

DISS. ETH NO. 27058

***Fe/N/C-type Oxygen Reduction Reaction Catalysts –
From Synthesis to Advanced In Situ Spectroscopic
Characterization***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

KATHRIN EBNER

Dipl.-Ing., Johannes Kepler Universität Linz

born on *01.12.1992*

citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas Justus Schmidt, examiner

Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co-examiner

Dr. Juan Herranz, co-examiner

2020

Summary

To satisfy the continuously rising global energy demand while avoiding an increase of greenhouse gas emissions, alternatives to carbon-based fossil fuels are urgently required. In this context, hydrogen represents a promising energy carrier that allows versatile use and long-term storage. Moreover, the electrochemical production via electrolysis is an effective way to utilize surplus electricity and consequently buffer the intrinsic intermittency of renewable energies. Most importantly, hydrogen can be used as a fuel for the transportation sector – one of the main contributors to global CO₂-emissions – which could thus be decarbonized. Accordingly, an energy converter well-suited for mobile application is required: the polymer electrolyte fuel cell, which harvests electricity from hydrogen and with that provides the basis for a fully electrified power train. Vehicles based on this concept provide convenient driving ranges and refueling times comparable to their combustion based counterparts (i.e. the current standard). At the moment, the high cost associated with the system is, however, a major hindrance to wide-spread application.

The catalyst contribution to the cost is substantial as the state-of-the-art materials contain the noble-metal platinum, of which the major fraction is used to enhance the reaction rates of the sluggish oxygen reduction reaction. Consequently, major research efforts focus on replacing the cathode catalyst with a material comprised of only abundant, inexpensive elements. The most promising candidates identified so far are Fe-based catalysts of the Me/N/C-type (where Me is a transition metal), which could be shown to match the targets of the U.S. Department of Energy when it comes to initial activity. However, recent advancements in performance of these materials are often accompanied by the use of expensive precursors (e.g. metal organic frameworks) compromising the initial aim of finding low-cost alternatives.

With this motivation, in the course of this PhD-project a novel synthesis approach employing an inexpensive pore inducing agent was successfully developed. The resulting Fe/N/C-catalysts feature competitive initial activities towards the oxygen reduction reaction, which could be further optimized by studying the effects of the pyrolysis temperature (Chapter 4) and the Fe-content (Chapter 5). In-depth characterization of the materials allowed the identification of correlations between the employed synthesis parameters, the composition of the materials and the resulting catalytic performance opening up the route for fine-tuning of these properties (Chapters 4 and 5).

Furthermore, upon attempting to characterize these materials with ^{57}Fe -sensitive Mössbauer spectroscopy, it was found that employing ^{57}Fe -enriched precursors in Fe/N/C-synthesis impacted their iron speciation and catalytic activity (Chapter 6). These observations put into question the common practice to extend conclusions derived from samples that were synthesized with ^{57}Fe -enriched precursors to their non-enriched analogues, and the results of this study highlight the importance of verifying the comparability of the catalysts' characteristics prior to doing so.

Finally, this work marks a vital contribution to the urgently needed fundamental mechanistic understanding of the nature of the active site and the catalytic process, as the application of advanced spectroscopic characterization techniques *in situ* allowed unprecedented insights of the local coordination geometry and electronic structure of the Fe-ion in the molecular active site (Chapters 7 and 8). Specifically, modulation-excitation X-ray absorption measurements shed light onto the potential-induced changes of the Fe-ions coordination environment, which were shown to be accompanied by a spin change employing X-ray emission spectroscopy. With that, the results presented herein add to the advancement of Platinum group metal-free oxygen reduction reaction catalysts of the Fe/N/C-type bringing them one step closer to successful widespread application in polymer electrolyte fuel cells.

Zusammenfassung

Um den stetig zunehmenden globalen Energiebedarf zu stillen und gleichzeitig einen weiteren Anstieg an Treibhausgasemissionen zu verhindern, bedarf es dringend Alternativen zu fossilen Energieträgern. Wasserstoff stellt in dieser Hinsicht einen vielversprechenden Energieträger dar, welcher vielseitig einsetzbar ist und über längere Zeit gespeichert werden kann. Zudem lässt sich durch dessen elektrochemische Herstellung mittels Wasserelektrolyse überschüssiger Strom nutzbar machen und so die intrinsisch unetliche Verfügbarkeit erneuerbarer Energien ausgleichen. Darüber hinaus kann Wasserstoff als Brennstoff für den Transportsektor, welcher wesentlich zu den globalen CO₂-Emissionen beiträgt, eingesetzt werden und würde so eine Dekarbonisierung dessen ermöglichen. Dazu wird weiters ein mobil einsetzbarer Energiewandler benötigt: Eine Polymerelektrolytbrennstoffzelle, welche wiederum den Wasserstoff in elektrischen Strom umsetzt und so die Basis für einen elektrifizierten Antriebsstrang bildet. Fahrzeuge, die auf diesem Konzept aufbauen, bieten Reichweiten und Betankungszeiten, welche mit den traditionellen, auf Verbrennungsmotoren basierenden Pendanten vergleichbar sind. Zurzeit verhindern jedoch unter anderem die mit dem System verbundenen hohen Kosten die flächendeckende Einführung.

Ein erheblicher Anteil der Kosten ist dem Katalysator geschuldet, der üblicherweise das Edelmetall Platin beinhaltet. Dieses wird überwiegend dazu verwendet, die Reaktionsraten der Sauerstoffreduktion zu erhöhen, welche ansonsten nur äußerst langsam abläuft. Aus diesem Grund besteht beträchtliches Interesse den Kathodenkatalysator durch kostengünstigere und weniger rare Materialien zu ersetzen. Bisher scheinen eisenbasierte Me/N/C-Katalysatoren (Me; Übergangsmetall) die vielversprechendsten Kandidaten zu sein, da die Anfangsaktivität einiger Vertreter dieser Materialklasse die Vorgaben des U.S. Departments of Energy erfüllen konnten. Allerdings wurden viele dieser jüngsten Fortschritte durch die Verwendung kostenintensiver Ausgangsstoffe (z.B. metall-organische Gerüstverbindungen) erzielt. Dieser Umstand scheint die ursprüngliche Motivation preiswerte Katalysatoren zu finden zu kompromittieren.

Im Zuge dieser Dissertation wurde eine neue Synthesemethode entwickelt, welche auf Na₂CO₃ als kostengünstigen Porenbildner beruht (Kapitel 4). Die daraus resultierenden Fe/N/C-Katalysatoren weisen erfolversprechende Anfangsaktivitäten auf, welche durch Studien zum Einfluss der Pyrolysetemperatur und des Eisengehalts weiter optimiert werden

konnten (Kapitel 5). Eine weiterführende eingehende Charakterisierung und die daraus abgeleiteten Korrelationen von Syntheseparameter, Materialzusammensetzung und katalytischer Aktivität dienen als Grundlage für künftige Weiterentwicklung und Feinabstimmung dieser Präparationsroute (Kapitel 4 und 5).

Im weiteren Verlauf wurde zudem der Einfluss von ^{57}Fe -angereicherten Ausgangsstoffen untersucht. Anhand zweier unabhängiger Probenreihen, welche Katalysatoren aus grundlegend verschiedenen Synthesansätzen in jeweils mehreren unterschiedlichen Anreicherungen beinhalteten, konnte gezeigt werden, dass sowohl die Aktivität als auch die Eisenspezifizierung direkt beeinflusst sein kann (Kapitel 6). Dies ist von Relevanz, da ^{57}Fe -angereicherte Proben oft speziell für die im Feld häufig genutzte Mössbauerspektroskopische Analyse hergestellt werden und daraus gezogene Schlüsse als repräsentativ für Analoga mit Standardisotopenverteilung betrachtet werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass eine solche Annahme für jedes Fe/N/C-System überprüft werden sollte.

Zuletzt wurde der Fokus auf die Untersuchung des aktiven Zentrums *in situ* gelegt, wobei erhebliche Fortschritte speziell in der Frage der räumlichen Anordnung der Liganden und der elektronischen Struktur des zentralen Eisenions erzielt wurden (Kapitel 7 und 8). Genauer konnte mittels Röntgenabsorptionsmessung die Änderung der Koordinationssphäre und -geometrie mit dem elektrochemischen Potential untersucht und eine damit einhergehende Spinänderung durch Röntgenemissionsspektroskopie ermittelt werden. Die Ergebnisse beider Studien tragen maßgeblich zu einem besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion in Fe/N/C-Katalysatoren bei. Die aus der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse leisten einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung edelmetallfreier Fe/N/C-Katalysatoren und lassen folglich eine künftige breite Anwendung in Brennstoffzellen einen Schritt näher rücken.