

Deutsche Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung hochaktiver und stabiler Elektrokatalysatoren, die kleine Moleküle umwandeln, um eine nachhaltige Energiewende im Hinblick auf eine sauberere Umwelt zu ermöglichen. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Herstellung von grünem Wasserstoff durch Wasserelektrolyse unter Verwendung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen, da grüner Wasserstoff fossile Brennstoffe ersetzen und damit deren CO₂-Bilanz verbessern kann. Die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist wesentlich langsamer als die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) an der Kathode. Daher ist die Entwicklung hochaktiver, stabiler und erschwinglicher OER-Materialien der Schlüssel zur Verbesserung der Gesamteffizienz. Unter der Vielzahl an untersuchten Systemen haben sich Mischoxide von Übergangsmetallen als vielversprechende OER-Katalysatoren für die alkalische Wasserelektrolyse (AWE) erwiesen. In diesem Zusammenhang wird eine vielversprechende Methode zur Herstellung von CoNiFeO_x-Elektrokatalysatoren durch eine Sol-Gel-Synthese mit anschließender thermischer Behandlung vorgestellt. Ein optimales Verhältnis zwischen Co : Ni : Fe sowie die thermische Behandlung in einer sauerstoffarmen Atmosphäre tragen zu den überlegenen elektrokatalytischen Eigenschaften bei, wie z. B. durch hohe Leistung und ausgezeichnete Stabilität, sowohl in Studien mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) als auch im Elektrolyseur mit Anionenaustauschermembran (AEM). Obwohl Co und Ni viel billiger sind als Edelmetallkatalysatoren, die für die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEMWE) verwendet werden, stellen das begrenzte Co-Angebot und der schlechte ökologische Fußabdruck des Co- und Ni-Abbaus nach wie vor eine Herausforderung für die Erhöhung der AWE-Kapazitäten dar. Daher wurde ein Ansatz zur Verringerung des Metallgehalts bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der katalytischen Leistung durch Zugabe von leitfähigem Kohlenstoff zum optimalen CoNiFeO_x-Katalysator entwickelt. Die Reduzierung des Metalloxidgehalts um 40 Gew.-% führt zu einem optimierten Metalloxid-Kohlenstoff-Verbundmaterial, das sowohl in RDE- als auch in AEM-Flusszell-Studien eine attraktive OER-Leistung und hervorragende Stabilität aufweist. Neben der elektrochemischen Analyse wurden Materialcharakterisierungsmethoden wie XRD, XPS, SEM, EDX, STEM, EELS, BET und XAS zur Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elektrokatalysatoren eingesetzt.

Schließlich ist die Umwandlung von CO_2 in wertvolle Produkte, insbesondere C_{2+} -Verbindungen, eine attraktive Strategie für industrielle Anwendungen. Molekulare Kupferkatalysatoren mit gut definierten aktiven Zentren haben sich als vielversprechende Kandidaten für die elektrochemische Reduktion von CO_2 in C_{2+} -Produkte erwiesen. Auf der Grundlage vielversprechender Leistungsdaten, gewonnen in H-Zellen- und im MEA-Elektrolyseur, wurde ein heterogenisierter molekularer Kupfer-Phenanthrolin-Katalysator mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht, um mechanistische Erkenntnisse zu gewinnen, wobei dabei der Schwerpunkt auf der Rolle des Leitsalzkatons lag.

Englische Zusammenfassung

The goal of this work is to develop highly active and stable electrocatalysts that convert small molecules to facilitate a sustainable energy transition and a cleaner environment. The primary focus is on producing green hydrogen through water electrolysis using electricity from renewable energy sources, as green hydrogen can replace fossil fuels, thereby reducing their carbon footprint. The oxygen evolution reaction (OER) is significantly slower than the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode. Thus, developing high-active, stable, and affordable OER materials is essential for improving overall efficiency. Furthermore, mixed oxides of transition metals have emerged as promising OER catalysts in alkaline water electrolysis (AWE). In this context, a promising method for preparing CoNiFeO_x electrocatalysts through one-pot sol-gel synthesis followed by thermal treatment is presented. An optimal ratio between Co : Ni : Fe, as well as the thermal treatment in an oxygen-deficient atmosphere, contributes to the superior electrocatalytic properties, such as high performance and excellent stability of the electrocatalyst, in both rotating disc electrode (RDE) and anion exchange membrane (AEM) electrolyzer studies.

Although Co and Ni are much cheaper than precious metal catalysts used for proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE), the limited supply of Co and the poor environmental footprint of Co and Ni mining remain challenges for scaling up AWE capacities. Therefore, the approach is to reduce the metal content while maintaining catalytic performance by adding conductive carbon to the optimal CoNiFeO_x catalyst. Reducing the metal oxide content by 40 wt% results in an optimized metal oxide-carbon composite material that exhibits attractive OER performance and outstanding stability in both RDE and flow AEM studies. In addition to electrochemical analysis, material characterization methods including XRD, XPS, SEM, EDX, STEM, EELS, BET, and XAS were applied to investigate the chemical and physical properties of the electrocatalysts.

Converting CO_2 into valuable carbon products, particularly C_{2+} products, is an appealing approach for industrial applications. Molecular copper catalysts with well-defined active sites have emerged as promising candidates for the electrochemical reduction of CO_2 to C_{2+} products. Based on the promising performance data obtained in an H-cell and a membrane electrode assembly (MEA) electrolyzer, a heterogenized molecular copper phenanthroline catalyst was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in order to obtain mechanistic insights with special focus on the role of the supporting electrolyte cation.