



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Influence of the electrode-electrolyte interface on electrochemical CO₂ reduction reaction and hydrogen evolution reaction

Ye, C.

Citation

Ye, C. (2024, December 5). *Influence of the electrode-electrolyte interface on electrochemical CO₂ reduction reaction and hydrogen evolution reaction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4170871>

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/1887/4170871>

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

Samenvatting en vooruitzicht

Samenvatting

Elektrochemie is een tak van de scheikunde die zich richt op de interactie tussen elektrische energie en chemische veranderingen, en speelt een cruciale rol in moderne technologieën voor energieopslag en -omzetting. Sinds het begin van de 21e eeuw heeft het veel aandacht gekregen vanwege de toenemende zorgen over klimaatverandering en de dringende noodzaak om over te schakelen van fossiele brandstoffen. De toenemende beschikbaarheid van goedkope elektriciteit uit hernieuwbare energiebronnen, zoals zon en wind, heeft de noodzaak verder onderstreept voor efficiënte systemen die elektrische energie kunnen opslaan en omzetten in chemische bindingen.

De afgelopen decennia is de elektrochemische CO₂-reductiereactie (CO₂RR) uitgebreid bestudeerd vanwege het potentieel om CO₂, een belangrijke veroorzaker van de opwarming van de aarde, om te zetten in waardevolle chemicaliën en brandstoffen zoals mierenzuur, koolmonoxide en koolwaterstoffen met behulp van hernieuwbare energie. Dit proces biedt een veelbelovende oplossing om industriële CO₂-emissies te verminderen en tegelijkertijd bij te dragen aan de wereldwijde overgang naar groene energie en koolstofneutraliteit. Echter, ondanks de aanzienlijke vooruitgang, ondervindt CO₂RR nog steeds belangrijke uitdagingen, zoals lage activiteit en selectiviteit, katalysatordegradatie en een lage energie-efficiëntie, die de schaalbaarheid voor industriële toepassingen beperken.

Dit proefschrift richt zich op deze uitdagingen en verkent strategieën om de prestaties van CO₂RR te optimaliseren vanuit verschillende invalshoeken. Het eerste deel (Hoofdstuk 2) onderzoekt de invloed van organische additieven op de CO₂RR-activiteit en -selectiviteit, evenals hun effecten op de grensvlakomgeving tijdens CO₂RR. Vervolgens verschuift de focus in Hoofdstuk 3 naar een goed gedefinieerd oppervlak, waar we de rol van metaalkationen op CO₂RR nauwkeurig onderzoeken met behulp van een palladium-monolaag-gemodificeerd Pt(111)-oppervlak (Pd_{ML}Pt(111)) in een pH 3-elektrolyt. In

Hoofdstuk 4 onderzoeken we verder de invloed van metaalkationen op de concurrerende waterstofevolutiereactie (HER) in licht zure media, wat relevant is voor het optimaliseren van de CO₂RR-prestaties. Tot slot breiden we in Hoofdstuk 5 de studie uit naar industrieel relevante omstandigheden door de invloed van de bulk-elektrolyt pH op de CO₂RR-productverdeling te bestuderen met behulp van een koper gasdiffusie-elektrode (Cu GDE).

Het proefschrift begint in Hoofdstuk 2 met een studie naar CO₂RR met behulp van poly(4-vinylpyridine) (P4VP) gemodificeerde koper (Cu) en goud (Au) elektroden. We tonen aan dat de modificatie van Cu en Au elektroden met P4VP de vorming van mierenzuur tijdens CO₂RR verbetert, vooral bij lage overpotentialen. Met behulp van in situ ATR-SEIRAS en contacthoekmetingen schrijven we de verbeterde selectiviteit voor mierenzuur toe aan de hydrofobe aard van de P4VP-laag, die het transport van protondonoren, d.w.z. bicarbonaat (HCO₃⁻) en water, van de bulk elektrolyt naar het reactiegrensvlak beperkt, waardoor HER effectief wordt onderdrukt.

Hoofdstuk 3 onderzoekt de invloed van kationen op de vorming van mierenzuur en CO tijdens CO₂RR met behulp van een palladium-monolaag-gemodificeerde platina (PdMLPt(111)) elektrode. We observeren dat de aanvangspotentialen voor de vorming van mierenzuur en CO positief verschuiven met toenemende kationconcentraties, met een uitgesproken effect op de vorming van mierenzuur. Theoretische simulaties suggereren dat kationen zowel de vorming van hydride als de activering van CO₂ vergemakkelijken door de elektronische dichtheid aan het oppervlak te polariseren en *CO₂⁻ te stabiliseren. Bovendien geven de simulaties aan dat een hoge CO-bedekking de vorming van hydride remt, wat leidt tot een snelle afname van de selectiviteit voor mierenzuur bij hogere toegepaste potentialen.

In Hoofdstuk 4 bestuderen we de rol van metaalkationen in de HER op een polykristallijne platina-elektrode in licht zure media. We tonen aan dat toenemende kationconcentraties de waterreductie significant verbeteren, maar de protonreductie bij lagere potentialen niet kinetisch beïnvloeden. Daarnaast identificeren we een niet-verwaarloosbare migratiestroom onder massatransport-beperkte omstandigheden in elektrolyten met een lage kationconcentratie, wat het belang van voldoende ondersteunende elektrolyten benadrukt om

deze migratiestroom te minimaliseren. We laten verder zien dat het toevoegen van sterk gehydrateerde kationen, zoals Li^+ , aan een K^+ -bevattend elektrolyt de aanvangspotentiaal voor waterreductie positief verschuift, wat suggereert dat sterk gehydrateerde kationen (Li^+) de waterdissociatie effectiever bevorderen dan zwak gehydrateerde kationen (K^+).

In Hoofdstuk 5 onderzoeken we het effect van de bulk-elektrolyt pH op de CO_2RR -productverdeling met behulp van Cu GDE. We tonen aan dat de vorming van waterstof wordt geremd bij lage stroomdichtheden in een licht zuur elektrolyt vergeleken met een traditioneel bicarbonaat-elektrolyt, en dat de CO_2RR -productverdeling in beide elektrolyten vergelijkbaar is bij hogere stroomdichtheden. Bovendien benadrukken we dat, ondanks de veelbelovende vooruitzichten van zure media voor CO_2RR , de degradatie van de elektrode een uitdaging blijft bij langdurige elektrolyse, vooral in zure bulk-elektrolyten.

Vooruitzicht

De toekomst van elektrochemische CO_2 -reductie ligt in het overwinnen van belangrijke uitdagingen, zoals het verbeteren van de selectiviteit, het vergroten van de stabiliteit van de katalysator en het waarborgen van de schaalbaarheid voor industriële toepassingen. Er zijn al aanzienlijke vorderingen gemaakt in het ontwerp van katalysatoren, met name door nanostructurering en het gebruik van organische additieven, die potentieel hebben getoond in het verbeteren van de reactiesnelheid. Daarnaast is het optimaliseren van de samenstelling van het elektrolyt en het ontwerpen van de reactieomgeving op het elektrode-elektrolytgrensvlak van cruciaal belang voor het verbeteren van de CO_2RR -prestaties. De ontwikkeling van robuustere elektrolyse systemen, zoals GDE-systemen, is een ander essentieel aspect voor de praktische implementatie van CO_2RR -technologieën. Ondanks de aanzienlijke prestaties tot nu toe, blijft voortgezet onderzoek naar reactiemechanismen, elektrode-elektrolyt engineering en de ontwikkeling van stabiele elektrolyse systemen noodzakelijk om het volledige potentieel van CO_2RR voor industriële toepassingen te benutten.