



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Electrocatalytic CO₂ reduction toward liquid fuels : on heterogeneous electrocatalysts and heterogenized molecular catalysts

Birdja, Y.Y.

Citation

Birdja, Y. Y. (2018, April 19). *Electrocatalytic CO₂ reduction toward liquid fuels : on heterogeneous electrocatalysts and heterogenized molecular catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/61513>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/61513>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/61513> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Birdja, Yuvraj Y.

Title: Electrocatalytic CO₂ reduction toward liquid fuels : on heterogeneous electrocatalysts and heterogenized molecular catalysts

Date: 2018-04-19

Samenvatting en Toekomstperspectieven

Samenvatting

Wereldwijde energiegerelateerde uitdagingen hebben in de afgelopen decennia ongekende aandacht en erkenning gekregen, wat geassocieerd wordt met onder andere de toename in kooldioxide uitstoot door verbranding van fossiele brandstoffen, opwarming van de aarde, klimaatverandering en hieruit voortvloeiend het streven om het huidige energiesysteem koolstofvrij te maken. Men is het erover eens dat elektrificatie en het gebruik van hernieuwbare energie een belangrijke rol zullen spelen in toekomstige energiesystemen. Hierbij is elektrokatalyse uitermate belangrijk, aangezien zij de integratie van hernieuwbare elektriciteit in toekomstige energiesystemen mogelijk maakt. Hernieuwbare elektriciteit wordt dan door duurzame processen opgeslagen in chemische bindingen als brandstoffen of grondstoffen. Een bijkomend voordeel is de mogelijkheid om het probleem van onbalans tussen productie en afname van hernieuwbare elektriciteit aan te pakken. De productie van energiedragers uit CO₂ is een veelbelovende strategie om bij te dragen aan de oplossing van bovengenoemde energie en CO₂ gerelateerde problemen. Aangezien de huidige energie infrastructuur geoptimaliseerd is voor vloeibare brandstoffen, welke makkelijker zijn voor gebruik en opslag dan gasvormige brandstoffen, geniet de productie van vloeibare producten uit CO₂ de voorkeur. In dit proefschrift ligt de focus op heterogene elektrokatalysatoren en geheterogeniseerde moleculaire katalysatoren voor de elektrokatalytische omzetting van CO₂ in vloeibare producten.

Eerst geven wij de synopsis vanuit een breed perspectief, waarin we kort de huidige status van de koolstofcyclus bespreken, evenals de rol en relevantie van elektrokatalytische CO₂ reductie hierin.

In hoofdstuk 2 laten we recente doorbraken en resterende obstakels in het onderzoeksgebied van elektrokatalytische CO₂ reductie de revue passeren. Hierbij benadrukken we de vooruitgang in belangrijke mechanistische onderwerpen zoals de initiële activering van CO₂ en de vorming van de koolstof-koolstof binding. Verder bespreken we de invloed van de elektrode morfologie en proces- en reactie omstandigheden waaronder massa transport, lokale pH gradiënten en kationen/anionen op de elektroreductie van CO₂. Ten slotte bediscussiëren we twee belangrijke

Samenvatting en Toekomstperspectieven

technieken die vaak toegepast worden in onderzoek binnen de elektrochemische CO₂ reductie: in situ spectroelektrochemie en computationele technieken.

In hoofdstuk 3 belichten we lokale verschijnselen in de nabijheid van het elektrode oppervlak, die het product spectrum van de elektrokatalytische CO₂ reductie beïnvloeden. We tonen de betrokkenheid van disproportioneringsreacties aan, welke bevorderd worden door het lokale alkalisch milieu nabij het elektrode oppervlak tijdens de elektrokatalytische CO₂ reductie, wat veroorzaakt wordt door de gelijktijdige waterstof evolutie reactie. Deze Cannizzaro-type reacties blijken onafhankelijk te zijn van het elektrode materiaal en leiden tot de disproportionering van aldehyden in zuren en alcoholen, wat onderscheiden moet worden van zuren en alcoholen gevormd door directe CO₂ reductie. Vooral bij de vorming van vloeibare producten zoals methanol en ethanol, waar het corresponderende aldehyde vaak als tussenproduct wordt voorgesteld, moet men terdege rekening houden met deze verschijnselen en voorzichtigheid betrachten bij het toeschrijven van de vorming van waargenomen alcoholen en zuren. Ten slotte laten wij zien dat het voorkomen van deze disproportioneringsreacties sterk wordt beïnvloed door de pH en buffersterkte van het elektrolyt.

Vervolgens wordt er overgeschakeld op de elektrochemische CO₂ reductie aan moleculaire katalysatoren, wat ingeleid wordt in hoofdstuk 4. Allereerst geven we een overzicht van de moleculaire katalysatoren die vaak gebruikt worden voor de elektrochemische CO₂ reductie. Vervolgens bediscussiëren we de studies uitgevoerd aan metalloporfyrienes voor de CO₂ reductie. We sluiten dit hoofdstuk af met een discussie over geheterogeniseerde systemen van moleculaire katalysatoren, aangezien het vervolg van dit proefschrift gewijd is aan de elektrochemische CO₂ reductie aan geheterogeniseerde metalloporfyrienes.

In hoofdstuk 5 bestuderen we de elektrokatalytische reductie van CO₂ tot mierenzuur aan verschillende metalloprotoporfyrienes geïmmobiliseerd aan pyrolytisch grafiet. We onthullen dat de selectiviteit van mierenzuur afhankelijk is van het metaal centrum van de metalloprotoporfyriene en dat op basis van het metaal centrum, de onderzochte metalloprotoporfyrienes in te delen zijn in actieve (Rh, Sn, In centra), weinig actieve (Ni, Cu, Ga, Pd centra) en inactieve (Cr, Mn, Fe, Co centra) porfyrienes voor de vorming van mierenzuur. Verder onderzoeken we de invloed van de overpotentiaal en de pH van het elektrolyt, wat de selectiviteit naar mierenzuur sterk beïnvloedt. Er wordt aangetoond dat Sn- en In-protoporfyrienes zwak gekoppeld zijn aan de waterstof evolutie reactie, terwijl Rh-protoporfyriene sterk gekoppeld is aan de waterstof evolutie reactie, wat leidt tot een lagere faraday efficiëntie voor mierenzuur aan rhodium protoporfyriene. Indium protoporfyriene bleek de meest actieve, meest stabiele en meest selectieve van de onderzochte porfyrienes te zijn met betrekking tot de vorming van mierenzuur (faraday efficiëntie tot wel $\approx 70\%$). Uiteindelijk is ook een begin gemaakt om de invloed van bicarbonaat op de mierenzuur vorming kwalitatief te onderzoeken.

Hoofdstuk 6 borduurt voort op de bevindingen van hoofdstuk 5 door de geïmmobiliseerde indium protoporfyrienes in meer detail te onderzoeken. Hoewel geheterogeniseerde moleculaire katalysatoren recent steeds meer aandacht krijgen,

zijn experimentele procedures en keuzes vaak nog gebaseerd op empirische overwegingen zonder onderliggende mechanistische redeneringen. In dit hoofdstuk proberen wij inzicht te krijgen in factoren betrokken bij de heterogenisering van moleculaire katalysatoren. Wij onderzoeken de invloed van het soort substraat, zijn chemische functionaliteit en het chemische milieu van de katalysator op de prestaties van de elektrokatalytische CO₂ reductie. Wij tonen een significant effect van het substraat aan, waarbij pyrolytisch grafiet beter presteert in termen van selectiviteit en activiteit van CO₂ elektroreductie, vergeleken met glasachtig koolstof ("glassy carbon") en boor-gedoteerd diamant ("boron doped diamond") substraten. Deze betere prestatie wordt toegeschreven aan een combinatie van factoren zoals een poreuzere oppervlaktestructuur wat een beter massa transport tot gevolg heeft, een optimale interactie tussen substraat en katalysator, en een gunstige lage waterstof evolutie activiteit. Bovendien modificeren we de chemische functionaliteit van het substraat door plasma- en elektrochemische voorbehandelingen van het pyrolytisch grafiet substraat. We tonen aan dat gehydrogeneerde functionele groepen een negatieve invloed hebben op de selectiviteit, activiteit en stabiliteit van CO₂ elektroreductie, terwijl zuurstof functionalisering de CO₂ reductie prestaties enigszins verbetert. Anodisatie van het pyrolytisch grafiet oppervlak leidt tot een substantiële verbetering van de stabiliteit, wat gerelateerd is aan de vorming van een dikke grafiet oxidelaag met hoge randvlakdichtheid ("edge-plane density"). Ten slotte immobiliseren we de indium protoporfyrine in polymere membranen. We laten zien dat het inkapselen van de katalysator in polymere membranen niet simpelweg beschreven kan worden als het introduceren van een hydrofobe omgeving wat de waterstof evolutie onderdrukt. Dispersie in poly(4-vinylpyridine) en poly(3,4-ethyleendioxythiopheen) polystyreen sulfonaat bleek de selectiviteit, activiteit en stabiliteit van CO₂ reductie te verbeteren, terwijl inkapseling in nafion een negatieve invloed heeft op de CO₂ reductie. Hoewel andere moleculaire katalysatoren zich anders kunnen gedragen, geloven we er sterk in dat er een invloed zal zijn van het substraat, zijn voorbehandeling en inkapseling van de katalysator in polymeren op de selectiviteit, reactiviteit en stabiliteit van CO₂ elektroreductie. De inzichten die hier zijn verkregen, kunnen worden gebruikt voor het verfijnen en optimaliseren van geheterogeniseerde moleculaire systemen voor de elektrokatalytische CO₂ reductie op basis van meer dan alleen het empirisch niveau.

In hoofdstuk 7 vervolgen we de studie van indium protoporfyrines, geïmmobiliseerd aan pyrolytisch grafiet, voor de elektrochemische reductie van CO₂ naar mierenzuur. Hierin onderzoeken we extrinsieke factoren ten opzichte van de porfyrine katalysator, die de prestatie van CO₂ reductie beïnvloeden. We concentreren ons op de effecten van de samenstelling van het elektrolyt op de activiteit en selectiviteit van CO₂ reductie, zoals de invloed van ionen in de oplossing, buffersterkte en initiële (bulk) pH van het elektrolyt. Verder richten wij ons ook op oorzaken van de waargenomen instabiliteit van het geheterogeniseerde indium protoporfyrine systeem.

Toekomstperspectieven

Elektrochemische reductie van kooldioxide zal een prominente rol vervullen in toekomstige energiesystemen. Echter, om uiteindelijk bij te dragen aan een duurzamere koolstofcyclus, is een gelijktijdige implementatie van verschillende processen noodzakelijk. Het belangrijkste is de overgang van laboratoriumschaal naar industriële schaal, wat leidt tot aanvullende onderzoeksthema's die niet alleen vanuit fundamenteel oogpunt, maar ook vanuit een technisch oogpunt benaderd moeten worden. Voorbeelden zijn de integratie met een CO₂ opvangsysteem, grootschalige productie en regeneratie van katalysatoren, scheiding van producten en economische haalbaarheid van het complete industriële systeem.

Als wordt ingezoomd op de elektrokatalytische CO₂ reductie, blijkt dat het onderzoek zich heden ten dage vooral heeft geconcentreerd op fundamentele en mechanistische aspecten van de elektrochemische CO₂ reductie. Allereerst moet ook aandacht besteed worden aan de kant van de anode, aangezien dit de efficiëntie van het totale systeem aanzienlijk kan beïnvloeden. Verder moet CO₂ reductie onderzoek meer gericht worden op het betrekken van extrinsieke factoren zoals massa transportverschijnselen, vloeistofstroming, elektrode morfologie, proces- en reactie omstandigheden en stabiliteit van de katalysator in plaats van alleen te zoeken naar of verbeteren van zeer actieve/selectieve elektrokatalysatoren.