

Disseny d'un ànode molecular capaç de realitzar un milió de cicles en la catàlisi d'oxidació d'aigua

Design of a molecular anode providing one million cycles in water oxidation catalysis

Jordi Creus,^{1,2} Roc Matheu,³ Itziar Peñafiel,² Dooshaye Moonshiram,³ Pascal Blondeau,² Jordi Benet-Buchholz,³ Jordi García-Antón,¹ Xavier Sala,¹ Cyril Godard,² Antoni Llobet³

¹ Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química

² Universitat Rovira i Virgili. Departament de Química Física i Inorgànica

³ Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). Barcelona Institute of Science and Technology (BIST)

Resum: L'obtenció de H₂ com a vector energètic a partir de l'aigua i l'energia solar és una alternativa interessant als combustibles fòssils. La seva obtenció a través de la dissociació de l'aigua (*water splitting*) requereix catalitzadors que disminueixin la barrera energètica de les dues semireaccions involucrades: l'oxidació de l'aigua a O₂ i la reducció de protons a H₂. El desenvolupament de nous catalitzadors permet millorar el coneixement dels mecanismes de reacció i dissenyar-ne de nous amb propietats catalítiques avançades. En aquest treball presentem la immobilització d'un complex molecular altament actiu en l'oxidació de l'aigua, el qual és capaç de fer un milió de cicles catalítics.

Paraules clau: Oxidació d'aigua, immobilització de catalitzadors, ruteni, dissociació de l'aigua, *water splitting*.

Abstract: Molecular hydrogen is a promising candidate for replacing fossil fuels. The production of this gas by water splitting requires catalysts to speed up the respective semi-reactions: oxidation of water to O₂ and reduction of protons to H₂. The development of these catalysts helps to provide a better understanding of the catalytic pathways, allowing the rational design of new active species. In this study the immobilization of a highly active water oxidation molecular catalyst is achieved, reaching over 1 million TONs under catalytic conditions.

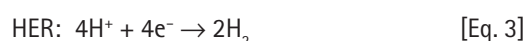
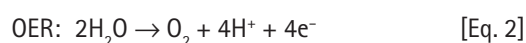
Keywords: Water oxidation, catalyst immobilization, ruthenium, water splitting.

Introducció

L'ús abusiu de combustibles fòssils durant l'últim segle ha suposat un augment en la concentració de gasos com el CO₂ o els NO_x a l'atmosfera [1]. Aquests gasos són culpables de l'anomenat efecte d'hivernacle, així com de l'augment de la temperatura de la Terra i del forat de la capa d'ozó, problemes ambientals que afecten també el benestar de l'ésser humà, la flora i la fauna.

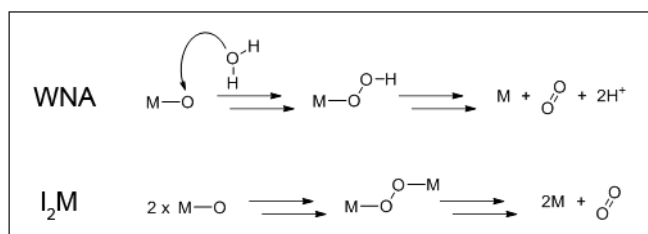
En les darreres dècades s'han dedicat grans esforços a desenvolupar energies alternatives, més netes que les basades en la combustió de derivats del carboni i, sobretot, inesgotables i renovables. Entre elles, l'ús d'energia solar ha atret bona part de la investigació científicotècnica, degut a la gran quantitat de radiació que rep el planeta de manera contínua [2]. La radiació solar s'estén per tota la superfície de la Terra i,

per tant, és a l'abast de totes les societats, la qual cosa n'evita la monopolització, com passa per exemple amb el petroli o el gas natural, dels quals deriven la majoria de conflictes armats. La radiació solar, però, necessita utilitzar-se al moment, com és el cas de l'energia solar tèrmica o la fotovoltaica, o bé emmagatzemar-se. Una de les opcions per emmagatzemar aquesta energia és mitjançant enllaços químics de molècules, de manera que es pugui transportar per fer-ne ús quan es necessiti o es desitgi. En aquesta línia, el H₂ és un gas amb una combustió que allibera 33 kWh · kg⁻¹ (la gasolina n'allibera 12,4) i es pot obtenir a través de l'electròlisi de l'aigua (a partir d'un potencial electroquímic) o del *water splitting* (WS, equació 1) [3], mitjançant l'energia del sol, en el procés que s'anomena *fotosíntesi artificial*. Aquest es divideix en dues semireaccions redox, l'oxidació de l'aigua a O₂ (*oxygen evolution reaction*, OER, equació 2) i la reducció de protons a H₂ (*hydrogen evolution reaction*, HER, equació 3):



Correspondència: Jordi Creus
Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química
Edifici C, despatx C7/349. Campus de la UAB, Bellaterra. 08193 Cerdanyola del Vallès
Tel.: +34 935 812 891
A/e: jordi.creus@uab.cat

La reacció de WS no està termodinàmicament afavorida, motiu pel qual requereix una energia externa que en disminueixi l'activació, com ara la radiació solar. A més a més, les dues semireaccions (OER i HER) són cinèticament lentes (especialment l'OER, en què es trenquen quatre enllaços H-O i es forma un doble enllaç O=O), motiu pel qual s'utilitzen catalitzadors que disminueixen el sobrepotencial necessari per iniciar-se i que han de ser ràpids i estables en les condicions catalítiques. Pel que fa a la catàlisi d'oxidació d'aigua, en les últimes dècades s'han reportat nombrosos catalitzadors capaços de dur a terme aquesta reacció. De tots maneres, si el que es vol és obtenir un ànode basat en un compost molecular i amb una gran capacitat oxidativa, cal un mètode d'immobilització que sigui eficaç i robust [4]. Per altra banda, tenint en compte els dos possibles mecanismes de formació de l'enllaç O=O descrits fins ara (esquema 1), el catalitzador a immobilitzar hauria de funcionar a través de l'atac nucleofílic de l'aigua (WNA), el qual requereix únicament una molècula de complex [3]:



ESQUEMA 1. Possibles processos de formació d'un enllaç O-O.

Si, per contra, el mecanisme que segueix és l'intramolecular (I_2M), en què es requereixen dues molècules de catalitzador, pot succeir que les molècules no siguin prou flexibles per acostar-se l'una a l'altra degut a la immobilització en el suport, i que per tant l'energia destinada a l'oxidació de l'aigua s'acabi utilitzant per degradar els lligands i descompondre el complex, per exemple, un complex de Ru a RuO_2 [5].

Recentment, en el nostre laboratori, s'ha descrit el complex $[Ru(tda)(py)_2]$ (i derivats, *Ru-tda* a partir d'ara), el qual ha demostrat ser altament actiu per a la catàlisi d'oxidació d'aigua en fase homogènia [6]. Aquest catalitzador conté un lligand terpiridina-dicarboxilat en la seva posició equatorial, el qual aporta set posicions de coordinació (sumant-li les dues axials) que estableixen el Ru en diferents estats d'oxidació, depenent de la coordinació del lligand. Els grups carboxilat són de gran importància, ja que són els responsables d'estabilitzar els estats d'oxidació alts, així com d'actuar com a bases potencials

en el procés d'obtenció de l'espècie activa/reactiva. En aquest treball utilitzem un mètode d'immobilització basat en interaccions π -stacking, a través de lligands derivats de grups pirè i de nanotubs de carboni (MWCNT), per immobilitzar els complexos basats en el Ru-tda (C1 i C2 a la figura 1). Malgrat la baixa càrrega de catalitzador en l'elèctrode, aquest manté les mateixes activitats que el seu homòleg en solució i és capaç de catalitzar l'oxidació d'aigua fent un milió de cicles en 12 hores, sense una desactivació aparent.

Síntesi i preparació de l'ànode

Aquesta part es va dur a terme en tres passos. En el primer, es va realitzar la síntesi de dos lligands diferents, L1 i L2 (vegeu la figura 1). La diferència entre aquests lligands rau en la unió entre el grup pirè i el grup piridina: mentre que en L1 hi ha dues cadenes amb grups metilè (les quals són susceptibles de ser oxidades en condicions catalítiques d'OER, però aporten flexibilitat al complex), la connexió entre els dos grups és directa per a L2 (no hi ha cap C-sp³ present en el lligand), de manera que és una espècie menys flexible però també menys susceptible a la degradació.

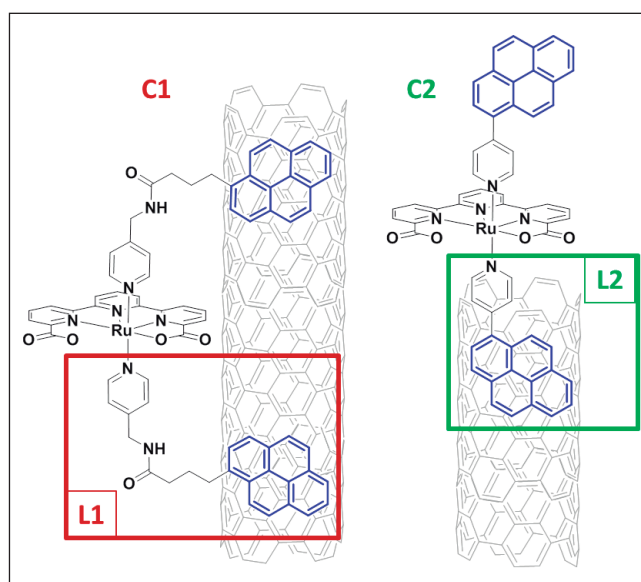
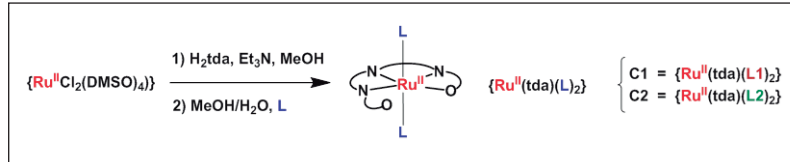


FIGURA 1. Complexos C1 i C2, els quals contenen els lligands L1 i L2, respectivament, ancorats a MWCNT.

El segon pas consisteix en la síntesi dels complexos. Aquesta síntesi ha estat prèviament optimitzada en el laboratori per a complexos similars (família Ru-tda), però més solubles en condicions de reacció. Aquest és un punt positiu, ja que la in-



ESQUEMA 2. Síntesi dels complexos C1 i C2.

solubilitat dels complexos en el medi de reacció, en contraposició a la solubilitat dels productes de partida, permet aïllar C1 i C2 amb una certa facilitat (esquema 2).

El darrer pas és la preparació del material electrocatalític. Com a elèctrode de treball es va utilitzar un *glassy carbon disk* (GC) amb un diàmetre de 3 mm, en el qual es va dipositar una dispersió d'MWCNT per tal d'augmentar la superfície de l'elèctrode i poder immobilitzar una quantitat més gran de catalitzador. Un cop seca la dispersió i adherits els nanotubs, aquests elèctrodes es van submergir en una solució de complex durant una nit, i van quedar ancorats als MWCNT a través dels lligands pirè.

Avaluació electroquímica

Tots els experiments es van dur a terme en una solució de tampó de fosfat a pH = 7 amb elèctrodes de Hg/HgSO₄ i Pt com a referència i contraelèctrode, respectivament, i es representen en referència a l'elèctrode normal d'hidrogen (NHE). La prova que confirma l'eficiència del mètode d'immobilització

és la voltametria cíclica (CV). En la figura 2 (C1: esquerra, C2: dreta) s'observen les dues ones redox reversibles del complex (Ru^{III}/Ru^{II} i Ru^{IV}/Ru^{III}, CV en vermell) als mateixos potencials observats per a l'homòleg molecular (0,55 V i 1,05 V, respectivament), així com una ona irreversible a 1,5 V deguda a l'oxidació dels MWCNT.

L'àrea sota aquestes ones correspon al nombre d'electrons que s'han utilitzat per oxidar/reuir el Ru i, per tant, és proporcional als mols de Ru i de complex que hi ha dipositats. D'aquesta manera, es va definir una càrrega de 6,35 nmol · cm⁻² per a C1 i de 0,20 nmol · cm⁻² per a C2. Com es pot veure, la flexibilitat diferent dels lligands indueix una interacció diferent amb el suport, que resulta en una càrrega trenta vegades més petita per a C2 que per a C1. Això queda també palès en la densitat de corrent, que és unes cinc vegades més petita en C2 que en C1.

De manera anàloga al que es va observar per a les espècies moleculars, quan C1 i C2 se sotmeten a un procés d'oxidació a pH = 12 i E = 1,25 V durant 500 s, apareix una nova ona entre les ones reversibles del complex (0,75 V) deguda a una nova

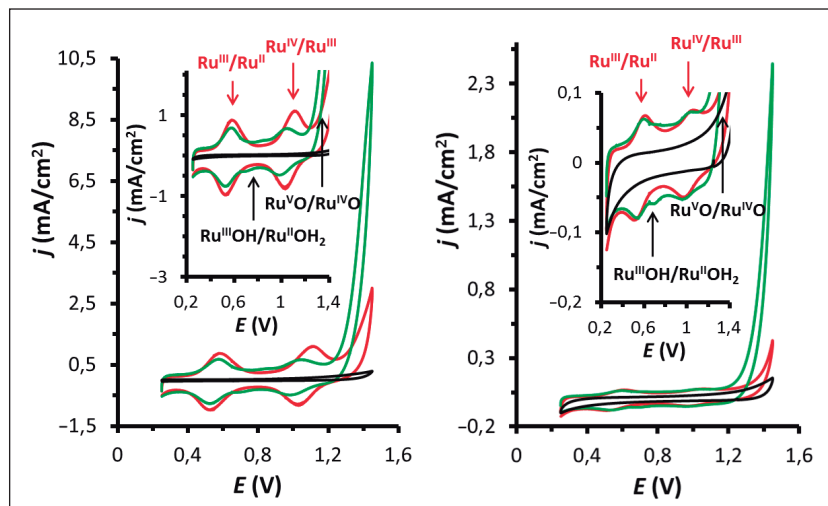


FIGURA 2. CV dels complexos C1 (esquerra) i C2 (dreta), abans (vermell) i després (verd) del procés de formació de l'espècie activa. Determinació de les ones reversibles Ru^{III}/Ru^{II} i Ru^{IV}/Ru^{III}, l'espècie activa (Ru^{III}OH/Ru^{III}OH₂) i l'ona catalítica (Ru^{IV}O/Ru^{IV}O).

espècie molecular (figura 2). Aquesta nova espècie és el resultat de la coordinació de l'aigua en el complex (en forma de $-OH$ a $pH = 12$, $Ru^{III}OH$). Seguint el mecanisme concertat, conegut com a PCET (*proton-coupled electron transfer*), aquestes espècies perden un protó i un electró (o dos protons i dos electrons si partim de l'espècie $Ru^{II}OH_2$) i s'aconsegueix el grup $Ru^{IV}O$, que en condicions d'oxidació forma Ru^{VO} . Aquest és altament reactiu en les condicions catalítiques, i es redueix de nou formant O_2 a partir de l'aigua. El corrent derivat de l'oxidació de l'aigua s'observa a l'ona irreversible a 1,2-1,3 V, que clarament creix després de formar aquesta nova espècie.

C1 i C2 es van sotmetre a dues proves d'estabilitat. La primera va ser la ciclació de l'elèctrode durant 1000 cicles de potencial (figura 3, a dalt), per observar quina és la tendència de les ones reversibles, i també de l'ona catalítica, en condicions d'OER. La segona va ser l'aplicació d'un potencial oxidatiu en què es doni la catàlisi (figura 3, a baix a l'esquerra), $E = 1,45$ V, per tal d'observar com canvia el corrent en funció del temps.

Com es pot veure a simple vista, pel que fa a C1, els dos experiments mostren una caiguda del corrent, tant pel que fa a les ones reversibles del complex (figura 3a) com a l'electròlisi (figura 3c, en vermell). Per contra, C2 manté en tots dos casos corrents molt semblants, que són lleugerament més petits degut a la formació de bombolles de O_2 durant la reacció, però conserven les ones reversibles del complex ancorat a l'elèctrode (figura 3b). Això és degut a la diferent configuració dels lligands L1 i L2. Com ja s'ha esmentat, la presència de grups metil·le en L1 fa aquesta espècie més susceptible a la degradació en condicions electrocatalítiques, i per tant C1 presenta menys estabilitat que C2. De totes maneres, és també aquesta presència el que dona més flexibilitat a C1 respecte de C2; s'aconsegueix, així, una càrrega més alta i, per tant, unes densitats de corrent al voltant de cinc vegades més grans.

La major estabilitat de C2 ens va permetre fer una prova d'estabilitat de llarga durada (12 hores, figura 3d). El resultat va ser molt positiu, ja que pràcticament no es va observar desactivació del complex, a través de la integració de les ones reversibles, però sobretot perquè el catalitzador va ser capaç de

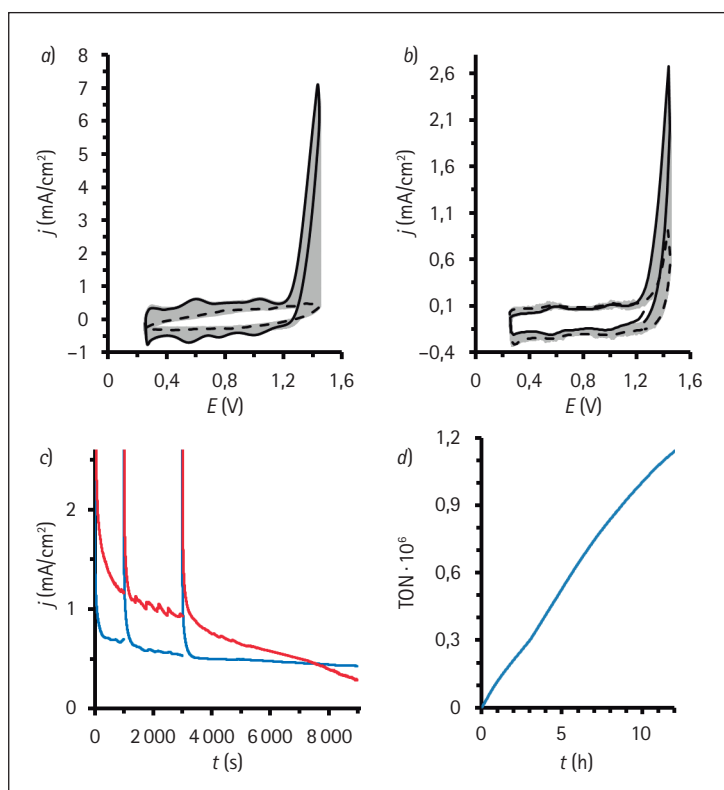


FIGURA 3. Experiment de 1000 CV per als complexos a) C1 i b) C2; c) electròlisi a 1,45 V de potencial per a C1 (vermell) i C2 (blau); d) variació del TON en funció del temps en un experiment d'electròlisi a 1,45 V de potencial per a C2.

fer un milió de cicles catalítics (TON), un valor especialment alt en catalitzadors moleculars per a la reacció d'oxidació d'aigua.

Conclusions

En resum, es va aconseguir sintetitzar i fabricar dos complexos, C1 i C2, i els ànodes corresponents, els quals van mostrar una activitat elevada en OER i van mantenir valors catalítics semblants als del complex homòleg en condicions homogènies, $[\text{Ru}(\text{tda})(\text{Py})_2]$ [6]. El disseny dels lligands L1 i L2 va permetre incrementar l'estabilitat de l'elèctrode i es va aconseguir un ànode molecular capaç de fer més d'un milió de cicles catalítics sense degradar-se.

Agraïments

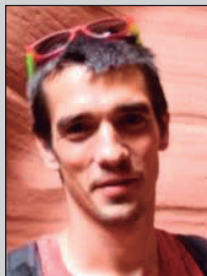
Antoni Llobet, Xavier Sala i Jordi García-Antón agraeixen al Ministeri d'Economia i Competitivitat el suport en els projectes CTQ-2016-80058-R, SEV-2013-0319; CTQ-2014-52974-REDC i CTQ2015-64261-R. Jordi Creus agraeix a la Universitat Autònoma de Barcelona i a l'Euroregió Pirineus Mediterrània i Roc Matheu agraeix a "La Caixa" les beques de doctorat. Dooshaye Moonshiram agraeix el suport del Departament d'Energia dels EUA, núm. de contracte DEAC02-06-CH11357. Aquesta recerca ha utilitzat recursos del feix de llum del sector 20 de l'Advanced Photon Source, operat pel Departament d'Energia dels EUA i Canadian Light Source. Jordi García-Antón agraeix la contractació al Programa Serra Húnter.

Referències

- [1] HODGSON, P. E. «Nuclear power and the energy crisis». *Modern Age*, vol. 3 (2008), p. 238-246.
- [2] HAMMARSTRÖM, L.; HAMMES-SCHIFFER, S. «Artificial photosynthesis and solar fuels». *Acc. Chem. Res.*, vol. 42 (2009), p. 1859-1860.
- [3] BERARDI, S.; DROUET, S.; FRANÇÀS, L.; GIMBERT-SURINACH, C.; GUTTENTAG, M.; RICHMOND, C.; STOLL, T.; LLOBET, A. «Molecular artificial photosynthesis». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43 (2014), p. 7501-7519.
- [4] a) ALIBABAEI, L.; SHERMAN, B. D.; NORRIS, M. R.; BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. «Visible photoelectrochemical water splitting into H₂ and O₂ in a dye-sensitized photoelectrosynthesis cell». *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 112 (2015), p. 5899-5902; b) PASTORI, G.; WAHAB, K.; BUCCI, A.; BELLACHIOMA, G.; ZUCCACCIA, C.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; MACCHIONI, A. «Heterogenized water oxidation catalysts prepared by immobilizing Kläui-type organometallic precursors». *Chem. Eur. J.*, vol. 22 (2016), p. 13459-13463; c) LI, F.; ZHANG, B.; LI, X.; JIANG, Y.; CHEN, L.; LI, Y.; SUN, L. «Highly efficient oxidation of water by a molecular catalyst immobilized on carbon nanotubes». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50 (2011), p. 12276-12279.
- [5] MATHEU, R.; FRANÇÀS, L.; CHERNEV, P.; ERTEM, M. Z.; BATISTA, V.; HAUMANN, M.; SALA, X.; LLOBET, A. «Behavior of the Ru-bda water oxidation catalyst covalently anchored on glassy carbon electrodes». *ACS Catal.*, vol. 5 (2015), p. 3422-3429.
- [6] MATHEU, R.; ERTEM, M. Z.; BENET-BUCHHOLZ, J.; CORONADO, E.; BATISTA, V. S.; SALA, X.; LLOBET, A. «Intramolecular proton transfer boosts water oxidation catalyzed by a Ru complex». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137 (2015), p. 10786-10795.



J. Creus



R. Matheu



I. Peñafiel



D. Moonshiram



P. Blondeau



J. Benet-Buchholz



J. Garcia-Antón



X. Sala



C. Godard



A. Llobet

Jordi Creus es doctorà en química per la Universitat Autònoma de Barcelona i la Universitat Paul Sabatier de Tolosa el juliol de 2018.

Roc Matheu es doctorà en química per l'Institut Català d'Investigació Química el 2017 i actualment fa un postdoctorat a la Universitat de Califòrnia a Berkeley.

Itziar Peñafiel es doctorà en química per la Universitat d'Alacant l'any 2012, va fer postdoctorats a la Universitat Rovira i Virgili, al Centre Tecnològic de la Química de Catalunya (CTQC) i a la Universitat de Cambridge, i actualment és investigadora a la Universitat de Manchester.

Dooshaye Moonshiram es doctorà en química per la Universitat Purdue l'any 2013, va fer postdoctorats a l'Argonne National Laboratory i a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) i actualment és investigadora al Max-Planck-Institut für chemische Energie-Konversion.

Pascal Blondeau es doctorà en química per la Universitat de Madrid l'any 2007 i actualment fa un postdoctorat a la Universitat Rovira i Virgili, des de 2009, després d'haver fet un primer postdoctorat a la Universitat de Pàdua.

Jordi Benet-Buchholz es doctorà en química per la Universitat d'Essen l'any 2004 i actualment és cap de la Unitat de Difracció de Raigs X (XRD) de l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), després de ser cap del Laboratori de Cristal·lografia de BAYER AG a Leverkusen.

Jordi García-Antón es doctorà en química l'any 2003 per la Universitat Autònoma de Barcelona i actualment és professor agregat en aquesta universitat, després d'haver fet un postdoctorat al Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Tolosa (França).

Xavier Sala es doctorà en química per la Universitat de Girona l'any 2007 i va fer estades postdoctorals a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) i a l'Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries (IRTA). Actualment és professor agregat a la Universitat Autònoma de Barcelona, on lidera el grup de recerca Selective Oxidation Catalysis (SeIOxCat).

Cyril Godard es doctorà en química per la Universitat de York l'any 2004 i ha tingut un contracte Ramón y Cajal a la Universitat Rovira i Virgili, on és professor agregat des de 2018.

Antoni Llobet es doctorà en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) i va fer estades postdoctorals a la Universitat de Texas A&M i a la Universitat de Carolina del Nord. Actualment és catedràtic de química inorgànica a la UAB i *group leader* a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).