

INFORMES DE SEGUIMIENTO Y EVALUACIÓN DE LOS DOCTORANDOS/AS

INFORME DEL DOCTORANDO/A

Datos del Doctorando/a:

Nombre y Apellidos: Jorge Francisco Torrero Cámara

DNI/Pasaporte: 02673274F

Programa de Doctorado: Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Descripción del trabajo realizado y resultados obtenidos:

(A cumplimentar por el doctorando)

La primera etapa del proyecto “Síntesis y Caracterización de electrocatalizadores para electrooxidación de alcoholes” se centra en la síntesis de partículas bimetalicas de PtM en los que M puede ser un metal oxofílico, como Sn y Ru entre otros, de tamaño controlado soportadas en materiales carbonosos como carbón Vulcan XC-72R (carbono comercial típicamente usado en aplicaciones para electrocatalizadores) y materiales de la familia del grafeno (graphene nanoplateles) comerciales. En concreto durante esta etapa se han sintetizado nanopartículas de Pt₃Sn o PtAu por técnicas de co-reducción controlada o síntesis coloidales como la microemulsión inversa o la síntesis de los polioles con diferentes precursores metálicos, usando sales comerciales de los metales (cloruros, nitratos, acetyl acetonato...). Posteriormente se han sintetizado catalizadores sin Pt, basados en Pd, como PdAu.

En paralelo se ha realizado una caracterización fisicoquímica detallada de los catalizadores sintetizados usando técnicas como DRX en polvo, XPS, TPR, ATG, BET, Raman que permiten conocer la naturaleza, morfología, presencia de fases cristalinas y estabilidad de los materiales sintetizados. Como ejemplo se muestra en la Figura 1 este tipo de caracterizaciones para unos de los catalizadores mencionados anteriormente (Pt₃Sn).

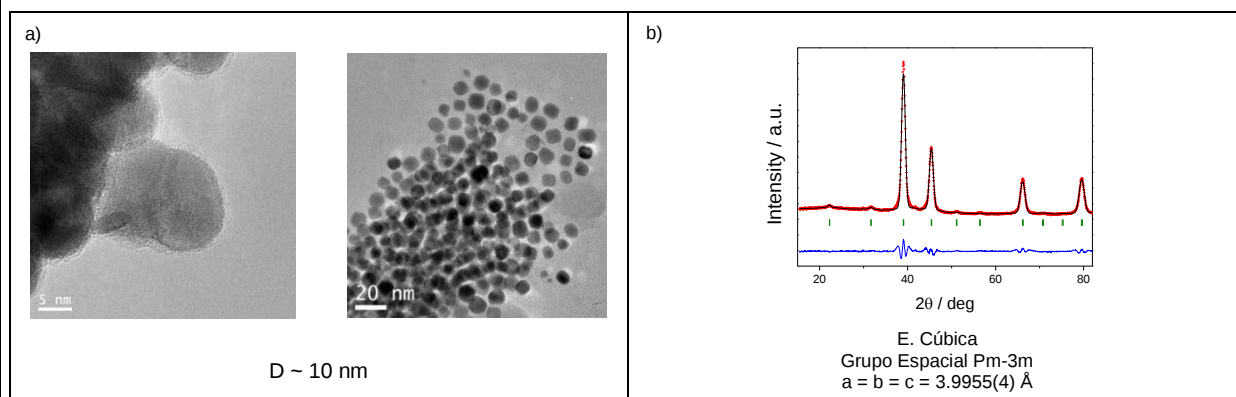


Figura 1. Caracterización fisicoquímica por a) TEM y b) DRX para nanopartículas de Pt₃Sn sintetizadas por co-reducción controlada.

Así mismo, se han realizado estudios electroquímicos de los catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación de CO_{ad} y alcoholes (metanol y etanol) usando técnicas como la voltamperometría cíclica (CV) y técnicas cronoamperométricas usando electrolitos ácidos y alcalinos.

Durante esta primera etapa también se están llevando a cabo para el estudio en las reacciones de interés, la puesta en funcionamiento y/o optimizado de técnicas *in situ*, concretamente IRRAS (Infrared reflection absorption spectroscopy) y DEMS (differential electrochemical mass spectrometry). Si bien son de uso común en nuestro laboratorio, en la actualidad se está mejorando el diseño de los reactores para optimizar la toma de muestra, especialmente del DEMS.

Actualmente la electrooxidación de alcohol más estudiada es la del metanol, sin embargo, toma cada vez más importancia el estudio de la electrooxidación de etanol, debido a que puede ser obtenido a partir de fuentes renovables (biocombustible de segunda generación). Además el etanol es menos tóxico y corrosivo que el metanol, y tiene una densidad energética un 30% mayor que la del metanol. Por esto, se ha comenzado a realizar el estudio de la reacción de oxidación de etanol (EOR) en electrolito ácido y básico para diferentes catalizadores.

Durante esta etapa, se ha comenzado a realizar estudios de espectroscopia infrarroja *in situ* acoplada a una celda electroquímica. Para los estudios electroquímicos se ha utilizado una celda de tres electrodos con una barra de carbón como contraelectrodo, un electrodo reversible de hidrogeno (RHE) como electrodo de referencia y una barra de carbón vítreo sobre la que se deposita el catalizador a estudiar en forma de tinta como electrodo de trabajo. Para las medidas IRRAS se ha usado un espectrómetro de IR.

Los primeros estudios que se han realizado han sido para la EOR utilizando como catalizador Pt comercial en medio ácido. Esta técnica permite estudiar las especies intermedias generadas durante la EOR *in situ* a diferentes potenciales. Como inconveniente, algunas de estas especies se ven solapadas con una banda intensa del modo de vibración de los OH pertenecientes al H_2O , ya que se trabaja en electrolito acuoso. Con el fin de suprimir esta banda, se ha estudiado la EOR mediante IRRAS en electrolitos preparados en D_2O , mejorando la identificación de las especies presentes en la EOR.

Para los estudios IRRAS *in situ*, se han realizado CV recogidas a 1 mV/s durante la EOR en 0.1M $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ o 0.1M $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$, lo que permite tener un espectro IR de las especies que aparecen y desaparecen, tanto en la superficie del catalizador como en el electrolito cada 50 mV. Este tipo de caracterización *in situ* se realizará durante toda la tesis para el estudio de la electrooxidación de alcoholes en diferentes catalizadores. En la Figura 2 se muestra el estudio durante la EOR en electrolito ácido en H_2O y D_2O y el espectro IRRAS recogido durante el barrido positivo del primer ciclo de la CV para 0.5M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en 0.1M $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Se obtiene como resultado la similitud entre los voltamperogramas obtenidos para los experimentos realizados en el electrolito diluido en H_2O y D_2O , nos indica que esta variación en el electrolito no afecta a nuestras medidas. El potencial al que comienza la oxidación de etanol (E_{ONSET}) para el Pt en medio ácido es de aproximadamente 400 mV. La ausencia de región de hidrogeno (H_{upd}) en el voltamperograma indica que el etanol se adsorbe sobre la

superficie del catalizador al potencial de referencia (50 mV). La oxidación de etanol se da por dos vías distintas. Por un lado la ruptura del enlace C – C que deriva en CO adsorbido que envenena la superficie del catalizador a potenciales bajos y que se oxida a potenciales mayores a CO₂ (bandas a 2020 cm⁻¹ y 2343 cm⁻¹ respectivamente en el espectro IRRAS) y por otro lado el etanol adsorbido que se oxida a potenciales altos dando como productos ácido acético (bandas a 1715 cm⁻¹ y 1280 cm⁻¹) y CO₂. El uso de un electrolito en D₂O ha permitido realizar un estudio en la relación de bandas en los espectros IRRAS en regiones donde el H₂O no lo permite, y complementar de esta manera ambos estudios.

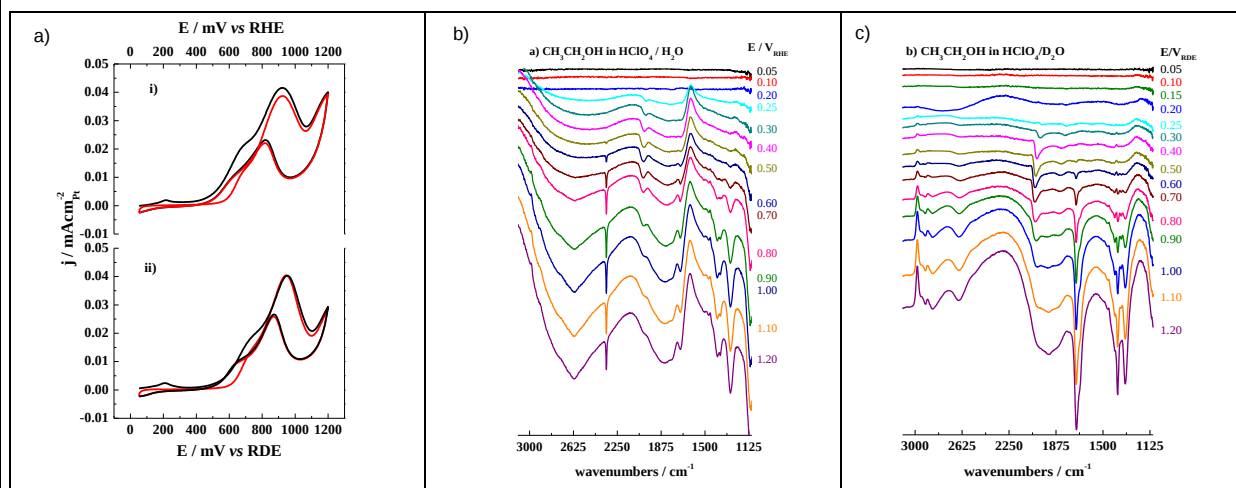


Figure 2: a) 1^o (negro) y 2^o (rojo) voltametría cíclica para EOR (0.5M CH₃CH₂OH) en i) 0.1M HClO₄/H₂O y ii) 0.1M HClO₄/D₂O recogidos a 1 mV/s; Espectros IRRAS recogidos durante EOR (0.5M CH₃CH₂OH) en a) 0.1M HClO₄/H₂O y b) HClO₄/D₂O.

La técnica de espectroscopia infrarroja *in situ* esta extensamente estudiada para la electrooxidación de alcoholes en medio ácido. A pesar del creciente interés de las pilas de combustible en medio alcalino debido a sus mejores cinéticas para la electrooxidación de alcoholes, los estudios de espectroscopia *in situ* para la EOR en medio alcalino son más escasos. Es conocido que el catalizador utilizado hoy día para la EOR es el Pt. Sin embargo, como se ha visto, este se ve afectado por algunos intermedios de reacción como el CO, que queda adsorbido sobre la superficie del catalizador, envenenándolo. La caracterización por espectroscopia infrarroja *in situ* ayuda a conocer la naturaleza de estos intermedios y por lo tanto a diseñar catalizadores basados en PtM, donde el M es un metal oxófilo (Ru o Sn) que promueven la oxidación de las especies intermedias.

Por tanto, también en esta etapa del proyecto se han realizado estudios de espectroscopia infrarroja *in situ*, para diferentes catalizadores comerciales basados en Pt (Pt y PtRu) y catalizadores sintetizados y caracterizados fisicoquímicamente en la parte previa de esta fase (Pt₃Sn). En este caso, los experimentos para la EOR se han realizado en electrolito alcalino, con una disolución de 0.1M KOH. Como ya se hizo en el caso anterior, se variara el electrolito diluido en H₂O y D₂O, con el fin de complementar y así mejorar el estudio en los espectros IRRAS. Con el fin de evitar el máximo de especies OH a la hora de analizar los espectros, se ha trabajado con KOD, quedando por tanto como electrolitos para medio básico en los distintos experimentos: 0.1M KOH/H₂O y 0.1M KOD/D₂O.

En la figura 3 se muestran los voltamperogramas recogidos a 1 mV/s durante la EOR de 0.5M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en 0.1M $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$. Los voltamperogramas muestran como al añadir metales oxofílicos al Pt, el E_{ONSET} se desplaza a menores potenciales, lo que sugiere una mejora para la EOR.

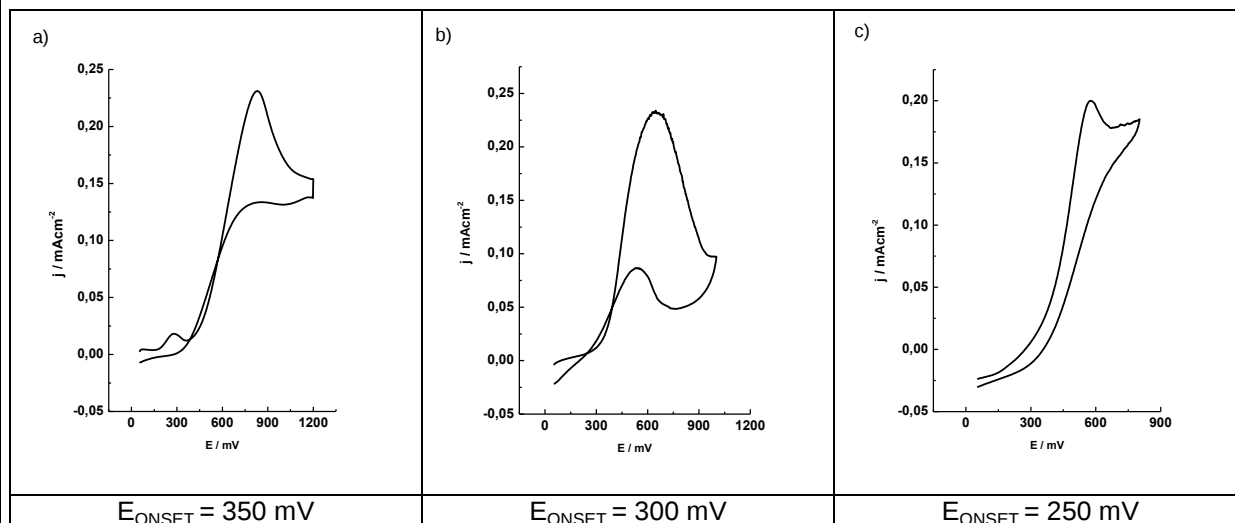


Figure 3: 1º ciclo de las voltametrías cíclicas para EOR (0.5M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en 0.1M $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ y recogidos a 1 mV/s para a) Pt, b) PtRu y c) Pt_3Sn

Del mismo modo que en el apartado anterior, se ha recogido un espectro IRRAS cada 50 mV durante el barrido positivo de la CV a 1 mV/S para la EOR (0.5M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en 0.1M $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ y 0.1M $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$ en Pt, PtRu y Pt_3Sn . Los espectros se muestran en la Figura 4.

Para los experimentos de EOR en $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ el espectro IRRAS para Pt muestra la banda característica de CO adsorbido linealmente sobre el catalizador a partir de los 300 mV. La bipolaridad de esta banda nos indica que el CO está adsorbido sobre la superficie del catalizador desde el potencial de referencia, 50 mV. Los espectros IRRAS para PtRu y Pt_3Sn no muestran esta banda característica del CO_{ad} . En los tres espectros destacan dos bandas de gran intensidad a 1415 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} , que aparecen a partir de 400 mV, características de la vibración simétrica y asimétrica de las especies acetato (COO^-), indicando que será esta la especie mayoritaria como producto de la EOR en medio alcalino. Por último, a potenciales altos, mayores de 800 mV, vemos bandas correspondientes a la formación de CO_2 y ácido acético, mas características de los estudios en medio ácido, esto se debe a que la disposición del montaje para estos experimentos crea una capa muy fina que provoca la formación de un pH local ácido en las inmediaciones a la superficie del electrodo.

En los experimentos de EOR en $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$, como ya se ha explicado anteriormente, se pueden ver bandas que en electrolito H_2O están solapadas. Se ha detectado un cambio en la relación entre las intensidades de las dos bandas correspondientes a los acetatos. Esto se debe a que en los anteriores experimentos la banda de la vibración simétrica (1415 cm^{-1}), al encontrarse en una región del espectro afectada por los OH, se solapaba con otra banda a 1390 cm^{-1} , ahora perfectamente visible, correspondiente con la formación de carbonatos, lo que indica que al igual que en medio ácido, la EOR se da por distintos caminos de reacción, y que en uno de ellos se da la ruptura del enlace C-C. Al otro lado del espectro, en la región de los 3000 cm^{-1} , vemos bandas positivas, es decir, de especies que

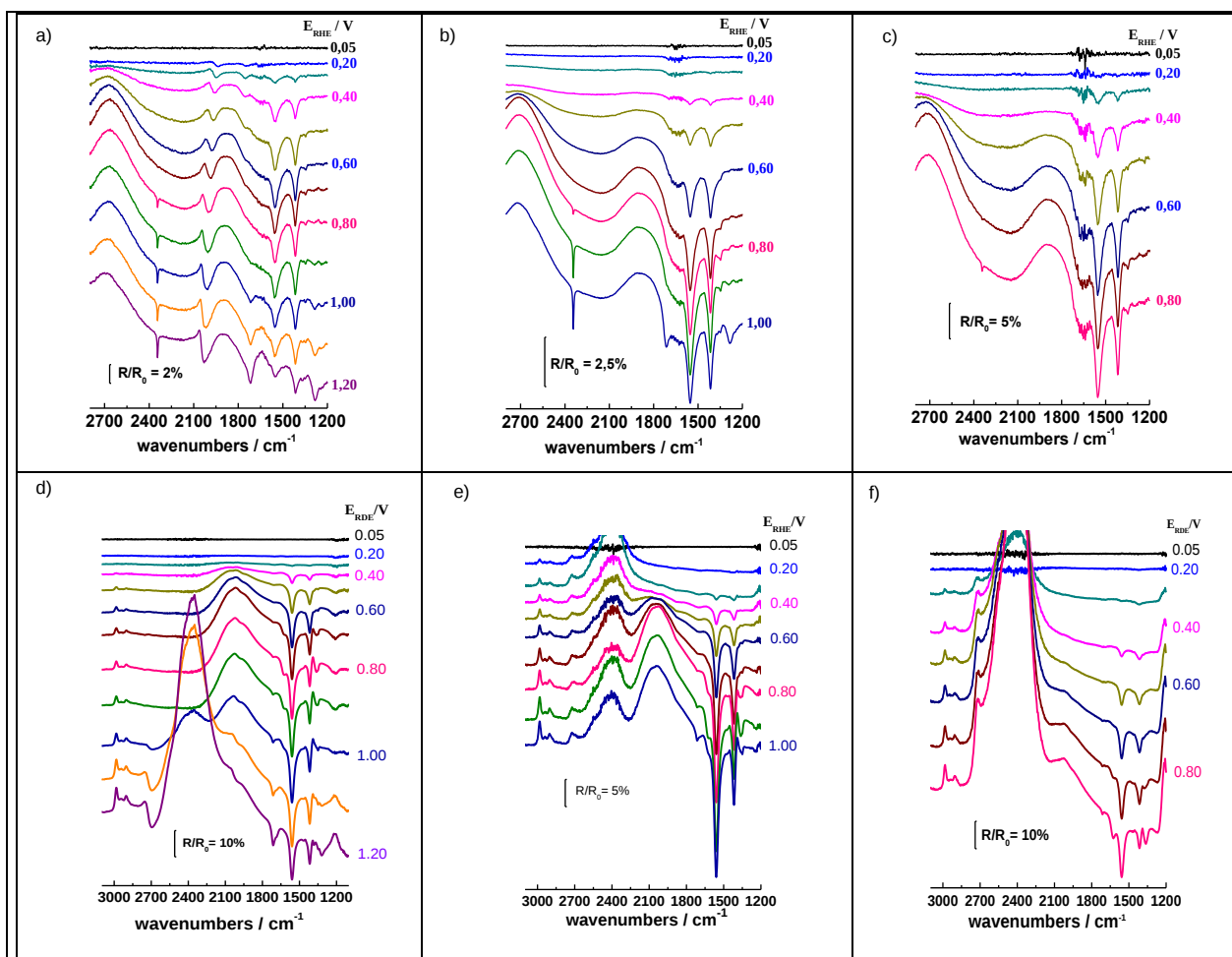


Figure 4: Espectros IRRAS recogidos durante EOR (0.5M CH₃CH₂OH) en 0.1M KOH/H₂O a) Pt, b) PtRu y c) Pt₃Sn.

desaparecen de la superficie del catalizador durante la reacción, correspondientes a especies CH_x, que pertenecen al etanol.

Durante esta etapa del proyecto y se han realizado síntesis de catalizadores PtM, síntesis de catalizadores sin Pt, caracterización fisicoquímica de los mismos y medidas de actividad catalítica. Además se ha llevado a cabo la puesta a punto de técnicas de espectroscopia in situ, en concreto en espectroscopia infrarroja in situ, se han realizado medidas para la EOR en diferentes catalizadores en medio ácido y alcalino. Con el desarrollo de este trabajo y los resultados obtenidos se puede decir que se está siguiendo el Plan de Investigación de Doctorado y se cumple más del 80%.

Otros comentarios.

Fecha: 20/04/2017

Firma del doctorando/a:

En el caso de solicitar prórroga para para terminar la tesis doctoral, los doctorandos lo harán constar en su informe de tercer año (o quinto, si se trata de una tesis a tiempo parcial) y sucesivos.