



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Unveiling the electrolyte effects of CO₂ electroreduction to CO and H₂ evolution from the interfacial pH perspective

Liu, X.

Citation

Liu, X. (2025, February 6). *Unveiling the electrolyte effects of CO₂ electroreduction to CO and H₂ evolution from the interfacial pH perspective*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4178928>

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/1887/4178928>

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

Samenvatting

Het blootleggen van de elektrolyteffecten van CO₂-elektroreductie tot CO en H₂-evolutie vanuit het perspectief van de grensvlak pH.

De rol van het grensvlakmilieu tijdens elektrochemische reacties wordt steeds belangrijker, vooral voor reacties waarbij protonen of hydroxyde ionen betrokken zijn. De zuur-base evenwichten van de zwakke proton donoren in de bulk elektrolyt, namelijk de protische anionen en de zwak gehydrateerde kationen, wijzigen impliciet het grensvlakmilieu en beïnvloeden de snelheid en selectiviteit van elektrochemische reacties. Daarom is de grensvlak pH de sleutel tot het onthullen van de elektrolytische effecten. In dit proefschrift ontwikkelden we een in-situ grensvlak pH-sensor en visualiseerden we de evolutie van de grensvlak pH tijdens de elektroreductie van CO₂ tot CO en H₂ evolutie. We ontdekten dat de reactieactiviteit en competitie tussen CO₂ elektroreductie tot CO en H₂ evolutie sterk afhankelijk is van de grensvlak pH, die gemakkelijk kan worden afgestemd door het grensvlakmilieu te moduleren *via* verschillende soorten elektrolyt.

Gekoppeld aan het zeer gevoelige voltammetrische 4-hydroxylaminothiophenol/4-nitrosothiophenol (4-HATP/4-NSTP) pH detecterende redoxkoppel, kan de Au ring van de RRDE gebruikt worden als een robuuste in-situ pH meter onder goed gedefinieerde massatransportcondities. In **Hoofdstuk 2** werd aangetoond dat de RRDE pH-sensor in staat is om de grensvlak pH tijdens oppervlakte reacties op de Au-schijf over een breed pH-bereik te registreren, zonder verdere interferentie met de reacties. We toonden aan dat de grensvlak pH tijdens de H₂ evolutie beïnvloed werd door de potentiaal, of nauwkeuriger gezegd de getrokken stroomdichtheid, de rotatiesnelheid en de buffercapaciteit. De RRDE-opstelling kwantificeert hoe een negatievere potentiaal en een grotere stroomdichtheid leiden tot een toename van de grensvlak pH, terwijl een hogere rotatiesnelheid en een grotere buffercapaciteit dit onderdrukken.

Voor de CO₂ reductie is de situatie anders door de buffering van CO₂ en HCO₃⁻. **Hoofdstuk 3** toonde aan dat er twee pH-regimes ontstaan met toenemende polarisatie tijdens de CO₂ reductie. De grensvlak pH stabiliseert rond 7 door de buffering van CO₂ bij een minder negatief potentiaal en springt naar 9 als de grensvlak CO₂ concentratie afneemt en HCO₃⁻ begint te bufferen. Dit leidt ook tot de achteruitgang van CO₂ elektroreductie en de versterking van de concurrerende waterreductie. Het grensvlakmilieu wordt gewijzigd door veranderingen in massatransport en buffercapaciteit. Ook de grootte en concentratie van het kation kunnen de stijging van de grensvlak pH onderdrukken. De resultaten toonden aan dat de anionbuffer het grootste effect heeft, terwijl het massatransport en de kationen niet zo efficiënt zijn in het weerstaan van grensvlak pH-veranderingen. In feite blijkt het

verhogen van het massatransport door de rotatiesnelheid van de schijf te veranderen het minst effectief, aangezien de grensvlak pH nog steeds 11 is onder sterke geforceerde convectie (2500 rpm). Belangrijk is dat het verhogen van de buffer- of kationconcentratie mogelijk niet helpt bij de elektroreductie van CO₂, omdat de concurrerende HER daardoor meestal sterker wordt dan de CO₂ elektroreductie.

Om de grensvlak CO₂ concentratie te handhaven, werd in **Hoofdstuk 4** de CO₂ elektroreductie uitgevoerd onder licht zure elektrolytomstandigheden (bij pH 3). We toonden aan dat de CO₂ elektroreductie de protonreductie overtroeft en toeneemt langs het protonmassatransport gelimiteerde stroomplateau onder een bijna neutrale grensvlak omgeving, wat wordt toegeschreven aan het verbruik van protonen door het hydroxyde ion dat wordt gegenereerd door de CO₂ elektroreductie. Wanneer echter het waterreductieregime begint, leidt het lokale alkalische milieu tot extra verbruik van CO₂ door het hydroxyde ion. Bovendien kan de reactieselectiviteit voor CO₂ elektroreductie verder worden verbeterd door het afstemmen van de grensvlak omgeving *via* het anioneffect, kationeffect en massatransporeffect. Een goed protisch anion zoals HSO₄⁻ kan extra protonflux toevoegen *via* het zuur-base-evenwicht om het milieu bijna neutraal te houden. In een zuur milieu versnelt een zwak gehydrateerd kation zoals K⁺ de CO₂RR terwijl het nauwelijks invloed heeft op de concurrerende protonreductie, terwijl het verminderen van het massatransport de protonreductie onderdrukt, wat leidt tot een hogere selectiviteit van de CO₂RR.

Het onderzoek naar de effecten van deze ondersteunende elektrolyt deeltjes op de evolutie van H₂ werd voortgezet in **Hoofdstuk 5**. We stelden vast dat de stationaire stroom van H₂ evolutie merkbaar toeneemt met de concentratie van het protische anion, namelijk HSO₄⁻ en de zwak gehydrateerde alkali-kationen (K⁺ en Cs⁺). Deze toename wordt toegeschreven aan de koppeling van protonreductie met de homogene zuur-base evenwichten, namelijk de dissociatie van HSO₄⁻ en hydrolyse van K⁺ en Cs⁺. Dit bevestigde het bufferend vermogen van de alkalikationen en hun impliciete rol als zwakke protonendonor, die experimenteel kan worden waargenomen en gekwantificeerd met RDE. Kwantitatieve studies verduidelijkte dat de evolutie van H₂ in dit geval een massatransport gelimiteerd proces is, gekoppeld aan een chemische reactie (d.w.z. de zuur-basereactie). Bovendien werd de lineaire relatie tussen de concentratie van elektro-inactieve stoffen en de Koutecký-Levich-helling waargenomen, waaruit de pK_a van de betrokken protondonor kan worden afgeleid. De overeenkomstige pK_a 's van HSO₄⁻, K⁺, en Cs⁺ werden bepaald op respectievelijk 2,06, 2,52, en 2,48.