

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/Fe₃C/C composite materials, by simple pyrolysis of PFA with FeCl₃ 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⁻ reduction to H₂O, 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_x, NiO_x and FeO_x 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_{TR}) supported transition Metal Oxides MO_x (M= Co, Ni, Fe) in a yolk@shell configuration (MO_x@ITO_{TR}) as potential OER electrocatalysts. The MO_x@ITO_{TR} composites were synthesized adapting the Hydrophobic Nanoreactor Templating (HNT) method developed in Prof. Fischer's group for the synthesis of Au_{NP}@ITO_{TR} yolk@shell structures. The methodology was successfully adapted for the synthesis of single transition metal oxide and mixed transition metal oxides supported on ITO_{TR} denoted as MO_x@ITO_{TR} (M= Co, Ni, Fe) and M_AM_BO_x@ITO_{TR} (for M_AM_B = 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⁻²), 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 η (at 1 mA cm^{-2}) of 454 mV and 450 mV, and an improved η 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 CO_2RR , recent studies have demonstrated improved selectivity towards formate in In/InO_x and Sn/SnO_x composites. In this context, the activity of Tin-rich Indium Tin Oxide ITO_{TR} as bimetallic oxide precursor for *in-situ* formation of In-Sn-O composites for CO_2 reduction was investigated. A remarkably high mass activity of 546 Ag^{-1} and faradaic efficiencies for 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 InO_x rich oxide shell ($\text{Sn}_{\text{RICH}}@ \text{InO}_{\text{RICH}}$). The influence of pretreatment, electrolysis conditions and catalyst structure on the CO_2RR 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_{TR}-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_{TR} Trägermaterial angewandt und als MOx@ITO_{TR} (M = Co, Ni, Fe) und M_AM_BOx@ITO_{TR} (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⁻²) zeigen vielversprechende OER Aktivitäten. Die geträgerten Einzelmetalloxide NiOx@ITO_{TR} und CoOx@ITO_{TR} weisen ein vielversprechendes Überpotential η (bei 1 mA.cm⁻²) von 454 mV und 450 mV auf. Ein verbessertes Überpotential η von 382mV wurde in Fall von NiFe-Mischoxiden Ni_{0.5}Fe_{0.1}Ox@ITO_{TR} gefunden.

Auf dem Gebiet der CO₂RR 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_{TR}) als Bimetalloxid-Vorstufe zur *in-situ* Bildung von In-Sn-O-Verbundwerkstoffen zur CO₂-Reduktion untersucht. Eine bemerkenswert hohe Massenaktivität von 546 Ag⁻¹ als auch hohe Faradaysche Effizienz für die CO₂-Reduktion zu Formiat von 80% einhergehend mit einer Umstrukturierung der planaren Schichten zu Nanopartikel-Strukturen mit einem In_{0.2}Sn_{0.8}-Legierungskern umgeben von einer InOx-reichen Oxidschalen Sn_{RICH}@InOx_{RICH} werden dokumentiert. Der Einfluss der Vorbehandlung und der Elektrolysebedingungen auf die CO₂RR-Aktivität so wie die Katalysatorstruktur werden mithilfe von Elektronenmikroskopie, EDX-Elementar-Mapping und XPS untersucht.