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).

Resumo

A eletrocatálise permite armazenar eletricidade ou convertê-la em ligações químicas, o que resulta na produção, por exemplo, de componentes químicos de base e combustíveis através do uso de recursos renováveis. Portanto, ela desempenha um papel importante na transição para um futuro mais sustentável para nossa sociedade por meio da eletrificação. A fim de implementar as tecnologias eletroquímicas em escala industrial e torná-las competitivas, faz-se necessária a otimização de vários aspectos das reações eletrocatalíticas.

Para atingir a melhoraria de um sistema, deve-se, primeiramente, ter um mínimo entendimento dele. Atualmente, muitos estudos fundamentais focam na compreensão dos processos que acontecem na superfície do catalisador. Entretanto, diferentes características do eletrólito, como o pH e a presença de cátions, também podem afetar significativamente a atividade e a seletividade da reação. Tendo isto em vista, nesta tese, vários aspectos da interface eletrodo-eletrólito são investigados em diferentes escalas, utilizando-se a Microscopia Eletroquímica de Varredura (MEqV), as técnicas de voltametria com eletrodo de disco(-anel) rotativo e eletrodo estacionário, e a eletrólise em batelada.

Durante as reações eletrocatalíticas que consomem ou produzem prótons (ou OH^-), o pH na superfície do eletrodo pode diferir significativamente do pH das demais partes do eletrólito. Esses gradientes de pH podem afetar a reação na superfície do eletrodo e as reações homogêneas que ocorrem no eletrólito. Portanto, almejamos a quantificação dessas mudanças no pH local. O **Capítulo 2** desta tese apresenta uma revisão bibliográfica sobre diferentes métodos aplicados para medir o pH local na eletroquímica e destaca a MEqV como uma técnica eficaz e versátil.

O **Capítulo 3** descreve o desenvolvimento de um sensor de pH baseado na voltametria de óxido-redução do 4-hidroxiaminothiofenol (4-HATP) e 4-nitrosothiophenol (4-NSTP). Aplicamos esse sensor para estudar o pH local desenvolvido durante a evolução do hidrogênio em eletrodos de ouro, sob diferentes potenciais eletroquímicos, usando a MEqV. Esses experimentos demonstram que o sensor de pH 4-HATP/4-NSTP é altamente seletivo e sensível, permitindo a medição de diferenças tão pequenas quanto 0,1 unidade de pH, com alta resolução temporal. O **Capítulo 4** relata a utilização do mesmo sensor de pH para medições de pH local com a MEqV durante a redução do dióxido de carbono (CO_2). Investigamos a dinâmica da camada de difusão e como as diferentes reações

homogêneas envolvendo CO_2 modulam o pH local. Além disso, mostramos, através de simulações usando o Método dos Elementos Finitos (MEF), como o ultramicroeletrodo da MeqV afeta a difusão das espécies no eletrólito, levando a uma alcalinização adicional do pH local. Finalmente, discutimos estratégias para evitar esse fenômeno.

O **Capítulo 5** relata a utilização da MEqV para compreender as características voltamétricas da eletrooxidação do monóxio de carbono (CO) em eletrodos de ouro em função do pH. Investigamos a oxidação do CO usando um ultramicroeletrodo de platina, posicionado acima de um eletrodo que está reduzindo CO_2, ou seja; que produz CO de forma localizada. Adicionalmente, realizamos medições de pH local na mesma posição no eletrólito e a correlação desses dois experimentos nos permite interpretar a natureza das distintas características voltamétricas da oxidação de CO. Diferentes picos na voltametria aparecem em função do pH local, os quais estão relacionados ao CO sendo oxidado por uma molecula de água ou OH^- e a corrente sendo limitada pela difusão de diferentes espécies, CO ou OH^-.

Entre as técnicas revisadas no Capítulo 2, o eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE) é a única que atualmente permite que as medições de pH local sejam realizadas sob condições de transporte de massa controladas. No entanto, os sensores de pH usados em combinação com o RRDE, até agora, não possuíam resolução temporal, sensibilidade e seletividade satisfatórias o suficiente. Considerando o potencial do sensor de pH 4-HATP/4-NSTP desenvolvido no Capítulo 3, no **Capítulo 6** avaliamos a viabilidade de sua aplicação em um sistema de RRDE. Mostramos que o par de óxido-redução 4-HATP/4-NSTP pode ser incorporado com sucesso a um eletrodo de anel de ouro. Sendo assim, ele foi utilizado para medir o pH local em um disco de ouro durante a evolução de hidrogênio. O mesmo foi realizado com êxito durante experimentos de voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria sob diferentes taxas de rotação e potenciais eletroquímicos, em eletrólitos tamponados e não tamponados.

No **Capítulo 7** investigamos um outro aspecto da interface eletroquímica, avaliando como a contaminação da superfície do eletrodo pode afetar a eletrocatálise. Antes de um experimento a superfície do eletrodo deve ser preparada e o método de preparação mais simples e utilizado é o polimento. Portanto, no Capítulo 7 mostramos como o polimento de eletrodos de ouro com pasta de alumina leva a um aumento na atividade da reação de evolução do hidrogênio em meio ácido devido à liberação de íons Al^{3+} no eletrólito, que promovem a reação de redução da água. Isso deve, em muitos casos, ser evitado,

uma vez que a redução da água compete com várias reações, ocorrendo em potenciais catódicos em meio aquoso, como a redução do CO_2 e de nitrato.

Além do pH local e da contaminação, íons dissolvidos no eletrólito de suporte também podem afetar significativamente as reações eletrocatalíticas. No entanto, os mecanismos que descrevem essas interações, em muitos casos, ainda estão em debate. No **Capítulo 8** elucidamos como os cátions metálicos dissolvidos no eletrólito afetam a reação de redução do CO_2. Através de experimentos de voltametria cíclica e MEqV, observamos, pela primeira vez, que a redução do CO_2 para CO acontece em eletrodos de ouro, cobre e prata apenas se um cátion metálico é adicionado ao eletrólito. Combinando os resultados experimentais com a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT) e as simulações de Dinâmica Molecular *ab initio,* sugerimos um novo mecanismo para a reação, no qual as espécies catiônicas metálicas favorecem a adsorção do CO_2 e interagem explicitamente com o CO_2^- adsorvido na superfície (um intermediário da reação). Além disso, notamos que as diferenças de atividade para a formação de CO em eletrólitos contendo diversos metais alcalinos vêm das distintas energias de hidratação destes cátions e, consequentemente, da tendência que eles têm em se acumular próximo à superfície. Devido à complexidade das interações entre cátions e o eletrodo, no **Capítulo 9** estendemos o estudo do Capítulo 8 para espécies catiônicas multivalentes. Neste estudo,definimos quais propriedades dos cátions ditam a atividade para a redução do CO_2 e para a concomitante reação de evolução do hidrogênio em diferentes potenciais eletroquímicos. Observamos que eletrólitos contendo cátions ácidos e fracamente hidratados favorecem a reação de redução da água e, portanto, são prejudiciais à atividade da redução do CO_2 em altos potenciais negativos. Novamente, em conjunto com a DFT e a Dinâmica Molecular *ab initio,* observamos que isso acontece porque essas espécies diminuem a barreira termodinâmica para a dissociação da água e se acumulam em maior quantidade perto da superfície. As simulações e dados experimentais mostram que a acidez do cátion é um descritor de atividade apropriado e é o que determina a competição entre a redução do CO_2 e a redução da água.

No **Capítulo 10** prosseguimos com uma análise sobre o efeito que os cátions alcalinos têm na reação de redução da água, uma vez que tendências opostas em função da identidade do cátion foram relatadas ao comparar eletrodos de platina e ouro. Mostramos que os cátions fracamente hidratados, como o K^+, favorecem a redução da água em eletrodos de ouro em baixos potenciais (alcalinidade local baixa), enquanto em altos potenciais (pH mais alcalino) estes são prejudiciais à

reação, e maior atividade é encontrada usando eletrólitos com cátions fortemente hidratados (como o Li^+). Uma tendência semelhante é encontrada para a platina, porém o efeito de inibição da produção de hidrogênio na platina ocorre em eletrólitos de menor alcalinidade e sob concentrações de cátion mais baixas, sugerindo que a platina interage fortemente com os cátions no eletrólito em comparação ao ouro.

O conhecimento obtido nos estudos fundamentais dos Capítulos 8-10 é transferido no **Capítulo 11** para um dispositivo de maior escala. Normalmente a redução do CO_2 é realizada em meio neutro para alcalino, pois acredita-se que a atividade da redução do CO_2 não consegue superar a atividade da redução de prótons em meio ácido. No Capítulo 11 mostramos, contrariamente, que a eletrólise do CO_2 pode ser feita em meio ácido aplicando eletrodos de difusão de gás de ouro de 10 cm^2 (gas diffusion electrodes, GDEs). Seletividades de até 90% para CO são obtidas com densidades de corrente relevantes industrialmente (50-200 mA cm^{-2}) utilizando um eletrólito composto de Cs_2SO_4, em pH 2-4. Mostramos que esses resultados são comparáveis àqueles obtidos em sistemas similares que operam em meio neutro ou alcalino, com a vantagem de que em meio ácido melhoramos a eficiência energética do processo em 30%. Além disso, observamos que cátions fracamente hidratados, como o Cs^+ ou o K^+, são essenciais para executar a reação em meio ácido, de acordo com os resultados apresentados nos Capítulos 8 e 9.

No Capítulo 11 também estudamos o efeito da quantidade de catalisador aplicado aos GDEs na atividade para CO, executando a reação em GDEs de ouro com carregamentos de catalisador de 1 e 2 mg cm^{-2}. O GDE com 1 mg cm^{-2} apresentou um desempenho ligeiramente melhor em termos de seletividade, mas não observamos tendências claras, mesmo quando comparamos com trabalhos semelhantes na literatura. Para entender melhor essas diferenças, no **Capítulo 12** utilizamos um sistema para investigar a atividade dos GDEs *in situ* usando a MEqV com um posicionamento baseado na força de cisalhamento, que também permite, até certo ponto, obter informações sobre a topografia da superficie. Preparamos os GDEs com um gradiente de nanopartículas de ouro, de uma região de baixa para outra de alta carga. Um nanoeletrodo de ouro é usado para detectar a quantidade de CO produzida ao longo do gradiente de catalisador no GDE. Observamos que mais CO é produzido à medida que a carga de catalisador aumenta. No entanto, "hot-spots" são encontrados ao longo de todo o gradiente, mostrando que mais importante do que a quantidade é o quão acessíveis as partículas de

catalisador estão para os reagentes. Confirmamos isso através de medidas em diferentes pressões de CO_2, as quais mostram que em pressões mais altas há um carregamento de catalisador ideal necessário para alcançar alta atividade. Finalmente, esse sistema abre um novo caminho para investigar a atividade e a topografia dos GDEs *in situ* em condições de operação, com alta resolução espacial.