



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

Resumen

La catálisis heterogénea es de suma importancia en procesos industriales tales como la formación de amoníaco, la formación de gas de síntesis, el fraccionamiento o “cracking” del petróleo, la formación de ácido sulfúrico, o la formación de ácido nítrico entre muchos otros. Sin embargo, estos procesos tienen como requisito altas temperaturas y presiones, con el fin de conseguir conversiones eficientes. Además, algunos de estos procesos producen subproductos indeseados los cuales pueden ser nocivos para el medio ambiente o pueden afectar al catalizador deteriorándolo, lo cual genera una rápida pérdida de actividad.

Una alternativa razonable a procesos industriales que emplean altas temperaturas y presiones podría ser el uso de electrocatálisis, la cual presenta varias ventajas sobre la catálisis convencional. Ante todo, el uso de electrones como agentes reductores u oxidantes contribuye a un proceso más limpio. Además, el uso de condiciones moderadas tales como temperaturas y presiones bajas, puede potencialmente conducir a una mayor estabilidad de los reactivos de partida o de los productos formados. Por otra parte, ya que la distribución de los productos depende del potencial aplicado, el control de dicho potencial permitiría, en principio, formar de una manera selectiva el producto deseado, evitando así la formación de subproductos dañinos y/o indeseados. Sin embargo, la síntesis electroquímica no está mundialmente extendida en la industria. Las razones del uso limitado de técnicas electroquímicas ha sido tradicionalmente atribuida a la falta de educación en electroquímica, a la falta de medios para la construcción de células electroquímicas y, especialmente, a los altos costes de la electricidad y de las células electroquímicas. La necesidad de un alto aporte energético puede ser superado con el uso de catalizadores algunos de los cuales son abundantes y baratos, y especialmente con el uso de energías renovables. No obstante, un proceso eficiente debe de ser desarrollado en el laboratorio antes de que tenga una aplicación industrial. Para este

propósito, debe ser llevado a cabo primero, un estudio exhaustivo de la reacción electroquímica, para entender y controlar todos los diferentes parámetros que afectan a la reacción, a la distribución de los productos, a la selectividad y a la eficiencia de la misma.

En esta tesis, se discuten varios parámetros que afectan a la conversión electroquímica de sustancias nocivas para el medio ambiente tales como nitratos y dióxido de carbono a compuestos más valiosos, para elucidar el mecanismo de la reacción con el fin de obtener un sistema eficiente y selectivo.

Esta tesis está dividida en dos partes; Primero, la reducción de nitrato (capítulo 2) y segundo en un estudio del mecanismo de reacción de la conversión de dióxido de carbono a diferentes productos tales como etanol (capítulo 3), etileno (capítulos 4 y 5) y carbonato de propileno (capítulo 6).

Un gran número de trabajos previos, ha estudiado las diferencias en distribución de productos durante la reducción de nitrato utilizando varios metales y en diferentes pH. En el capítulo 2 de esta tesis se estudia la reducción electrocatalítica de nitrato en electrodos de cobre. La influencia de la morfología de la superficie del electrodo fue evaluada con el uso de dos monocristales de cobre diferentes, Cu(100) y Cu(111). Además, los experimentos fueron llevados a cabo en medio ácido y en medio alcalino, proporcionando así un estudio sobre la influencia del pH en esta reacción. Los experimentos han mostrado que la distribución de los productos varía dependiendo del pH del electrolito. Así, mientras que en medio ácido los productos formados son NO y amoníaco, en medio alcalino el producto principal es la hidroxilamina. Además, la reducción de nitrato es sensible a la estructura del electrodo sólo en medio básico, con la formación de hidroxilamina favorecida en Cu(100).

La reducción electroquímica de dióxido de carbono ha recibido mucho interés en las últimas décadas debido a la capacidad del cobre de convertir CO₂ en combustibles tales como metano, etileno y etanol. Este

proceso fue descubierto en 1980, sin embargo, el mecanismo de la reacción aún está en debate.

La reducción de dióxido de carbono en electrodos de cobre forma etileno como el principal producto C2. No obstante, también han sido detectadas trazas de etanol y acetaldehído. Debido a que acetaldehído ha sido confirmado como intermediario en la formación de etanol durante la reducción de monóxido de carbono, en el capítulo 3 discutimos las implicaciones mecanísticas de la reducción de acetaldehído a etanol durante la reducción de CO₂. Se cree que estos tres compuestos comparten un intermediario común en las primeras etapas de la reducción de CO₂, sin embargo, la ruta química para la formación de etanol y de etileno debe bifurcarse en etapas posteriores de la reacción. Nuestros resultados muestran que el intermediario que determina la selectividad es el producto de la quinta protonación (CH₂CHO*). La protonación de este intermediario favorece la formación de etanol en sitios de baja coordinación. Por otra parte, los sitios de simetría cuadrada favorecen la formación de etileno. A pesar de las altas barreras energéticas encontradas en la formación de etanol en comparación con etileno, la selectividad para etanol puede incrementarse haciendo uso de la sensibilidad estructural de la reacción.

Otros pasos interesantes en el mecanismo de la reducción de CO₂ están relacionados con la formación de etileno. El único intermediario confirmado experimentalmente durante la reducción de CO₂ ha sido CO. Estudios computacionales han hipotetizado que la formación de enlaces C-C en la ruta del etileno ocurre a través de una dimerización reductiva con posterior hidrogenación. En el capítulo 4 de esta tesis proporcionamos evidencias espectroscópicas de la formación de un intermediario hidrogenado de CO (OCCOH) en la ruta del etileno. La sensibilidad estructural de la formación de este intermediario ha sido confirmada, siendo la formación del intermediario favorable en sitios con simetría cuadrada.

Varios factores tales como el pH del electrolito, la naturaleza química de los cationes o aniones y la morfología de la superficie del electrodo han sido previamente estudiados durante la reducción de CO₂. Todos estos parámetros producen cambios significantes en los productos formados, en la selectividad y en la velocidad de conversión. En el capítulo 5 analizamos el efecto de la morfología de la superficie del electrodo en combinación con el tamaño del catión y el potencial aplicado durante la reducción de CO. En general, cationes grandes favorecen la formación de etileno a potenciales más positivos que -0.45 V, mientras que a potenciales más negativos, los cationes grandes favorecen la formación de metano. Sugerimos que la ruta de reacción hacia etileno se cierra debido a la mejora de la ruta de reacción que genera metano. Esta correlación también depende del tamaño del catión. Cationes grandes favorecen la selectividad del etileno en un mayor rango de potencial. Sugerimos que los cationes actúan como promotores catalíticos los cuales estabilizan los intermediarios de reacción que tienen una interacción electrostática favorable con el catión. Además, la formación del dímero de CO hidrogenado explicado en el capítulo 4 (OCCOH) también depende del tamaño del catión. Mientras que el dímero hidrogenado se puede observar con IR-TF cuando Li⁺, Na⁺ y K⁺ están presentes en solución, el dímero no es observable en presencia de Rb⁺ o Cs⁺. Los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad describen la formación de *OCCOH en presencia de cationes grandes menos favorable que en presencia de cationes pequeños.

Finalmente, en el capítulo 6 estudiamos la conversión de dióxido de carbono en moléculas orgánicas más grandes, específicamente en carbonatos cíclicos. Hemos estudiado el mecanismo de formación de carbonato de propileno en electrodos de cobre partiendo de dióxido de carbono y óxido de propileno. Hemos excluido monóxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos como posibles agentes de carboxilación. También se ha excluido la activación del óxido de propileno vía apertura del anillo como el paso clave en esta reacción. Nuestros experimentos sugieren que el inicio de la reacción electroquímica es la activación del

CO_2 a CO_2^- , el cual ataca al óxido de propileno para finalmente formar carbonato de propileno.

En términos generales, esta tesis enfatiza la importancia de estudios mecanísticos exhaustivos para entender todos los pasos involucrados en una reacción electroquímica. La comprensión de cómo diferentes factores afectan la selectividad y la conversión hacia un determinado producto puede ayudar a lograr procesos más eficientes mediante el ajuste de estos parámetros.

List of publications

This thesis is based on the following publications

Chapter 2

E Pérez-Gallent, MC Figueiredo, I Katsounaros, MTM Koper
Electrocatalytic reduction of Nitrate on Copper single crystals in acidic and alkaline solutions.
Electrochimica Acta, **2017**, 227, 77-84

Chapter 3

I Ledezma-Yanez, E Pérez-Gallent, MTM Koper, F Calle-Vallejo
Structure-sensitive electroreduction of acetaldehyde to ethanol on copper and its mechanistic implications for CO and CO₂ reduction
Catalysis Today, **2016**, 262, 90-94

Chapter 4

E Pérez-Gallent, MC Figueiredo, F Calle-Vallejo, MTM Koper
Spectroscopic Observation of a Hydrogenated CO Dimer Intermediate During CO Reduction on Cu (100) Electrodes
Angewandte Chemie, **2017**, 129, 3675-3678

Chapter 5

E Pérez-Gallent, G Marcandalli, MC Figueiredo, F Calle-Vallejo, MTM Koper
Structure and potential dependent cation effects on CO reduction at copper single-crystal electrodes
Journal of the American Chemical Society, **2017**, 139, 16412–16419

Chapter 6

E Pérez-Gallent, MC Figueiredo, MTM Koper
Mechanistic study of the electrosynthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂ on copper electrodes.
Submitted

Curriculum vitae

Elena Pérez Gallent was born in Valenica (Spain) on 26th August 1988. In 2006, she graduated from the Pureza de Maria high school. In that year, she started her BSc studies in Chemistry at the Universitat de València. During her studies, she visited Leiden University within the Erasmus Exchange Program for her Master thesis, which was performed under the supervision of Prof. Dr. Marc T. M. Koper with the title “Electrocatalytic carbon dioxide reduction on copper single crystal electrodes”. In 2013, she received the Licenciatura degree (equivalent to Master of Science) in Chemistry at Universitat de València.

After a short experience in the industry (Catexel B.V.), she started her PhD studies under the supervision of Prof. Dr. Marc T. M. Koper in the research group ‘Catalysis and surface chemistry’ (CASC) of the Leiden Institute of Chemistry, Leiden University. During her PhD she supervised one HBO student, nine BSc students, two MSc students and the organic chemistry practical course for first-year student three times. Furthermore, she took several post-graduate courses including “Reactivity of nanoparticles for more efficient and sustainable energy conversion”; “CO₂ conversion: From fundamentals towards applications”; “Catalysis, an integrated approach” and “Characterization in Catalysis Research”. Parts of the results reported in this thesis were presented at several (inter)national conferences.