DECIPHERING STRUCTURE-ACTIVITY CORRELATION IN BIMETALLIC METAL OXIDE CATALYSTS DURING ELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING

ANUBHA RAJPUT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

July 2025

Deciphering Structure-Activity Correlation in Bimetallic Metal Oxide Catalysts During Electrochemical Water Splitting

by

ANUBHA RAJPUT

Department of Chemistry

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
July 2025

Dedicated to my Grandfather and
(Late) Grandmother

Certificate

This is to certify that the thesis entitled **"Deciphering Structure-Activity Correlation in Bimetallic Metal Oxide Catalysts During Electrochemical Water Splitting"**, submitted by **Ms Anubha Rajput** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Chemistry, is a record of the original, bonafide research work carried out by her under our supervision and guidance. The thesis has reached the standards fulfilling the requirements of the regulations related to the award of the degree.

The results of this thesis have not been submitted in part or in whole to any other university or institute for awarding any degree or diploma to the best of our knowledge.

Date:

Prof. Biswarup Chakraborty
Department of Chemistry,
Indian Institute of Technology Delhi

Acknowledgements

Above all else, I express my deepest gratitude to my PhD supervisor, **Prof. Biswarup Chakraborty**, for rewarding me with a momentous opportunity to join the PEC lab. Since the first day of my PhD, he has been immensely supportive, taught me professional etiquette, and always encouraged me to move forward in life. His far-sightedness and passion for research made my PhD smooth and inculcated in me the determination to work hard for my career. I am thankful for his moral upheaval in emotionally fragile times and for not letting me deviate from my goal even for a moment.

I would also like to thank my Student Research Committee members, **Prof. Anil Jacob Elias**, **Prof. Subrata Kundu** and **Prof. Prithviraj Mukhopadhyay**, for their critical, insightful and valuable suggestions during the research progress presentations and PhD synopsis presentation, which helped me improve my research presentation skills. I extend my thanks to my collaborators during the PhD: Prof. Dibyajyoti Ghosh, IIT Delhi; Prof. Pralok Kumar Samanta, BITS Pilani, Hyderabad; Prof. Soutik Betal, IIT Delhi, and Prof. Saikat Dutta, Amity University, Noida.

I am also grateful to the Department of Chemistry, Central Research Facility, and the Nanoscale Research Facility at IIT Delhi for the high-end instrument facilities. I would also like to thank the people in the Department of Chemistry office, the accounts section, and the postgraduate administration for helping me with all the official documentation and formalities. FITT at IIT Delhi for assisting me with filing the patent and IRD, IIT Delhi for their Research Excellence Travel Award for attending the International Conference in Warsaw, Poland. I want to acknowledge the **INSPIRE Programme, Department of Science and Technology, India**, for the Junior Research Fellowship at the beginning of my PhD and later the **Prime Minister's Research Fellowship (PMRF)** for Junior and Senior Research Fellowship.

I am thankful to all the present and past members of the PEC lab for helping me during my PhD journey. I thank my batchmate **Avinava** for the

fruitful discussions during initial work projects and PhD coursework. Needless to say, I am so obliged to my lab juniors for the profound love and respect I got from them. **Laxmikanta** and **Nidhi**, who are my contemporaries, have always been my mental support, cheering me during the highs in life and supporting me in my blues. **Hirak** and **Krishna**, who are my juniors, are like younger brothers to me. Their tea-time companionship, filled with scientific discussions, will be a thing to remember. Besides, I am thankful to **Dikshita, Anup, Simmi, Deepak**, and all the project students who have given me immense respect. I am incredibly thankful to my friend **Ghaffar, his wife, and his children** for making me feel at home even on campus. Ghaffar was my biggest support and motivator during my PhD journey. Finally, I am so happy to have my **fur buddies** on the campus, who constantly keep me joyful and serving whom is no less than worship for me.

I extend my heartiest gratitude to Dr Dinesh Kumar, the best chemistry teacher, who is like a father figure. He always inspired me to work hard, and I owe my Bachelor's/Master's gold medals to him.

As importantly, I am indebted to my family, **parents, grandparents, and brother,** who always stood by my side and supported me in every life decision. I will owe them whatever I become in life. My parents always had my back and taught me to stand firm in society. They made me independent and took immense pride in even small accomplishments of mine. Most importantly, I am filled with love, respect, and gratitude towards my grandparents. My grandfather was my first teacher, taught me, and took care of all my academic needs even till my high school. My grandmother was my biggest cheerleader, loved me unconditionally, and wanted to see me on top of the world.

Eventually, I thank all the people who supported me, motivated me, and made my PhD journey an easy voyage!

Anubha Rajput

Abstract

Owing to the ever-increasing global energy demand, the utilization of non-renewable and non-sustainable fossil fuels has increased manyfold. The combustion of fossil fuels has a severe negative environmental impact. According to the sixth assessment report by IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), published in 2021, the global temperature has increased by nearly 1.1°C since 1850-1900 due to the release of heat-trapping gases into the atmosphere, which is anticipated to grow further in a few years. Hydrogen gas is a sustainable, energy-dense, and carbon-neutral energy carrier, which is the most suitable alternative to fossil fuels to realize global energy demands. Solar energy is one of the most abundant natural resources, and it can be converted into electricity energy and used further for hydrogen production. However, regional or seasonal factors make solar energy sources generally discontinuous and variable. Electrochemical water splitting to produce hydrogen and oxygen is one of the most sustainable and non-carbonaceous strategies for converting electrical energy to chemical energy, thus overcoming the intermittent nature of solar energy. Out of the two composite reactions of overall water-splitting (OWS), i.e. oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER), the OER is inherently sluggish owing to the involvement of four proton-coupled-electron-transfer (PCET) steps.

To increase the efficiency of the OWS process, the transition metal-based oxides have emerged to be effective in facilitating the water-splitting reaction and speeding up the kinetics. The incorporation of high-valent 4d or 5d metals like W or Mo into metal oxides leads to the formation of stable oxides (ABO_4) where W and Mo are present as an oxy anion, $[BO_4]^{-2}$ (B = Mo/W) and A represent the transition metal. These bimetallic oxides possess such an electronic structure that the surface adsorption-desorption kinetics of the reaction intermediate for these ternary oxides would be optimum. However, bimetallic oxides (BMOs) like transition metal molybdates (TMMs) and transition metal tungstates (TMTs) are found to undergo structural transformation to metal oxides, hydroxides, or

oxyhydroxides under alkaline conditions. The unique electronic properties of the BMOs can directly affect their electrochemical stability. However, the BMOs lack bifunctionality and stability. In this regard, the spinel ferrite materials have been found to exhibit bifunctionality towards water splitting as well as structural robustness during the alkaline electrolysis. In this thesis entitled **"Deciphering Structure-Activity Correlation in Bimetallic Metal Oxide Catalysts During Electrochemical Water Splitting"**, the electrocatalytic transformation of wolframite-like TMMs/TMTs and spinel ferrites towards in-situ evolved electroactive species has been studied, and the structure-activity has been established to decipher the water splitting mechanism, coupled with the DFT study. The experimental electrokinetic study of the activation energy, rate-limiting step, reaction order, charge transfer coefficient, etc., is also essential to study the comprehensive water splitting mechanism.

Therefore, in the first work chapter, the study on the hydrothermally synthesized Fe-based TMM/TMT, i.e., $FeMoO_4$ and $FeWO_4$, has been carried out experimentally and theoretically to study the influence of Fe on the electronic structure and the energetics of the electroactive species formation. The greater activity of the molybdate analogue was evident from the low overpotential of 244 (±5) mV compared to 282 (±3) mV for $FeWO_4$ at 10 mA cm^{-2}. $FeMoO_4$ also showed a higher TOF of 2.7×10^{-3} s^{-1}. The time-dependent quasi-in situ Raman analyses (Raman analyses performed immediately after the electroanalysis) reveal a potential-driven hydrolytic dissolution of $[MoO_4]^{-2}$ from $FeMoO_4$ to form α-FeO(OH) as the electroactive species, while $FeWO_4$ remains relatively stable. The higher ionic character of the Fe-O-Mo bond and low decomposition enthalpy (ΔH_D) of $FeMoO_4$ favour the electrocatalytic decomposition of $FeMoO_4$. The peroxo (O-O) bond formation is found to be rate-limiting with a minimum potential barrier of 38 kJ mol^{-1} in the case of $FeMoO_4$. This chapter combines the experimental and theoretical study of the effect of electronic structure and bonding in the catalyst on its in-situ transformation during electrocatalytic OER.

In the following work chapter, $NiMoO_4$ and $NiWO_4$ have been studied as bimetallic metal oxide catalysts as the OER electrocatalysts, and their in-situ structural transformation during alkaline electrolysis has been studied. Through the quasi-in-situ Raman examination of the electrodes, it is found that after a few CV cycles, the $NiMoO_4$ transformed to $NiO(OH)_{ED}$ (ED: electrochemically derived), while $NiWO_4$ stays stable. $NiMoO_4$ first transforms to the isolable NiO phase in the absence of potential, which then transforms into $NiO(OH)_{ED}$ when subjected to a potential bias. At the same time, such transformation is absent in $NiWO_4$. The conversion of $NiMoO_4$ into $NiO(OH)_{ED}$ is due to the more ionic nature of the Ni-O-Mo bond, contrary to the Ni-O-W bond, which has more covalent characters. The in-situ evolved $NiO(OH)_{ED}$ showed a lower overpotential and lower Tafel slope of 238 (±6) mV and 26 mV $dec^{-1,}$ respectively. This study explains that monoclinic $NiMoO_4$ is an inherently unstable electro(pre)catalyst that undergoes structural transformation to $NiO(OH)_{ED}$ as the real catalytic phase.

The following work chapter investigates the in-situ transformation of $MnMoO_4$ to the final active phase during OER in alkaline pH. It was observed that $MnMoO_4$ undergoes alkaline dissolution to form α-MnO_2, which further transforms to δ-MnO_2 as the final active phase under potential bias. While transforming from α-MnO_2 to δ-MnO_2 phase, an intermediate thermally stable mixed-phase α/δ-MnO_2 is formed after 10 CV cycles. This mixed phase has the overpotential of 239 mV at 333 K. Anodic transfer coefficient (α_a) of 0.7 and unimolecular reaction order for [OH]- are obtained from temperature-dependent OER investigation. The enhanced OER activity on α/δ-MnO_2 is due to the rapid electrokinetics owing to a low activation barrier of 9.77 k J mol^{-1} and a high exchange current density (j_0) of 0.095 mA cm^{-2}. The DFT study on δ-MnO_2 shows that the cleavage of the OH_{ad} (ad = adsorbed) bond to generate the O_{ad} is the rate-limiting step for OER. Here, the OER process is elucidated by tracking the reactive phases produced by the $MnMoO_4$ pre-catalyst, comprehensive electro-kinetics, and theoretical analysis.

The subsequent chapter deals with a comparative OER study of a series of 3d TMTs, $A^{II}W^{VI}O_4$ (M = Mn/Fe/Co/Ni), correlating their electronic structure with their electrochemical stability by experimental and theoretical studies. The variation of 3d metal atoms in $[AO_6]_{Oh}$ helps to understand the role of 3d metals in controlling the electronic structure and stability of the tungstate lattices under anodic potential. Among all the examined TMTs, $MnWO_4$ shows the most labile structure, whereas $NiWO_4$ is stable up to a high anodic potential of ~1.68 V (vs RHE). Potential-dependent hydrolytic $[WO_4]^{-2}$ dissolution to form AO_x active species depends on the electronic properties of the lattice-like crystal field splitting energy (CFSE), formation enthalpy (ΔH_f), decomposition enthalpy (ΔH_d), and Madelung energy. The analysis of the magnitude of the Löwdin and Bader charges on A of the A-μ_2-O-W bond confirmed the highest degree of ionic characters in the Mn-O-W bond, which gradually decreased on moving from Mn to Ni in the 3d series. The degree of ionicity or covalency in the MWO_4 lattice directly influences the catalysts' electronic structure, stability, and activity.

The last work chapter studies the electrocatalytic bifunctional performance of structurally stable bimetallic spinel oxide. The ca. 5 nm $SnFe_2O_4$ nanoparticles have been prepared, and their electrocatalytic activity is compared with that of the parent ferrite, Fe_3O_4. $SnFe_2O_4$ nanoparticles behaved as a bi-functional electrocatalyst under alkaline conditions, with a fair OER and HER activity and appreciable long-term stability at lower cathodic/anodic potentials. After a 12 h OER-CA at a high potential of 1.64 V (vs. RHE), $SnFe_2O_4$ transformed to a mixed phase of Fe(O)OH, indicating the participation of Fe in the OER process. The higher activity was evident from a low activation energy of 28.71 kJ mol^{-1} for OER performed by $SnFe_2O_4$, which is threefold less than Fe_3O_4. However, understanding the reaction mechanism on an atomic scale is crucial to studying the role of heteroatom (here, p-block Sn) doping in improving catalyst activity. The density functional theory (DFT) study of the OER mechanism on the (001) plane of the inverse spinel $SnFe_2O_4$ and Fe_3O_4 shows the formation of OOH_{ad} is the RDS for $SnFe_2O_4$, while O_{ad} formation is found to be the RDS for Fe_3O_4. It is discovered that a synergy between Fe^{III}_{Oh} and the nearby Sn^{II}_{Oh} atoms is

responsible for stabilizing the OER intermediates, thereby enhancing the catalytic OER activity of $SnFe_2O_4$ as compared to the parent Fe_3O_4 catalyst.

सारांश

लगातार बढ़ती वैश्विक ऊर्जा मांग के कारण, गैर-नवीकरणीय और गैर-टिकाऊ जीवाश्म ईंधन का उपयोग कई गुना बढ़ गया है। जीवाश्म ईंधन के दहन से पर्यावरण पर गंभीर नकारात्मक प्रभाव पड़ता है। 2021 में प्रकाशित IPCC (जलवायु परिवर्तन पर अंतर-सरकारी पैनल) की छठी मूल्यांकन रिपोर्ट के अनुसार, वायुमंडल में ऊष्मा-फँसाने वाली गैसों के निकलने के कारण 1850-1900 से वैश्विक तापमान में लगभग 1.1°C की वृद्धि हुई है, जिसके कुछ वर्षों में और बढ़ने का अनुमान है। हाइड्रोजन गैस एक टिकाऊ, ऊर्जा-घनी और कार्बन-तटस्थ ऊर्जा वाहक है, जो वैश्विक ऊर्जा मांगों को पूरा करने के लिए जीवाश्म ईंधन का सबसे उपयुक्त विकल्प है। सौर ऊर्जा सबसे प्रचुर प्राकृतिक संसाधनों में से एक है जिसे बिजली ऊर्जा में परिवर्तित किया जा सकता है, जिसका उपयोग हाइड्रोजन उत्पादन के लिए किया जा सकता है। हालाँकि, क्षेत्रीय या मौसमी कारकों के कारण सौर ऊर्जा स्रोत आम तौर पर असंतत और परिवर्तनशील होता है। हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का उत्पादन करने के लिए विद्युत रासायनिक जल विभाजन विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित करने के लिए सबसे टिकाऊ और गैर-कार्बोनेसियस रणनीतियों में से एक है, इस प्रकार सौर ऊर्जा की आंतरायिक प्रकृति पर काबू पाया जा सकता है। समग्र जल-विभाजन (OWS) की दो मिश्रित प्रतिक्रियाओं में से, यानी ऑक्सीजन विकास प्रतिक्रिया (OER) और हाइड्रोजन विकास प्रतिक्रिया (HER), OER चार प्रोटॉन-युग्मित-इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण (PCET) चरणों की भागीदारी के कारण स्वाभाविक रूप से सुस्त है।

OWS प्रक्रिया की दक्षता बढ़ाने के लिए, संक्रमण धातु-आधारित ऑक्साइड जल-विभाजन प्रतिक्रिया को सुविधाजनक बनाने और गतिज को गति देने में प्रभावी साबित हुए हैं। उच्च-संयोजक 4d या 5d धातुओं जैसे W या Mo को धातु ऑक्साइड में शामिल करने से स्थिर ऑक्साइड (ABO_4) का निर्माण होता है इन द्विधात्विक ऑक्साइड में ऐसी इलेक्ट्रॉनिक संरचना होती है कि इन त्रिधात्विक ऑक्साइड के लिए प्रतिक्रिया मध्यवर्ती की सतह अधिशोषण-विशोषण गतिकी इष्टतम होगी। हालाँकि, संक्रमण धातु मोलिब्डेट

(TMM) और संक्रमण धातु टंगस्टेट (TMT) जैसे द्विधात्विक ऑक्साइड (BMO) क्षारीय परिस्थितियों में धातु ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड या ऑक्सीहाइड्रॉक्साइड में संरचनात्मक परिवर्तन से गुजरते पाए जाते हैं। BMO के अद्वितीय इलेक्ट्रॉनिक गुण सीधे उनकी विद्युत रासायनिक स्थिरता को प्रभावित कर सकते हैं। हालाँकि, BMO में द्विक्रियाशीलता और स्थिरता का अभाव है। इस संबंध में, स्पिनल फेराइट सामग्री क्षारीय इलेक्ट्रोलिसिस के दौरान जल विभाजन के साथ-साथ संरचनात्मक मजबूती के प्रति द्विक्रियाशीलता प्रदर्शित करती पाई गई है। "**इलेक्ट्रोकेमिकल वॉटर स्प्लिटिंग के दौरान बाईमेटेलिक मेटल ऑक्साइड उत्प्रेरकों में संरचना-गतिविधि सहसंबंध को समझना**" शीर्षक वाली इस थीसिस में, वोल्फ्रामाइट जैसे टीएमएम/टीएमटी और स्पिनल फेराइट्स के इन-सीटू विकसित इलेक्ट्रोएक्टिव प्रजातियों के प्रति इलेक्ट्रोकैटेलिटिक परिवर्तन का अध्ययन किया गया है, और डीएफटी अध्ययन के साथ मिलकर जल विभाजन तंत्र को समझने के लिए संरचना-गतिविधि स्थापित की गई है। व्यापक जल विभाजन तंत्र का अध्ययन करने के लिए सक्रियण ऊर्जा, दर-सीमित चरण, प्रतिक्रिया क्रम, चार्ज ट्रांसफर गुणांक आदि का प्रयोगात्मक इलेक्ट्रोकाइनेटिक अध्ययन भी महत्वपूर्ण है।

इसलिए, पहले कार्य अध्याय में, इलेक्ट्रोनिक संरचना और इलेक्ट्रोएक्टिव प्रजातियों के गठन की ऊर्जा पर Fe के प्रभाव का अध्ययन करने के लिए हाइड्रोथर्मल रूप से संश्लेषित Fe-आधारित TMM/TMT, यानी $FeMoO_4$ और $FeWO_4$ पर अध्ययन प्रयोगात्मक और सैद्धांतिक रूप से किया गया है मोलिब्डेट एनालॉग की अधिक सक्रियता 10 mA cm^{-2} पर $FeWO_4$ के लिए 282 (±3) mV की तुलना में 244 (±5) mV के कम ओवरपोटेंशियल से स्पष्ट थी। FeMoO4 ने 2.7×10^{-3} s^{-1} की उच्च टर्नओवर आवृत्ति भी दिखाई। समय-निर्भर अर्ध-इन-सीटू रमन विश्लेषण से पता चलता है कि $FeMoO_4$ से $[MoO_4]^{-2}$ का संभावित-संचालित हाइड्रोलिटिक विघटन इलेक्ट्रोएक्टिव प्रजाति के रूप में α-FeO(OH) बनाता है जबकि $FeWO_4$ अपेक्षाकृत स्थिर रहता है। Fe-O-Mo बॉन्ड का उच्च आयनिक चरित्र और $FeMoO_4$ का कम अपघटन एन्थैल्पी (ΔH_D) $FeMoO_4$ के इलेक्ट्रोकैटेलिटिक अपघटन का पक्षधर है। $FeMoO_4$ के मामले में पेरोक्सो (O-O) बॉन्ड गठन 38 kJ mol^{-1} के न्यूनतम संभावित अवरोध के साथ दर-सीमित पाया गया है। यह

अध्याय इलेक्ट्रोकैटेलिटिक ओईआर के दौरान उत्प्रेरक में इलेक्ट्रॉनिक संरचना और बंधन के प्रभाव के प्रयोगात्मक और सैद्धांतिक अध्ययन को जोड़ता है।

अगले कार्य अध्याय में, $NiMoO_4$ और $NiWO_4$ का OER इलेक्ट्रोकैटेलिस्ट के रूप में द्विधात्विक धातु ऑक्साइड उत्प्रेरक के रूप में अध्ययन किया गया है, और क्षारीय इलेक्ट्रोलिसिस के दौरान उनके इन-सीटू संरचनात्मक परिवर्तन का अध्ययन किया गया है। इलेक्ट्रोड की अर्ध-इन-सीटू रमन परीक्षा के माध्यम से, यह पाया गया है कि कुछ चक्रीय वोल्टामेट्री (CV) चक्रों के बाद, $NiMoO_4$ $NiO(OH)_{ED}$ (ED: इलेक्ट्रोकेमिकली व्युत्पन्न) में परिवर्तित हो गया, जबकि $NiWO_4$ स्थिर रहता है। $NiMoO_4$ पहले विभव की अनुपस्थिति में पृथक NiO चरण में परिवर्तित होता है, जो फिर विभव पूर्वाग्रह के अधीन होने पर $NiO(OH)_{ED}$ में परिवर्तित हो जाता है, जबकि $NiWO_4$ में ऐसा परिवर्तन अनुपस्थित है। $NiMoO_4$ का $NiO(OH)_{ED}$ में रूपांतरण Ni-O-Mo बंध की अधिक आयनिक प्रकृति के कारण होता है इन-सीटू विकसित NiO(OH)ED ने क्रमशः 238 (±6) mV और 26 mV dec^{-1} का निचला ओवरपोटेंशियल और निचला टैफेल ढलान दिखाया। यह अध्ययन बताता है कि मोनोक्लिनिक $NiMoO_4$ एक स्वाभाविक रूप से अस्थिर इलेक्ट्रो(प्री) उत्प्रेरक है जो वास्तविक उत्प्रेरक चरण के रूप में $NiO(OH)_{ED}$ में संरचनात्मक परिवर्तन से गुजरता है।

अगले कार्य अध्याय में, क्षारीय pH में OER के दौरान $MnMoO_4$ के अंतिम सक्रिय चरण में इन-सीटू परिवर्तन की जांच की गई है। यह देखा गया कि $MnMoO_4$ क्षारीय विघटन से गुजरता है जिससे α-MnO_2 बनता है, जो आगे संभावित पूर्वाग्रह के तहत अंतिम सक्रिय चरण के रूप में δ-MnO_2 में बदल जाता है। इस मिश्रित चरण में 333 K पर 239 mV की ओवरपोटेंशियल है। तापमान पर निर्भर OER जांच से [OH] के लिए एनोडिक ट्रांसफर गुणांक (α_a) 0.7 और यूनिमॉलिक्युलर प्रतिक्रिया क्रम प्राप्त किया जाता है। α/δ-MnO_2 पर बढ़ी हुई OER गतिविधि 9.77 k J mol^{-1} के कम सक्रियण अवरोध और 0.095 mA cm^{-2} के उच्च विनिमय धारा घनत्व (j_0) के कारण तेज़ इलेक्ट्रोकाइनेटिक्स के कारण है। δ-MnO_2 पर DFT अध्ययन से पता चलता है कि O_{ad} उत्पन्न करने के लिए OH_{ad} बॉन्ड का विभाजन OER के लिए दर-सीमित चरण है। यहाँ, $MnMoO_4$ प्री-कैटेलिस्ट, व्यापक

इलेक्ट्रो-काइनेटिक्स और सैद्धांतिक विश्लेषण द्वारा उत्पादित प्रतिक्रियाशील चरणों की इन-सीटू ट्रैकिंग का उपयोग करके OER प्रक्रिया को स्पष्ट किया गया है।

अगला अध्याय 3d TMTs, $A^{II}W^{VI}O_4$ (M = Mn/Fe/Co/Ni) की एक श्रृंखला के तुलनात्मक OER अध्ययन और प्रयोगात्मक और सैद्धांतिक अध्ययनों के माध्यम से उनके इलेक्ट्रॉनिक संरचना को उनके विद्युत रासायनिक स्थायित्व के साथ सहसंबंधित करने से संबंधित है। 3d धातु परमाणु $[AO_6]_{Oh}$ का परिवर्तन, एनोडिक विभव के तहत टंगस्टेट जालकों की इलेक्ट्रॉनिक संरचना और स्थिरता को नियंत्रित करने में 3d धातुओं की भूमिका को समझने में मदद करता है। सभी जांचे गए TMTs में, $MnWO_4$ सबसे अधिक अस्थिर संरचना दिखाता है, जबकि NiWO4 ~1.68 V (बनाम RHE) के उच्च एनोडिक विभव तक स्थिर रहता है। AO_x सक्रिय स्पीशीज बनाने के लिए विभव-निर्भर हाइड्रोलाइटिक $[WO_4]^{-2}$ विघटन, जाली-सदृश क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा (CFSE), निर्माण एन्थैल्पी (ΔH_f), अपघटन एन्थैल्पी (ΔH_d), और मैडेलुंग ऊर्जा के इलेक्ट्रॉनिक गुणों पर निर्भर करता है। A-μ_2-O-W बॉन्ड के A पर लोवडिन और बेडर चार्ज के परिमाण के विश्लेषण ने Mn-O-W बॉन्ड में आयनिक लक्षणों की उच्चतम डिग्री की पुष्टि की, जो 3d श्रृंखला में Mn से Ni की ओर बढ़ने पर धीरे-धीरे कम हो गई। MWO_4 जाली में आयनिकता या सहसंयोजकता की डिग्री सीधे उत्प्रेरक की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, स्थिरता और गतिविधि को प्रभावित करती है।

अंतिम कार्य अध्याय अपेक्षाकृत स्थिर द्विधात्विक स्पिनल ऑक्साइड के इलेक्ट्रोकैटेलिटिक द्विकार्यात्मक प्रदर्शन का अध्ययन करता है। 5 nm. $SnFe_2O_4$ नैनोकणों को तैयार किया गया है और उनकी इलेक्ट्रोकैटेलिटिक गतिविधि की तुलना मूल फेराइट, Fe_3O_4 के साथ की गई है। $SnFe_2O_4$ नैनोकणों ने क्षारीय परिस्थितियों में एक द्वि-कार्यात्मक इलेक्ट्रोकैटेलिस्ट के रूप में व्यवहार किया 1.64 V (बनाम RHE) के उच्च क्षमता पर 12 घंटे के OER-CA के बाद, $SnFe_2O_4$ Fe(O)OH के मिश्रित चरण में बदल गया, जो OER प्रक्रिया में Fe की भागीदारी को दर्शाता है। उच्च गतिविधि $SnFe_2O_4$ द्वारा किए गए OER के लिए 28.71 kJ mol^{-1} के कम सक्रियण से स्पष्ट थी, जो Fe_3O_4 से तीन गुना कम है। हालांकि, उत्प्रेरक गतिविधि को बेहतर बनाने में हेटेरोएटम (यहां p-ब्लॉक

Sn) डोपिंग की भूमिका का अध्ययन करने के लिए प्रतिक्रिया तंत्र की परमाणु पैमाने की समझ महत्वपूर्ण है। व्युत्क्रम स्पिनल $SnFe_2O_4$ और Fe_3O_4 के (001) तल पर OER तंत्र के घनत्व कार्यात्मक सिद्धांत (DFT) अध्ययन से पता चलता है कि OOH_{ad} का गठन $SnFe_2O_4$ के लिए RDS है यह पता चला है कि Fe^{III}_{Oh} और निकटवर्ती Sn^{II}_{Oh} परमाणुओं के बीच सहक्रिया OER मध्यवर्ती को स्थिर करने के लिए जिम्मेदार है, जिससे मूल Fe_3O_4 उत्प्रेरक की तुलना में $SnFe_2O_4$ की उत्प्रेरक OER गतिविधि में वृद्धि होती है।

Table of Contents

Table of Contents

Table of Contents

Table of Contents

Table of Contents

List of Figures

List of Figures

List of Figures

List of Figures

Abbreviations

AEM	**A**dsorbate **E**volution **M**echanism
BET	**B**runauer–**E**mmett–**T**eller
CA	**C**hrono**a**mperometry
CBC	**C**onduction **B**and
CC	**C**arbon **C**loth
CBM	**C**onduction **B**and **M**inima
CE	**C**ounter **E**lectrode
CFSE	**C**rystal **F**ield **S**tabilization **E**nergy
CV	**C**yclic **V**oltammetry
DFT	**D**ensity **F**unctional **T**heory
DOS	**D**ensity **o**f **S**tates
EDX	**E**nergy **D**ispersive **X**-ray
EIS	**E**lectrochemical **I**mpedance **S**pectroscopy
ECSA	**E**lectro**c**hemical **S**urface **A**rea
EPR	**E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance
FE	**F**aradaic **E**fficiency
F_E	**F**ermi **E**nergy
FESEM	**F**ield **E**mission **S**canning **E**lectron **M**icroscopy
FTIR	**F**ourier **T**ransform **I**nfra**r**ed
GC	**G**lassy **C**arbon
HER	**H**ydrogen **E**volution **R**eaction
HRTEM	**H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy
ICDD	**I**nternational **C**entre for **D**iffraction **D**ata
ICPMS	**I**nductively **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry
JCPDS	**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandards
KIE	**K**inetic **I**sotope **E**ffect
LSV	**L**inear **S**weep **V**oltammetry
LOM	**L**attice **O**xidation **M**echanism
NF	**N**ickel **F**foam
OER	**O**xygen **E**volution **R**eaction
ORR	**O**xygen **R**eduction **R**eaction
OWS	**O**verall **W**ater **S**plitting

Abbreviations

PCET	**P**roton **C**oupled **E**lectron **T**ransfer
PXRD	**P**owder **X**-**r**ay **D**iffraction
RDS	**R**ate **D**etermining **S**tep
RE	**R**eference **E**lectrode
RHE	**R**eversible **H**ydrogen **E**lectrode
SAED	**S**elected **A**rea **E**lectron **D**iffraction
SEM	**S**canning **E**lectron **M**icroscopy
TEM	**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy
TMM	**T**ransition **M**etal **M**olybdates
TMT	**T**ransition **M**etal **T**ungstates
TOF	**T**urn**o**ver **F**requency
UV	**U**ltra**v**iolet
VBM	**V**alence **B**and **M**axima
VB	**V**alence **B**and

Symbols

E_a	activation energy
℃	Celcius
cm	centimetre
α	charge transfer coefficient
R_{ct}	charge transfer resistance
j	current density
ΔH_d	decomposition enthalpy
C_{dl}	double-layer capacitance
eV	electron volt
$j_\circ$	exchange current density
F	Faraday constant
ΔH_f	formation enthalpy
h	hour
K	Kelvin
keV	kilo electron volt
kV	kilo volt
μm	micrometre
mA	milli-Ampere
mL	milliliter
mol	mole
min	minute
nm	nanometre
η	overpotential
m	reaction order
R_s	solution resistance
C_s	specific capacitance
β	symmetry factor
b	Tafel slope
T	temperature