

## Abstract

A major challenge in the development of sustainable and economically viable energy conversion technologies is the efficient catalytic activation of small molecules such as  $O_2$ ,  $H_2O$  and  $CO_2$  with catalysts based on inexpensive and abundant elements, so called Non-Noble Metal Catalysts (NNMCs). The research conducted for this thesis addresses the synthesis of novel nanostructured NNMCs and the evaluation of their activity as potential electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction ORR in fuel cells, Oxygen Evolution Reaction OER and  $CO_2$  Reduction Reaction  $CO_2RR$  in electrolyzers for  $CO_2$ -neutral fuel production.

The synthesis of polyformamide (PFA) derived Fe-N-C composites as a NNMC electrocatalysts for ORR is presented. PFA was found to be a suitable nitrogen rich carbon precursor for the scalable and template free synthesis of N-enriched Fe-N-C/Fe/Fe<sub>3</sub>C/C composite materials, by simple pyrolysis of PFA with FeCl<sub>3</sub> as Fe precursor. The influence of nominal Fe content (5-30 wt%), pyrolysis temperature (700-1000°C), and acid leaching on the structure and activity of the obtained composites was investigated. The best performing catalyst exhibits high selectivity for 4 e<sup>-</sup> reduction to H<sub>2</sub>O, good stability in alkaline and acid media, remarkable tolerance to methanol, making it a promising candidate for potential use in Direct Methanol Fuel Cells DMFCs.

The oxides of earth abundant transition metals such as CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub> and FeO<sub>x</sub> have been reported as promising NNMC catalysts for OER in alkaline media. In this area, the work presented in this thesis is focused on the synthesis of Tin-rich Indium Tin oxide (ITO<sub>TR</sub>) supported transition Metal Oxides MO<sub>x</sub> (M= Co, Ni, Fe) in a yolk@shell configuration (MO<sub>x</sub>@ITO<sub>TR</sub>) as potential OER electrocatalysts. The MO<sub>x</sub>@ITO<sub>TR</sub> composites were synthesized adapting the Hydrophobic Nanoreactor Templating (HNT) method developed in Prof. Fischer's group for the synthesis of Au<sub>NP</sub>@ITO<sub>TR</sub> yolk@shell structures. The methodology was successfully adapted for the synthesis of single transition metal oxide and mixed transition metal oxides supported on ITO<sub>TR</sub> denoted as MO<sub>x</sub>@ITO<sub>TR</sub> (M= Co, Ni, Fe) and M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>O<sub>x</sub>@ITO<sub>TR</sub> (for M<sub>A</sub>M<sub>B</sub> = NiFe, CoFe, CoNi). The influence of the synthetic parameters on nanostructure and exploratory OER activity results in alkaline media are presented. The so obtained thin films (M loading 1.5-2 μgcm<sup>-2</sup>), displayed promising OER catalytic activities. The

single metal oxides  $\text{NiO}_x@ \text{ITO}_{\text{TR}}$  and  $\text{CoO}_x@ \text{ITO}_{\text{TR}}$  exhibited and  $\eta$  (at  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) of 454 mV and 450 mV, and an improved  $\eta$  of 382 mV was found in mixed  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x@ \text{ITO}_{\text{TR}}$  oxides.

In the field of  $\text{CO}_2\text{RR}$ , recent studies have demonstrated improved selectivity towards formate in  $\text{In}/\text{InO}_x$  and  $\text{Sn}/\text{SnO}_x$  composites. In this context, the activity of Tin-rich Indium Tin Oxide  $\text{ITO}_{\text{TR}}$  as bimetallic oxide precursor for *in-situ* formation of  $\text{In-Sn-O}$  composites for  $\text{CO}_2$  reduction was investigated. A remarkably high mass activity of  $546 \text{ Ag}^{-1}$  and faradaic efficiencies for  $\text{CO}_2$  reduction to formate of 80% have been found along with re-structuration of the planar film into nanoparticle comprising an  $\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$  alloy core surrounded with an  $\text{InO}_x$  rich oxide shell ( $\text{Sn}_{\text{RICH}}@ \text{InO}_{\text{RICH}}$ ). The influence of pretreatment, electrolysis conditions and catalyst structure on the  $\text{CO}_2\text{RR}$  activity were investigated by a combination of electron microscopy, EDX elemental mapping XPS and electrochemistry.

## Zusammenfassung

Die Herausforderung für die Entwicklung nachhaltiger und wirtschaftlich tragfähiger Energieumwandlungstechnologien liegt in der effizienten katalytischen Aktivierung von kleinen Molekülen wie  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  mithilfe von unedlen Metall-Katalysatoren, sogenannte Nicht-Edelmetall-Katalysatoren (NNMCs). Hierfür werden NNMC-basierenden Materialien eingesetzt, die aus preiswerten und reichhaltig zur Verfügung stehenden Elementen bestehen. In dieser Arbeit wird die Synthese von verschiedenen nanostrukturiertem NNMC Materialien vorgestellt und ihre Aktivität als potentielle Elektrokatalysatoren im Einsatz für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in Brennstoffzellen, die Sauerstoffentwicklung Reaktion (OER) und die  $CO_2$ -Reduktionsreaktion ( $CO_2RR$ ) in Elektrolyseuren zur  $CO_2$ -neutralen Brennstoffproduktion bewertet.

Die Synthese von Polyformamidin PFA-abgeleiteten Fe-N-C-Kompositen als NNMC-Elektrokatalysatoren für ORR wird präsentiert. PFA wurde als geeigneter stickstoffreicher Kohlenstoffvorläufer für die skalierbare und templatlose Synthese von N-angereicherten Fe-N-C / Fe /  $Fe_3C$  / C-Verbundwerkstoffen durch einfache Pyrolyse von PFA mit  $FeCl_3$ -Salz als Fe-Vorläufer vorgestellt. Der Einfluss des Fe-Nominalgehaltes (5-30 Gew.%), der Pyrolysetemperatur (700-1000 °C) und der Säureauslaugung auf die Struktur und die Aktivität der erhaltenen Verbundwerkstoffe wurde untersucht. Der leistungsfähigste Katalysator weist eine hohe Selektivität für die  $4e^-$  Reduktionsreaktion zu  $H_2O$ , eine gute Stabilität im alkalischen als auch im sauren Medium und eine bemerkenswerte Toleranz gegenüber Methanol auf, und weist somit ein hohes Potential als Kathodenkatalysator für Direkt Methanol Brennstoffzellen (DMFC) auf.

In der aktuellen Forschung werden Oxide der Übergangsmetalle wie z.B.  $CoO_x$ ,  $NiO_x$  und  $FeO_x$  als vielversprechende NNMC-Katalysatoren für OER in alkalischen Medien diskutiert. In diesem Zusammenhang, wird in dieser Arbeit die Synthese von zinnreichen Indium-Zinn-Oxid ( $ITO_{TR}$ ) geträgerten Übergangsmetalloxiden  $MO_x$  ( $M = Co, Ni, Fe$ ) in Form so genannter Yolk@Shell-Nanostrukturen ( $MO_x@ITO_{TR}$ ) als potentielle OER Elektrokatalysatoren präsentiert. Die Synthese dieser  $MO_x@ITO_{TR}$ -Verbundwerkstoffe liegt dem Konzept des

hydrophoben Nanoreaktor-Templatierungsverfahren zur Herstellung von AuNP@ITO<sub>TR</sub>-Yolk@Shell-Strukturen zugrunde; Verfahren, welches in der Gruppe von Prof. Fischer entwickelte wurde. Die Methode wurde erfolgreich für die Synthese von einfachen Übergangsmetalloxiden und gemischten Übergangsmetalloxiden auf dem ITO<sub>TR</sub> Trägermaterial angewandt und als MOx@ITO<sub>TR</sub> (M = Co, Ni, Fe) und M<sub>A</sub>M<sub>B</sub>Ox@ITO<sub>TR</sub> (für MAMB = NiFe, CoFe, CoNi) bezeichnet. Der Einfluss von synthetischen Parametern auf die Nanostruktur und die Ergebnisse ihrer untersuchten OER-Aktivitäten in alkalischen Medien werden zusammengefasst. Die so erhaltenen Dünnschichtfilme (M-Beladung 1,5-2 µgcm<sup>-2</sup>) zeigen vielversprechende OER Aktivitäten. Die geträgerten Einzelmetalloxide NiOx@ITO<sub>TR</sub> und CoOx@ITO<sub>TR</sub> weisen ein vielversprechendes Überpotential η (bei 1 mA.cm<sup>-2</sup>) von 454 mV und 450 mV auf. Ein verbessertes Überpotential η von 382mV wurde in Fall von NiFe-Mischoxiden Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ox@ITO<sub>TR</sub> gefunden.

Auf dem Gebiet der CO<sub>2</sub>RR haben neuere Studien eine verbesserte Selektivität gegenüber Formiat in In/InOx- und Sn/SnOx-Zusammensetzungen gezeigt. In diesem Zusammenhang wurde die Aktivität von zinnreichem Indium-Zinn-Oxid (ITO<sub>TR</sub>) als Bimetalloxid-Vorstufe zur *in-situ* Bildung von In-Sn-O-Verbundwerkstoffen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion untersucht. Eine bemerkenswert hohe Massenaktivität von 546 Ag<sup>-1</sup> als auch hohe Faradaysche Effizienz für die CO<sub>2</sub>-Reduktion zu Formiat von 80% einhergehend mit einer Umstrukturierung der planaren Schichten zu Nanopartikel-Strukturen mit einem In<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>-Legierungskern umgeben von einer InOx-reichen Oxidschalen Sn<sub>RICH</sub>@InOx<sub>RICH</sub> werden dokumentiert. Der Einfluss der Vorbehandlung und der Elektrolysebedingungen auf die CO<sub>2</sub>RR-Aktivität so wie die Katalysatorstruktur werden mithilfe von Elektronenmikroskopie, EDX-Elementar-Mapping und XPS untersucht.