



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

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft de elektrokatalytisch aspecten van de reductie van nitriet, een reactie die zowel vanuit fundamenteel als toegepast oogpunt van uitermate groot belang is. Nitriet komt vrij door reductie van nitraat in het grondwater, en deze beide ionen vormen een bedreiging voor de volksgezondheid. Het is daarom van belang dat nitriet- en nitraatniveau's gecontroleerd worden en dat er efficiënte verwijderingsmethodes worden ontwikkeld. De elektrochemische sanering van water is een veelbelovende techniek, onder de voorwaarde dat selectief onschadelijke (N_2) of industrieel waardevolle stoffen (NH_2OH) kunnen worden geproduceerd. Het vaststellen van de factoren die reaktieselectiviteit beïnvloeden was een van de hoofdmotivaties voor dit proefschrift, dat is gericht op de nitriet reductie met betrekking tot het ophelderen van de mechanistische details die ten grondslag liggen aan de preferentiële vorming van bepaalde reactie producten aan verschillende elektrokatalysatoren. Onze benadering was gebaseerd op een aantal experimentele technieken, variërend van basale elektrochemische methodes (zoals cyclische voltammetrie met stationaire en roterende-ring-schijf elektrodes; RRDE) tot geavanceerde methodes die elektrochemie combineren met het in-situ vaststellen van tussen- en eindproducten van de reactie. In het bijzonder kon met behulp spectro-elektrochemische technieken (externe reflectie infrarood spectroscopie) bepaald worden welke molecuulfragmenten aan het elektrodeoppervlak aanwezig waren, en met online massaspectrometrie (OLEMS) konden de vluchtige producten worden gedetecteerd. Een brede selectie aan katalytische materialen zijn getoetst, waaronder op natuurlijke katalysatoren geïnspireerde stoffen (heem) en een verscheidenheid aan elektrodes van polykristallijne overgangsmetalen. Bovendien zijn Pt één-kristallijne oppervlakken aangewend als modeloppervlakken om de oppervlaktegevoeligheid van de nitriet reductie te onderzoeken.

Hoofdstuk 2 van het proefschrift adresseert, in navolging op het overzicht van de elektrochemische stikstof kringloop (hoofdstuk 1), de nitriet reductie aan polykristallijne Pt elektrodes als functie van de pH van het elektrolyt. In feite ondergaat het geconjugeerde zuur van NO_2^- , HNO_2 (overheersend aanwezig bij pH < 3.3) een door zuur gekatalyseerde decompositie naar voornamelijk NO , dat gemakkelijk adsorbeert aan de meeste edelmetalen. Hoofdstuk 2 beschrijft de

decompositie van salpeterigzuur, die een tweede orde kinetiek vertoont en vertraagt wordt bij een verhoging van de pH. Daarnaast bepaalt de aanwezigheid van opgelost NO de vorming van N_2O (gedetecteerd met de OLEMS opstelling) in een groot spanningsdomein. Wanneer de aangelegde elektrode potentiaal wordt verlaagd en het gebied van waterstof vorming nadert, desorbeert NO_{ads} en wordt HNO_2 rechtstreeks omgezet tot NH_3OH^+ (gedetecteerd met RRDE) in een door diffusie beheerste reactie. Deze bevindingen, die het belang van homogene fase reacties benadrukken, ondersteunen onze latere onderzoeken van andere elektrokatalysatoren voor de nitriet reductie (hoofdstuk 6-8). De tweevoudige selectiviteit tot vluchtige en oplosbare producten als een functie van de spanning is ook karakteristiek voor de reductie van HNO_2 aan andere polykristallijne overgangsmetaal elektrodes. Vooral rhodium vertoont een hogere affiniteit voor stikstof bevattende moleculen, wat enerzijds de reden is waarom NO adsorptie de katalysator vergiftigt, maar anderzijds de volledige hydrogenatie van HNO_2 tot NH_4^+ vergemakkelijkt. De metaal-NO interactie is de cruciale parameter voor de evaluatie van de prestaties van katalysatoren, zoals edel- en munt-metalen (hoofdstuk 7) en aan grafiet geïmmobiliseerd heem (hoofdstuk 8). Een gemiddelde affiniteit voor NO karakteriseert de meeste actieve edelmetalen, die ook de minste neiging tot vergiftiging hebben (Pd en Pt). Rechts daarvan in het periodiek systeem, kenmerken de muntmetalen (Cu, Ag, Au) zich door hun zwakkere metaal-NO interactie; daarentegen wordt Ir makkelijk vergiftigd door zijn intrinsiek vermogen om NO te dissociëren. Deze bevindingen volgen wat in de heterogene katalyse bekend staat als het “Sabatier Principe”. De binding van NO aan het katalytische centrum is ook het kernpunt voor de discussie van de prestaties van heem. Deze geïsoleerde, prothetische groep, ontdaan van zijn structurerende eiwit, is niet in staat om nitriet te binden; hierdoor kan het alleen reageren met NO afkomstig uit de decompositie van HNO_2 en wordt de reactiviteit beperkt door zure pH waardes, waarbij NH_3OH^+ het eindproduct is.

Een tweede hoofdlijn van het onderzoek komt voort uit het gedetailleerde onderzoek van de nitriet reductie in basisch milieu aan Pt elektrodes (Hoofdstuk 3-5). Hoewel dit metaal niet zo actief is als Rh, is Pt zeer interessant omdat, zoals wordt getoond in hoofdstuk 3, Pt één-kristallen zeer grote verschillen in voltammetrische profielen vertonen tijdens de reductie van nitriet, kenmerkend voor een structuur gevoelige reactie. Intrigerend genoeg wordt aan Pt(100) een piek waargenomen die, dankzij de OLEMS opstelling, toegewezen kan worden aan de

directe omzetting van nitriet naar N_2 . Dit is de eerste vermelding van een zodanig hoge selectiviteit aan het oppervlak van een niet-gelegeerd metaal. De gedetailleerde opheldering van het mechanisme wordt behandeld in hoofdstuk 4, samen met het onderzoek naar het effect van de introductie van gecontroleerde defecten (“stappen”) in het Pt(100) oppervlak. Dit onderzoek, uitgevoerd in samenwerking met de groep van Prof. Feliu in Alicante, benadrukt het belang van de juiste voorbehandeling van het Pt(100) oppervlak, die defecten tot een minimum beperkt. Stappen van willekeurige symmetrie verhinderen de selectiviteit van de nitriet conversie drastisch. Spectroelektrochemische experimenten laten zien dat deze reactie wordt veroorzaakt door de combinatie van twee groepen aan het oppervlak, beide afkomstig van nitriet (NO_{ads} and $NH_{2,ads}$), die coëxisteren bij een bepaalde aangelegde potentiaal. Dit recombinatie mechanisme kan worden beschreven als een “selectieve katalytische reductie” en lijkt een universeel pad naar N_2 te zijn, zowel actief in toegepaste katalysatoren (NO_x uitstoot vermindering in uitlaten van auto’s) en in micro-organismen (“anammox” bacteriën). Uiteindelijk maken we gebruik van de structuur gevoeligheid van nitriet reductie in basisch milieu als een extra karakteriseringsmethode voor nanodeeltjes met een kristallijne voorkeursrichting, geproduceerd door middel van “kathodische corrosie”, een nieuwe methode voor de productie van nanodeeltjes die geen oppervlakte-actieve stoffen gebruikt. Deze methode kan leiden tot de vorming van nanodeeltjes met een (100) voorkeursrichting en de N_2 vorming aan deze hoogwaardige (100) facetten is beschreven in hoofdstuk 5. De nitriet reductie metingen aan deze nanodeeltjes zijn in overeenstemming met andere reacties of processen die specifiek plaatsvinden aan Pt(100) domeinen, zoals de irreversibele adsorptie van Ge, de oxidatie van oxidatie en de oxidatie van dimethylether.

Samenvattend, dit proefschrift baant de weg voor verscheidene toekomstige onderzoekslijnen: veel onderwerpen kunnen en moeten nog verder uitgezocht worden. Om te beginnen moeten (100) oppervlakken van andere overgangsmetalen worden getest op de directe omzetting van nitriet naar stikstof. Ondanks de lagere activiteit van Pt(111) oppervlakken, zou een fundamentele onderzoek van de nitriet reductie aan gestapte (111) kristallen informatief kunnen zijn. Uiteindelijk zou gezocht kunnen worden naar bifunctionele of bimetallische katalysatoren om de ideale combinatie van materialen te vinden om NH_2 en NO gelijktijdig te stabiliseren, de voorwaarde voor N_2 vorming, bij voorkeur vanuit nitraat.

