



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).

总结

从界面 pH 角度揭示 CO₂ 电还原反应和析氢反应的电解液效应

界面环境在电化学反应中的作用越来越受到重视，尤其是在涉及质子或氢氧根离子的反应中。体相电解质溶液中弱质子供体，如质子型阴离子与弱水合型阳离子等，其酸碱平衡改变了界面环境，继而影响电化学反应的速率和选择性。这使得界面酸碱度(pH)成为研究电解质效应的关键参数。在本论文中，我们设计了一种原位界面 pH 传感器，并还原了 CO₂ 电还原反应(CO₂RR)和析氢反应(HER)过程中的界面 pH 的演变。我们发现 CO₂RR 和 HER 的活性和相互竞争在很大程度上取决于界面 pH 值。通过改变电解液条件可以调控界面 pH，影响界面电化学环境，从而协调 CO₂RR 和 HER 的反应活性及竞争关系。

在第二章中，我们以旋转环盘电极技术为基础开发了一种原位界面 pH 传感技术。在规范的传质条件下，以 4-羟基氨基苯硫酚/4-亚硝基苯硫酚(4-HATP/4-NSTP)（一对高灵敏度的伏安型 pH 传感电对）修饰的金环电极作为金盘电极的原位 pH 计实时反映电化学反应过程中界面 pH 的变化。它适用于很宽的 pH 值范围，且不会对反应造成任何额外的干扰。实验证明，在析氢反应过程中，界面 pH 值受电极电势（电流密度）、电极旋转速率和体系缓冲容量的影响。更负的电极电势和更大的电流密度导致界面 pH 值升高，而更高的旋转速率和更大的缓冲能力则抑制界面 pH 值的变化。而在 CO₂RR 的过程中，由于 CO₂ 和 HCO₃⁻ 的缓冲作用，情况与 HER 有所不同。第三章指出，CO₂RR 过程中，随着电极表面极化程度的增加会出现两种情况。在较低负电位下，由于 CO₂ 的缓冲作用，界面 pH 值稳定在 7 左右，而随着电流密度增大，界面 CO₂ 耗尽，pH 值会跃升至 9，HCO₃⁻ 开始缓冲，从而导致了 CO₂RR 的衰减，其竞争反应——水还原反应开始占主导地位。调整体相的传质条件及阴离子的缓冲容量能调控电化学界面环境。此外，电解液中阳离子的尺寸和浓度也会影响界面 pH 值的变化。其中，阴离子缓冲剂的作用最大，而传质和阳离子在抵御界面 pH 值的上升方面的效率较低。事实上，在 CO₂RR 过程中，传质条件对于界面 pH 的调控相当有限，实验表明，即使在强制对流（2500 转/分钟）条件下，界面 pH 值仍高达 11。值得注意的是，增大缓冲容量或阳离子浓度虽然能有效抑制界面 pH 的上升从而促进 CO₂RR 的活性，但并不能显著提高 CO₂RR 的选择性和效率，因为水还原反应也得到了大幅度的提升。

为了保持 CO₂ 浓度，抑制水还原反应的发生，在第 4 章中进行了弱酸性电解质条件（体相 pH 值为 3）下的 CO₂RR 研究。实验表明，在弱酸性条件下，CO₂RR 与质子还原反应竞争。随着电极表面极化程度增加，界面质子耗尽达到传质极限平台时，界面环境接近中性。由于 CO₂RR 产生的氢氧根离子与界面质子发生均相反应，有效地抑制质子还原反应，从而显著地提升了 CO₂RR 的选择性和效率。但到达传质平台末

端，水还原反应开始发生，界面 pH 迅速上升，导致界面 CO_2 的消耗及 CO_2RR 活性及效率下降。类似地，通过阴离子效应、阳离子效应和传质效应可以调整界面环境，提高 CO_2RR 的选择性。合适的质子型阴离子（如 HSO_4^- ）可通过酸碱平衡释放质子，提高质子通量，保持接近中性的界面环境。另外，在酸性环境中，弱水合型阳离子（如 K^+ ）及低传质速度有助于提高 CO_2RR 的选择性：弱水合型阳离子在促进 CO_2RR 的同时几乎不影响质子还原反应，而降低传质速度则在抑制质子还原的同时几乎不影响 CO_2RR 。

第 5 章继续研究了支持电解质物种作为潜在的质子供体对于析氢反应的影响。我们观察到，随着支持电解质（ HSO_4^- 和弱水合型碱金属阳离子（ K^+ 和 Cs^+ ））浓度的增加，析氢反应的稳态电流明显增加。这是由于质子还原反应与酸碱平衡均相反应（即 HSO_4^- 的解离以及 K^+ 和 Cs^+ 的水解）的耦合。这有力地证实了弱水合型碱金属阳离子物种的缓冲能力及其作为潜在弱质子供体的作用。结果表明，该耦合反应过程仍受传质控制，但其反应动力学受均相反应影响。通过 RDE 实验可以对其进一步量化：质子供体的浓度与 Koutecký-Levich 斜率成线性关系，由其斜率中算得 HSO_4^- 、 K^+ 和 Cs^+ 的 pKa 分别为 2.06、2.52 和 2.48。