

Abstract

Project Code: TRG5680015

Project Title: Electroreduction of CO₂ to methane on Cu-based alloys: First-principle calculations

Investigator: Dr. Pussana Hirunsit National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency

E-mail Address: pussana@nanotec.or.th

Project Period: June 03, 2013 – June -02, 2015

A systematic investigation of CO₂ electroreduction to CH₄ and CH₃OH on copper-based alloys stepped surfaces, Cu, Cu₃Ag, Cu₃Au, Cu₃Ni, Cu₃Pd, Cu₃Pt, Cu₃Co, Cu₃Rh, and Cu₃Ir, was performed using density functional theory (DFT) calculations associated with the standard hydrogen electrode model. The calculation results were able to determine the correlations between CO adsorption energy and the other key C_xH_yO_z intermediates adsorption energy, the overpotential, the limiting-potential elementary step, and selectivity to CH₄, CH₃OH, HCOOH, and H₂. The electrode efficiency decrease by OH* poisoning and the H₂ evolution is also investigated. The results demonstrate that the CO* protonation is the limiting-potential step on most surfaces, with the exception on Cu₃Au and Cu₃Co surfaces. In spite of the excessive strong CO* interaction on some surfaces, the overpotentials reduce when the degree of CO* adsorption energy and HCO*/COH* adsorption energy decoupling increases. The CO* adsorption energy is a good descriptor for linear scaling correlations with the other C_xH_yO_z intermediates due to the similar charge transfer characteristics of the C-O bond in CO* and those intermediates. The formic acid production can be efficiently catalyzed on Cu₃Pt, Cu₃Ni, Cu₃Co, and Cu₃Rh surfaces. Methanol production is favorable on Cu₃Pd and Cu₃Pt surfaces, yet they show high overpotential (~0.7 V). The key of methanol selectivity is CH₂OH* intermediate formation favorability associated with the preference of CH₂OH* protonation at the C atom over the O atom. The calculations reveal that the electroreduction activity on Cu-based alloys catalysts do not show a volcano type relation as was previously found on pure metal catalysts

Keywords: CO₂ reduction, density functional theory, heterogeneous catalysis, and copper alloys

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5680015

ชื่อโครงการ: ปฏิกริยาอิเล็กโตรรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นมีเทนบนโลหะผสมทองแดงโดยการคำนวณใช้ทฤษฎีเพิร์สพรีนสเฟิล

ชื่อนักวิจัย: ดร.ศุภนา หิรัญสิทธิ์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

E-mail Address: pussana@nanotec.or.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 มิถุนายน พ.ศ.2556 - 2 มิถุนายน พ.ศ.2558

โครงการนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกริยาอิเล็กโตรรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นมีเทนและเมทานอลบนพื้นผิวแบบขั้นของโลหะผสมทองแดง โดยใช้การคำนวณแบบ density functional theory ร่วมกับโมเดล standard hydrogen electrode โครงการนี้ทำการศึกษาอย่างเป็นระบบโดยผสมคอปเปอร์กับธาตุในหมู่ 9-11 ประกอบด้วย Cu, Cu₃Ag, Cu₃Au, Cu₃Ni, Cu₃Pd, Cu₃Pt, Cu₃Co, Cu₃Rh, และ Cu₃Ir ผลการคำนวณแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการดูดซับของ CO กับ ค่าพลังงานการดูดซับของสารตัวกลาง C_xH_yO_z, ขั้นตอนของปฏิกริยาที่ถูกจำกัดทางศักย์ไฟฟ้า, และสมรรถนะการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ มีเทน, เมทานอล, กรดฟอร์มิก และ แก๊สไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังรวมถึงการศึกษาถึงประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดที่ลดลงเนื่องจากการเกิดสารตัวกลาง OH ปกคลุมพื้นผิว และเนื่องจากการเกิดแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกริยาข้างเคียง ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่า ขั้นตอนปฏิกริยาการเติมโปรตรอนให้ CO เป็นขั้นตอนที่ถูกจำกัดทางศักย์ไฟฟ้าบนพื้นผิวโลหะผสมทองแดงส่วนใหญ่ ยกเว้น บนพื้นผิวของ Cu₃Au และ Cu₃Co ถึงแม้ว่าการดูดซับ CO จะแข็งแรงมากบนบางพื้นผิวโลหะผสมทองแดง แต่การลดลงของ overpotential เกิดขึ้นได้เมื่อการควบคู่ระหว่างค่าพลังงานการดูดซับ CO กับ ค่าพลังงานการดูดซับ HCO/COH ลดลง ค่าพลังงานการดูดซับ CO เป็นตัวบ่งชี้ที่ดีสำหรับการแสดงความสัมพันธ์แบบเส้นตรงกับ ค่าพลังงานการดูดซับสารตัวกลาง C_xH_yO_z อื่นๆ เนื่องจากมีลักษณะการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่คล้ายกันระหว่าง พันธะ C-O ใน CO และพันธะ C-O ในสารตัวกลาง C_xH_yO_z อื่นๆ ปฏิกริยาการเกิดกรดฟอร์มิกสามารถเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพที่ดีบนพื้นผิว Cu₃Pt, Cu₃Ni, Cu₃Co, และ Cu₃Rh ปฏิกริยาการเกิดเมทานอลสามารถเอื้อให้เกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกริยาการเกิดมีเทนบนพื้นผิว Cu₃Pd และ Cu₃Pt แต่มี overpotential ที่สูงประมาณ 0.7 V ปัจจัยสำคัญต่อสมรรถนะการเลือกเกิดเมทานอลคือ การเอื้อให้เกิดสารตัวกลาง CH₂OH หรือไม่ ร่วมกับการเอื้อให้เกิดปฏิกริยาเติมโปรตรอนในขั้นต่อไปที่คาร์บอนอะตอม ไม่ใช่ที่ออกซิเจนอะตอมของสารตัวกลาง CH₂OH ผลการคำนวณยังแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของแนวโน้มความสามารถในการเกิดปฏิกริยาอิเล็กโตรรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวแบบขั้นของโลหะผสมทองแดงซึ่งไม่แสดงความสัมพันธ์ในลักษณะของกราฟแบบภูเขาไฟซึ่งพบบนพื้นผิวแบบขั้นของธาตุบริสุทธิ์ในหมู่ 9-11

คำหลัก: ปฏิกริยาอิเล็กโตรรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์, density functional theory, การเร่ง
ปฏิกริยาแบบวิวิธพันธุ์ และ โลหะผสมทองแดง