

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/37172> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Kortlever, Ruud

Title: Selective and efficient electrochemical CO₂ reduction on nanostructured catalysts

Issue Date: 2015-12-22

Samenvatting

Koolstofdioxide speelt een vitale rol in leven zoals wij het kennen, aangezien het de voornaamste bron van koolstof is: de basis voor het leven op aarde. Sinds de Industriële Revolutie, tussen 1760-1840, is de concentratie van koolstofdioxide in de atmosfeer snel gestegen door koolstofdioxide emissies van de mens. Deze emissies worden voornamelijk veroorzaakt door de toenemende consumptie van fossiele brandstoffen. Aangezien de toenemende concentratie van koolstofdioxide in de atmosfeer serieuze consequenties kan hebben voor de biosfeer en de condities op aarde, is er een behoefte om de concentratie koolstofdioxide in de atmosfeer en de uitstoot ervan te beheersen.

Het onderzoek dat beschreven wordt in dit proefschrift gaat over elektrokatalytische reductie van koolstofdioxide naar brandstoffen of waardevolle chemicaliën op nanogestructureerde elektrodes. Elektrokatalytische koolstofdioxidereductie kan mogelijk gebruikt worden om de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer te beheersen en om de antropogene koolstofcyclus te sluiten. Wanneer duurzame energie gebruikt wordt om koolstofdioxide te reduceren, kan dit systeem ook gebruikt worden om duurzame energie op te slaan. Belangrijke parameters voor het ontwerpen en testen van nieuwe katalysatoren voor de reductie van koolstofdioxide zijn het overpotentiaal dat benodigd is voor de reductie, een maatstaf voor de energie-efficiëntie van de katalysator, en de stroomdichtheid, wat de snelheid van de elektrokatalytische reactie aangeeft. Daarnaast wordt de productdistributie gedurende CO₂ reductie bestudeerd met 'online' methodes zoals OLEMS, 'online' HPLC en GC.

Allereerst wordt een overzicht gegeven van gerapporteerde heterogene en geïmmobiliseerde homogene elektrokatalysatoren voor de reductie van CO₂ en de mechanismes waarmee ze producten vormen in Hoofdstuk 2. Er is veel moeite gestoken in het begrijpen van het mechanisme van CO₂ reductie op koper, aangezien koper unieke katalytische eigenschappen heeft en als enige katalysator koolwaterstoffen zoals methaan, ethyleen en ethanol maakt met een redelijke faradaïsche efficiëntie. Het mechanisme van CO₂ reductie op andere metalen blijft nog grotendeels onbekend. We merken daarnaast op dat parameters zoals de compositie en pH van het elektrolyt de uitkomst van de reactie drastisch kunnen veranderen.

.....

In Hoofdstuk 3 wordt de reductie van CO₂ op koper in zwak basische media besproken. Aangezien er een carbonaat buffer wordt gevormd wanneer CO₂ door een basische oplossing wordt gebubbeld, is dit systeem nog niet eerder bestudeerd. We observeren een verschil in de voltammetrie van CO₂ reductie in fosfaat buffers met een verschillend initieel pH. In een elektrolyt dat een initieel pH van 11.6 had, wordt een reductiepiek gezien rond -0.6 – -0.7 V vs. RHE. Deze reductiepiek werd eerder beschreven in de literatuur en werd toegeschreven aan de formatie van een laag van geadsorbeerd CO, wat een tussenproduct is in de reductie van CO₂ op koper. Echter, met de hulp van ‘online’ HPLC laten we zien dat mierenzuur gevormd wordt rond de potentialen waar de reductie piek gezien wordt in de voltammetrie. Daarnaast laten we zien dat mierenzuur ook geproduceerd wordt rond deze potentialen in een bicarbonaatbuffer in de afwezigheid van CO₂. Daarom veronderstellen we dat de geobserveerde reductiepiek veroorzaakt wordt door de directe of indirecte reductie van bicarbonaat op koper. De reductie van bicarbonaat op koper wordt beïnvloed door de anionen en kationen die aanwezig zijn in het elektrolyt en kan versterkt worden door het ruwer maken van de elektrode.

Voor twee-elektron overdrachtsreacties wordt verwacht dat er “reversibele elektrokatalysatoren” bestaan, aangezien normaliter alleen een enkel tussenproduct gestabiliseerd dient te worden. Daarom wordt in Hoofdstuk 3 de mogelijkheid bestudeerd om CO₂ reductie naar mierenzuur te doen op een katalysator die actief is voor de oxidatie van mierenzuur naar CO₂. Aangezien katalysatoren die actief zijn voor mierenzuur oxidatie normaliter platina of palladium bevatten, hebben we zowel platina als palladium gecombineerd om een elektrokatalysator te creëren die reversibele katalyse kan doen. Het potentiaal waarbij CO₂ reductie naar mierenzuur begint was -0.05 V vs. RHE op elektrogedepositeerde palladiumlagen op een polykristallijne platina elektrode, wat een verschil van meer dan 1 V is ten opzichte van een polykristallijne palladium elektrode. Bovendien is dit potentiaal erg dicht bij de theoretische evenwichtspotentiaal van 0.02 V vs. RHE in dit elektrolyt. Bij lage overpotentialen wordt een piek in de productie van mierenzuur gezien, terwijl bij hogere overpotentialen een continue productie van mierenzuur wordt geobserveerd. De productiepiek bij lage overpotentialen wordt gelieerd aan de directe of indirecte

.....

reductie van bicarbonaat en de mierenzuurproductie bij hoge overpotentialen aan directe CO₂ reductie. Uiteindelijk laten we zien dat reversibele CO₂ reductie tot mierenzuur en mierenzuur oxidatie naar CO₂ plaats kan vinden op de Pd-Pt elektrode. De productie van mierenzuur wordt echter gehinderd door een deactivatie van de katalysator die waarschijnlijk veroorzaakt wordt door CO vergiftiging van de katalysator.

Om deze deactivatie te voorkomen, en om dus ook een actieve katalysator voor CO₂ reductie naar mierenzuur te ontwikkelen, wordt in Hoofdstuk 5 een serie Pd_xPt_(100-x)/C nanodeeltjes gesynthetiseerd en wordt hun katalytische eigenschappen getest. We laten zien dat Pd₉₀Pt₁₀/C de optimale compositie is voor mierenzuur oxidatie. Dit wordt verklaard door het opbreken van platina ensembles die actief zijn voor de dehydratie van mierenzuur naar CO en dus ook verantwoordelijk zijn voor CO vergiftiging van de katalysator. De optimale compositie voor CO₂ reductie naar mierenzuur is Pd₇₀Pt₃₀/C, wat een indicatie is dat het opbreken van platina ensembles minder belangrijk is voor CO₂ reductie dan voor mierenzuur oxidatie. De superieure katalytische eigenschappen van Pd₇Pt₃₀/C worden toegeschreven aan het bijstellen van het d-band center door Pd en Pt te mengen en aan de spanning in het kristalrooster door het toevoegen van de grotere platina atomen. Een maximale faradaïsche efficiëntie naar mierenzuur van 88% is behaald na een uur elektrolyse bij -0.4 V vs. RHE, wat aantoont dat de snelle deactivatie die eerder werd gezien met Pd-Pt elektroden voorkomen kan worden door het bijstellen van de compositie van de katalysator. Deze faradaïsche efficiëntie is hoger of competitief met efficiënties die eerder werden gerapporteerd voor ander katalysatoren, maar werd behaald bij een substantieel lagere overpotentiaal. Helaas verminderde de faradaïsche efficiëntie naar 58% na twee uur elektrolyse.

In Hoofdstuk 6 wordt de elektrochemische reductie van CO₂ op PdAu elektroden besproken. De combinatie van palladium en goud werd gekozen om de bindingssterkte van CO op het oppervlak van de katalysator bij te stellen, aangezien in de literatuur werd voorgesteld dat dit een belangrijke parameter is voor het ontwerpen van een katalysator voor de reductie van CO₂ naar koolwaterstoffen. Zowel met elektrogedepositeerde palladiumlagen op een polykristallijne goud elektrode als met monolagen palladium op een

polykristallijne goudelektrode observeren we de productie van een mengsel C₁-C₅ koolwaterstoffen, bestaande uit methaan, ethyleen, ethaan, propyleen, propaan, 1-buteen, isobutaan, butaan, 2-methyl-butaan, pentaan en penteen, zij het met lage faradaïsche efficiënties. Naast deze gasvormige producten worden vloeibare producten zoals mierenzuur, methanol, ethanol en azijnzuur geobserveerd. We stellen voor dat deze hogere koolwaterstoffen gevormd worden door een polymerisatie van -CH₂ groepen die geadsorbeerd zijn op het oppervlak van de katalysator. Door de hoeveelheid van palladium op een polykristallijne goudelektrode te verhogen laten we zien dat de activiteit naar de productie van hogere koolwaterstoffen stijgt, wat een indicatie is dat de actieve katalysator waarschijnlijk een palladiumrijke PdAu legering is die zich dichtbij of op het oppervlak bevindt. Het effect van het support material gedurende de reductie van CO₂ en de oxidatie van mierenzuur op Pd₇₀P₃₀ nanodeeltjes, die ontwikkeld werden in Hoofdstuk 5, wordt bestudeerd in Hoofdstuk 7. Een duidelijk support effect wordt gezien voor zowel mierenzuur oxidatie als voor CO₂ reductie. De elektro-oxidatie van mierenzuur geeft hogere stroomdichtheden in de voorwaartsgaande scans met nanodeeltjes op gereduceerd grafeen oxide (rGO) en multi-walled koolstof nanobuizen (MWCNT) als support. In de teruggaande scan geven de nanodeeltjes op MWCNT veel hogere stroomdichtheden dan de nanodeeltjes op rGO en Vulcan XC-72. De reductie van CO₂ naar mierenzuur met nanodeeltjes op rGO verloopt met slechte faradaïsche efficiënties bij alle bestudeerde potentialen. Een piek in de faradaïsche efficiëntie naar mierenzuur wordt gezien bij -0.2 V vs. RHE voor de nanodeeltjes op MWCNT, terwijl de faradaïsche efficiëntie naar mierenzuurproductie op nanodeeltjes op Vulcan XC-72 piekt bij -0.4 V vs. RHE, zoals eerder werd getoond. De faradaïsche efficiëntie van CO₂ reductie naar mierenzuur is bijna 100% op de nanodeeltjes op MWCNT na dertig minuten elektrolyse en verminderd naar 64% na twee uur elektrolyse.