



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Role of near-surface environment in tuning electrochemical CO₂ reduction reaction and H₂ evolution reaction

Goyal, A.G.

Citation

Goyal, A. G. (2022, March 31). *Role of near-surface environment in tuning electrochemical CO₂ reduction reaction and H₂ evolution reaction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3281163>

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/1887/3281163>

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

Samenvatting

In dit proefschrift onderzoeken we hoe de lokale samenstelling van een elektrolyt kan verschillen van de gemiddelde samenstelling, en hoe verschillen in de lokale reactieomgeving de activiteit en/of selectiviteit van twee elektrokatalytische reacties, te weten de elektrochemische koolstofdioxide reductie reactie (CO₂RR) en de waterstofevolutie reactie (HER), kunnen sturen.

In **hoofdstuk 2** van dit proefschrift hebben we gebruik gemaakt van de draaiende ring-schrijf elektrode (RRDE) methodiek om de rol van massatransport in de competitie tussen de CO₂RR en HER te bestuderen op goud katalysatoren. De achterliggende gedachte was om systematisch verschillende lokale gradiënten in de buurt van het katalysatoroppervlak aan te leggen door de hydrodynamische convectie te reguleren, en de gevormde hoeveelheden CO en H₂ te kwantificeren tijdens de reactie. We hebben voor deze uitvoering gekozen om mogelijke problemen gerelateerd aan de opbouw van tijdsafhankelijke spanningsgedreven concentratiegradiënten te verhelpen. We zagen dat de snelheid van de CO₂RR iets omhoog ging wanneer we de hoeksnelheid (en daarmee het massatransport) van de elektrode verhoogden. Deze verhoging in snelheid schreven we toe aan het onderdrukken van de lokale verbruik aan CO₂ via het zuur-base evenwicht. In tegenstelling tot de CO₂RR, zagen we dat het verhogen van de hoeksnelheid juist leidde tot afname van de snelheid van de concurrerende HER (in 0.1 M bicarbonaat-bevattende elektrolyten). We toonden aan dat deze onderdrukking het resultaat is van de pH afhankelijkheid van de HER, aangezien bij goud katalysatoren de activiteit voor de HER omhoog gaat als de pH verhoogd wordt. Daarom gaat de activiteit voor de HER omlaag als de hoeksnelheid omhoog gaat, aangezien dit leidt tot een toename in de snelheid waarmee hydroxylionen zich verder weg van het oppervlak verplaatsen. Het resultaat is dat de Faraday efficiëntie voor de CO₂RR significant omhoog gaat als de hoeksnelheid van de elektrode verhoogd wordt, deels vanwege een toename in de vormingssnelheid van CO, maar voornamelijk door de onderdrukking van de HER.

In **hoofdstuk 3** voerden we diepgaander onderzoek uit naar de pH afhankelijkheid van de waterstofevolutie reactie aan goud katalysatoren. We ontdekten dat de pH afhankelijkheid en de kation afhankelijkheid van de HER aan elkaar gerelateerd zijn, en toonden aan dat de kationen in de buurt van het oppervlak de reactiesnelheid van de HER verhogen door de overgangstoestand voor de snelheidsbepalende Volmer-stap (de dissociatie van water) te stabiliseren. Echter, ze zijn ook nog op een andere manier met elkaar verbonden. Namelijk, veranderingen in de pH hebben als gevolg dat de potentiaal aan het grensvlak verandert, en deze verandering in potentiaal beïnvloedt op zijn beurt de kation-concentratie nabij het oppervlak. Specifiek, als de pH wordt verhoogd dan resulteert dit in een negatievere potentiaal aan het grensvlak, wat dan weer leidt tot een verhoging van de kation concentratie in de buurt van het oppervlak. Daarom is de pH afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de HER uiteindelijk een gevolg van veranderingen in de lokale kation concentratie dichtbij het

oppervlak. Verder laten we zien dat als we deze lokale concentratie aan kationen blijven verhogen, door meer zout op te lossen in het elektrolyt óf door de pH te verhogen, dat het positieve effect dat het verhogen van de kation-concentratie heeft op de op de reactiesnelheid van de HER verdwijnt, of zelfs een negatief effect wordt. Dit resultaat toont aan dat, na een bepaald punt, hoge lokale kation concentraties kunnen leiden tot vermindering van de activiteit van de katalysator. Dit effect van het resultaat zijn van adsorptie van kationen aan het katalysatoroppervlak, of door de overmaat aan ionen in de buurt van het oppervlak die elkaar in de weg zitten.

In **hoofdstuk 4** verzoenen we de kennis die we hebben opgedaan in hoofdstukken 2 en 3, door de rotatiesnelheidsafhankelijkheid en kation-identiteitsafhankelijkheid van de HER aan goud elektrodes in meer detail te onderzoeken. Hierin laten we zien dat, alhoewel zowel de gemiddelde elektrolyt pH en de lokale pH de reactiesnelheid van de HER beïnvloeden door de oppervlakteconcentratie aan kationen te veranderen, ze dit op verschillende manieren faciliteren. In het geval van veranderingen in de gemiddelde elektrolyt pH zijn veranderingen in de oppervlakteconcentratie van kationen het gevolg van veranderingen in de grensoppervlaktespanning, zoals besproken in hoofdstuk 3. Echter, in het geval van de lokale pH (welke we controlleren door de rotatiesnelheid aan te passen), zijn veranderingen in de lokale kation-concentratie gedreven door het naleven van het elektroneutraliteitsprincipe in de directe omgeving. Verder tonen we aan dat de mate van interactie tussen de kationen en het metaaloppervlak afhankelijk is van de hydratatie energie van het kation, wat leidt tot verschillen in welke mate de HER beïnvloed wordt door verschillende kationen.

Uiteindelijk hebben we in **hoofdstuk 5** alle ervaringen die we hebben opgedaan in de vorige hoofdstukken gebruikt om de rol van verschillende parameters van poriën in het katalysatoroppervlak (specifiek, hun diameter en lengte) in het reguleren van de lokale reactieomgeving te bepalen voor goud katalysatoren, waar deze lokale omstandigheden op hun beurt de activiteit en selectiviteit van de CO₂RR en HER beïnvloeden. Om dit onderzoek te kunnen verrichten, hebben we gebruik gemaakt van een differentieel-gepompte electrochemische massaspectrometrie (DEMS) opstelling waarmee we online de hoeveelheden gevormde CO en H₂ konden kwantificeren tijdens de CO₂RR en de HER. In overeenstemming met de platte (goud) katalysatoroppervlakken gebruikt in hoofdstuk 2, vonden we dat veranderingen in de lokale concentratiegradieënten voornamelijk de HER beïnvloeden voor een nanoporeuze katalysator. Een verdere belangrijke ontdekking is dat door de aanwezigheid van additionele weerstand in de poriën, deze poriën niet deelnemen in het katalyseren van de reactie; waarbij deze weerstand-gerelateerde inhibitie schaal met de lengte van de poriën.