

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2018-19

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Beatriz Ávila Bolívar	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 76434487J	Correu electrònic / Correo electrónico beatriz.bolivar@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatálisis fundamental y aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Preparación y caracterización de materiales y electrodos para la electrorreducción de CO ₂	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

El desaforado aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera (sobre 412 ppm según datos obtenidos por el observatorio de Mauna Loa, Hawaii, en marzo de 2019), está íntimamente relacionado con el aumento de la temperatura media del planeta lo que a su vez conlleva subidas en el nivel del mar debido fundamentalmente a una reducción de la extensión de los polos. En este sentido, el recientemente denominado “Acuerdo de París”, representa un acuerdo histórico para establecer medidas para la reducción drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero, particularmente el CO₂, con el fin de controlar el evidente calentamiento global. Para ello no sólo se pretende controlar las emisiones de CO₂, además, existen diferentes opciones para valorizarlo, y entre ellas la ruta “electroquímica” está avanzando de manera muy significativa en estos últimos años.

Esta Tesis Doctoral está englobada en un proyecto coordinado titulado “Diseño Multiescala de Procesos de Captura y Utilización de CO₂” y particularmente en el subproyecto “Preparación y Caracterización de Materiales y Electrodos para la Electro-reducción de CO₂” (CTQ2016-76231-C2-2-R). Dentro del proyecto actual, así como en proyectos previos íntimamente relacionados (CTQ2013-48280-C3-3-R), se ha realizado ya un importante esfuerzo en la preparación de nanomateriales de Sn y su empleo como electrocatalizador para el proceso de reducción de CO₂ hacia fórmico/formiato. Fruto de este esfuerzo, se han publicado ya una serie de trabajos:

A Del Castillo et al. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate, *Journal of CO₂ Utilization* 18, 2017, 222-228

J Albo et al. Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 176, 2015, 709-717

A Del Castillo et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size, *Applied Energy* 157, 2015, 165-173.

Actualmente, se están terminando algunos trabajos más con Sn como material electroactivo y se están realizando ya experimentos con Bi, que es otro de los materiales más interesantes para la obtención de fórmico/formiato como productor mayoritario. La presente Tesis Doctoral se incorporará en este estudio con nanomateriales de Bi y completará todas las etapas requeridas que van desde la síntesis de los diferentes nanomateriales, su completa caracterización y su incorporación en diferentes electrodos para su uso como electrocatalizador para la reducción de CO₂ hacia

fórmico/formiato.

Posteriormente, y siguiendo una estrategia similar, pasaremos a nanomateriales con propiedades electrocatalíticas más específicas para la obtención de metanol y metano/etileno como productos mayoritarios del proceso.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

A. Del Castillo et al. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate, *Journal of CO₂ Utilization* 18, 2017, 222-228

J. Albo et al. Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 176, 2015, 709-717

A. Del Castillo et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size, *Applied Energy* 157, 2015, 165-173.

J. Gong et al. Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 56, 2017, 11326 – 11353.

C. Zhao et al. Design of electrocatalysts and electrochemical cells for Carbon Dioxide Reduction Reactions, *Advanced Materials Technologies* 2018, 1700377 [DOI: 10.1002/admt.201700377]

Z. Jin et al. Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ Reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals, *Advanced Science* 5, 2018, 1700275 [DOI: 10.1002/adv.201700275]

X. Lu et al. Liquid hydrocarbon production from CO₂: Recent development in metal-based electrocatalysis, *ChemSusChem* 10, 2017, 4342 – 4358

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo principal de esta tesis es la preparación y caracterización de distintos nanomateriales con actividad electrocatalítica para llevar a cabo el proceso de reducción del CO₂ hasta distintos productos de interés sintético como el ácido fórmico/formiato, el metanol y el metano.

Los objetivos secundarios que se plantean en esta Tesis Doctoral serían:

- Estudio de la actividad de los diferentes electrocatalizadores para el proceso de reducción de CO₂.
- Estudio de selectividad de los diferentes electrocatalizadores para el proceso de reducción de CO₂.
- Diseño de diferentes electrodos con propiedades optimizadas.
- Estudio de estabilidad (degradación y/o desactivación) de los diferentes electrocatalizadores y electrodos para el proceso de reducción de CO₂.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Los diferentes nanomateriales que se plantean utilizar en la presente Tesis Doctoral serán sintetizados mediante metodologías bien establecidas en el Grupo de Investigación.

En particular, se utilizará diferentes rutas coloidales y solvotérmicas. Las muestras serán caracterizadas usando diferentes técnicas experimentales de caracterización de materiales y que están disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. De entre ellas, las más relevantes serán la microscopía Electrónica de Transmisión (JEOL modelo JEM-2010 y modelo JEM-1400 Plus), la difracción de rayos X (Modelo Bruker D8-Advance) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (Modelo VG-Microtech Mutilab 3000 y K-Alpha de Thermo-Scientific), entre otras.

Una vez caracterizadas las diferentes nanopartículas, se evaluará su comportamiento electroquímico para el proceso de reducción de CO₂ en disoluciones de KHCO₃. La caracterización electroquímica

se llevará a cabo con diferentes sistemas potenciostato-galvanostato (Modelo VMP3 (BioLogic) y modelo PGSTAT302N AUTOLAB (Metrohm Autolab, B.V.)).

Los diferentes nanomateriales se utilizarán para la fabricación de electrodos de diferente área geométrica mediante depósito por esprayado. Los electrodos fabricados serán de nuevo caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, HITACHI S-3000N) y utilizados en diferentes reactores electroquímicos.

Los productos generados serán cuantificados utilizando diferentes sistemas analíticos en función de su naturaleza. En particular utilizaremos la cromatografía iónica, la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa y la cromatografía líquida de alto rendimiento para la determinación y cuantificación de los productos generados. Tanto el grupo de investigación en el que se llevará a cabo esta Tesis como en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante existen diferentes equipos para realizar la parte analítica de esta Tesis Doctoral. Este procedimiento general de investigación será llevado a cabo para cada tipo de nanomaterial.

PROGRESO TRIMESTRAL (organizado en 12 trimestres (36 meses)).

- Trimestres 1-2: Síntesis y caracterización de diferentes nanomateriales para la reducción de CO₂ hacia ácido fórmico/formiato.
- Trimestres 2-4: Ensayos electrocatalíticos para la obtención de ácido fórmico/formiato.
- Trimestres 4-5: Síntesis y caracterización de diferentes nanomateriales para la reducción de CO₂ hacia metanol.
- Trimestres 5-7: Ensayos electrocatalíticos para la obtención de metanol.
- Trimestres 7-8: Síntesis y caracterización de diferentes nanomateriales para la reducción de CO₂ hacia metano.
- Trimestres 8-10: Ensayos electrocatalíticos para la obtención de metano.
- Trimestres 9-10. Análisis degradación y/o desactivación de los diferentes electrocatalizadores y electrodos en los diferentes procesos de reducción de CO₂.
- Trimestres 11 y 12: Redacción y defensa de Tesis Doctoral.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Los resultados obtenidos serán publicados en revistas de impacto con revisión previa. Se estima que los resultados permitirán la publicación de unos 5-6 artículos

Posibles revistas específicas para la publicación de los resultados obtenidos: Electrochemistry Communications, Journal CO₂ Utilisation, ACS Catalysis y Green Chemistry, entre otras muchas.

Los resultados serán presentados en formato oral y póster en diferentes congresos científicos.

Principales Congresos:

- Reuniones de la ISE (International Society of Electrochemistry)
- Reuniones del GE (Grupo de Electroquímica) de la RSEQ
- Reuniones de la ECS (The Electrochemical Society)

Los resultados obtenidos permitirán incrementar el know-how del grupo de investigación y se planteará su protección mediante patentes en caso de que se considere conveniente.

Se prevén, aproximadamente:

- 5-6 Artículos
- 8-10 contribuciones a congresos
- 1-2 capítulos de libro.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
Sí ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
Sí ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos
Sí ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Sí ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Sí ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
Sí ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Sí ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Sí ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.