



Universiteit
Leiden
The Netherlands

The electrode-electrolyte interface in CO₂ reduction and H₂ evolution: a multiscale approach

Cecilio de Oliveira Monteiro, M

Citation

Cecilio de Oliveira Monteiro, M. (2022, February 15). *The electrode-electrolyte interface in CO₂ reduction and H₂ evolution: a multiscale approach*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3274033>

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/1887/3274033>

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

Samenvatting

Elektrokatalyse kan gebruikt worden om elektriciteit, bij voorkeur geproduceerd uit hernieuwbare bronnen, op te slaan of te gebruiken om chemische bouwstenen of synthetische brandstoffen te maken. Door deze mogelijkheden speelt elektrokatalyse een belangrijke rol in de transitie naar een duurzamere samenleving door middel van elektrificatie. Desondanks moeten elektrokatalytische reacties nog op verschillende vlakken verbeterd worden om ze op een industriële schaal economisch competitief te maken. Die verbeteringen kunnen alleen gerealiseerd worden als (tenminste globaal) bekend is hoe deze reacties plaatsvinden. In fundamenteel onderzoek ligt de focus vaak op het oppervlak van de (elektro)katalysator, terwijl de eigenschappen van de elektrolietoplossing, bijvoorbeeld pH en de soort kationen ook een significant effect kunnen hebben op de activiteit en selectiviteit van de reactie. In dit proefschrift wordt het grensvlak tussen het oppervlak van de elektrode en het elektroliet onderzocht. Verschillende experimentele technieken, zoals raster-elektrochemische-microscopie (Scanning Electrochemical Microscopy, SECM), voltammetrie onder stationaire en dynamische (roterende schijfelektrode, rotating disc electrode, RDE) omstandigheden, en bulk elektrolyse leveren inzichten op verschillende lengteschalen.

Tijdens elektrokatalytische reacties die protonen of OH^- verbruiken of produceren, kan de pH dicht bij het elektrodeoppervlak significant afwijken van de pH in de bulk elektrolietoplossing. Omdat deze pH gradiënten een effect kunnen hebben op zowel de reactie(s) aan het oppervlak als op homogene reacties die plaatsvinden dicht bij het oppervlak, wil men ze graag in kaart brengen. **Hoofdstuk 2** geeft een overzicht van allerlei experimentele technieken die gebruikt worden in dit soort lokale pH metingen. Specifieke aandacht is er daarbij voor SECM, de meest veelzijdige techniek. In **Hoofdstuk 3** beschrijven we de ontwikkeling van een nieuwe, voltammetrische, pH sensor gebaseerd op het 4-hydroxiaminothiofenol/4-nitrosothiofenol (4-HATP/4-NSTP) redox koppel. Deze sensor hebben we gebruikt om, met behulp van SECM metingen, de lokale pH te meten als gevolg van de vorming van waterstofgas aan een goudelektrode bij verschillende potentialen. Onze proof-of-concept experimenten tonen aan dat deze 4-HATP/4-NSTP pH sensor niet alleen heel selectief is, maar ook heel gevoelig, waardoor verschillen van slechts 0.1 pH eenheid met hoge snelheid gemeten kunnen worden. Vervolgens gebruiken we, in **Hoofdstuk 4**, dezelfde pH sensor om de lokale pH tijdens de reductie van CO_2 te bepalen. Daarbij onderzoeken we ook de dynamiek van de

diffuse laag als gevolg van potentiaalveranderingen en het effect van de verschillende homogene reacties waarbij CO₂ betrokken is. Met behulp van eindige elementenmethode (Finite Element Method, FEM) simulaties beschrijven we ook in hoeverre de SECM tip zelf leidt tot extra pH veranderingen en hoe dit te voorkomen is.

In **Hoofdstuk 5** gebruiken we SECM om de voltammetrie van CO elektro oxidatie te bestuderen als functie van de pH. Daarvoor meten we CO oxidatie met behulp van een platina ultramicroelektrode (UME) vlak boven een andere elektrode waaraan CO₂ reductie plaatsvindt (waarbij lokaal CO gevormd wordt). Op dezelfde positie meten we ook de lokale pH en de correlatie tussen deze twee experimenten helpt de verschillende pieken in de CO oxidatie voltammetrie te begrijpen. Die verschillende pieken ontstaan doordat CO geoxideerd kan worden door H₂O of OH⁻ en doordat de reacties gelimiteerd worden door de diffusie van verschillende moleculen/ionen, namelijk CO of OH⁻.

Een roterende ring-schijfelektrode (rotating ring-disc electrode, RRDE) experiment is, van de methodes beschreven in Hoofdstuk 2, als enige te gebruiken voor lokale pH metingen onder goed gedefinieerde massa transport condities. Helaas hebben de RRDE pH sensoren die tot nu gebruikt werden een relatief lange responstijd en een gelimiteerde gevoeligheid en selectiviteit. Gezien de veelbelovende resultaten van de 4-HATP/4-NSTP pH sensor, onderzoeken we in **Hoofdstuk 6** of deze metingen ook gebruikt kunnen worden in een RRDE experiment. Door de pH sensor te adsorberen aan een goud(ring)elektrode is het mogelijk om de lokale pH tijdens waterstofevolutie aan de andere goud(schijf)elektrode te meten. Deze metingen zijn op allerlei manieren succesvol uitgevoerd: bij constante potentiaal of stroom, tijdens een scan van de potentiaal, bij verschillende rotatiesnelheden, en in (on)gebufferde elektrolyetoplossingen.

In **Hoofdstuk 7** onderzoeken we een ander aspect van elektrochemische grensvlakken, namelijk het effect dat vervuiling van het oppervlak heeft op de katalytische activiteit. Voor een experiment, moeten elektroden altijd geprepareerd worden, en de eenvoudigste en meest gebruikte methode daarvoor is polijsten. In Hoofdstuk 7 laten we zien hoe de reactiviteit van goudelektrodes voor waterstofevolutie toeneemt door alumina polijstpasta te gebruiken. Dit wordt veroorzaakt doordat niet alle aluminadeeltjes weer van het oppervlak verwijderd kunnen worden, wat leidt tot Al³⁺ ionen, die de reductie van water bevorderen, in het elektrolyet. In veel gevallen moet dit vermeden worden, omdat water reductie

concurrereert met andere reacties die plaatsvinden in waterige oplossingen bij kathodische potentialen, zoals de reductie van CO_2 en nitraat.

Elektrokatalytische reacties kunnen ook sterk beïnvloed worden door ionen die, in tegenstelling tot vervuilingen, wél bewust aan het elektroliet toegevoegd worden. Het onderliggende mechanisme, is echter in veel gevallen niet goed bekend. In **Hoofdstuk 8** beschrijven we de invloed van metaal kationen in het elektroliet op de elektroreductie van CO_2 . Met behulp van voltammetrie en SECM tonen we aan dat, verrassend genoeg dat de reductie van CO_2 naar CO aan goud, koper, en zilver elektroden alleen plaatsvindt als zo een kation aan het elektroliet wordt toegevoegd. Door de experimentele resultaten te combineren met dichtheidsfunctionaaltheorie (density functional theory, DFT) berekeningen en *ab initio* moleculaire dynamica (AIMD) simulaties, kunnen we een nieuw reactiemechanisme ophelderen waarin de kationen de adsorptie van CO_2 aan het oppervlak bevorderen en expliciet interacteren met het CO_2^- tussenproduct. Verder zien we dat het verschil in effect tussen de soorten kationen onderling, veroorzaakt wordt doordat kationen met verschillende hydratatatie energieën een andere drijvende kracht ondervinden om zich op te hopen aan het oppervlak.

In **Hoofdstuk 9** breiden we het onderzoek uit Hoofdstuk 8 uit naar meervoudig geladen kationen. Hier beschrijven in meer detail welke eigenschappen van de kationen, bij verschillende potentialen, bepalend zijn voor CO_2 reductie activiteit en de daarmee concurrerende waterstofevolutie. Het blijkt dat elektrolietoplossingen met daarin relatief zure en zwak gehydrateerde kationen de waterstofevolutie het meest bevorderen en daarmee nadelig zijn voor de CO_2 reductie bij grote overpotentialen. Door opnieuw gebruik te maken van AIMD simulaties tonen we aan dat dit soort kationen zich in grotere mate aan het oppervlak ophoopt en de energie barrière voor de dissociatie van water verlaagt. Uit zowel de simulaties als de experimenten blijkt dat de zuurtegraad van een kation een goede maatstaf is voor de activiteit en doorslaggevend is in de competitie tussen de reductie van CO_2 en water.

In **Hoofdstuk 10** gaan we dieper in op het effect van alkali kationen op de reductie van water, omdat voor goud en platina tegenovergestelde trends (als functie van het soort kation) zijn beschreven. Hier vinden we voor goud elektroden dat zwak gehydrateerde kationen (K^+) water reductie bevorderen bij lage overpotentialen (lagere pH) terwijl deze bij hogere overpotentialen (hogere pH) de reactie juist hinderen. In dat laatste geval zorgen elektrolieten met sterk gehydrateerde kationen (Li^+) voor de hoogste activiteit. Voor platina elektroden

vinden we een vergelijkbare trend, maar het blokkerende effect is hier verschoven naar lagere pH en lagere kation concentraties. Dit is een indicatie dat platina een sterkere interactie aangaat met de metaal kationen in het elektrolyet dan goud.

In **Hoofdstuk 11** passe we de kennis uit de fundamentele experimenten in Hoofdstuk 8-10 toe op een grotere schaal, in een apparaat. In het algemeen worden neutrale of basische oplossingen gebruikt voor CO₂ reductie, vanwege de overtuiging dat in zure oplossingen, CO₂ reductie het aflegt tegen proton reductie. Wij tonen echter aan dat CO₂ reductie wel degelijk plaatsvindt in zure oplossingen door gebruik te maken van 10 cm² goud gasdiffusie-elektrodes (GDEs). Wij halen een selectiviteit tot 90% voor de vorming van CO bij stroomdichtheden die relevant zijn voor industriële toepassingen (50-200 mA cm⁻²) in een Cs₂SO₄ oplossing met een pH van 2-4. Deze resultaten zijn vergelijkbaar met experimenten in neutrale of basische oplossingen, maar het voordeel van de zure oplossing is dat het totale energieverbruik met 30% afneemt. Tot slot zien we, in overeenstemming met Hoofdstuk 8 en 9, dat dit alleen werkt door gebruik te maken van zwak gehydrateerde kationen, zoals Cs⁺ of K⁺, terwijl in zure oplossingen met LiSO₄ praktisch geen CO gevormd wordt.

In Hoofdstuk 11 onderzoeken we ook het effect van de hoeveelheid katalysator in de GDE op de activiteit voor de vorming van CO door gebruik te maken van GDEs met 1 en 2 mg cm⁻² katalysator. Om dit beter in kaart te brengen, meten we in **Hoofdstuk 12** de lokale GDE activiteit met behulp van SECM en een positioneringsmethode gebaseerd op de schuifkracht tussen de UME en het GDE oppervlak. Tot op zekere hoogte levert dit experiment tegelijkertijd ook informatie op over de topografie van de GDE. Op de GDEs is een gradiënt van goud nanodeeltjes aangebracht, waardoor metingen bij verschillende hoeveelheden katalysator uitgevoerd kunnen worden. Een goud nanoelektrode wordt vervolgens gebruikt om de hoeveelheid gevormd CO te detecteren langs de katalysator gradiënt. In het algemeen zien we dat er een grotere hoeveelheid katalysator leidt tot een grotere CO productie. Echter, langs de hele gradient vinden we ook hotspots, wat aantoont dat de toegankelijkheid van de katalysatordeeltjes voor de reactanten belangrijker is dan de hoeveelheid katalysator. We bevestigen dit door metingen te doen bij verschillende CO₂ drukken, waarbij we zien dat bij de hoogste drukken er een optimale hoeveelheid katalysator is die leidt tot de hoogste activiteit. Tot slot levert deze benadering een nieuwe methode op om, met hoge resolutie, de lokale activiteit en topografie van GDEs te meten onder *operando* condities.