



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Insights into the mechanism of electrocatalytic CO₂ reduction and concomitant catalyst degradation pathways

Raaijman, S.J.

Citation

Raaijman, S. J. (2022, January 19). *Insights into the mechanism of electrocatalytic CO₂ reduction and concomitant catalyst degradation pathways*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3250500>

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/1887/3250500>

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

6

Samenvatting

Het onderzoek beschreven in dit proefschrift is gebaseerd op twee hoofdpunten, te weten 'hoe verloopt de katalytische reductie van koolstofdioxide (CO₂) naar producten bestaande uit (ketens van) twee of meer koolstoffen' en '(hoe) kunnen we bestaande processen aanpassen om deze reactie te verbeteren'. Beide onderwerpen hebben een industriële insteek, alhoewel de uiteindelijke uitvoering een meer fundamenteel karakter heeft aangenomen. De gedachte achter het eerste vraagstuk is hoe we waardevolle(re) producten kunnen maken uit koolstofdioxide via electroreductie, waarbij producten welke bestaan uit langere koolstofketens over het algemeen meer industriële toepassingen hebben en zodoende een hogere kostprijs genieten. De uiteindelijke uitwerking van dit vraagstuk zoals beschreven in dit proefschrift is in de vorm van een mechanistisch georiënteerd onderzoek, met een focus op hoe een elektrokatalysator het maken van chemische bindingen tussen individuele koolstofatomen faciliteert. Het industriële belang van dit onderzoek is dus gerelateerd aan het vervaardigen van producten met meerwaarde uit goedkope grondstoffen: koolstofdioxide en water, terwijl de wetenschappelijke relevantie voortvloeit uit het feit dat er momenteel nog veel onenigheid bestaat over hoe exact de vorming van een chemische binding tussen twee koolstoffen geschied tijdens de elektrochemische omzetting van CO₂.

Ter invulling van het tweede vraagstuk (bestaande technologieën verbeteren) is er in dit proefschrift onderzoek uitgevoerd naar de (mogelijke) veranderingen in de (oppervlakte-)structuur van verscheidene metallische katalysatoren onder reducerende (=kathodische) omstandigheden in het bijzijn van, of gedurende de actieve omzetting van, koolstofdioxide en/of koolstofmonoxide (CO). Deze invalshoek is relevant voor de chemische industrie aangezien de katalytische activiteit voor de reductie van koolstofdioxide sterk afhankelijk is van de oppervlaktestructuur, en eventuele veranderingen in de structuur dus invloed hebben op hoe de reactie verloopt en daarmee de procesefficiëntie. Wetenschappelijk gezien is deze vraaginvulling ook interessant: over de instabiliteit van metallische katalysatoren onder reductieve reactiecondities is momenteel nog weinig bekend, gezien zulke omstan-

digheden volgens conventionele wijsheid juist resulteren in metaaloppervlakken van hoge stabiliteit.

De uitwerkingen van de onderzoeksresultaten zijn beschreven in hoofdstukken 2-5. Specifiek, hoofdstuk 2 is toegewijd aan het eerste hoofdpunt (mechanisme vorming koolstof-koolstof ketens), terwijl hoofdstukken 3 t/m 5 betrekking hebben tot het tweede hoofdpunt (instabiliteit oppervlakken onder CO₂-reductie omstandigheden). De resultaten besproken in hoofdstuk 2 zijn als volgt. Onderzoek was verricht naar de reductie van koolstofmonoxide met zilver (Ag) als elektrokatalysator. Alhoewel zilver niet de ideale kandidaat is voor het vormen van C₂+ producten (de overkoepelende term voor stoffen die twee of meer koolstofatomen bevatten), zijn er voor dit systeem theoretische berekeningen gepubliceerd die voorspellen dat zilver een betere elektrokatalysator zou zijn voor de vorming van ethanol (H₃CCH₂OH) dan de vooralsnog beste katalysator voor de vorming van C₂+ producten; koper (Cu). Koolstofdioxide werd in dit proefschrift vervangen met koolstofmonoxide als reactant, gezien de auteurs van de theoretisch-georiënteerde publicatie speculeerden dat de geschillen tussen hun voorspellingen en experimentele data van anderen verklaard zou kunnen worden door aan te nemen dat koolstofmonoxide vrijwel meteen het oppervlak verlaat nadat het gevormd wordt en zodoende niet de kans heeft verder te reageren. De vorming van koolstofmonoxide uit koolstofdioxide is algemeen geaccepteerd als de eerste stap in de reductie van koolstofdioxide naar C₂+ producten, en zodoende is het bestuderen van CO als reactant representatief voor het verwachte mechanisme als CO₂ gereduceerd zou worden.

6

Met inachtneming van deze punten, was de experimentele uitvoering als volgt. Mechanistische aspecten van de CO₂-reductie-reactie aan zilver werden onderzocht, door CO te reduceren bij verschillende potentialen en de beschikbaarheid van CO aan het oppervlak werd gemanipuleerd door de druk te variëren. De gevormde C₂+ producten werden geanalyseerd als functies van aangelegde potentiaal en reactant druk, waarbij overeenkomsten en verschillen tussen het gedrag van de gevormde producten gebruikt kunnen worden om (onderdelen van) het mechanisme te achterhalen. De volgende conclusies konden worden getrokken uit de resultaten van het onderzoek. Ten eerste, is een zilver katalysator inderdaad in staat om C₂+ producten te vormen uit CO(2), zolang de bezettingsgraad van CO aan het oppervlak voldoende hoog is. Hiernaast wordt er meer van dit soort producten gevormd, als de druk, en daarmee de bezettingsgraad aan CO, verhoogd wordt. Bij de hoogste druk onderzocht (ca. 60 bar) is ethanol het meest gevormde product als we kijken naar specifiek C₂+ producten. Deze conclusie zijn in overeenstemming met de hypothese geuit in het theoretische onderzoek dat door middel van berekeningen voorspelde dat zilver een goede katalysator zou zijn voor de vorming van ethanol uit CO₂ maar waarschijnlijk gelimiteerd wordt door de beschikbaarheid aan CO op het oppervlak. Ten tweede konden we geen ethyleen (H₂CCH₂) waarnemen tijdens onze metingen, waaruit we concluderen dat dit molecuul geen rol speelt als tussenstap voor de vorming van de gedetecteerde producten met ketens van 3 koolstofatomen: n-propanol (mechanisme C₂ naar C₃ producten). Ook dit is in overeenstemming met de theoretische berekeningen, gezien daaruit naar voren komt dat zilver slecht in staat is om de laatste C-O binding te breken en dus

moeite heeft ethyleen te vormen. Deze specifieke eigenschap van zilver is ook terug te zien in het waargenomen productspectrum: alle gedetecteerde C₂+ producten bevatten minimaal één C–OH groep. Ten derde tonen ethanol en propanol sterke overeenkomsten in hun gedrag als functie van potentiaal en druk. Hieruit kan worden opgemaakt dat ze een gedeelde voorganger hebben in hun vormingsmechanisme. Gezien de afwezigheid van de vorming van ethyleen, de goede overeenstemming met de theoretische voorspellingen voor het katalytisch gedrag van zilver, en experimentele resultaten in de literatuur over acetaldehyde reductie aan koper, concluderen we dat deze gedeelde voorganger tussen C₂ en C₃ producten waarschijnlijk een acetaldehyde-achtig intermediair is.

In hoofdstuk 3 bekijken we de stabiliteit van een goud katalysator onder sterk alkalische omstandigheden in de aanwezigheid en afwezigheid van CO. Het gekozen alkalische milieu is bekend als een belangrijke component in het destabiliseren van oppervlakken onder kathodische potentialen, en is gebruikt als een benadering voor de lokale omgeving van het oppervlak gedurende industriële CO₂-reactie omstandigheden. De experimentele uitvoering was als volgt. De stabiliteit van sferische goud eenkristallen werd onderzocht door middel van elektrosorptie metingen en door het oppervlak te bestuderen via een rasterelektronenmicroscop. De structuurgevoeligheid van zuurstof elektrosorptie geeft een beeld van wat er gebeurt met de gemiddelde oppervlaktesamenstelling, terwijl de combinatie van de regelmaat van een sferisch eenkristal samen met foto's van het oppervlak een beeld schetst van de (in-)stabiliteit van individuele facetten. Uit de resultaten van dit onderzoek konden we de volgende conclusies trekken. De belangrijkste conclusie is dat de instabiliteit van goud onder de geteste omstandigheden structuurafhankelijk is. Een tweede conclusie is dat er twee verschillende processen verantwoordelijk zijn voor de uiteindelijke verandering in de oppervlaktestructuur: het oplossen van goud van relatief gezien instabieler oppervlakken (110-type facetten, en facetten met hogere stappendichtheid), en het groeien van goud uit oplossing op plekken met specifieke structuur (111- en 100-type facetten) wat leidt tot de formatie van deeltjes op de oppervlakken met deze specifieke geometrieën, en drastische veranderingen van de facetten waar goud oplost. De gemiddelde actie van deze twee processen leidt tot oppervlakken welke meer 111-type facetten en minder 110-type facetten bevatten, wat een negatieve invloed heeft op de katalytische activiteit van polykristallijn goud voor de reductie van CO₂. Ten derde nam de snelheid waarmee het oppervlak veranderde toe, als CO aanwezig was in de buurt van het oppervlak. Hieruit kunnen we concluderen dat koolstofmonoxide een negatieve impact heeft op de kathodische stabiliteit van goud, wat we toeschrijven aan het feit dat het maken van een Au–CO binding (tijdens CO adsorptie) de sterkte van de Au–Au bindingen van goud met zijn omgeving verzwakt en daarmee de goudatomen aan het oppervlak destabiliseert.

In hoofdstuk 4 rapporteren we het adsorptie-gedrag van koperoppervlakken met verschillende structuren in alkalisch milieu. Deze informatie is nodig voor het uitvoeren van elektrosorptie metingen zoals ook gebruikt in hoofdstuk 3. Echter, in het geval van goud was deze informatie al beschikbaar, terwijl de literatuur betreffende het facet-specifieke adsorptiegedrag van koper nog onvolledig was. Door

de standaard methode voor koper oppervlaktevoorbereiding te vervangen met een inductieverhitting-gebaseerde methode in combinatie met een zuurstofvrije reactie-omgeving, konden we onze metingen uitvoeren aan volledig metallische oppervlakken. De experimentele uitvoering was als volgt. Koper elektrodes met specifieke oppervlaktestructuren werden schoongemaakt door deze te verwarmen tot dicht bij het smeltpunt voor enkele minuten in een reducerende waterstofatmosfeer, waarna ze de tijd kregen af te koelen naar kamertemperatuur. Nadien werd er een intern pad geopend tussen de elektrochemische cel gelegen onderaan de opstelling, en de bovenzijde van de opstelling, waar het kristal voorbereid kan worden door middel van verwarming. Het kristal werd daarna verplaatst van de bovenzijde naar de onderzijde, waar elektrochemische metingen uitgevoerd konden worden. Het adsorptiegedrag van ieder kristal werd bepaald door elektrisch contact te maken met het elektrolyt en de potentiaal stapsgewijs te veranderen en de resulterende stroom te meten (cyclische voltammetrie). Door de elektrochemische procedures te optimaliseren, konden we de reproduceerbaarheid van de resultaten garanderen. De conclusies die we op konden trekken uit de resultaten zijn als volgt. Ten eerste: met de juiste oppervlaktebehandeling, exacte elektrochemische stappen, en een zuurstofvrije omgeving kunnen zeer reproduceerbare oppervlakken verkregen worden. Ten tweede: door de standaard oppervlaktebehandeling voor koper (elektrochemisch oplossen in zuur) te vervangen met een inductieverwarming-gebaseerde behandeling, kunnen oppervlakken met hogere kristalliniteit verkregen worden. Ten derde kunnen we uit de ladingen geassocieerd met de adsorptiepieken aantonen dat de 111, 100 en 110 vlakken allemaal een uniek gelegen O-adsorptie piek hebben naast de reeds bekende facet-specifieke OH-adsorptie pieken. Laatstens concluderen we dat de exacte liggingen van de OH- en O-adsorptiepieken voor de 111 en 100 vlakken in het cyclisch voltammogram worden beïnvloed door de lengtes van de terrassen.

In hoofdstuk 5 onderzoeken we de kathodische stabiliteit van koperoppervlakken met verschillende structuren onder diverse omstandigheden. De methodologie is vergelijkbaar met die in hoofdstuk 3: de stabiliteit van een reeks koperkristallen werd onderzocht door middel van elektrosorptie metingen en door het oppervlak te bekijken via een rasterelektronenmicroscop, waar de structuurgevoeligheid van hydroxide en zuurstof elektrosorptie een beeld geeft van wat er gebeurt met de gemiddelde oppervlaktesamenstelling, terwijl foto's van identieke locaties op de elektrodes een beeld schetsen van de (in-)stabiliteit van oppervlakken met verschillende morfologie. De stabiliteit in zowel sterk alkalisch milieu (10 M NaOH elektrolyt, bekend als belangrijke factor in het destabiliseren van metallische oppervlakken), als standaard reactie omstandigheden voor het omzetten van CO₂ (0.5 M KHCO₃ elektrolyt) hebben we getest, om een indruk te krijgen of de aanwezigheid van koolstofdioxide, CO₂-gerelateerde producten, en CO₂-gerelateerde ionen in oplossing (HCO₃⁻, CO₃²⁻) invloed hebben op de stabiliteit van koper tijdens kathodische omstandigheden. De conclusies die we konden trekken zijn als volgt. In tegenstelling tot goud, is koper onder kathodische omstandigheden in sterk alkalisch milieu stabiel: elektrosorptie metingen bewijzen dat de verdeling van facetten aan het oppervlak gelijk blijft voor korte-termijn experimenten. De tweede con-

clusie is dat onder CO₂-reactie omstandigheden, mits alleen katodische potentialen worden aangelegd, een koperoppervlak ook stabiel is. Deze conclusie komt van identieke-locatie elektronenmicroscopfoto's voor- en na 6 uur reactie, waar de foto's identiek aan elkaar zijn tot op een schaal van ca. 50 – 100 *nanometer* (de maximum resolutie van de meting). Echter, als het koperoppervlak per ongeluk (of expres) wordt geoxideerd door naar oxidatieve potentialen te gaan, dan verandert een koperoppervlak significant binnen 1 *minuut*. Vandaar dat de laatste conclusie is, dat iedereen die rapporteert dat koper niet stabiel is gedurende CO₂-reactie omstandigheden, waarschijnlijk niet voorzichtig genoeg hun experimenten uitvoert en per ongeluk hun koperoppervlak de kans geeft (deels) te oxideren.