

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2021-22

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Marcelo Cámaras Miguel	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 77662607W	Correu electrònic / Correo electrónico marcelo.camaras@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatalísis fundamental y aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Preparación, caracterización y propiedades electrocatalíticas de nanocatalizadores para la conversión electroquímica de CH ₄ a CH ₃ OH	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

El metano (CH₄), es el componente principal del gas natural. Además, es un importante gas de efecto invernadero, más potente que el CO₂. Hoy en día, el CH₄ se usa principalmente como combustible y como materia prima para la producción de hidrógeno, metanol (CH₃OH), ácido acético y otros alcoholes de cadena larga.

Actualmente, la producción de CH₃OH a partir de CH₄ a escala industrial se consigue en dos pasos, el primer paso consiste en convertir el CH₄ en CO y H₂ (gas de síntesis) mediante el reformado de metano con vapor. Posteriormente, estos dos gases se hacen reacción para obtener metanol y otros alcoholes de cadena larga. Estos procesos precisan de mucha energía en forma de calor y elevadas presiones, lo que hace que sean económica y energéticamente caros.

En muchas zonas (como pozos petrolíferos o refinerías en localizaciones remotas) donde no existe la infraestructura necesaria para transportar gases o CH₄ líquido o para producir CH₃OH a partir de CH₄ (ya que este proceso solo es rentable cuando se producen 2.500 toneladas de metanol al día) se quema el CH₄ que se produce (flare gas, quemado en antorcha), ya que contamina menos emitir CO₂ (producto de la combustión del metano) que emitir directamente el CH₄ a la atmósfera. De esta forma, el CO₂ así emitido corresponde al 1% de las emisiones globales de CO₂.

Por lo tanto, es de elevado interés encontrar otra forma de poder transformar el CH₄ en CH₃OH. Una de las alternativas más prometedoras es su activación y oxidación electroquímica ya que esta ruta abarataría mucho los costes y haría de este un proceso escalable y medioambientalmente más sostenible. Sin embargo, este es un proceso relativamente novedoso y pocas son aún las investigaciones en este aspecto. Una de las principales barreras deriva de la estabilidad de la molécula de CH₄. Además, el producto más estable termodinámicamente es la oxidación completa de CH₄ a CO₂ (ruta no deseada). Es por ello que el objetivo es llevar a cabo una oxidación parcial, estabilizando los intermedios de reacción para evitar que se oxide completamente a CO₂, y así obtener CH₃OH.

Estudios previos demuestran que es posible oxidar parcialmente el CH₄ a CH₃OH, etanol, ácido acético, acetaldehído y propanol, aunque con poca selectividad y con bajas densidades de corriente y eficiencias faradaicas. En este sentido, se sabe que los metales nobles no son buenos electrocatalizadores para la oxidación parcial del CH₄, ya que catalizan la reacción hasta el producto final (CO₂). Por el contrario, se ha visto que el uso de óxidos metálicos resulta mucho más beneficioso

para estabilizar intermedios de reacción y por tanto dar lugar a la oxidación parcial del CH₄. Sin embargo, aún es necesaria mucha más investigación para conseguir selectividades y estabilidades mejoradas.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

Rocha, R. S., Reis, R. M., Lanza, M. R. V., & Bertazzoli, R. (2013). Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO₂/RuO₂/V₂O₅ gas diffusion electrode. *Electrochimica Acta*, 87, 606–610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.113>

Arminio-Ravelo, J. A., & Escudero-Escribano, M. (2021). Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 30). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100489>

Santos, M. C. L., Godoi, C. M., Kang, H. S., de Souza, R. F. B., Ramos, A. S., Antolini, E., & Neto, A. O. (2020). Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. *Journal of Colloid and Interface Science*, 578, 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.017>

Xie, Z., Chen, M., Chen, Y., Guan, A., Han, Q., & Zheng, G. (2021). Electrocatalytic methane oxidation to ethanol via Rh/ZnO nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03416>

Freakley, S. J., Dimitratos, N., Willock, D. J., Taylor, S. H., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2021). Methane Oxidation to Methanol in Water. *Accounts of Chemical Research*, 54(11), 2614–2623. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00129>

Jiang, H., Zhang, L., Han, Z., Tang, Y., Sun, Y., Wan, P., Chen, Y., Argyle, M. D., & Fan, M. (2021). Direct conversion of methane to methanol by electrochemical methods. In *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.11.007>

Song, Y., Zhao, Y., Nan, G., Chen, W., Guo, Z., Li, S., Tang, Z., Wei, W., & Sun, Y. (2020). Electrocatalytic oxidation of methane to ethanol via NiO/Ni interface. *Applied Catalysis B: Environmental*, 270. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118888>

Oh, C., Kim, J., Hwang, Y. J., Ma, M., & Park, J. H. (2021). Electrocatalytic methane oxidation on Co₃O₄-incorporated ZrO₂ nanotube powder. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119653>

Li, J., Yao, L., Wu, D., King, J., Chuang, S. S. C., Liu, B., & Peng, Z. (n.d.). Electrocatalytic Methane Oxidation to Ethanol on Iron-Nickel Hydroxide Nanosheets. <https://ssrn.com/abstract=4056037>

Sarno, M., Ponticorvo, E., Funicello, N., & de Pasquale, S. (2020). Methane electrochemical oxidation at low temperature on Rh single atom/NiO/V₂O₅ nanocomposite. *Applied Catalysis A: General*, 603. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117746>

Omasta, T. J., Rigdon, W. A., Lewis, C. A., Stanis, R. J., Liu, R., Fan, C. Q., & Mustain, W. E. (2015). Two Pathways for Near Room Temperature Electrochemical Conversion of Methane to Methanol. *ECS Transactions*, 66(8), 129–136. <https://doi.org/10.1149/06608.0129ecst>

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo principal de esta Tesis es la preparación, caracterización físico-química y evaluación de las propiedades electroquímicas de diferentes nanocatalizadores para la electrooxidación de metano a metanol en medio básico. Tal y como se ha comentado anteriormente, este campo de estudio es muy interesante y novedoso, sin embargo, puede presentar dificultades debido a la elevada estabilidad intrínseca de la molécula de metano. El punto clave de esta Tesis será desarrollar un electrocatalizador capaz de generar especies reactivas de oxígeno que permitan oxidar el metano a

metanol con un bajo sobrepotencial y una elevada densidad de corriente.

Para lograr el objetivo principal de esta Tesis se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni, Pt, Rh y Fe soportadas sobre distintos sustratos, como el Carbono (Vulcan), óxidos de metales conductores (ZnO, CuO, CeO₂, V₂O₅ y TiO₂ entre otros) y la combinación de carbono con mezclas de óxidos de metales conductores.
- Caracterización electroquímica de los diferentes electrocatalizadores.
- Estudio de las propiedades electrocatalíticas de los diferentes sistemas para el proceso de oxidación parcial de CH₄ a CH₃OH.
- Puesta a punto de una metodología analítica para la detección de CH₃OH en las disoluciones de trabajo.
- Desarrollo de un reactor filtro prensa a escala laboratorio para evaluar el proceso de interés en condiciones más aplicadas y que permitan su posterior escalado a escala pre-piloto.

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 por el Grupo de Investigación así como mediante colaboraciones con otros grupos de investigación, tanto de la Universidad de Alicante como de otras instituciones de investigación.

En particular, se utilizará diferentes rutas coloidales, solvotérmicas e hidrotrmales. 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 difracción de rayos X (Modelo Bruker D8-Advance), la microscopía Electrónica de Transmisión (JEOL modelo JEM-2010 y modelo JEM-1400 Plus) 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 electrooxidación parcial de CH₄ en disoluciones básicas. La caracterización electroquímica se llevará a cabo con diferentes sistemas potenciostato-galvanostato (Modelo VMP3 (BioLogic) y modelo PGSTAT302N AUTOLAB (Metrohm Autolab, B.V.)).

Los distintos nanomateriales se utilizarán para la fabricación de electrodos mediante depósito por sprayado. 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 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.

PROGRESO TRIMESTRAL (organizado en 6 semestres (36 meses)).

Año 1

- 1er semestre: Análisis del estado del arte y toma de contacto con los distintos equipos, preparación de electrodos, toma de muestras, caracterización de nanomateriales y electrodos, etc.
- 2º semestre: Síntesis de nanomateriales basados en Ni, ZnO, CeO₂, preparación y caracterización fisico-química de electrodos de C con depósitos de estos materiales, estudios electroquímicos de estos electrodos en disoluciones de NaOH y Na₂CO₃ en célula en H, estudio de los productos obtenidos con estos electrodos

Año 2

- 1er semestre: Síntesis de nanomateriales, basado en los materiales anteriores y añadiendo TiO₂, V₂O₅, y trazas de metales nobles como Rh, Preparación y caracterización fisico-química de

electrodos de C con depósitos de estos materiales, estudios electroquímicos de estos electrodos en disoluciones de NaOH y Na₂CO₃, estudio de los productos obtenidos con estos electrodos, así como la estabilidad y reproducibilidad de los electrodos

· 2º semestre: estudio de todos los materiales vistos hasta el momento y nuevos catalizadores con la intención de hacer una reacción con alta selectividad hacia metanol, además de altas densidades de corriente y bajo sobrepotencial.

Año 3

· 1er semestre: estudio que seleccione el mejor electrodo obtenido hasta la fecha, con la intención de llevar a cabo su escalado. Estudios en reactores filtro-prensa a escala laboratorio. Análisis de los principales parámetros del sistema.

· 2º semestre: redacción y defensa de la tesis doctoral.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Los resultados obtenidos se publicarán en revistas científicas de alto impacto, se espera que estos resultados permitan la publicación de unos 5-6 artículos.

Las posibles revistas en las que se publicarán los resultados son:

Electrochemistry communications, Electrochimica Acta ACS Catalysis Green chemistry Journal of American Chemical Society, entre otras.

Los resultados obtenidos también se presentarán en distintos congresos científicos, principalmente:

- Reuniones de la ISE (International Society of Electrochemistry)
- Reuniones del GEERSEQ (Grupo Especializado de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química)
- Reuniones de la ECS (The Electrochemical Society)

Los resultados obtenidos permitirán incrementar el conocimiento del grupo de electroquímica 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 puguen 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.