



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Temperature and pressure effects on the electrochemical CO₂ reduction

Vos, R.E.

Citation

Vos, R. E. (2025, February 5). *Temperature and pressure effects on the electrochemical CO₂ reduction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4179004>

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/1887/4179004>

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

Samenvatting

Een van de grootste en meest urgente problemen van deze tijd is het veranderende klimaat als gevolg van door de mens veroorzaakte emissies van broeikasgassen, met name CO_2 . Om de effecten van klimaatverandering te beperken, is een rigoureuze verandering nodig in de manier waarop de moderne samenleving energie en materialen gebruikt. Er is een transitie nodig van een wereld gebaseerd op fossiele brandstoffen naar een wereld gebaseerd op hernieuwbare bronnen. Elektrokatalyse kan een belangrijke rol spelen in deze transitie, omdat het hernieuwbare elektriciteit kan gebruiken om moleculen als H_2O , CO_2 en N_2 om te zetten in energiedragers of chemische bouwstenen zoals waterstof, CO, ethyleen en ammoniak. Elektrochemische CO_2 reductie (CO_2RR) kan worden gebruikt om CO_2 van een vervuilende stof te veranderen in een grondstof door het om te zetten in waardevolle chemicaliën zoals CO, mierenzuur of ethyleen. Daarom is de interesse in deze reactie de laatste jaren enorm toegenomen. Elektrochemisch onderzoek in het algemeen en CO_2RR -studies in het bijzonder worden vaak uitgevoerd bij omgevingsdruk en -temperatuur en daarom worden conclusies en fundamentele inzichten getrokken onder deze omstandigheden. Voor praktische toepassingen zijn omgevingsomstandigheden echter mogelijk niet het meest relevant, aangezien industriële elektrolyzers doorgaans werken bij verhoogde temperaturen, bijvoorbeeld door thermische verliezen en/of hete grondstoffen. Daarom is het belangrijk om de CO_2 -reductiereactie bij verhoogde temperaturen en druk te bestuderen om fundamentele inzichten te krijgen in de effecten van deze parameters.

Hoofdstukken 2 tot en met 5 bestuderen het effect van temperatuur bij omgevingsdruk op Au-, Cu-, Ag-, Ni-elektroden en op CuAg-legeringen. Hoofdstuk 2 laat zien dat op Au, in een roterende-ring-schijfopstelling, de activiteit en selectiviteit van CO_2RR toeneemt met de temperatuur. We schrijven dit toe aan de verbeterde kinetiek. We hebben experimenten met partiële druk uitgevoerd om het effect van temperatuur en CO_2 -oplosbaarheid onafhankelijk van elkaar te bestuderen en laten zien dat bij hoge temperaturen de reactie wordt beperkt door de CO_2 -concentratie. Bovendien laten we zien dat temperatuurexperimenten kunnen worden gebruikt om kinetische informatie te bepalen, zoals de overdrachtscoëfficiënt en de schijnbare activeringsenergie. Deze laatste wordt beïnvloed door het kation en daarom hangt de omvang van het temperatuureffect af van de gebruikte elektrolyt.

In Hoofdstuk 3 onderzoeken we hoe de reactietemperatuur de elektrochemische CO₂-reductie op koper beïnvloedt in het temperatuurbereik van 18-70 °C. We laten zien dat er twee verschillende temperatuurregimes zijn. Van 18 tot ~ 48 °C worden C2+ producten geproduceerd met een hogere Faraday-efficiëntie, terwijl de selectiviteit van methaan en mierenzuur afneemt en de waterstofselectiviteit ongeveer constant blijft. Van 48 tot 70 °C werd vastgesteld dat de waterstofevolutiereactie (HER) domineert en de activiteit van CO₂RR afneemt. Bovendien zijn de CO₂RR-producten die in dit hogere temperatuurbereik worden geproduceerd voornamelijk de C1-producten, namelijk CO en HCOOH. De observaties in het eerste regime kunnen worden verklaard door een toename van de CO-dekking op het oppervlak, zoals blijkt uit in situ Raman-spectroscopie, in combinatie met een verhoogde lokale pH en snellere kinetiek met temperatuur. Het tweede regime lijkt niet gerelateerd te zijn aan een beperkt CO₂-massatransport, maar eerder aan veranderingen in het koperoppervlak zoals aangetoond met loodonderpotentiaalafzetting en dubbellaagcapaciteitsmetingen, hoewel een te hoge lokale pH ook een factor zou kunnen zijn.

Hoofdstuk 4 illustreert dat de prestaties van Cu-katalysatoren bij verhoogde temperaturen kunnen worden verbeterd door te legeren, in dit geval met Ag. Door te legeren kan de waterstofontwikkeling bij verhoogde temperaturen aanzienlijk worden onderdrukt. Bij omgevingsdruk blijft echter het optimum in C2+-productie met temperatuur, zelfs bij de verschillende CuAg-legeringen. Dit hoofdstuk laat ook zien hoe verweven het temperatuureffect is met andere parameters. Temperatuur beïnvloedt andere parameters, zoals de CO₂-oplosbaarheid, en deze moeten waar mogelijk worden ontward. In dit geval ontwarren we het effect van temperatuur en CO₂-oplosbaarheid door middel van experimenten met partiële druk. Bovendien beïnvloedt de toegepaste potentiaal het effect van temperatuur aanzienlijk en moeten beide parameters tegelijkertijd worden bestudeerd. Ten slotte beïnvloeden massatransport en temperatuur elkaars effect op de activiteit en selectiviteit van CO₂RR en daarom zouden studies de studie van beide parameters moeten combineren.

In Hoofdstuk 5 onderzoeken we een van nikkel afgeleide katalysator voor de elektrochemische CO₂-reductie. Ni is een interessante elektrokatalysator omdat onlangs is aangetoond dat het de unieke mogelijkheid heeft om langere koolwaterstofketens te produceren via een ketengroeimechanisme in lage maar meetbare hoeveelheden. Het effect van de vele parameters van deze reactie moet echter nog nader worden bestudeerd. Hier hebben we het effect van

temperatuur, bulk-CO₂-concentratie, potentiaal, de reactant, kationen en anionen op de vorming van koolwaterstoffen via een ketengroeimechanisme op Ni onderzocht. We laten zien dat temperatuur de activiteit verhoogt, maar ook de vorming van coke, die de katalysator deactiveert. De selectiviteit en dus de kans op ketengroei wordt voornamelijk beïnvloed door de potentiaal en de samenstelling van de elektrolyt. Opmerkelijk genoeg vertoont CO-reductie een lagere activiteit, maar een hogere kans op ketengroei dan CO₂-reductie. Verder bespreken we dat de snelheidsbepalende stap hoogstwaarschijnlijk een hydrogeneringsstap is.

Hoofdstuk 6 tot en met 8 bespreken de ontwikkeling en toepassing van een hoge-druk-hoge-temperatuur-elektrochemische cel, die tot 140 bar en 200 °C kan werken. Deze opstelling maakt de gecombineerde studie van temperatuur en druk mogelijk. Bovendien breidt dit het temperatuurbereik dat kan worden bestudeerd uit tot meer dan 100 °C, zelfs in waterige elektrolyt. Hoofdstuk 6 toont, als een proof of concept van deze hoge-drukcel, de temperatuursafhankelijke veranderingen in de cyclische voltammogrammen van polykristallijn goud tot 150 °C en 50 bar. Verder werd de katalytische prestatie van CO₂-reductie tot CO op een roterende polykristallijne gouden schijfelektrode onderzocht onder verschillende druk en temperatuur. Bij omgevingsdruk werden vergelijkbare resultaten bereikt als in Hoofdstuk 2, maar bij verhoogde druk verdween het optimum in CO-selectiviteit met temperatuur en bereikte CO selectiviteiten rond de 90%. Onder deze omstandigheden kunnen temperatuur en druk de activiteit van CO₂-reductie op goud nog steeds aanzienlijk verbeteren.

In dezelfde volgorde als de eerste hoofdstukken bestudeerden we Cu in de hoge-druk-hoge-temperatuur-elektrochemische cel na bestudering van Au. We tonen een verandering in het C-C-koppelingsmechanisme boven 100 °C bij drukken van 24 bar. Waar bij lage temperaturen de meeste C-C-bindingen worden gevormd via het traditionele CO-dimerisatiemechanisme, neemt bij hoge temperaturen het ketengroeimechanisme het over en vanaf 125 °C is dit het enige mechanisme dat C-C-bindingen maakt. We tonen ook aan dat temperatuur de selectiviteit van het traditionele CO-dimerisatiemechanisme kan verbeteren bij temperaturen tot 75 °C, en dat druk helpt om het systeem stabiel te houden bij deze temperaturen. Verhoogde drukken kunnen de HER-activiteit en selectiviteit drastisch verminderen, zelfs bij drukken van slechts een paar bar. Het is echter niet de druk zelf, maar de CO₂-druk die de CO₂-reductie en C-C-koppeling specifiek verbetert.

Hoofdstuk 8 breidt het veld van elektrokatalysatoren voor CO₂RR uit door 20 verschillende metalen te screenen voor deze reactie bij verschillende combinaties van druk en temperatuur bij omstandigheden tot 30 bar en 100 °C in waterige elektrolyt. We laten zien dat katalysatoren die oké zijn bij omgevingsomstandigheden, een efficiëntie van bijna 100% voor CO₂RR kunnen bereiken bij 30 bar en dit kunnen behouden bij hoge temperaturen, omdat HER aanzienlijk wordt geremd bij verhoogde druk. Zowel temperatuur als druk kunnen de CO₂RR-activiteit aanzienlijk verhogen. Als een katalysator echter geen CO₂RR uitvoert bij omgevingsomstandigheden, zullen toenemende druk en temperatuur deze katalysator niet veranderen in een goede CO₂RR-katalysator en neemt de CO₂RR-selectiviteit toe tot maximaal 30%. Niettemin vertonen sommige van deze slechte CO₂RR-katalysatoren interessante producten naast CO en HCOOH, zoals lange koolwaterstoffen en methanol. Hoofdstukken 6 tot en met 8 geven een inkijkje in de mogelijkheden en openen daarmee nieuwe, veelbelovende wegen voor toekomstig onderzoek naar elektrochemische CO₂-reductie bij hoge temperaturen en hoge druk in waterige elektrolyten.