

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/21869> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Schouten, Klaas Jan Pieter

Title: Electrocatalytic carbon dioxide reduction : a mechanistic study

Issue Date: 2013-10-08

Samenvatting

Op dit moment zijn koolwaterstoffen, zoals aardolie en aardgas, wereldwijd de belangrijkste energiebronnen en energiedragers. De verbranding van deze koolwaterstoffen levert, naast de gewenste energie, ook koolstofdioxide (CO_2) op. Dit CO_2 wordt ervan verdacht een van de grootste oorzaken van de huidige opwarming van de aarde te zijn. Dit proefschrift beschrijft het onderzoek naar de omzetting van CO_2 naar koolwaterstoffen, het omgekeerde dus van de verbrandingsreactie. Als hiervoor duurzame energie gebruikt zou worden, zou dit een belangrijke stap zijn in het verminderen van de CO_2 uitstoot en het genereren van duurzame koolwaterstoffen als energiedragers.

Al in de jaren tachtig is in Japan een proces ontdekt waarin CO_2 kan worden gereduceerd naar methaan en ethyleen aan een koperelektrode. Methaan is de belangrijkste component van aardgas, en ethyleen is, naast dat het ook een brandstof is, een belangrijke grondstof voor de chemische industrie. Met dit proces zou duurzaam opgewekte elektrische energie kunnen worden gebruikt om CO_2 om te zetten naar deze belangrijke koolwaterstoffen. Daarom is er al veel onderzoek verricht naar dit systeem. Hierbij is onder andere gevonden dat dit proces alleen aan koper elektrodes plaats vindt, en niet of nauwelijks aan elektrodes van andere materialen. Het oppervlak van de koperelektrode heeft dus bijzondere eigenschappen, die er voor zorgen dat deze reactie, die aan elektrodes van andere metalen niet of heel langzaam verloopt, wel mogelijk is. Deze eigenschappen maken dat koper de katalysator is in dit proces. Een katalysator is een stof die de snelheid van een chemische reactie versnelt, zonder daarbij zelf verbruikt te worden. Als we deze katalytische eigenschappen van koper beter begrijpen, zou dit mogelijkheden kunnen opleveren om het proces van CO_2 reductie verder te

.....

optimaliseren. Hiervoor is het onder andere nodig dat we precies, op moleculair niveau, begrijpen wat er plaats vindt aan het koperoppervlak. Als we namelijk weten via welke reactiestappen en intermediären het CO_2 wordt omgezet naar methaan en ethyleen, zouden we de opbrengst misschien kunnen verhogen, of selectief methaan of ethyleen kunnen maken. De focus van het onderzoek dat gepresenteerd wordt in dit proefschrift is het identificeren van deze reactiestappen en intermediären die gevormd worden bij de omzetting van CO_2 naar methaan en ethyleen.

In hoofdstuk 2 hebben we de reactiestappen vergeleken die bekend zijn van andere processen en reacties waarbij CO_2 wordt omgezet naar koolwaterstoffen. Voorbeelden hiervan zijn de fotosynthese, de manier waarop CO_2 in de natuur door planten wordt omgezet in koolstofketens, en verschillende industriële processen waarin CO_2 kan worden gebruikt om koolwaterstoffen te maken. Na al de verschillende tussen- en eind producten in deze reacties vergeleken te hebben, hebben we geconcludeerd dat er vier algemene routes zijn waarin CO_2 wordt gereduceerd: (1) methaan wordt gevormd via carboxyl (COOH) en koolstofmonoxide (CO), (2) methanol wordt gevormd via formaat (HCOO) en formaldehyde, (3) ethyleen wordt gevormd via de koppeling van koolstofmonoxide, en (4) voor langere koolstofketens wordt CO_2 gekoppeld aan bestaande koolstofketens, wat lijkt op de manier zoals dit in fotosynthese gebeurt.

In hoofdstuk 3 hebben we alle organische verbindingen die één (C_1) of twee (C_2) koolstofatomen en een of meer zuurstofatomen bevatten gereduceerd aan een koper elektrode, met als doel om uit te vinden of de reductie van deze stoffen gemeenschappelijke (tussen)producten en/of intermediären hebben met de reductie van CO_2 naar methaan en ethyleen. De hiervoor gebruikte techniek is OLEMS, wat staat voor online elektrochemische massaspectrometrie. Hiermee kunnen we de gasvormige producten die gevormd worden aan de koper elektrode detecteren met een massaspectrometer, terwijl de elektrische potentiaal van de elektrode wordt aangepast. Hierdoor kunnen we de reactie als functie van de potentiaal bestuderen. Op basis van de resultaten hebben we geconcludeerd dat voor de C_1 route naar methaan de vorming van formyl (HCO) belangrijk is. Voor de C_2 route naar ethyleen wordt er eerst aan het koperoppervlak een dimeer gevormd van koolstofmonoxide, waarna een enolaat of een oxametallacycle wordt gevormd. Laatstgenoemde intermediären kunnen verklaren waarom selectief

ethyleen als C_2 product wordt gevormd.

Omdat uit de wetenschappelijke literatuur al bekend was dat de vorming van methaan en ethyleen ook afhangt van de structuur van het oppervlak, hebben we de invloed van eenkristallijne koperelektrodes op de reductie van CO_2 bestudeerd. In deze eenkristallen zitten de atomen in een rooster gerangschikt. Door het eenkristal onder verschillende hoeken door te snijden, kunnen verschillende oppervlaktestructuren worden verkregen. In hoofdstuk 4 wordt een elektrochemische methode gepresenteerd om deze verschillende structuren te kunnen onderscheiden. Dit is nodig om zodoende de oppervlakte structuur te kunnen relateren aan de CO_2 reductie. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van cyclische voltammetrie in basische oplossingen. Bij cyclische voltammetrie wordt de stroom gemeten als functie van een constant veranderende potentiaal. De OH^- ionen in de basische oplossing adsorberen bij verschillende potentialen aan het koperoppervlak, afhankelijk van de oppervlaktestructuur, wat resulteert in een verandering in de stroom bij deze potentialen. Dit geeft een karakteristiek voltammogram voor elke eenkristallijne koperelektrode.

In hoofdstuk 5 wordt de reductie van koolstofmonoxide vergeleken op twee van deze koper eenkristallen, nl. Cu(111) en Cu(100). In Cu(111) zitten de atomen zo dicht mogelijk op elkaar gepakt, wat een hexagonaal patroon oplevert. In Cu(100) zitten de atomen in een vierkant patroon, en hebben de atomen wat meer ruimte. Koolstofmonoxide reductie levert dezelfde producten op als koolstofdioxide reductie, en is daarom een belangrijk intermediair in de CO_2 reductie. Door met behulp van de OLEMS techniek de reductie van koolstofmonoxide aan de twee genoemde koper eenkristallen te bestuderen, zijn we erachter gekomen dat er twee verschillende routes zijn die tot de vorming van ethyleen leiden: een route die zowel op Cu(111) als op Cu(100) mogelijk is en samengaat met de vorming van methaan, en een route waarbij selectief alleen ethyleen gevormd op Cu(100). De benodigde elektrische potentiaal voor de tweede route is aanmerkelijke lager dan die van de eerste route.

Omdat de (100) structuur erg belangrijk bleek voor de vorming van ethyleen, zijn we in het onderzoek gepresenteerd in hoofdstuk 6 dieper op deze (100) structuur ingegaan. Hiervoor hebben we gestapte koper eenkristallen gebruikt, om zodoende te kunnen aantonen of grotere gebieden met de (100) structuur, zogenaamde (100) terrassen, of (100) stappen de selectie-

.....

ve vorming van ethyleen katalyseren. Uit dit onderzoek is gebleken dat dit alleen voor (100) terrassen geldt.

In hoofdstuk 7 hebben we de invloed van de pH (de zuurgraad) op de reductie van koolstofdioxide en koolstofmonoxide op Cu(111) en Cu(100) beschreven. De resultaten komen overeen met het voorgestelde mechanisme, waarin twee reactieroutes naar ethyleen kunnen worden onderscheiden: een eerst route die afhankelijk is van de pH en een gemeenschappelijk intermediair (formyl) heeft met de vorming van methaan. Deze route is voornamelijk beschikbaar op Cu(111). De tweede route naar ethyleen hangt niet af van de pH, en komt alleen voor op Cu(100). Dit wijst op de vorming van een dimeer van koolstofmonoxide als belangrijkste stap in de vorming van ethyleen op Cu(100).