



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Promotion of the Electrocatalytic Reduction of Nitrate

Yang, J.

Citation

Yang, J. (2012, October 24). *Promotion of the Electrocatalytic Reduction of Nitrate*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/22045>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/22045>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/22045> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Yang, Jian

Title: Promotion of the electrocatalytic reduction of nitrate

Issue Date: 2013-10-24

Samenvatting

Nitraatreductie is een belangrijke stap in de stikstofcyclus. Onder de verschillende methoden voor nitraatverwijdering of nitraatomzetting is de elektroreductie van nitraat een veelbelovende methode; niet alleen in fundamenteel onderzoek, maar ook vanuit een meer toegepast perspectief, aangezien zowel de selectiviteit en de activiteit kunnen worden gevarieerd door regeling van de elektrodepotentiaal, de oppervlaktegesteldheid en de chemische aard van de elektrode, en samenstelling van de oplossing.

Pt wordt veelal gebruikt in onderzoek binnen de elektrokatalyse, maar is een betrekkelijk slechte katalysator voor de nitraatreductie. De Pt-elektrode moet dan ook gemodificeerd worden met vreemde metalen om een aanzienlijke activiteit voor nitraatreductie te verkrijgen. Dit proefschrift heeft tot doel het mechanisme van deze promotie evenals de wijze waarop de selectiviteit van het product wordt beïnvloed, te begrijpen. In hoofdstuk 2 is de nitraatreductie aan een Sn-gemodificeerde polykristallijne Pt-elektrode in perchloorzuur onderzocht met twee typische bedekkingsgraden van Sn. De selectiviteit voor vluchtige producten, gemeten met online elektrochemische massaspectrometrie (OLEMS), blijkt afhankelijk te zijn van de hoeveelheid Sn op het Pt-oppervlak. Bij hoge Sn-bedekkingsgraad is NO het belangrijkste product, terwijl N₂O het dominante product is bij relatief lage Sn-bedekkingsgraad. Deze observatie suggereert de belangrijke katalyserende werking van vrije Pt-sites in het PtSn-ensemble voor nitraatreductie. De elektrochemische vorming van N₂ uit N₂O-reductie is onderzocht aan een polykristallijne Pt-elektrode met verschillende bedekkingen van Sn, waaruit blijkt dat elektrochemische vorming van N₂ gerelateerd is aan de reductie van N₂O aan vrij Pt. Sn-modificatie van het Pt-oppervlak zorgt ervoor dat de snelheidsbepalende stap van de reductie van nitraat tot nitriet op polykristallijn Pt wordt versneld. Bovendien dragen homogene chemische reacties van niet-vluchtige producten zoals nitriet (NO₂⁻), ammonium (NH₄⁺) en hydroxylammonium (HONH₃⁺), welke tussenproducten zijn van de nitraatreductie, ook bij aan de vorming van N₂O en N₂ in oplossing. De productverdeling van deze chemische reacties is sterk afhankelijk van de pH van het milieu. Daarom moet de chemische bijdrage aan N₂-vorming in oplossing mede

worden beschouwd tijdens langdurige elektrolyse bij een constante potentiaal, aangezien deze reactie voornamelijk verloopt wanneer de pH lokaal verhoogd wordt vlakbij het elektrodeoppervlak als gevolg van nitraatreductie.

Aangezien Sn een sterk katalytische verbetering van de nitraatreductie aan Pt vertoont, worden de andere elementen in het periodiek systeem rondom Sn onderzocht in Hoofdstuk 3. Het anioneffect en de vorming van vluchtige producten werden onderzocht om de katalytische trends onder de p-blok metalen te vergelijken voor de nitraatreductie aan Pt. Onder hen vertonen Cd, In en Sn een bevorderend effect op de reductie van nitraat. N_2O is het dominante product voor Cd en In; Ga vertoont een beperkte verbetering van de nitraatreductie aan Pt; Tl vertoont een speciaal bevorderend effect van de nitraatreductie in zwavelzuur in plaats van perchloorzuur, wat wordt toegeschreven aan de remmende werking die Tl heeft op de adsorptie van sulfaat aan het Pt-oppervlak; Pb toont een zwakke vorming van N_2O ; As, Sb en Bi remmen de nitraatreductie aan de polykristallijn Pt elektrode en er is geen bewijs voor de vorming van vluchtige producten. Sn is de meest actieve promotor onder de p-blok metalen die zijn onderzocht voor de nitraatreductie. Daarom zijn Sn en In gekozen voor de DFT-berekening op een basaal Pt(111)-vlak. Op zowel een Sn- als een In-gemodificeerd Pt(111)-oppervlak, is er een negatievere energie voor nitraatadsorptie gevonden in vergelijking met een ongemodificeerd Pt(111)-oppervlak. Op een Sn-Pt(111)-oppervlak met Sn in een gehydroxyleerde toestand, heeft nitraat de laagste adsorptie-energie. Hierdoor wordt de eerste stap van de reductie van nitraat tot nitriet, welke de snelheidsbepalende stap is aan Pt voor de gehele nitraatreductie, versneld door de versterkte interactie van nitraat met de Sn-promotor in gehydroxyleerde toestand.

Om de vorming van niet-vluchtige producten, zoals nitriet, ammoniak en hydroxylamine aan te tonen, wordt de nitraatreductie aan een Sn-gemodificeerd polykristallijne Pt-elektrode in perchloorzuur bestudeerd door de combinatie van ionchromatografie en voltammetrie, waarmee de potentiaal afhankelijkheid van vluchtige producten kan worden gevolgd (hoofdstuk 4). Aan een Pt-elektrode wordt ammoniak waargenomen als het enige product van de nitraat reductie, aangezien geen vluchtige producten zijn gemeten door middel van OLEMS. Nadat het Pt-oppervlak gemodificeerd is door Sn, is een specifieke selectiviteit voor de vorming van hydroxylamine waargenomen, naast de ammoniakvorming. Ook kan de vorming van nitriet worden gedetecteerd, wat niet wordt waargenomen aan een ongemodificeerde Pt-elektrode. Dit ondersteunt de suggestie dat de

snelheidsbepalende stap van de reductie van nitraat tot nitriet wordt versterkt door Sn. De selectiviteit naar hydroxylamine suggereert ook een derde rol die Sn kan spelen, namelijk het sturen van de hydrogenering van geadsorbeerd NO op Pt zonder de N-O-binding te breken.

Voor de nitraatreductie is de pH van de oplossing een belangrijke factor die een significante invloed op de reductieactiviteit heeft. Om een duidelijk beeld te krijgen van de rol van de pH in nitraatreductie, zijn twee edelmetalen, Pt en Rh, gebruikt om het pH-effect op de reductie van nitraat voor een breed pH-bereik te onderzoeken (hoofdstuk 5). Aan Pt is de nitraatreductie traag en deze wordt alleen waargenomen in een zure oplossing tot $\text{pH} = 4$. De maximale stroomdichtheid daalt naarmate de pH verhoogd wordt binnen het onderzochte pH-bereik. Aan Rh wordt een hogere activiteit van nitraatreductie waargenomen in een zure oplossing, terwijl binnen een breed pH-bereik van 5 tot 13 een bepaalde constante reductie-activiteit blijft gehandhaafd. De tendens dat de maximale stroomdichtheid daalt naarmate de pH van de oplossing toeneemt in het zure pH-gebied voor zowel Pt- en Rh-elektroden, suggereert een mechanisme waarbij het HNO_3 -molecuul het meest actieve deeltje is dat gereduceerd is aan Pt- en Rh-elektroden. Aangezien de concentratie van HNO_3 wordt bepaald door de pH van de oplossing, treedt er geen reductie van nitraat op aan Pt als de oplossing een pH boven de 5 heeft. Rh vertoont echter een speciaal vermogen om NO_3^- direct te reduceren, zodat nitraatreductie zelfs nog in een oplossing met hogere pH kan plaatsvinden.

