



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Computational electrocatalysis: methods and fundamental applications on CO₂ reduction and formic acid oxidation

Granda Marulanda, L.P.

Citation

Granda Marulanda, L. P. (2021, October 19). *Computational electrocatalysis: methods and fundamental applications on CO₂ reduction and formic acid oxidation*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3217519>

Version: Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3217519>

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

SAMENVATTING & TOEKOMSTPERSPECTIEVEN

Dit proefschrift focust zich op computationele methoden gebaseerd op "first principles" berekeningen gebruik makend van een Density Functional Theory (DFT) kader. Nadruk is gelegd op betaalbare methodes die kunnen voorzien in een compromis tussen computationele kosten en nauwkeurigheid. Wij hebben in het bijzonder onderzoek gedaan naar de effecten van solvatatie dichtbij het oppervlak van de elektrode, gebruik makend van thermodynamische cycli om de solvatatie energieën uit te rekenen. Daarbij hebben we ook een workflow voorgesteld om fouten in de vrije energie van de moleculen in gas fase te detecteren. We hebben gebruik gemaakt van simpele methodes om complexe adsorptie processen op het oppervlak van een Pd_{ML}Pt(111) elektrode te bestuderen. Zowel DFT als experimentele studies waren cruciaal om het onderzoek vooruit te brengen.

Samenvatting

Hoofdstuk 2 is gewijd aan het begrijpen van de rol van verschillende DFT functionalen met en zonder van der Waals (vdW) interacties, op de solvatatie-energie van *OH geadsorbeerd op oppervlakte legeringen (zogenaamde near-surface alloys NSAs) van Pt-M-Pt (111), waar M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au. Uit deze studie hebben we een dataset van solvatatie-energieën per functionaal gekregen en gevonden dat (i) adsorbaten een stabiliserende werking hebben doordat water solvatatie zwakker is wanneer vdW interacties worden meegenomen, (ii) het aanvaardbaar is om solvatatie-energieën binnen een functionaal met vdW interacties te extrapoleren, en (iii) hoewel het correct is om solvatatie-energieën verkregen met PW91 te extrapoleren naar PBE en vice versa, is het niet te adviseren om te extrapoleren van RPBE naar PBE of PW91. We concluderen dat het belangrijk is om de solvatatie-energie van het specifiek te onderzoeken systeem in te schatten, en dat het veilig is om gebruik te maken van solvatatie-energieën berekend met andere functionalen, zolang deze tot dezelfde groep behoren.

Nauwkeurige en betaalbare methoden zijn noodzakelijk om zowel ionen in de bulk oplossing (ver van de elektrode) als bij het metaal-elektrode oppervlak te beschrijven en katalytische activiteiten te voorspellen die niet alleen worden beïnvloed door de reactie intermediären, maar ook door de interactie met geadsorbeerde ionen uit het elektrolyt. In **Hoofdstuk 3** presenteren wij een simpele methode om de vrije energie van een willekeurig ion in de oplossing te bepalen via simpele elektrochemische thermodynamische cycli. Deze oplossingsfase-referentiemethode vereist geen intensieve rekenkundige modellen van solvatatie om de vrije energie van het gesolvateerde ion te verkrijgen,

voorkomt periodieke berekeningen van geladen deeltjes door middel van het linken van neutrale deeltjes in de gas of vaste fase met geladen deeltjes via experimenteel gemeten evenwichtspotentialen, en verschaft oplossingsfase-energieën van ionen die in dezelfde potentiaalschaal liggen. Dit staat vergelijkingen tussen verschillende ionen/adsorbaten toe. We hebben de adsorptie potentiaal van verschillende ionen op Pt(111) en Au(111) onderzocht, en zijn in staat om de experimenteel gemeten trend tussen deze ionen te reproduceren.

DFT methodes gebaseerd op gegeneraliseerde gradiënt benadering (GGA) bieden accurate energetica en beschrijven de elektronische en geometrische structuren van bulk metalen goed. Gasfasemoleculen vereisen echter meer geavanceerdere en duurdere berekeningen, vaak gebaseerd op hybride functionalen. Een duidelijk probleem is dat hybride functionalen niet geschikt zijn voor metalen, en GGA functionalen niet erg accuraat zijn voor moleculen. Daarom is **Hoofdstuk 4** gewijd aan het leveren van een betaalbare oplossing voor dit dilemma, waar we adsorptie processen, waarbij een metaal oppervlak in contact is met gasfase deeltjes, net als in (elektro)katalyse, kunnen modeleren. We presenteren een systematische, semi-empirische methode om fouten in de gasfase-energieën te corrigeren voor vier, vaak in katalyse gebruikte, GGA functionalen, namelijk PBE, PW91, RPBE en BEEF-vdW. Deze methode is toegepast op een dataset van 27 gassen en we hebben gevonden dat deze de maximale en gemiddelde absolute fout verkleint met een orde van grootte. We identificeren een intrinsieke limitatie van DFT voor het beschrijven van CO en CO₂ bij alle bestudeerde functionalen, aangezien de energie verschillen tussen formatie-energieën van deze deeltjes constant is, en implementatie van deze methode vermindert de fouten van de berekenende evenwichtspotentialen significant wanneer deze gebruikt wordt om elektrochemische CO₂ reductie op Au, Ag en Cu elektrodes te modeleren. Daarom kunnen we met deze methode fouten in gasfasemoleculen vaststellen en verbeteren, wat leidt tot voorspellende elektrochemische modellen. De simpele en betaalbare DFT methodes voorgesteld in **Hoofdstuk 2-4** zijn geïmplementeerd in de overige hoofdstukken van deze thesis, waar we de adsorptie processen op een Pd_{ML}Pt(111) oppervlak, één van de meest actieve katalysatoren voor oxidatie van mierenzuur en de reductie van koolstofdioxide, hebben onderzocht en vergeleken met Pt(111).

Om de mechanismes van reacties gekatalyseerd door Pd_{ML}Pt(111) onder elektrochemische omstandigheden op te helderen, is het belangrijk om de adsorptie processen aan het oppervlak van de elektrode te bestuderen. In **Hoofdstuk 5** combineren we experimentele resultaten met DFT berekeningen om de adsorptie processen die corresponderen met verscheidene pieken in het blanco cyclisch voltammogram van Pd_{ML}Pt(111) in perchloorzuur te bestuderen, en vergelijken deze met Pt(111) onder dezelfde condities. We hebben gevonden dat de piek genaamd H_I significant wordt beïnvloed door kationen terwijl de piek H_{II} sterk wordt beïnvloed door anionen. We schrijven de pieken in de regio tussen 0.05 en 0.35 V vs RHE toe aan de substitutie van geadsorbeerd waterstof met geadsorbeerde hydroxide, dat is de piek op 0.25 V vs RHE, en de tweede piek bij 0.306 V vs RHE aan de uitwisseling van de geadsorbeerde H/OH laag met perchloraat. De piek bij latere potentialen tussen 0.60 en 0.90 V vs RHE wordt toegeschreven aan een geadsorbeerde perchloraat / hydroxide laag of de substitutie van perchloraat met een hogere bedekking van geadsorbeerde hydroxide, en deze piek wordt onderdrukt door sterk bindende anionen. De

gedetailleerde informatie die wordt verkregen in dit hoofdstuk is belangrijk om het katalytisch proces van op palladium gebaseerde elektrodes te begrijpen.

Er is discussie in de literatuur of geadsorbeerd formiaat een rol speelt als actief intermediair of als toeschouwer tijdens de mierenzuur oxidatie reactie. Hoewel recent werk het er over eens is dat geadsorbeerd formiaat een toeschouwer is en geen intermediair, blijft de exacte rol als toeschouwer onduidelijk. Verder produceert de Pd_{ML}Pt(111) katalysator formiaat bij lage overpotentialen tijdens koolstofdioxidereductie, terwijl Pt(111) gepassiveerd wordt met CO. **Hoofdstuk 6** is gewijd aan het verkrijgen van kennis over de specifieke vraag hoe Pd_{ML}Pt(111) CO vergiftiging tijdens CO₂ reductie en HCOOH oxidatie voorkomt, door het combineren van experimenten op goed gedefinieerde eenkristalelektrodes van Pd_{ML}Pt(111) en Pt(111) en DFT berekeningen. We hebben gevonden dat de bedekking bij welke formiaat adsorbeert tijdens de oxidatie reactie bepaalt of CO wordt gevormd of niet. Een hoge bedekking van 1/3 ML voorkomt CO vorming op Pd_{ML}Pt(111) door het blokkeren van plaatsen noodzakelijk voor COOH (voorloper van CO), terwijl de bedekking van 1/4 ML op Pt(111) COOH vorming en de daaropvolgende vergiftiging toelaat. Gedurende de reductiereactie speelt de aard van het geadsorbeerde waterstof op het oppervlak een belangrijke rol in het mechanisme van de vorming van mierenzuur uit koolstofdioxide. We hebben gevonden dat waterstof op Pd_{ML}Pt(111) negatiever geladen is dan op Pt(111), en dit suggereert dat de reactie plaatsvindt via een nucleofiele aanval. De kennis verkregen in deze studie kan helpen in het ontwerpen van katalysatoren waarbij CO vergiftiging kan worden vermeden.

Toekomstperspectieven

Uit het werk gedaan in dit proefschrift zijn verschillende andere vragen opgekomen of onbeantwoord gelaten, en deze vragen kunnen het begin zijn van toekomstige projecten.

- **Hoofdstuk 2:** Vergelijkbaar met de studie gedaan in dit hoofdstuk, zijn we geïnteresseerd om te weten hoe solvatatie-energieën variëren voor het *OOH adsorbaat op dezelfde legeringsoppervlakken en om te verifiëren of de trend gevonden voor *OH gelijk is of niet aan *OOH. Bijvoorbeeld, de onbeantwoorde vraag is of de solvatatie-energieën voor *OOH significant verschillen wanneer deze berekend worden met DFT functionalen met of zonder van der Waals (vdW) interacties.
- **Hoofdstuk 3:** Het onderzoek uit dit hoofdstuk kan worden uitgebreid door een studie van adsorptie-energieën van verschillende anionen op verschillende overgangsmetalen (TM), maar om de lijn te volgen uit het proefschrift zou men palladium bovenlagen op verscheidene TM oppervlakken (Pd_{ML}(hkl)/TM(hkl)) en het effect van geadsorbeerde anionen op de elektronen structuur, zoals de d-band centra en werk functies, kunnen onderzoeken.
- **Hoofdstuk 4:** Toekomstig werk voortkomend uit dit hoofdstuk is de implementatie van machine-learning algoritmes die de voorgestelde workflow kunnen volgen, en in staat zijn berekeningen te maken, vrije

energieën te verkrijgen, fouten in formatie-energieën van gasfasemoleculen vast te stellen, en foutcorrecties te produceren. Dit kan een groot potentieel hebben in wetenschappelijke software-automatisering en -ontwikkeling.

- **Hoofdstuk 5 en 6:** Er zijn nog verscheidene vragen die voortkomen uit dit werk. Eén daarvan is om te weten of een exacte monolaag van palladium wordt gevormd op het Pt(111) oppervlak, om te weten of zich defecten vormen tijdens de experimenten, of dat het oppervlak gesegregeerde Pt atomen bevat. We hebben inleidende DFT studies gedaan in de allereerste fases van dit onderzoek waar we de adsorptie-energieën van $^*\text{OH}$ op intermetallische $\text{Pt}_1\text{Pd}_2(111)/\text{Pt}(111)$, dat is $1/3$ ML van Pt op Pd, hebben berekend. Hoewel we hebben gevonden dat de energetica van de $^*\text{OH}$ gunstig is, geloven we dat het kinetisch ongunstig is om zo'n uitwisseling van atomen te hebben. Vervolgonderzoek zou van groot belang zijn om het gedrag van de Pd/Pt legering te begrijpen. Eén van de interessante vragen die voortkwam uit **Hoofdstuk 6** en onbeantwoord is gebleven, is om een elektronische-structuur motivering te verkrijgen die uitlegt waarom $^*\text{COOH}$ sterker bindt aan Pt(111) dan aan $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{Pt}(111)$. De voorgestelde hypothese is dat $^*\text{COOH}$ een meer covalente interactie vormt met het Pt(111) oppervlak dan met Pd(111). Als dit klopt, dan zou op Pt(111) een sterkere overlap tussen de orbitalen van het metaal en het adsorbaat moeten worden waargenomen dan op Pd(111).