



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and nitrate on immobilized metal porphyrins

Shen, Jing

### Citation

Shen, J. (2015, December 9). *Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and nitrate on immobilized metal porphyrins*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/36535>

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/1887/36535>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/36535> holds various files of this Leiden University dissertation

**Author:** Jing Shen

**Title:** Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and nitrate on immobilized metal porphyrins

**Issue Date:** 2015-12-09

# Samenvatting

---

Dit proefschrift bediscussieert de parameters die de katalyse van de elektrochemische reductie van kleine moleculen zoals kooldioxide en nitraat aan geïmmobiliseerde metaalporfyriene katalysatoren beïnvloeden. De relatief hoge overpotentialen en concurrerende waterstof evolutie reactie zijn de grootste knelpunten in de elektrochemische reductie van deze twee moleculen, welke het rendement voor de reductie naar bruikbare chemicaliën verlagen.

Kooldioxide is een overvloedig broeikasgas in de atmosfeer. Het zou ideaal zijn als wij kooldioxide zouden kunnen omzetten in waardevolle chemicaliën zoals koolmonoxide, methanol, methaan en ethyleen, door gebruik te maken van hernieuwbare energie zoals zonne- en windenergie. De elektrochemische reductie van kooldioxide is een veelbelovende manier om dit doel te bereiken. Verschillende soorten katalysatoren zijn bestudeerd voor de elektrochemische reductie van kooldioxide. Op basis van de gevormde producten bij de kooldioxide reductie, worden metaalelektroden verdeeld in verschillende groepen. De meeste metaalelektroden vormen 2-elektronoverdracht producten, zoals koolmonoxide, mierenzuur en oxaalzuur. Koper is een unieke elektrode die in staat is kooldioxide te reduceren naar methaan en ethyleen. Naast metaalelektroden zijn ook metaalcomplexen effectieve katalysatoren. Ondanks uitgebreid onderzoek is het mechanisme van de kooldioxide reductie nog steeds niet duidelijk. Het onderzoek in dit proefschrift richt zich op de parameters die de kooldioxide reductie beïnvloeden en inzichten in het mechanisme aan metaal-porfyriene elektroden.

Nitraat wordt veelvuldig gebruikt als kunstmest in de landbouw en als springstof. Onzorgvuldig gebruik van nitraat kan leiden tot ophoping in grondwater, wat een gevaar vormt voor de gezondheid van de mens. Hoge concentraties van nitraat in drinkwater, 10 mg/L, kan het blauwebabysyndroom als gevolg hebben. Eerder onderzoek in onze vakgroep heeft geresulteerd in gedetailleerde studies over de elektrochemische reductie van stikstofoxide en nitriet aan een geïmmobiliseerd ijzer porfyriene. Hydroxylamine bleek het

dominante product te zijn. De pH speelt een belangrijke rol in zowel de stikstofoxide reductie als de nitriet reductie. Het onderzoek in dit proefschrift concentreert zich op het mechanisme van en de invloed van de pH op de elektrochemische reductie van nitraat aan metaal-porfyrine katalysatoren.

Het proefschrift begint in hoofdstuk 2 met een studie van de elektrochemische reductie van kooldioxide aan een met kobalt protoporfyrine (PP) gemodificeerde pyrolytisch grafietelektrode in een waterige oplossing. We bestuderen de reductie van verschillende intermediairen van de kooldioxide reductie, zoals koolmonoxide, mierenzuur en formaldehyde, en de invloed van de pH op de kooldioxide reductie en waterstof evolutie reactie. Op basis van ons onderzoek, suggereren we een mogelijk mechanisme waarin een  $\text{CO}_2^-$  anion zich in de eerste instantie bindt aan het complex  $[\text{Co}(\text{PP})-(\text{CO}_2)]^-$  door elektronoverdracht. Het  $\text{CO}_2^-$  anion gedraagt zich als een Brønsted base door een proton van het water molecuul te onttrekken, waardoor een "carboxyhydroxyl" intermediair  $[\text{Co}(\text{PP})-(\text{COOH})]$  gevormd wordt. Het  $[\text{Co}(\text{PP})-(\text{CO})]$  complex wordt vervolgens gevormd uit het  $[\text{Co}(\text{PP})-(\text{COOH})]$  intermediair, wat leidt tot de vorming van of CO of de verdere reductie tot  $\text{CH}_4$  door een serie van gekoppelde proton-elektronoverdracht stappen.

In hoofdstuk 3 voeren we een theoretische studie uit gebruikmakend van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) aan de elektrochemische reductie van kooldioxide aan een kobalt porfyrine (P) katalysator. Kobalt porfyrine,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{P}]$ , wordt gereduceerd tot  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{P}]$  en fungeert als de actieve toestand voor de vorming van het  $[\text{Co}(\text{P})-(\text{CO}_2)]^-$  anion, wat overeenkomt met onze experimentele bevindingen in hoofdstuk 2. De vorming van het  $[\text{Co}(\text{P})-(\text{COOH})]$  intermediair in competitie met die van het  $[\text{Co}(\text{P})-(\text{OCHO})]$  intermediair. Onze berekeningen en experimenten suggereren dat de vorming van  $[\text{Co}(\text{P})-(\text{COOH})]$  waarschijnlijk via ontkoppelde proton-elektronoverdracht stappen verloopt, terwijl de vorming van  $[\text{Co}(\text{P})-(\text{OCHO})]$  via gekoppelde proton-elektronoverdracht stappen verloopt. Deze waarneming kan de pH afhankelijkheid van de reductie van kooldioxide verklaren. De vorming van methanol als een intermediair is ook afgeleid uit onze berekeningen. De elektrochemische reductie van methanol aan de geïmmobiliseerde protoporfyrine wijst uit dat methanol inderdaad wordt gereduceerd tot methaan.

Verscheidene metaal-protoporfyrines zijn gebruikt als katalysator voor de elektrochemische reductie van nitraat in hoofdstuk 4. Van de verschillende metaal gecentreerde protoporfyrines, vertoont kobalt protoporfyrine de hoogste selectiviteit naar hydroxylamine wat het de meest interessante katalysator maakt. Naast hydroxylamine zijn er kleinere hoeveelheden ammonia en  $N_2O$  gevonden. De activiteit van de nitraatreductie wordt sterk beïnvloed door de pH, aangezien de snelheidsbepalende stap, de nitraatreductie naar nitriet, erg pH gevoelig is. Opmerkelijk is dat tevens de selectiviteit van hydroxylamine ten opzichte van ammonia erg pH gevoelig is. Twee mogelijke mechanismen, een sequentieel- en parallel reactiepad voor de vorming van hydroxylamine en ammonia zijn geopperd, waarbij het sequentiële reactiepad het meest overeenkomt met de waargenomen pH gevoelige selectiviteit.

Samenvattend, dit proefschrift laat zien dat metaal-porfyrine complexen effectieve katalysatoren zijn voor de elektrochemische reductie van kooldioxide en nitraat. De inzichten in het mechanisme voor beide reacties kunnen de mogelijkheid bieden voor het ontwerp van nieuwe, effectieve katalysatoren in de toekomst.

