



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Electroreduction of nitrate and carbon dioxide on copper electrodes: a mechanistic study

Perez Gallent, E.

Citation

Perez Gallent, E. (2018, February 1). *Electroreduction of nitrate and carbon dioxide on copper electrodes: a mechanistic study*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/61142>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/61142>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The following handle holds various files of this Leiden University dissertation:

<http://hdl.handle.net/1887/61142>

Author: Perez Gallant, E.

Title: Electroreduction of nitrate and carbon dioxide on copper electrodes: a mechanistic study

Issue Date: 2018-02-01

Samenvatting

Heterogene katalyse is van groot belang in industriële processen zoals de productie van ammonia, de formatie van syngas, de formatie van zwavelzuur en salpeterzuur, het katalytisch kraken van olie en in vele andere processen. Deze processen vereisen veelal hoge temperaturen en hoge druk om een effectieve conversie te bereiken. Daarnaast leiden sommige van deze processen tot ongewenste bijproducten die schadelijk kunnen zijn voor het milieu of de katalysator zelf kunnen aantasten en dus snel kunnen leiden tot een verlies in reactiviteit.

Een alternatief voor industriële processen die gebruik maken van hoge temperaturen zou het gebruik van elektrokatalyse zijn, dat een aantal voordelen herbergt ten opzichte van conventionele katalyse. Ten eerste dragen elektronen als reductie- /oxidatiemiddel bij aan schonere processen. Ten tweede leidt het gebruik van milde omstandigheden in het katalytische proces, zoals lagere temperaturen en drukken, mogelijk tot een hogere stabiliteit van het oorspronkelijke materiaal of het te vormen product. De opbrengst van de verschillende producten hangt af van de toegepaste potentiaal, en door deze te controleren kan er, in principe, selectief gericht worden op het gewenste product en kan de productie van schadelijke en/of ongewenste bijproducten vermeden worden. Ondanks deze voordelen, is elektrochemische synthese geen gemeengoed in de chemische industrie. Het achtergebleven gebruik van elektrochemische technieken kan toegeschreven worden aan een gebrek aan onderwijs in elektrochemie en katalyse, de gelimiteerde beschikbaarheid van componenten voor het bouwen van een elektrochemische cel en met name door de hoge kosten van elektriciteit en elektrochemische cellen. Het nadeel van de grote benodigde hoeveelheid energie kan verholpen worden door het gebruik van katalysatoren die gemaakt zijn van goedkope en veel voorkomende materialen en door het gebruik van elektriciteit uit duurzame bronnen. Voordat elektrochemische processen wijds toegepast kunnen worden in

de industrie, zal er echter eerst op kleinere schaal een efficiënt proces ontwikkeld moeten worden. Met dit doel voor ogen is er eerst een grondige studie van de elektrochemische katalyse nodig, zodat we het effect verschillende parameters op de product distributie en de selectiviteit en efficiëntie van de katalytische reactie kunnen begrijpen én beheersen.

In deze thesis hebben we gekeken naar aantal parameters die de elektrochemische conversie van milieuschadelijke moleculen, zoals nitraten en koolstofdioxide naar bruikbare en minder schadelijke verbindingen beïnvloeden. Hiermee proberen we de reactiemechanismes van deze processen op te helderen, met als doel om een efficiënt en selectief proces te ontwikkelen.

Deze thesis is verdeeld in twee delen; de reductie van nitraten (hoofdstuk 2) en de mechanistische studie van CO₂ conversie naar verschillende producten, zoals ethanol (hoofdstuk 3), ethyleen (hoofdstuk 4 en 5) en propyleencarbonaat (hoofdstuk 6).

Vele auteurs hebben de invloed van het materiaal van de elektrode en de zuurgraad van het elektrolyt op de verdeling van producten van de reductie van nitraten bestudeerd. In hoofdstuk 2 van deze thesis hebben we de elektrokatalytische reductie van nitraat op koperen elektroden bestudeerd. De invloed van de oppervlaktestructuur van de electrode hebben we bestudeerd door middel van het gebruik van twee verschillende eenkristallijne koperelektroden, namelijk Cu(100) en Cu(111). De experimenten zijn uitgevoerd in zure en alkalische media, zodat ook de invloed van de zuurgraad in de reactie bestudeerd kon worden. De experimenten wezen uit dat de gevormde hoeveelheid van de verschillende producten afhankelijk is van de zuurgraad van het elektrolyt. In zure media wordt NO en ammonia gevormd, in alkalische media is het hoofdproduct hydroxylamine. De reductie van nitraat is alleen afhankelijk van de oppervlaktestructuur van de electrode in alkalische media, waarbij de vorming van hydroxylamine het gunstigst is op Cu(100).

Elektrochemische reductie van koolstofdioxide heeft in de laatste decennia aanzienlijke aandacht gekregen, vanwege de capaciteit van koper om CO_2 te converteren in brandstoffen zoals methaan, ethyleen en ethanol. Ondanks dat dit proces al in de jaren '80 ontdekt is, is het mechanisme van de reactie nog steeds voer voor discussie.

Bij de reductie van koolstofdioxide op koper worden producten met 2 koolstofatomen per productmolecuul (C_2 producten) gevormd. Het belangrijkste C_2 product is ethyleen, maar er zijn ook sporen van ethanol en aceetaldehyde aangetroffen. Aceetaldehyde is waargenomen als tussenproduct voor de formatie van ethanol tijdens de reductie van koolstofmonoxide. In hoofdstuk 3 bespreken we de invloed van de reductie van aceetaldehyde naar ethanol tijdens de reductie van CO_2 op de totale reactie. Men gelooft dat deze drie verbindingen gevormd worden via een gezamenlijk tussenproduct in de vroege stadia van de reductie van CO_2 . Dit betekent dat de splitsing richting ethyleen of ethanol in een later stadium van de reactie plaats moet vinden. Onze resultaten hebben aangetoond dat het tussenproduct dat de selectiviteit richting ethyleen of ethanol bepaalt, het product is van de vijfde protonatie (CH_2CHO^*). De protonatie van dit tussenproduct is gunstig voor de vorming van ethanol op ondergecoördineerde adsorptieplekken (atomaire stapranden) op de koperelektrode. Daartegenover staat dat adsorptieplekken met een vierkante symmetrie ($\text{Cu}(100)$) gunstiger zijn voor de formatie van ethyleen. Ondanks de in verhouding hogere energetische barrière voor de vorming ethanol ten opzichte van ethyleen, kan de selectiviteit richting ethanol verhoogd worden door gebruik te maken van de afhankelijkheid van de oppervlaktestructuur van de reactie.

Een andere interessante stap in het mechanisme van de reductie van CO_2 is gerelateerd aan de vorming van ethyleen. De enige tussenvorm die empirisch bevestigd is tijdens de reductie van CO_2 naar ethyleen is CO. Theoretische studies hebben gesteld dat de C-C binding tijdens de reductie van CO_2 naar ethyleen vormt via reductieve dimerisatie, gevolgd door verdere hydrogenering. In hoofdstuk 4 laten we

spectroscopisch bewijs zien voor de formatie van een CO gehydrogeneerd tussenproduct (OCCOH) tijdens de reductie van CO₂ naar ethyleen. De formatie van dit tussenproduct blijkt gevoelig te zijn voor de oppervlaktestructuur, waarbij de adsorptieplekken met een vierkante symmetrie het gunstigst zijn.

Een aantal factoren, zoals de zuurgraad van het elektrolyt, de chemische eigenschappen van kationen of anionen en de oppervlaktestructuur van de electrode, zijn voorafgaand bestudeerd voor hun effecten op de reductie van CO₂. Al deze parameters leiden tot significante veranderingen in de verdeling van producten, selectiviteit en het conversiepercentage. In hoofdstuk 5 analyseren wij het samengestelde effect van de morfologie van de electrode, de grootte van de alkalische kation en de toegepaste potentiaal tijdens de reductie van CO. Over het algemeen kan gesteld worden dat grotere kationen de vorming van ethyleen verhogen bij potentialen positiever dan -0.45V. Bij potentialen negatiever dan -0.45V kan er echter gesteld worden dat grotere kationen de vorming van methaan verhogen. Wij suggereerden dat de competitie tussen deze twee reacties ervoor zorgt dat de reductie van CO₂ naar ethyleen afneemt op het moment dat de vorming van methaan toeneemt. Deze correlatie is ook afhankelijk van de grootte van een kation. We stelden dat de kationen, door een gunstige elektrostatistische interactie, de tussenproducten stabiliseren en zo de katalytische reactie bevorderen. Daarnaast is ook de vorming van de gehydrogeneerde CO-dimeer die we bespraken in hoofdstuk vier (OCCOH), afhankelijk van de grootte van een kation. De gehydrogeneerde dimeer kan waargenomen worden met behulp van infrarood spectroscopie (FTIR) wanneer Li⁺, Na⁺ en K⁺ aanwezig zijn, maar is niet zichtbaar in de aanwezigheid van Rb⁺ of Cs⁺. Berekeningen aan de hand van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) beschrijven de vorming van *OCCOH dan ook als minder gunstig in de aanwezigheid van grotere kationen ten opzichte van kleinere kationen.

Tot slot bestudeerden we in hoofdstuk 6 de conversie van koolstofdioxide in grotere organische moleculen, specifiek in cyclische

carbonaten. We analyseerden het mechanisme van de vorming van propyleencarbonaat uit koolstofdioxide en propyleenoxide op koperen elektroden. Zo konden we koolstofmonoxide en koolstof(bi)carbonaat uitsluiten als reagens tijdens de carboxylering. Ook de activatie van propyleenoxide middels 'ring opening' bleek geen rol te spelen in deze reactie. Onze experimenten suggereerden dat de elektrochemische reactie gestart wordt door de activatie van CO_2 naar CO_2^- , wat vervolgens reageert met propyleenoxide tot propyleencarbonaat.

Deze thesis heeft het belang van grondig mechanistisch onderzoek aangetoond in de zoektocht naar kennis over alle stappen die aan bod komen in een elektrochemische reactie. Het begrip van hoe verschillende factoren de selectiviteit en conversie richting een bepaald product beïnvloeden, kan helpen in het ontwerpen van een efficiënter proces. Met deze kennis kan een elektrochemische reactie, door het aanpassen van verschillende parameters in de reactie, gestuurd worden om de vorming van het gewenste product te optimaliseren.

