



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **Electrocatalysis of the nitrite reduction : a mechanistic study**

Duca, M.

### **Citation**

Duca, M. (2012, March 13). *Electrocatalysis of the nitrite reduction : a mechanistic study*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18592>

Version: Corrected 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/1887/18592>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/18592> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Duca, Matteo

**Title:** Electrocatalysis of the nitrite reduction : a mechanistic study

**Issue Date:** 2012-03-13

# Riassunto

La riduzione elettrocatalitica dello ione  $\text{NO}_2^-$  riveste una notevole importanza sia dal punto di vista applicativo sia per la ricerca di base. Nelle acque reflue,  $\text{NO}_2^-$  deriva spesso dalla riduzione di  $\text{NO}_3^-$ , ed entrambi presentano rischi per la salute. Per questo motivo, i loro livelli vanno monitorati, implementando al contempo metodi di abbattimento della concentrazione di questi ioni. La riduzione elettrochimica è potenzialmente molto promettente, a patto che nitriti e nitrati siano convertiti ad  $\text{N}_2$  (innocuo) o  $\text{NH}_2\text{OH}$  (materia prima per processi industriali). Perciò, in questa tesi abbiamo studiato il meccanismo della riduzione di  $\text{NO}_2^-$  cercando di individuare i fattori che influenzano la *selettività* della reazione. Il lavoro sperimentale si è basato sia su metodi elettrochimici tradizionali (voltammetria ciclica con elettrodi stazionari o con l'elettrodo a disco-anello rotante) sia su metodi avanzati che combinano elettrochimica e visualizzazione *in situ* dei prodotti /intermedi di reazione; fra di essi, citiamo in particolare la spettroscopia infrarossa e la spettrometria di massa. Un'ampia gamma di materiali elettrodici è stata analizzata, a partire da metalli di transizione policristallini fino a biomolecole come la Fe-protoporfirina IX (Fe-PP). In aggiunta, elettrodi di Pt monocristallino sono stati impiegati come superfici modello per studiare l'effetto della struttura cristallina sulla riduzione del nitrito.

Il capitolo 2 si basa sulla rassegna delle proprietà elettrochimiche delle molecole azotate inorganiche (Capitolo 1) e affronta la riduzione del nitrito su un elettrodo di Pt policristallino in funzione del pH dell'elettrolita. Questo parametro è estremamente importante in quanto l'acido coniugato di  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ , si decompone in soluzioni acide generando NO, che si adsorbe molto agevolmente sulla maggior parte dei metalli nobili. Il capitolo 2 mostra che la decomposizione di  $\text{HNO}_2$  segue una cinetica del secondo ordine inibita dall'innalzamento del pH. In secondo luogo, l'NO disciolto nell'elettrolita porta alla formazione di  $\text{N}_2\text{O}$  mediante reazione elettrochimica in un'ampia finestra di potenziale. Nella regione prossima all'evoluzione di  $\text{H}_2$ , invece,  $\text{NO}_{\text{ads}}$  viene rimosso e  $\text{HNO}_2$  viene ridotto direttamente a  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  in una reazione sotto controllo diffusivo. Questi risultati sono alla base degli studi descritti nei capitoli 6-8. La possibile formazione di un'ampia gamma di prodotti di reazione durante la riduzione di  $\text{HNO}_2$  caratterizza

tutti i metalli nobili. Il rodio, in particolare, mostrando un'elevata affinità per le molecole azotate, da un lato è facilmente avvelenato a causa dell'adsorbimento di NO, ma al contempo è in grado di idrogenare completamente HNO<sub>2</sub> formando NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. L'interazione fra metallo ed NO è un parametro cruciale che influenza l'attività catalitica; come prevede il cosiddetto "principio di Sabatier", i migliori catalizzatori saranno quelli aventi un'affinità intermedia all'NO (Pd, Pt). Nei gruppi a destra nella tavola periodica, Cu, Ag e Au sono penalizzati dal labile adsorbimento di NO, mentre a sinistra Ir tende facilmente ad essere disattivato a causa della dissociazione di NO. Persino il comportamento della Fe-PP dipende dal legame fra Fe ed NO: questo gruppo prostetico, se isolato non è in grado di legare NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (manca l'ausilio degli amminoacidi della proteina nativa). Perciò, la Fe-PP è attiva solo in soluzioni acide nelle quali HNO<sub>2</sub> si decompone fornendo NO, il quale viene ridotto dalla porfirina a NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>.

La seconda linea di ricerca della tesi (Capitoli 3-5) riguarda la riduzione di NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in ambiente alcalino su elettrodi di Pt monocristallino. I piani basali (111), (110) e (100) mostrano spiccate differenze nei profili voltammetrici della riduzione di NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Il profilo del cristallo (100) è caratterizzato da un picco di riduzione, mai riportato in letteratura, che corrisponde alla reazione diretta NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>. Un tale livello di selettività su una superficie monocristallina è sorprendente, e questo ha motivato l'ulteriore analisi del meccanismo di reazione (Capitolo 4). Questi esperimenti, condotti con l'ausilio del gruppo del Prof. Feliu ad Alicante (Spagna), hanno dimostrato che l'introduzione di difetti superficiali di qualsiasi orientamento conducono ad una diminuzione della selettività nella formazione di N<sub>2</sub>. Misure IR hanno permesso di individuare due specie superficiali, NO<sub>ads</sub> e NH<sub>2,ads</sub> che coesistono transitoriamente sulla superficie combinandosi fra loro a dare N<sub>2</sub>. Questa ricombinazione sembra un meccanismo universale per la formazione di N<sub>2</sub>, dato che accade sia per la reazione NO + NH<sub>3</sub> su Pt(100) nel vuoto spinto, sia nei batteri "anammox" che convertono NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in N<sub>2</sub>. Infine, abbiamo utilizzato la riduzione di NO<sub>2</sub><sup>-</sup> come tecnica di caratterizzazione ancillare rispetto ai metodi tradizionali (adsorbimento di Ge, ossidazione di NH<sub>3</sub> o dimetiletere) per nanoparticelle cuboidi di Pt preparate con l'innovativo metodo della "corrosione catodica" che permette di ottimizzare la formazione di facce monocristalline (100). Abbiamo inoltre dimostrato che tali particelle cuboidi sono promettenti come catalizzatore di interesse pratico per la conversione di NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a N<sub>2</sub>.