

ESTUDIOS IRRAS PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL EN MEDIO BÁSICO

Sergio Rojas
Miguel A. Peña
María Retuerto
Jorge Torrero



CONTENIDO

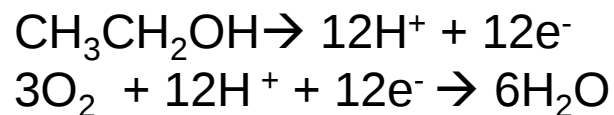
- Introducción
- Catalizadores basados en Pt
- Medidas IRRAS *in situ*
- Próximos trabajos
- Conclusiones

INTRODUCCIÓN

- Interés en oxidación electroquímica (electrooxidación) de pequeñas moléculas orgánicas → Importantes portadores de energía.



PILAS DE COMBUSTIBLE



DEFCs



PEMFCs (H₂)

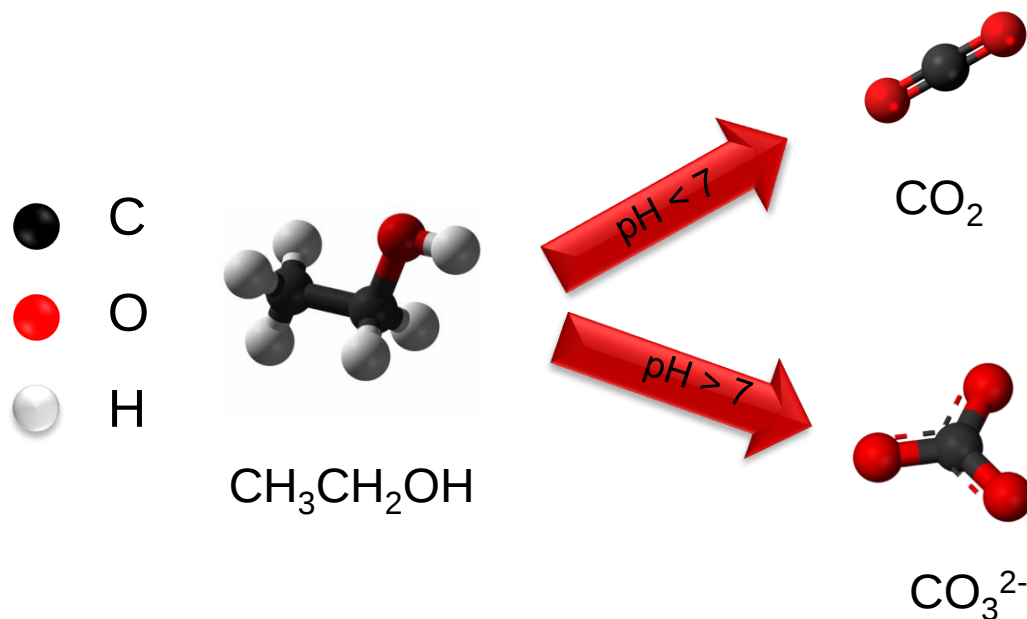


ETANOL

- Biocombustible renovable (segunda generación)
- Menos tóxico y corrosivo que metanol
- Densidad energética 30% mayor que metanol

INTRODUCCIÓN

- Electrooxidación total de etanol (EOR) proceso de 12 e⁻



- Formación de CO₂ implica la ruptura del enlace C-C.
- Medio básico: menos corrosivo y mejores cinéticas para EOR

INTRODUCCIÓN

- Espectroscopia IR para caracterización de especies intermedias de la EOR.

- Solapamiento de bandas en estudios IR
 $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Especies intermedias EOR}$

- Estudios con electrolito en H_2O

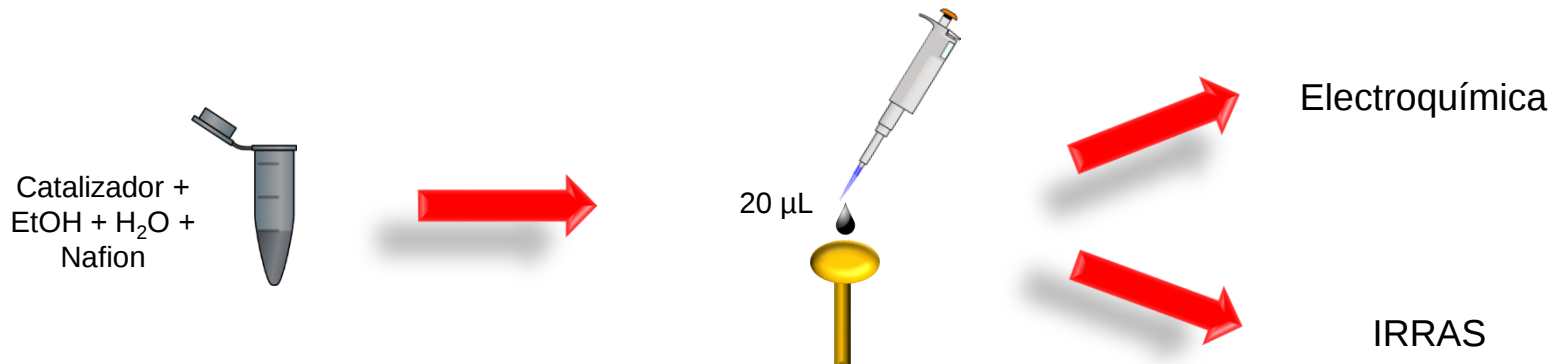


Complementarios

Estudios con electrolito en D_2O

CATALIZADORES BASADOS EN Pt

- Catalizadores basados en Pt son los más activos para la EOR.
- Envenenamiento por especies intermedias $\rightarrow$ CO_{ad}
- $\text{PtM} \rightarrow \text{M} = \text{Metal oxofílico (Ru, Sn...)}$
- Catalizadores: Pt, PtRu y Pt_3Sn



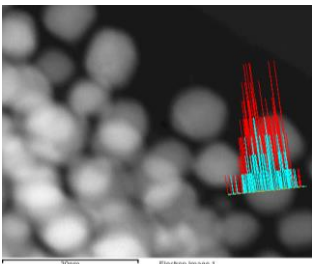
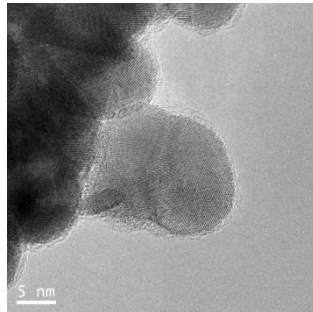
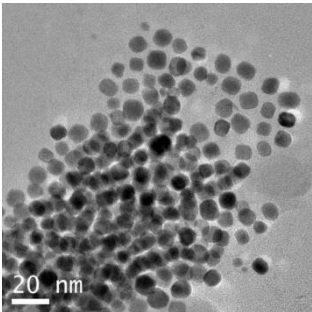
CATALIZADORES BASADOS EN Pt

- Síntesis Pt_3Sn



- Caracterización

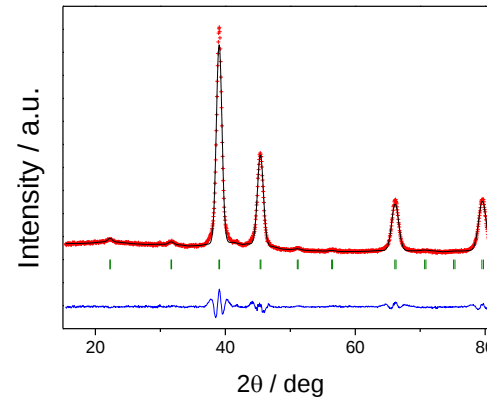
TEM



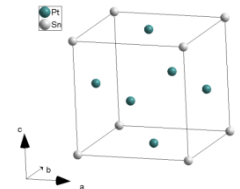
% Sn	% Pt
28.11	71.89

$D \sim 10$ nm

DRX



E. Cúbica
Grupo Espacial Pm-3m
 $a = b = c = 3.9955(4)$ Å



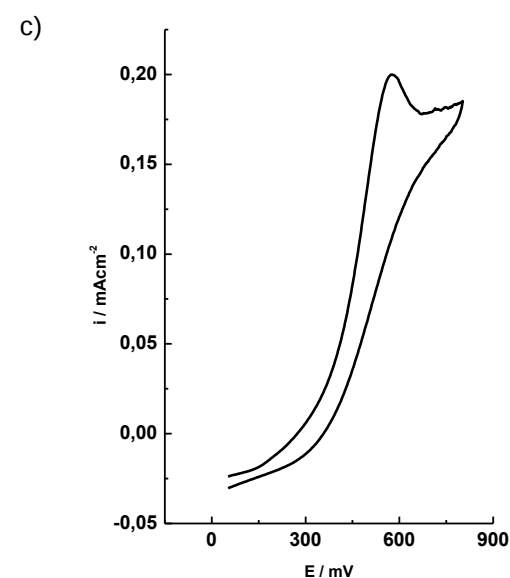
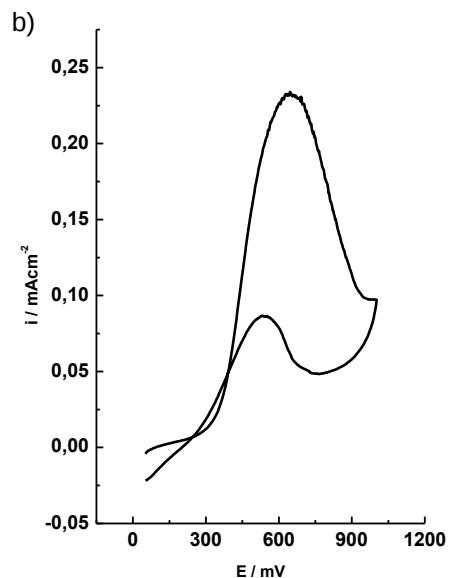
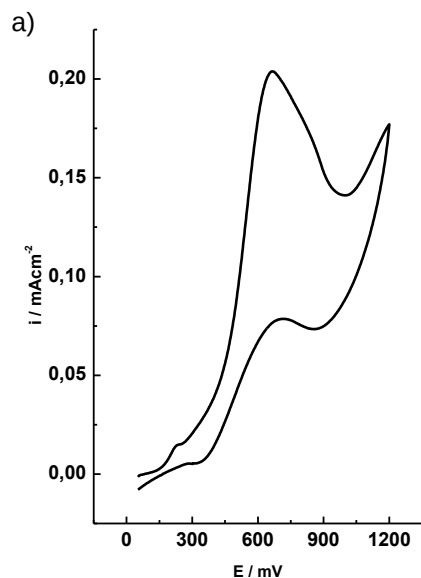
Ecuación de Scherrer

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

$D = 9,1$ nm

MEDIDAS IRRAS *in situ*

- Electrooxidación de 0,5 M Etanol
- Voltametría Cíclica: 1mV/S
- Electrolito: 0,1M KOH
- Electrodo de referencia: RHE
- Contraelectrodo: Hilo de Au
- Electrodo de trabajo: Catalizador sobre disco Au



CVs durante la EOR (0,5M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en 0,1M $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$) a 1 mV/s para a) Pt, b) PtRu y c) Pt_3Sn

CATALIZADOR	$E_{\text{ONSET}} / \text{mV}$
Pt	350
PtRu	250
Pt_3Sn	200

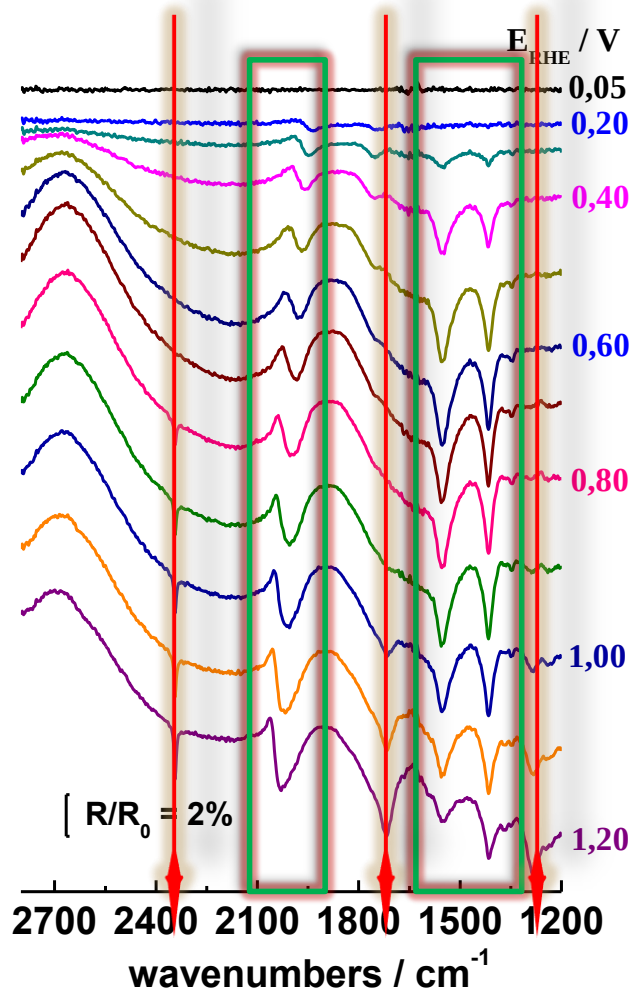


Mejora el
 E_{ONSET}

MEDIDAS IRRAS *in situ*

IRRAS recogido durante el barrido positivo de la CV a 1 mV/S

Pt, 0,5 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /
0,1M KOH EN H_2O



Wavenumbers/ cm^{-1}	Functional group	E / mV
2020	CO_{ad}	≥ 300
1415 1550	COO^- (sym and asym)	≥ 400
1390	CO_3^{2-}	≥ 400
2343	O-C-O (CO_2)	$\geq 800^*$
1280	COOH	$\geq 800^*$

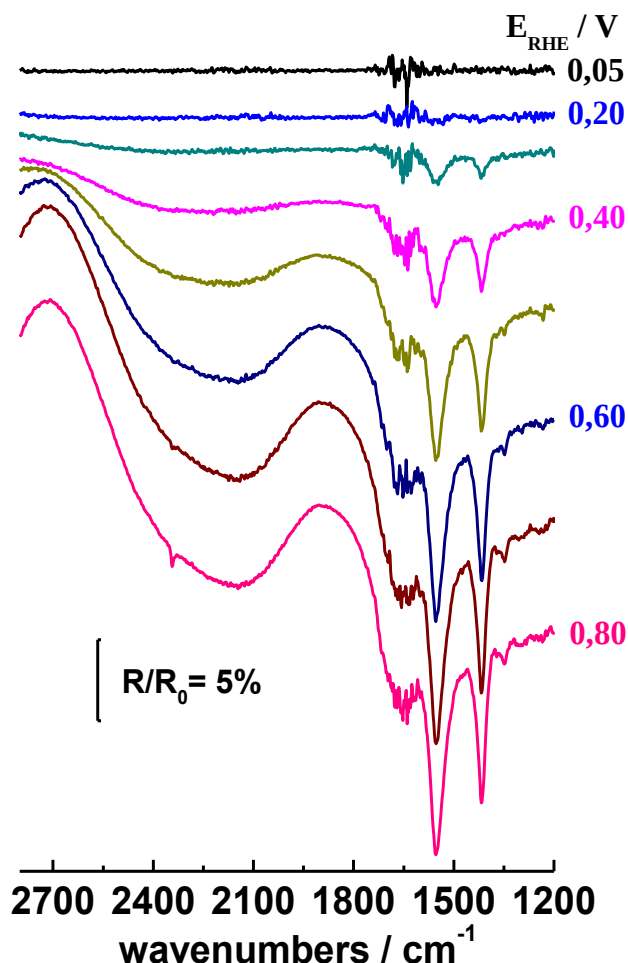
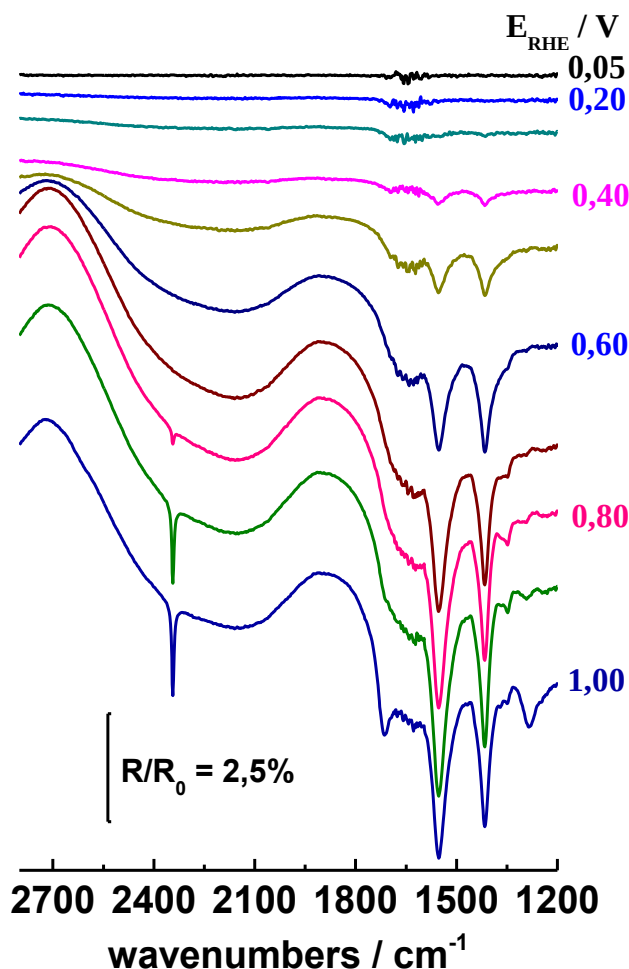
* Formación de pH < 7

MEDIDAS IRRAS *in situ*

0,5 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /
0,1M KOH EN H_2O

• PtRu

Pt₃Sn

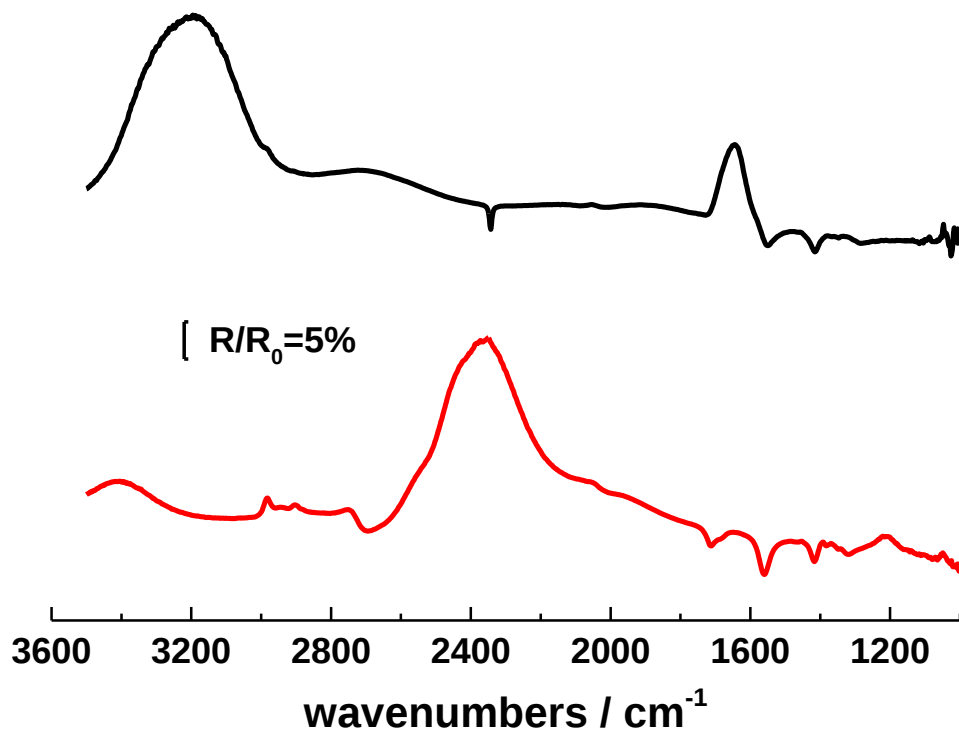


- Comportamiento similar al del Pt
- Acetatos $\rightarrow$ Especie mayoritaria.
- No se detecta la banda de CO_{ad} (2020cm^{-1}).

MEDIDAS IRRAS *in situ*

0,1M KOH
VS
0,1 M KOD

— 0,1M KOH/H₂O
— 0,1M KOD/D₂O



- Bandas Intensas OH en H₂O:

- 3500 – 3000 cm^{-1}
- 1650 cm^{-1}

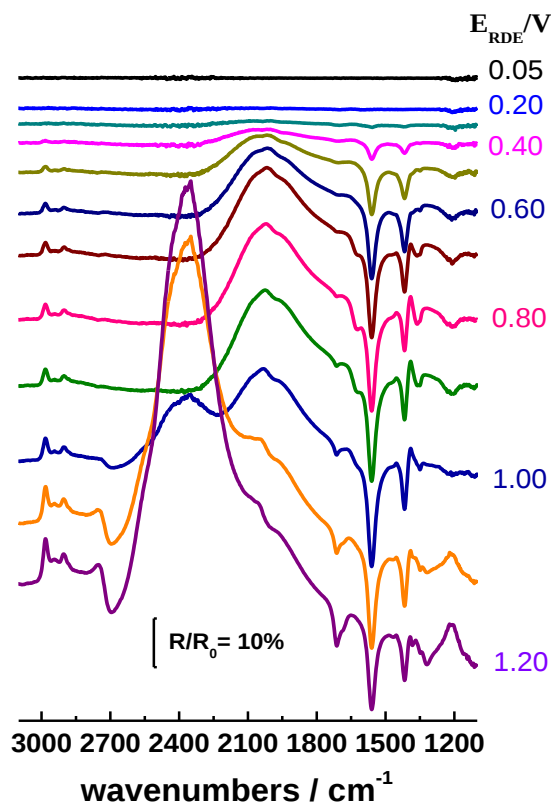
- Bandas Intensas OD en D₂O:

- 2700 – 2200 cm^{-1}
- 1200 cm^{-1}

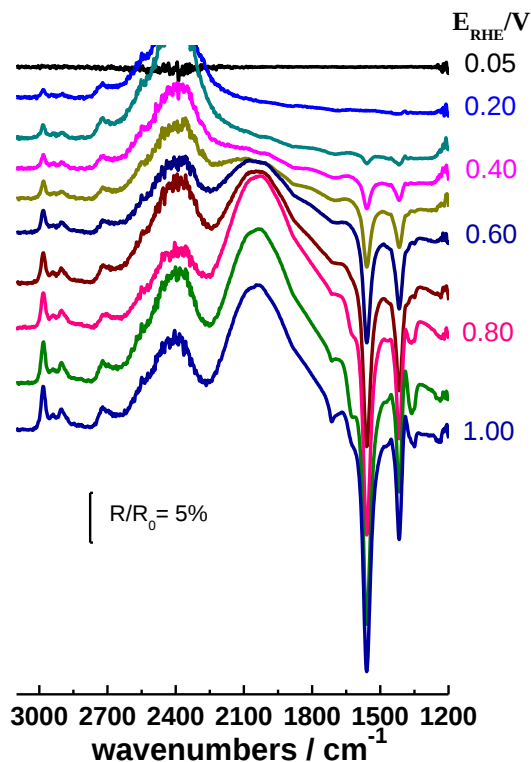
IRRAS recogidos a 1,2V durante la electrooxidación de EtOH en diferente electrolito

MEDIDAS IRRAS *in situ*

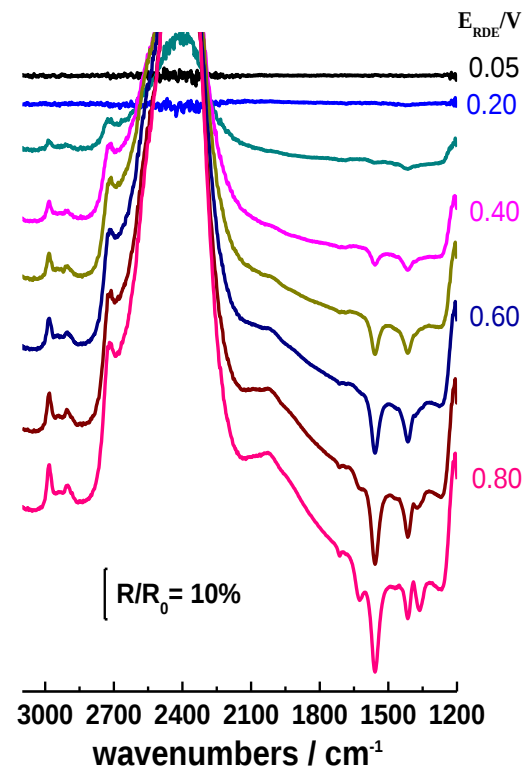
• Pt



PtRu



Pt₃Sn



- Diferente relación en las intensidades bandas COO⁻ (1415 y 1550 cm⁻¹) respecto a los espectros en KOH/H₂O.
- Se aprecia banda CO₃²⁻ (1390 cm⁻¹) a E ≥ 600 mV.
- Especies CH_x (etanol adsorbido) en región 3000 cm⁻¹.

PRÓXIMOS TRABAJOS

- Síntesis de nuevos catalizadores basados en Pt (PtM) con otros metales: Au, Pd...
- Síntesis de nuevos catalizadores sin Pt : PdSn, PdAu...
- Caracterización y estudio EOR de dichos catalizadores

CONCLUSIONES

- La EOR sigue distintos caminos de reacción en medio alcalino para los diferentes catalizadores.
- A potenciales bajos solo el Pt muestra formación de CO_{ad} (banda a 2020 cm^{-1}).
- En altos potenciales las bandas predominantes son a 1410 and 1550 cm^{-1} , correspondientes con la formación de acetatos.

GRACIAS
POR SU
ATENCIÓN