

Summary and Outlook

The work presented in this thesis concerns the electrochemical, anodic evolution of oxygen gas and chlorine gas in an aqueous environment. These two reactions can occur simultaneously in a chloride-containing electrolyte, and they play central roles in several electrochemical processes that are very energy intensive. Their kinetics, and the selectivity between them are therefore of central importance. Only one of the two reactions is usually desired, such as the Chlorine Evolution Reaction (CER) in the chlor-alkali process. On the other hand, only the Oxygen Evolution Reaction (OER) is wanted at the anode during water electrolysis for renewable energy conversion, where ideally seawater is used as a substrate. In either case, any occurrence of the other reaction strongly undermines the feasibility of the overall process. ‘Separating’ the two reactions is an imposing task, because their activities are highly correlated; most catalysts capable of the OER will also oxidize chloride if it is present in the electrolyte. Especially the development of highly desired OER-selective anodes is difficult, because the simpler nature of the CER reaction mechanism implies that it has a kinetic advantage over the OER. This thesis is therefore dedicated to how the OER and CER compete and interact on a very fundamental level, a subject concerning which surprisingly little research exists, especially regarding dilute chloride solutions.

As product selectivity underlines most of this work, in Chapter 2 we first explored a new method for determining chlorine vs. oxygen selectivity using a rotating ring-disk electrode assembly, which is a widespread tool within the electrochemistry research field. A Pt ring fixed at 0.95 V vs. RHE in a solution of pH 0.88 was used to selectively reduce the Cl_2 formed on the disk. Contrary to most established methods for measuring chlorine evolved, this method has short response times and can be used within almost any potential vs. time program. It is accurate enough to deduce fundamental kinetic parameters of the CER proceeding alongside the OER, although it is limited to acidic solutions ($\text{pH} \approx 1$) and moderate current densities. As proof of concept, we used it to show that on a glassy carbon-supported (GC) IrO_x catalyst, the selectivity towards chlorine evolution rapidly approaches 100% as the chloride concentration $[\text{Cl}^-]$ increases from 0 to 100 mM. Our results also suggest that on IrO_x , the OER is not suppressed or influenced by the presence of Cl^- or by the CER taking place simultaneously on the surface.

In Chapter 3, we looked deeper into the apparent fundamental link between the OER and CER, by studying the reactions on a series of closely-related iridium-based double perovskites. As has been implied by previous research, we found a strong linear correlation between OER and CER activity on these materials, providing further evidence for the scaling relationship that exists between the OER and CER. We furthermore performed online inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) measurements in these materials, as material stability is also an important issue in the context of OER electrocatalysis. We found indications that catalyst dissolution pathways are very different between the OER and CER. In particular, chloride selectively enhanced the dissolution of the noble metal component. A chloride reaction order analysis was carried out to look at the effect of surface area changes due to

adventitious leaching, and the observed suppressing effect of chloride on the OER. The analysis suggested that the CER mechanism on the double perovskites was notably different from that on IrO_x and semi-crystalline IrO_2 , which were used as reference materials.

Moving on from the study of selectivity and scaling between the OER and CER, we dedicated Chapters 4 and 5 to a deeper investigation of the reaction mechanism of the CER on Pt and IrO_x surfaces. We also looked into the effect of bromide, which is a small but important component of seawater, and how the oxidation mechanisms of Br^- and Cl^- may affect each other and the OER. In Chapter 4 the focus was on the parallel Bromine Evolution Reaction (BER) and the CER, using Pt as an electrochemical model system. We found that the oxidation of bromide is hindered by competing chloride adsorption on Pt, in a way that can be quite satisfactorily modelled by a simple Langmuir isotherm describing the competing adsorption and reactivity of all species. The oxidation of chloride was however not properly captured by this same model, and may follow a substantially different mechanism. Furthermore, from voltammetry, in-situ UV-Vis experiments and considerations of solution chemistry and oxidation products that may be expected in a mixed acidic bromide/chloride electrolyte, we found that Pt seems to catalyze the formation of the interhalogen compound BrCl in-between the oxidation of bromide and chloride. Chapter 5 extends the approach introduced in Chapter 4 to GC-supported IrO_x , this time focussing on how the OER is affected by the presence of chloride and bromide, which is more applicable to situations encountered in seawater electrolyzers. Chloride and bromide also adsorb competitively on IrO_x , but contrary to Pt, we found no evidence of interhalogen BrCl formation. We also found that even a relatively small amount of bromide strongly slows down both the CER and OER, where especially the OER and its selectivity is highly affected. This knowledge can lead to a deeper understanding of the challenges to be faced when developing an OER-selective anode for seawater electrolysis.

In Chapters 6 and 7, we look more deeply into OER-selective anodes, so that electrolysis of readily available seawater may be achieved without the formation of (mainly) chlorine as toxic by-product. In Chapter 6, we first investigated the OER vs. CER selectivity of anodes based on manganese oxide (MnO_x), which is one of the few materials with unusually high OER selectivity. To model this class of catalysts, thin films (~5-20 nm) of MnO_x were electrodeposited on GC-supported IrO_x in aqueous chloride solutions of pH ~ 0.9. Using rotating ring-disk electrode voltammetry and online electrochemical mass spectrometry, it was found that deposition of MnO_x onto IrO_x decreases the CER selectivity of the system in presence of 30 mM Cl^- from 86% to less than 7%, verifying the high OER-selectivity of MnO_x -based catalysts. Interestingly, detailed studies of the CER mechanism and ex-situ structure studies using SEM, TEM and XPS suggest that the MnO_x film is in fact not a catalytically active phase, but functions as a permeable overlayer that disfavors the transport of chloride ions. This approach to enhancing the OER selectivity by selectively preventing chloride from reacting at the anode is explored further in Chapter 7, where we investigated the effect of thin (10-20 nm) overlayer films composed of amorphous silicon oxide (SiO_x), which is an electrochemically inert material resistant to acid. The SiO_x was spin-coated onto Pt and GC-supported IrO_x , as well as on two types of Ti-based anodes using Ir, the latter of which were

identical to Ir-based anodes used on an industrial scale. From the SiO_x/Pt electrode, which served as a proof of concept, it was clear that the silicon-based overlayer can be a very effective barrier against the CER on flat, relatively well-defined surfaces, while still allowing OER activity to occur on the buried platinum at higher potentials. Experiments on $\text{SiO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ electrodes, which are more closely related to Ir-based catalysts used in electrolyzers, yielded mixed results. CER activity was again impacted, but so was the OER. More importantly, the CER was not completely suppressed regardless of the thickness of the SiO_x overlayer. SEM/EDS measurements and kinetic analysis suggested that the still significant CER-activity originated from defects in the film. It is likely that the spin-coating procedure used to produce the SiO_x films is not very compatible with rough surfaces when very thin (<20 nm) films are applied. On the other hand, the Ti-based Ir anodes, to which significantly thicker films were applied, showed much better CER suppression, with a CER selectivity of roughly 16% in 30 mM KCl. This value is the same order of magnitude as the thickest $\text{MnO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ electrodes measured in Chapter 6. The extra thick SiO_x overlayer was applied because the MMOs have micrometer-scale roughness. Besides good OER selectivity, this layer also resulted in rather low electrocatalytic activity. Although these initial results leave room for improvement, it is clear that the concept of buried interfaces may be a promising approach to reach OER-selective water splitting in saltwater electrolyzers. There are still abundant parameters that can be optimized regarding the SiO_x overlayer.

In Chapter 8, we explored methods of reducing ring-disk collection errors during RRDE voltammetry. These errors are caused by formation of gas bubbles during vigorous evolution of gas on the disk electrode, and were pervasive throughout the experiments performed in this thesis. We tried to improve the reliability of the RRDE collection factor by mounting a thin wire close to the surface, to dislodge bubbles that formed specifically on the interface between the disk and the disk-ring spacer. This approach was tested for the detection of chlorine during parallel chlorine and oxygen evolution, and resulted in a notable alteration of the collection efficiency. Its value became lower than theoretical expectations and also quite stable, even under higher current densities. Additionally, the RRDE tip was coated in a hydrophilic polymer, to reduce the tendency of bubble formation. This was tested for the collection of hydrogen and oxygen gas, and led to a mild increase in overall performance. The coating allowed for approximately 50% higher hydrogen evolution current density without ring failure, and for oxygen collection led to an overall improvement in behavior.

From this thesis, several perspectives arise on the chlorine vs. oxygen selectivity problem. Primarily, the strong scaling between OER and CER activity would prohibit optimizing the selectivity purely on the basis of kinetic considerations. Apart from specific adsorption effects by chloride ions, the OER and CER seem not very strongly affected by each other, so that their selectivity can be seen as a steady ratio between their intrinsic activities. The CER then kinetically always has the upper hand, while the OER activity is small but non-zero. To improve the selectivity towards a single reaction, this work suggests that chloride mass transport is the most important factor, once effects from specific chloride adsorption are accounted for. The CER selectivity has been optimized this way with great success in the chlor-alkali industry over the last few decades, by using highly concentrated chloride solutions. On

the other hand enhancing the OER selectivity is certainly the more challenging, and also highly desirable. The most effective way of achieving only oxygen evolution would be to enforce conditions where chloride diffusion to the surface is negatively affected compared to that of water. The concept of ‘buried interfaces’ relating to Chapters 6 and 7 is therefore a very promising approach towards enabling OER-selective water splitting in saltwater electrolyzers. Possibly, every highly OER-selective anode previously reported is reliant on this principle. It allows for versatility in the design of electrolyzers, since it effectively decouples the selectivity issue from the OER activity issue. When using buried interfaces to enforce selectivity, there would be no need to find wholly different catalysts for freshwater and saltwater splitting. The overlayer may also increase the mechanical stability of the catalyst, which is an attractive prospect for water electrolysis, where catalyst durability is a major issue. An extra advantage of the permselective overlayer is that it will likely also prevent the adsorption and oxidation of bromide, which may pose a serious problem (see Chapter 5).

Tailoring effective overlayers against the CER is as of yet uncharted territory, with huge potential but with many hordes and uncertainties to be overcome as well. The material to be used, besides being permselective against chloride, should be chemically and electrochemically inert, and resistant to the harsh conditions of OER electrocatalysis. Judging from Pourbaix diagrams, possible candidates in neutral and acidic media at high potentials could be oxides, such as those of Ti, Si, Ce, Sn, W, Mo, or Sb. Alternatively, surface modification with polymers or thin membrane-based approaches could be promising. The layer should be just thick enough to completely block chloride transport over extended times, while also as thin as possible to minimize the impact on the transport of OER-related species to the buried catalyst. Getting the material in position, homogeneously distributed across all active catalytic sites, is one of the main challenges. Ideally, electrodeposition or a deposition method indirectly dependent on current (such as electroflocculation) should be used, as this leads to the most active catalyst sites being specifically targeted. As shown in Chapter 6, a comparable approach could be to have the overlayer precursor present in the bulk solution in dilute quantities, leading to a dynamic deposition/dissolution equilibrium and a guarantee of the overlayer integrity over extended operating times. The bulk precursor concentration, which would determine the driving force for deposition and the equilibrium thickness of the deposited overlayer, should be chosen carefully to prevent layers of excessive thickness to form and interfere with the electrolysis process.

Although the work presented in this thesis is highly fundamental, it will hopefully offer some guidelines when searching for practical solutions to more efficient separation of the evolution of chlorine and oxygen, especially so for saltwater electrolysis. The notion that mass transport of chloride is the most important (and perhaps only) factor affecting CER selectivity could steer saltwater electrolysis in new research directions. A breakthrough there may give the general research field of hydrogen as energy carrier a welcome push of attention. It may galvanize public and corporate interest into making an energy infrastructure based on electrolysis and fuel cells a reality.

Samenvatting en Toekomstperspectieven

Het werk dat in dit proefschrift is gepresenteerd betreft de elektrochemische, anodische evolutie van zuurstofgas en chloorgas in een waterige omgeving. Deze twee reacties kunnen gelijktijdig optreden in een chloride-bevattende elektrolyt en ze spelen een centrale rol in verschillende elektrochemische processen die zeer energie-intensief zijn. Hun kinetiek en de selectiviteit tussen hen zijn daarom van centraal belang. Doorgaans is slechts één van de twee reacties gewenst, zoals de chloorevolutiereactie (CER) in het chlooralkali proces; daarentegen is alleen de zuurstofevolutiereactie (OER) gewenst bij de anode tijdens waterelektrolyse voor conversie van hernieuwbare energie, waar men idealiter zeewater als substraat gebruikt. In beide situaties vormt elk optreden van de andere reactie een ernstige ondergraving van de uitvoerbaarheid van het totale proces. Het 'scheiden' van de twee reacties is een lastige opgave, omdat hun activiteiten sterk gecorreleerd zijn; de meeste katalysatoren die in staat zijn tot de OER zullen ook chloride oxideren als het in de elektrolyt aanwezig is. Vooral de ontwikkeling van OER-selectieve anodes is een uitdaging, omdat het eenvoudiger karakter van het CER-reactiemechanisme impliceert dat het een kinetisch voordeel heeft ten opzichte van de OER. Dit proefschrift is derhalve gewijd aan hoe de OER en CER op een zeer fundamenteel niveau concurreren, een onderwerp waarover verrassend weinig onderzoek is gedaan, in het bijzonder hoe dit gebeurt in verdunde chlorideoplossingen.

Omdat productselectiviteit een cruciale rol speelt in het grootste deel van dit werk, hebben we in Hoofdstuk 2 eerst een nieuwe methode onderzocht voor het bepalen van chloor versus zuurstofselectiviteit met behulp van een roterende ring-schijfelektrode, waar laatstgenoemde een wijdverbreid onderzoeksmiddel is binnen de elektrochemie. Een Pt ring gefixeerd op 0,95 V versus RHE in een oplossing van pH 0,88 werd gebruikt om de Cl₂ gevormd op de schijf selectief te reduceren. In tegenstelling tot de meest gangbare methoden voor het meten van gevormde chloor, heeft deze methode korte reactietijden en kan hij worden gebruikt in vrijwel elke variatie van elektrodepotentiaal versus tijd; de methode is nauwkeurig genoeg om fundamentele kinetische parameters af te leiden van de CER terwijl deze tegelijkertijd met de OER optreedt, hoewel het beperkt is tot zure oplossingen (pH ≈ 1) en gematigde stroomdichtheden. Ter demonstratie hebben we de methode gebruikt om aan te tonen dat op een op glasachtig koolstof (GC) gepositioneerde IrO_x katalysator de selectiviteit jegens chloorevolutie snel 100% nadert naarmate de chlorideconcentratie [Cl⁻] toeneemt van 0 tot 100 mM. Onze resultaten suggereren ook dat op IrO_x de OER niet onderdrukt of beïnvloed wordt door de aanwezigheid van Cl⁻, of door de CER die gelijktijdig op het oppervlak plaatsvindt.

In Hoofdstuk 3 zijn we dieper ingegaan op het fundamentele verband tussen de OER en CER, door de reacties op een reeks nauw verwante iridium-gebaseerde dubbele perovskieten te bestuderen. Overeenkomstig met eerder onderzoek vonden we een sterke lineaire correlatie tussen OER- en CER-activiteit, wat fundamenteel bewijs levert voor de schalingsrelatie die bestaat tussen de reacties. We hebben bij deze materialen ook online metingen met inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICP-MS) uitgevoerd, wegens het belang van

materiaalstabiliteit in de context van OER-elektrokatalyse. We vonden aanwijzingen voor grote verschillen tussen de mechanismen waarmee katalysatoren ontbinden tijdens de OER en de CER. In het bijzonder bespoedigde chloride selectief de oplossing van de edelmetaalcomponent. De reactieorde voor chloride werd geanalyseerd met betrekking tot het effect van veranderingen in het oppervlak als gevolg van onvoorziene uitloging, en het waargenomen onderdrukkende effect van chloride op de OER. De analyse suggereerde dat het CER-mechanisme op de dubbele perovskieten aanzienlijk verschilde van het mechanisme op IrO_x en semi-kristallijne IrO_2 , welke als vergelijkingsmateriaal werden gebruikt.

Na bestudering van selectiviteit en schaling tussen de OER en CER hebben we de hoofdstukken 4 en 5 gewijd aan een dieper onderzoek naar het reactiemechanisme van de CER op oppervlakken van Pt en IrO_x . We hebben ook gekeken naar het effect van bromide, een kleine maar belangrijke component van zeewater, en hoe de oxidatiemechanismen van Br^- en Cl^- elkaar en de OER kunnen beïnvloeden. In Hoofdstuk 4 hebben we ons gericht op de parallelle broomevolutiereactie (BER) en de CER, waarbij Pt diende als een elektrochemisch modelsysteem. We zagen dat de oxidatie van bromide wordt gehinderd door competitieve adsorptie van chloride op Pt, op een manier die toereikend kan worden gemodelleerd met een eenvoudige Langmuir isotherm die de concurrerende adsorptie en reactiviteit van alle halogenen beschrijft. De oxidatie van chloride werd echter niet correct beschreven door hetzelfde model, en het betreffende oxidatiemechanisme kan aanzienlijk verschillen. Verder vonden we dat Pt de vorming van de interhalogeenverbinding BrCl lijkt te katalyseren. Dit bleek uit voltammetrie, experimenten met in-situ UV-Vis, en een beschouwing van oplossingschemie en oxidatieproducten die kunnen worden verwacht in een gemengde zure bromide/chloride elektrolyt. Hoofdstuk 5 breidt de in Hoofdstuk 4 geïntroduceerde methodologie uit naar GC-ondersteunde IrO_x , met nadruk op hoe de OER wordt beïnvloed door de aanwezigheid van chloride en bromide. Laatstgenoemde is meer van toepassing op situaties die zich voordoen in zeewaterelektrolyzers. Chloride en bromide absorberen ook competitief op IrO_x , maar in tegenstelling tot bij Pt vonden we geen bewijs van de vorming van interhalogeen BrCl . We vonden ook dat zelfs een relatief kleine hoeveelheid bromide zowel de CER als de OER sterk vertraagt; vooral de OER en zijn selectiviteit worden sterk beïnvloed. Dit inzicht kan leiden tot een dieper begrip van de uitdagingen die moeten worden aangegaan bij het ontwikkelen van een OER-selectieve anode voor zeewaterelektrolyse.

In de hoofdstukken 6 en 7 zijn we dieper ingegaan op OER-selectieve anodes, zodat elektrolyse van vrijelijk beschikbaar zeewater mogelijk kan worden gemaakt zonder de vorming van (voornamelijk) chloor als giftig bijproduct. In Hoofdstuk 6 hebben we eerst de OER versus CER-selectiviteit onderzocht van anoden op basis van mangaanoxide (MnO_x), een materiaal met een ongewoon hoge OER-selectiviteit. Om deze klasse katalysatoren te modelleren, werden dunne films ($\sim 5\text{-}20$ nm) van MnO_x afgezet op GC-ondersteunde IrO_x in waterige chloride-oplossingen met $\text{pH} \sim 0,9$. Met behulp van roterende ring-schijf elektrode voltammetrie en online elektrochemische massaspectrometrie vonden we dat afzetting van MnO_x op IrO_x de CER-selectiviteit van het systeem vermindert van 86% tot minder dan 7% in aanwezigheid van 30 mM Cl^- . Dit resultaat bekrachtigt eerdere studies van de hoge OER-selectiviteit van op MnO_x gebaseerde katalysatoren. Interessant genoeg suggereren

gedetailleerde studies van het CER-mechanisme en ex-situ structuurstudies met behulp van SEM, TEM en XPS dat de MnO_x laag in feite geen katalytisch actieve fase is, maar dat deze functioneert als een permeabele afdeklag die het transport van chloride-ionen verhindert. Deze benadering om de OER-selectiviteit te verbeteren door te voorkomen dat chloride bij de anode reageert, wordt verder onderzocht in Hoofdstuk 7, waar we het effect van dunne (10-20 nm) deklagen bestuderen die gemaakt zijn uit amorf siliciumoxide (SiO_x), een elektrochemisch inert materiaal dat bestand is tegen zuur. De SiO_x werd door spincoating aangebracht op Pt en GC-ondersteunde IrO_x , evenals op twee soorten op Ti gebaseerde anodes met Ir, waarvan laatstgenoemde soort anodes identiek is aan op Ir gebaseerde anodes die op industriële schaal worden gebruikt. Uit experimenten op SiO_x/Pt elektroden, die dienden als demonstratie, werd duidelijk dat de op silicium gebaseerde deklag een zeer effectieve barrière kan zijn tegen de CER op platte, relatief goed gedefinieerde oppervlakken, terwijl bij hogere potentialen toch nog OER-activiteit kan optreden op het bedolven platina. Experimenten met $\text{SiO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ elektroden, die nauwer verwant zijn met op Ir gebaseerde katalysatoren die in elektrolyzers worden gebruikt, leverden gemengde resultaten op. De CER-activiteit werd opnieuw verminderd, maar ook die van de OER; bovenal werd de CER niet volledig onderdrukt, ongeacht de dikte van de SiO_x deklag. SEM/EDS-metingen en kinetische analyse suggereerden dat de nog steeds significante CER-activiteit voortkwam uit defecten in de film. Het is waarschijnlijk dat de spincoatingprocedure die werd gebruikt om de SiO_x -films te vormen niet erg compatibel is met ruwe oppervlakken wanneer zeer dunne (<20 nm) films worden aangebracht. Aan de andere kant vertoonden de op Ti gebaseerde Ir-anodes, waarop aanzienlijk dikkere films werden aangebracht, een veel betere CER-onderdrukking, met een CER-selectiviteit van ongeveer 16% in 30 mM KCl; deze waarde heeft dezelfde ordegrrootte als de dikste $\text{MnO}_x/\text{IrO}_x/\text{GC}$ -elektroden gemeten in Hoofdstuk 6. De extra dikke SiO_x deklag werd toegepast omdat de Ti-gebaseerde anoden ruwheid op micrometerschaal hebben; naast een goede OER-selectiviteit resulteerde deze laag ook in een vrij lage elektrokatalytische activiteit. Hoewel deze eerste resultaten voor verbetering vatbaar zijn, is het duidelijk dat het concept van deklagen een veelbelovende benadering kan zijn om OER-selectieve watersplitsing in zoutwater elektrolyzers mogelijk te maken. Er resteren nog vele variabelen die geoptimaliseerd kunnen worden met betrekking tot de SiO_x laag.

In Hoofdstuk 8 hebben we methoden onderzocht voor het verminderen van collectiefouten tijdens roterende ring-schijf voltammetrie. Deze fouten worden doorgaans veroorzaakt door de vorming van gasbellen tijdens intense ontwikkeling van gas op de schijfelektrode, en de kans op deze fouten was alomtegenwoordig gedurende de experimenten die in dit proefschrift zijn uitgevoerd. We probeerden eerst de betrouwbaarheid van de collectie factor te verbeteren door een dunne draad dicht bij het oppervlak te monteren, om bellen te verwijderen die zich specifiek op de ruimte vormden tussen de schijf en de spacer tussen de schijf en de ring. Deze benadering werd getest voor de detectie van chloor tijdens de parallelle chloor- en zuurstofevoluitie en resulteerde in een opmerkelijke verandering van de collectie factor; de waarde ervan werd lager dan de theoretische verwachtingen en ook redelijk stabiel, zelfs bij hogere stroomdichtheden. We hebben de elektrodetip ook gecoat in een hydrofiel polymeer om te proberen de neiging tot bellenvorming te verminderen; dit werd getest tijdens de vorming van waterstof- en zuurstofgas, en leidde tot een milde verbetering van de algehele

prestaties. De coating liet een ongeveer 50% hogere stroomdichtheid van waterstofevolutie toe zonder verstoring van het ringsignaal, en leidde voor het collecteren van zuurstof tot een algemene verbetering van de resultaten.

Uit dit proefschrift verschijnen diverse perspectieven op het selectiviteitsprobleem tussen chloor en zuurstof. Ten eerste zou de sterke schalingsrelatie tussen OER- en CER-activiteit het optimaliseren van de selectiviteit puur op basis van kinetische overwegingen verbieden. Afgezien van effecten veroorzaakt door specifieke adsorptie van chloride-ionen lijken de OER en CER niet erg sterk door elkaar te worden beïnvloed, zodat hun selectiviteit kan worden gezien als een constante verhouding tussen hun intrinsieke activiteiten. De CER heeft dan kinetisch altijd een voordeel, maar gaat gekoppeld met een OER-activiteit die klein is maar niet nul. Dit werk suggereert dat massatransport van chloride de belangrijkste factor is om de selectiviteit voor één enkele reactie te verbeteren, nadat de effecten van specifieke adsorptie door chloride in aanmerking zijn genomen. Deze benadering is in de afgelopen decennia met groot succes toegepast in de chlooralkali industrie door het gebruik van sterk geconcentreerde chloride-oplossingen. Het verbeteren van de OER-selectiviteit is daarentegen nog steeds een uitdaging, en tevens zeer wenselijk. De beste manier om selectieve zuurstofevolutie te bereiken zou zijn om omstandigheden af te dwingen waar chloridediffusie naar het oppervlak negatief wordt beïnvloed in vergelijking met die van water. Het concept van 'deklagen' in hoofdstukken 6 en 7 is dus een veelbelovende benadering om OER-selectieve watersplitsing in zoutwater elektrolyzers mogelijk te maken. Mogelijk is elke eerder gerapporteerde OER-selectieve anode afhankelijk van dit principe. Het bevordert flexibiliteit in het ontwerp van elektrolyzers, omdat het effectief gezien het selectiviteitsprobleem loskoppelt van het OER-activiteit probleem. Bij het gebruik van deklagen om selectiviteit af te dwingen is het in principe niet nodig om geheel nieuwe katalysatoren te vinden voor het splitsen van zoet en zout water. De deklaag kan ook de mechanische stabiliteit van de katalysator verhogen, een aantrekkelijk vooruitzicht voor waterelektrolyse, waar de duurzaamheid van de katalysator een groot probleem is. Een extra voordeel van de permselectieve deklaag is dat deze waarschijnlijk ook de adsorptie en oxidatie van bromide zal voorkomen, welke tevens een ernstig probleem kan vormen (zie Hoofdstuk 5).

Het ontwikkelen van effectieve deklagen jegens de CER is vooralsnog onbekend terrein, met een enorm potentieel, maar ook vele horden en onzekerheden die overwonnen moeten worden. Behalve permselectief tegen chloride moet het te gebruiken materiaal chemisch en elektrochemisch inert zijn, en bestand zijn tegen de corrosieve omstandigheden van OER-elektrokatalyse. Pourbaix-diagrammen in ogenschouw nemend kunnen oxiden mogelijke kandidaten in zijn neutrale en zure media onder hoge potentialen, zoals die van Ti, Si, Ce, Sn, W, Mo of Sb. Een veelbelovend alternatief kan oppervlaktemodificatie met polymeren zijn, of methodes op basis van dunne membranen. De deklaag moet net dik genoeg zijn om het chloridetransport over langere tijd volledig te blokkeren, maar ook zo dun mogelijk om de negatieve invloed op het transport van OER-gerelateerde deeltjes naar de bedolven katalysator te minimaliseren. Een van de belangrijkste uitdagingen zal zijn om het materiaal op zijn plaats te krijgen, homogeen verdeeld over alle actieve katalytische sites. In het ideale geval zou elektrodepositie kunnen worden gebruikt, of een depositiemethode die indirect afhankelijk is

van stroom (zoals elektroflocculatie), omdat dit ertoe leidt dat afzetting plaatsvindt op de meest actieve sites van de katalysator. Zoals beschreven in Hoofdstuk 6 zou een andere benadering kunnen zijn om de chemische voorloper van de deklaag in verdunde hoeveelheden in de bulkoplossing aanwezig te hebben. Dit zou leiden tot een dynamisch evenwicht van depositie/dissolutie, en een garantie van de integriteit van de deklaag gedurende langere werktijden. De concentratie van de voorloper in de bulk, welke de drijvende kracht bepaalt voor depositie en de evenwichtsdikte van de afgezette bovenlaag, moet zorgvuldig worden gekozen om te voorkomen dat zich lagen van buitensporige dikte vormen en het elektrolyseproces verstoren.

Hoewel het in dit proefschrift gepresenteerde werk zeer fundamenteel is, biedt het hopelijk enkele richtlijnen bij het zoeken naar praktische oplossingen voor een efficiëntere scheiding van de vorming van chloor en zuurstof, in het bijzonder voor zoutwater elektrolyse. Het idee dat massatransport van chloride de belangrijkste (en wellicht enige) factor is die de selectiviteit beïnvloedt, zou zoutwater elektrolyse nieuwe onderzoeksrichtingen in kunnen sturen. Een doorbraak in dit onderzoeksveld kan het onderzoek naar waterstof als energiedrager de nodige aandacht geven. Het kan een sterke impuls geven aan de publieke en zakelijke interesse om een energie-infrastructuur op basis van elektrolyse en brandstofcellen te realiseren.