

PLA DE RECERCA

Nom: Karol Viviana Mejia Centeno

Data: 01/06/2022

Director/s: Paulina R. Martínez Alanis i Andreu Cabot

Tutor (si s'escau): Elvira Gómez

Línia de recerca: 101343 Preparación y caracterización de nuevos materiales

Títol de la Tesi: Oxidación electroquímica de compuestos derivados de la biomasa para la producción sostenible de productos químicos e hidrógeno.

El projecte ha de constar de les següents parts:

1. Introducció: interès del tema
2. Objectius
3. Pla de treball i cronograma.
4. Bibliografia

Màxim 1200 paraules (sense comptar la bibliografia)

Introducción

El incremento de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera provocado por el uso de combustibles fósiles para las actividades humanas y económicas ha hecho del calentamiento global una emergencia ambiental mundial. Si bien en el 2021, la Unión Europea resaltó que el 38 % de la electricidad que se utiliza provienen de fuentes de energía renovables, mientras que los combustibles fósiles generaron el 37 %, existe un gran camino para llegar a un 100% del uso de energías renovables como principal fuente de energía en la UE. En comparación con 2019, las emisiones de GEI en la UE disminuyeron del 27% a casi 10 % en 2020, lo que constituyó una reducción sin precedentes de dichas emisiones. Esto se debió al efecto subyacente de la pandemia de COVID-19 en las actividades humanas y económicas, que supuso una reducción global de las emisiones del 31 % en comparación con 1990. [1] Sin embargo, la pandemia de COVID-19 supuso recesión global mundial, pérdidas de empleo, pobreza y desigualdad en los países menos desarrollados. De ahí que, la búsqueda por combatir los gases de efecto invernadero, manteniendo las actividades humanas y económicas es hoy en día una necesidad. Esto ha promovido el desarrollo de la investigación en fuentes de energías limpias, ecológicas y sostenibles.

En este sentido, la biomasa podría emplearse como una fuente de energía renovable. Los residuos derivados de la biomasa pueden ser usados para reemplazar combustibles fósiles y producir compuestos químicos muy valiosos (Fig. 1). Los residuos de biomasa generalmente se obtienen de árboles, cultivos y desechos domésticos [2-3]. La biomasa está compuesta por 40 al 60% de celulosa, 10 al 40% de hemicelulosa y 15 al 30% lignina [4-5]. Se estima que más de una treintena de compuestos derivados de la biomasa pueden ser obtenido por diferentes métodos como fermentación, hidrólisis, pirólisis/gasificación, extracción física y electrocatálisis. [6] Por lo tanto, desarrollar un método de conversión eficiente y económico tiene una importancia de gran alcance para el desarrollo sostenible de la energía y las industrias químicas.

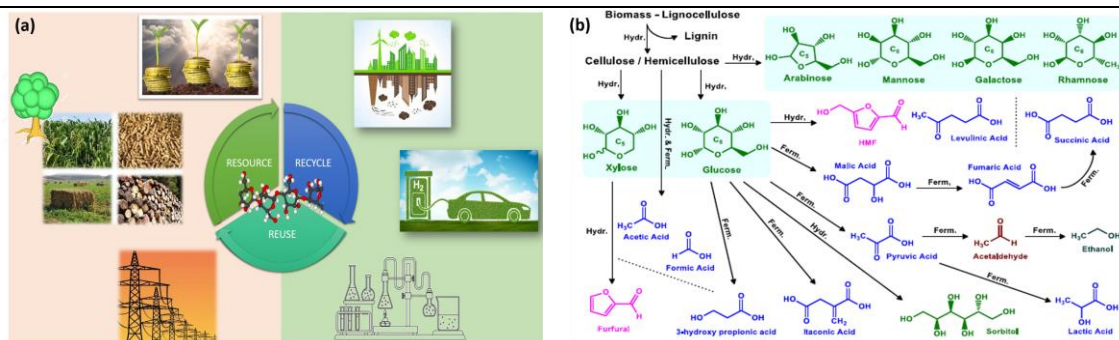


Fig. 1 (a) Esquema de estrategia de valorización de la biomasa. (b) Productos principales de la conversión de la celulosa/hemicelulosa por los métodos de hidrólisis (Hydr.) y fermentación (Ferm.). [6]

Un método utilizado para la conversión de derivados de la biomasa es la oxidación electroquímica, la cual permite la producción de biocombustibles y productos químicos a condiciones estándar de presión y temperatura. La glucosa, es un monosacárido que proviene de derivados de celulosa/hemicelulosa de la biomasa. Los principales productos de oxidación son el ácido glucónico (GNA), ácido glucónico, y ácido glucárico (GRA) (Figura 2). [7-8] Las reacciones de oxidación de la glucosa son relevante no solo por su abundancia en residuos, sino también por la aplicación de sus productos de oxidación en la industria farmacéutica.

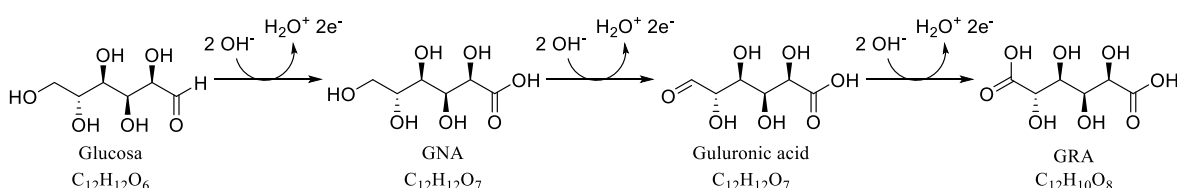


Fig.2 Reacción de oxidación de la glucosa (GOR) a ácido glucónico (GNA), ácido glucónico y ácido glucárico (GRA).

Este proyecto de doctorado se centrará en el estudio de la oxidación de la glucosa acoplado a la producción de hidrogeno, mediante el uso de catalizadores obtenidos de materias primas abundantes. En la tabla 1 se muestran los mejores catalizadores reportados en los últimos 5 años para la oxidación de la glucosa. Destaca de entre las publicaciones los resultados publicados en 2017 por Du et al. quien reporta la GOR para generar hidrogeno verde como alternativa a la reacción de evolución de oxígeno OER. Reportando ánodos de fosforo de hierro sobre mallas de acero inoxidable. Los potenciales anódicos (frente a RHE) para operar a la densidad de corriente de 10 mA/cm² sin y con glucosa (con una concentración de 0,5 M) fueron 1,52 y 1,22 V [9]. Zheng et al. Utilizó nanocables de diseleniuro de cobalto dopado con hierro sobre carbón cloth (Fe_{0.1}-CoSe₂/CC) como ánodo alcalino y cátodo ácido para producir gluconato (sal de ácido glucónico) e hidrógeno. Para la reacción de GOR en 1 M KOH, los escaneos LSV revelan que un electrodo de Fe_{0.1}-CoSe₂/CC con 0.5 M glucosa tiene un potencial de 1.12 V RHE con un 86.7 % de conversión a gluconato [10]. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos reportados la estabilidad de los electrodos y selectividad no es discutida.

Tabla 1. Resumen de diferentes catalizadores para GOR. * V₁₀= velocidad de barrido 10 mV/s

Electrocatalizadores (Ánodo)	Concentraciones, electrolito y reactivo	Potencial (E) vs (RHE) [V] / V ₁₀ *	Producto	Rendimiento Faradáico [%]	Selectividad [%]	Referencia
Fe ₂ P/SSM	10 M KOH / 0.5M glucosa	1.22	----	100		[9]
Fe _{0.1} -CoSe ₂ /CC	1 M KOH / 0.5 M glucosa	1.12	Gluconato	99	86	[10]
Co _{0.5} Ni _{0.5} /CC	1 M KOH / 0.1 M glucosa	1.39			94	[11]
RuCoMn/NC		1.63				[12]
Ni-B/NF		1.31			99	[13]
Ru/NF		1.28				[13]
Ru@Ni-B/NF		1.22		99		[13]
Ni-MoS ₂ NPs	1 M KOH / 0.3 M glucosa	1.67				[14]
NiFeOx-NF	1 M KOH / 10 mM glucosa	1.39	GRA	87	83	[15]
Co _{0.5} Ni _{0.5} (OH) ₂ NS	1 M KOH / 0.5M glucosa	1.22	-----			[16]

En este trabajo de investigación se estudiará la GOR a sus diferentes productos, parámetros como la selectividad y estabilidad de los materiales frente a las condiciones de reacción serán analizadas y discutidas. Se propondrá un mecanismo de reacción, acorde con los resultados obtenidos y se acoplarán las reacciones para la producción eficiente de hidrógeno, primero con electrodos estándar como (Pt) y posteriormente con los fabricados en el laboratorio. El trabajo se centrará en el desarrollo de nanomateriales de aleaciones metálicas de metales de transición abundantes y de baja toxicidad como catalizadores soportados en esponja de Ni (NiF) y tela de carbón (CC).

Objetivo General

- Combinar conocimientos fundamentales para la oxidación electroquímica de compuestos derivados de la biomasa para la producción sostenible de productos químicos e hidrógeno, específicamente mediante la reacción de oxidación de la glucosa (GOR).

Objetivos específicos

- Determinar las rutas de síntesis escalables, limpias y seguras para obtener nanomateriales de aleaciones metálicas (bimetálicos y trimetálicos) de metales de transición abundantes (Ni, Fe, Cu, Co) soportados en NiF y CC.
- Caracterizar los diferentes catalizadores y electrodos obtenidos pre y post catálisis por las diferentes técnicas de caracterización como microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar el rendimiento de los electrocatalizadores en términos de GOR/HER a productos químicos de valor agregado específicos utilizando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica en celdas de 3 electrodos, y celdas acopladas tipo H.
- Evaluar la selectividad y mecanismos de reacción mediante el análisis de los productos de oxidación por las técnicas de cromatografía de líquidos (HPLC), cromatografía de gases (CG) y resonancia magnética (^1H y ^{13}C RMN).
- Publicar los resultados de la investigación mediante artículos en revistas de Q1 y participar en congresos internacionales,
- Genera y defender la tesis doctoral acorde con los lineamientos del programa.

Plan de trabajo

El proyecto de investigación para los siguientes 3 años a partir de mi incorporación al programa el 17 de mayo de 2022, se desarrollará en los siguientes paquetes de trabajo (WP) y siguiendo el cronograma de actividades que se muestra en la tabla 2.

WP1. Identificación de posibles catalizadores (M1-M6): Apoyado en la literatura existente, se definirá la síntesis de los catalizadores y los catalizadores soportados sobre NiF y CC.

- Tarea 1.1. Revisión bibliográfica de los últimos 10 años en la síntesis de nanomateriales de aleaciones metálicas con Fe, Ni, Cu y Co.
- Tarea 1.2. Ruta de síntesis de los catalizadores de aleaciones bi y trimetálicas.
- Tarea 1.3. Ruta de síntesis de la deposición de los catalizadores soportes de NiF y CC,

WP2. Síntesis de catalizadores y catalizadores soportados (M4-M24): Sintetizar los nanomateriales por los diferentes métodos, realizar su caracterización antes y después de deposición sobre el soporte (NiF y CC), controlando que la composición y morfología de los catalizadores.

- Tarea 2.1. Síntesis de catalizadores de aleaciones bi y trimetálicas (M (1 o 2 o 3) = Ni, Fe, Co, Cu en las formulaciones M1:M2:M3, M1:M2, M1:M3, M2:M3).
- Tarea 2.2. Integración de catalizadores en soportes (NiF y CC) por diferentes métodos como inmersión, reducción electroquímica, hidrotermal, técnicas de Schlenk, etc.
- Tarea 2.4. Caracterización estructural y química de los catalizadores y catalizadores soportados por las técnicas de SEM, XRD, XPS, TEM.

WP3. Electrocatálisis (M6-M36): Estudio del desempeño de los catalizadores frente a GOR y HER mediante las técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, cronoamperometría y estudios de impedancia. Estudios de reacciones en celda con tres electrodos con y sin membrana de intercambio de H⁺,

- Tareas 3.1. Estudio electroquímico del desempeño de los catalizadores frente a GOR y HER en la misma celda. Parámetros como efecto del electrolito, concentración de glucosa, estabilidad y velocidad de barrido serán analizados.
- Tareas 3.2. Estudio electroquímico del desempeño de los catalizadores frente a GOR y HER en celdas tipo H con membrana de intercambio de H⁺.
- Tareas 3.3. Caracterización de productos de reacción por HPLC, CG, ¹H y ¹³C RMN.
- Tarea 3.4. Análisis de la eficiencia faradéica y selectividad de los catalizadores frente a GOR y HER.
- Tareas 3.5. Propuesta del mecanismo de reacción de GOR.
- Tareas 3.6. Caracterización de los electrodos post catálisis.

WP4. Publicación de resultados, tesis y defensa. (M12-M48)

Descripción del trabajo: Durante el último año de programa, escribiré y realizare la defensa de mi tesis doctoral.

- Tarea 4.1. Escritura de artículos científicos.
- Tarea 4.2. Proceso de publicación en el sitio web de la revista.
- Tarea 4.3. Presentación de resultados en congresos nacionales i/o internacionales. Preparación de poster i/o presentación en diapositivas.
- Tarea 4.4. Redacción de resultados del proyecto doctoral en formato tesis.
- Tarea 4.5. Preparación de la defensa oral de la tesis utilizando diapositivas en la presentación.

Tabla 2. Cronograma de actividades para el proyecto de doctorado distribuido en periodos trimestrales durante los siguientes 3 años a contar del inicio del doctorado el 17 de mayo de 2022.

Año	1				2				3			
Periodo de tres meses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
WP1. Identificación de posibles catalizadores												
WP2. Síntesis de catalizadores y catalizadores soportados												
WP3. Electrocatálisis												
WP4. Publicación de resultados, tesis y defensa												

Bibliografía

- [1] Estado de la Unión de la Energía 2021: Las energías renovables superan a los combustibles fósiles y pasan a ser la principal fuente de energía de la UE. (Consultado 16/05/2022). https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_21_5554
- [2] Luo, H., Barrio, J., Sunny, N. et al. Progress and Perspectives in Photo- and Electrochemical-Oxidation of Biomass for Sustainable Chemicals and Hydrogen Production. *Advanced Energy Materials* 11, (2021).
- [3] T. Werpy., et al. Top Value Added Chemicals From Biomass. *Energy Efficiency and Renewable Energy* 13. (2004).
- [4] J. S. Luterbacher., et al. Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone. *Science* 343, 277. (2014).
- [5] CO Tuck., et al. Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science* 337, 695. (2012).
- [6] Francisco W., et al. Electrochemical Routes for the Valorization of Biomass-Derived Feedstocks: From Chemistry to Application. *ACS Energy Lett* 6,4. (2021).
- [7] CG Yoo., et al. Effective conversion of biomass into bromomethylfurfural, furfural, and depolymerized lignin in lithium bromide molten salt hydrate of a biphasic system. *RSC Adv* 7, 300. (2017).
- [8] Wu-Jun Liu., et al. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis. *Nature Communications* 11, 265. (2020).
- [9] P. Du., et al. Hydrogen generation from catalytic glucose oxidation by Fe-based Electrocatalysts. *Electrochemistry Communications* 83, 11. (2017).
- [10] Zheng, D., et al., Three-birds-with-one-stone electrolysis for energy-efficiency production of gluconate and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 277, 15. (2020).
- [11] Lin, C., et al., Engineered porous Co-Ni alloy on carbon cloth as an efficient bifunctional electrocatalyst for glucose electrolysis in alkaline environment. *Journal of Alloys and Compounds* 823. (2020).
- [12] Liu, S., et al., Ru-Co-Mn trimetallic alloy nanocatalyst driving bifunctional redox electrocatalysis. *Science China-Materials* 65, 1. (2022).
- [13] Liu, HX., et al., Synergistic Coupling of Nickel Boride with Ru Cluster as a Highly Active Multifunctional Electrocatalyst

for Overall Water Splitting and Glucose Electrolysis. Advanced Sustainable Systems 5, 8. (2021).

[14] Xi Liu., et al. Nickel doped MoS₂ nanoparticles as precious-metal free bifunctional electrocatalysts for glucose assisted electrolytic H₂ generation. International Journal of Hydrogen Energy 45, 59. (2020).

[15] Wu-Jun Liu., et al. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis. Nature Communications 11, 265. (2020).

[16] Lin, C., et al. Boosting water electrolysis with anodic glucose oxidation reaction over engineered cobalt nickel hydroxide nanosheet on carbon cloth. J. Electroanal. Chem 861, 113946. (2020).

Signatura:

A handwritten signature in black ink, reading "Karol Viviana Mejía Centeno". The signature is written in a cursive, flowing style.

Doctorand Karol Viviana Mejía Centeno