

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

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Jhoan Sebastian Torres Osorno	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE AT976213	Correu electrònic / Correo electrónico jsebastian.torres@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciencia y tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electroquímica	
Títol de la tesi / Título de la tesis Aplicaciones de materiales porosos de carbono en la (foto)electrorreducción del dióxido de carbono	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

Las emisiones globales de CO₂ relacionadas con la demanda energética en los últimos años se estiman cercana a 31,5 Gigatoneladas por año, lo que ha contribuido a alcanzar su concentración anual promedio más alta en la atmósfera de 412,5 ppm en 2020, alrededor de un 50% más que cuando comenzó la revolución industrial [1]. La reducción electroquímica de CO₂ (CO₂RR) se presenta como una alternativa para mitigar el impacto ambiental generado ya que opera a temperatura y presión ambiente, los productos de reducción se pueden ajustar alterando los parámetros externos como el catalizador, el electrolito y el voltaje aplicado, y los combustibles generados reducirán la demanda de combustibles fósiles [2].

El foco de investigación ha sido el desarrollo de electrocatalizadores con alta actividad y selectividad, sobrepotenciales bajos y alta estabilidad. Se ha reportado el uso de catalizadores a base de metales como Cu, [3], Ag [4], Au [5] y Pd [6] y aunque se han obtenido altas eficiencias, éstos presentan un alto costo, pobre estabilidad, promoción de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y toxicidad ambiental potencial [7]. Es por esto que los catalizadores libres de metales a base de materiales carbonos se presentan como una alternativa más amigable con el medio ambiente, con materias primas abundantes y una fabricación económica.

Recientemente, se han reportado el uso de materiales con nanoestructuras de carbono dopadas principalmente con nitrógeno, como son las fibras de carbono [8], nanotubos de carbono [9], nanodiamantes [10], y materiales tipo grafeno [11]. Se ha propuesto por diferentes autores que la actividad en la CO₂RR de los carbonos dopados con N probablemente se origina principalmente en el nitrógeno de tipo piridínico y en el carbono con carga positiva adyacente al N grafitico se reconocen como los sitios activos para el CO₂RR [12-17]. Sin embargo, aunque algunos materiales de carbono se han utilizado con éxito para este propósito, aún no están claros aspectos importantes como la forma en que las propiedades texturales y estructurales de los materiales de carbono nanoporosos afectan la conversión y la selectividad de los catalizadores de la fase de carbono, así como el origen de su actividad catalítica por se y/o la naturaleza de los sitios activos, tipo de heteroátomos y química superficial capaz de reaccionar con la molécula de dióxido de carbono.

Si bien el CO₂RR se ha empezado a aplicar escala industrial, aún quedan desafíos fundamentales ya que esta requiere de un gran sobrepotencial debido a la barrera de alta energía para la activación del CO₂ y la complejidad de los procesos de transferencia de electrones acoplados a protones llevan a una dinámica lenta, la supresión de la reacción competitiva de HER y el potencial termodinámico

cercano de diferentes productos que influyen en gran medida en la selectividad lo que se refleja en una eficiencia energética menor. La estabilidad a largo plazo del electrodo es un parámetro crucial para disminuir los costos operativos, además de que la baja solubilidad del CO₂ en sistemas acuosos conlleva a que la concentración de CO₂ sea muy baja, limitando el transporte interfacial y la actividad de CO₂RR [18]. El rendimiento del electrodo para CO₂RR depende de la actividad y el número de sitios activos disponibles. Sin embargo, muchos de estos sitios son inaccesibles para las especies reactivas y los electrones, lo que da como resultado un rendimiento deficiente de la reacción.

Los materiales carbonosos presentan la posibilidad de una amplia gama de modificaciones tanto en estructura como en composición que permiten adaptar las propiedades electroquímicas. Por lo tanto, es de interés entender cómo la naturaleza de la nanoporosidad define la actividad del electrodo. Además, esta porosidad aumenta el área superficial, favoreciendo el acceso a los sitios activos y el confinamiento favorece los procesos de transporte de materia.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] Global energy review 2021
- [2] Y. Ni, L. Miao, J. Wang, J. Liu, M. Yuan, J. Chen, Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 1181–1186
- [3] Y. Muna, S. Lee, A. Cho, S. Kim, J.W. Han, J. Lee, Appl. Catal. B: Environ. 2019, 246, 82–88
- [4] Y.S. Ham, S. Choe, M.J. Kim, T. Lim, S.-K. Kim, J.J. Kim, Appl. Catal. B: Environ. 2017, 208, 35–43
- [5] S. Back, J.H. Kim, Y.T. Kim, Y. Jung, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 23022–23027
- [6] D. Gao, H. Zhou, F. Cai, J. Wang, X. Wang, X. Bao, ACS Catal. 2018 8, 1510–1519
- [7] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 2014 43, 631–675
- [8] B. Kumar, M. Asadi, D. Pisasale, S. Sinha-Ray, B. A. Rosen, R. Haasch, J. Abiade, A. L. Yarin, A. Salehi-Khojin, Nat. Commun. 2013, 4, 2819
- [9] J. Xu, Y. Kan, R. Huang, B. Zhang, B. Wang, K. H. Wu, Y. Lin, X. Sun, Q. Li, G. Centi, D. Su, ChemSusChem 2016, 9, 1085–1089
- [10] Y. Liu, S. Chen, X. Quan, H. Yu, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 11631–11636
- [11] L. Song, Y. Hongbin, H. Xiang, L. Linghui, C. Weizheng, G. Jiajian, L. Xuning, Z. Tao, H. Yanqiang, L. Bin, Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1800499
- [12] P. P. Sharma, J. J. Wu, R. M. Yadav, M. J. Liu, C. J. Wright, C. S. Tiwary, B. I. Yakobson, J. Lou, P. M. Ajayan, X. D. Zhou, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 13701–13705
- [13] J. Wu, M. Liu, P. P. Sharma, R. M. Yadav, L. Ma, Y. Yang, X. Zou, X.-D. Zhou, R. Vajtai, B. I. Yakobson, J. Lou, P. M. Ajayan, Nano Lett. 2016, 16, 466–470
- [14] J. J. Wu, M. J. Liu, P. P. Sharma, R. M. Yadav, L. L. Ma, Y. C. Yang, X. L. Zou, X. D. Zhou, R. Vajtai, B. I. Yakobson, J. Lou, P. M. Ajayan, Nano Lett. 2016, 16, 466–470
- [15] H.-R. M. Jhong, C. E. Tornow, B. Smid, A. A. Gewirth, S. M. Lyth, P. J. A. Kenis, ChemSusChem 2017, 10, 1094–1099
- [16] C. Ma, P. F. Hou, X. P. Wang, Z. Wang, W. T. Li, P. Kan, Appl. Catal. B 2019, 250, 347–350
- [17] Y. L. Zheng, P. Cheng, J. S. Xu, J. Y. Han, D. W. Wang, C. L. Hao, H. R. Alanagh, C. Long, X. H. Shi, Z. Y. Tang, Nanoscale 2019, 11, 4911–4917
- [18] Wei Zhang, Baohua Jia, Xue Liu, Tianyi Ma, Smartmat 2022 3, 5-34

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

3.1 General

Desarrollar catalizadores basados en materiales nanoporosos de carbono, que actúen como (foto)electrocatalizadores sostenibles y eficientes para la conversión de dióxido de carbono en combustibles y productos químicos

3.2 Específicos

3.2.1 Correlacionar la porosidad de los carbones con su desempeño catalítico.

3.2.2 Establecer la relación entre las propiedades (foto)electroquímicas con la estructura y composición de los electrodos/catalizadores basados en materiales nanoporosos de carbono con su desempeño catalítico.

3.2.3 Preparar materiales carbonados funcionalizados mediante la incorporación de heteroátomos (O, N, S, P, B) y metales no preciosos (por ejemplo Fe, Cu, Zn), y evaluar su actividad catalítica en el CO₂RR.

3.2.4 Pruebas de rendimiento de los materiales más prometedores utilizando reactores (foto)electroquímicos a escala de laboratorio

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

4.1 Hipotesis

La estructura 3D y la interconexión de la porosidad en los materiales de carbono que conducen a una mayor disponibilidad de sitios activos-nanorreactores.

Las propiedades texturales de los materiales nanoporosos de carbono (tamaño y volumen de poro promedio), así como la modificación de la química superficial por la presencia de heteroátomos, permiten el control de la actividad y selectividad del CO₂RR

4.2 Metodología

4.2.1 Realización de una búsqueda permanente de información relacionada con la electroreducción de dióxido de carbono, mediante el uso de bases de datos (Springer, Scinfinder, Scopus), publicaciones electrónicas, portales, páginas de Internet y libros.

4.2.2 Caracterización de los materiales de carbono nanoporosos prístinos y los electrocatalizadores (es decir, electrodos de difusión de gas, electrodos revestidos de membrana o electrodos de ensamblaje de catalizadores de membrana); Se realizará una completa caracterización química, textural y estructural utilizando varias técnicas complementarias como: adsorción de gases, titulación potenciométrica, XRD, SEM, espectrofotometría de reflectancia difusa, XPS, entre otras.

4.2.3 Caracterización (foto)electroquímica de los electrodos/catalizadores basados en materiales nanoporosos de carbono. Para la preparación electrodos se explorarán varios procedimientos de recubrimiento (spin coating, spray coating, doctor blade), colectores de electrodos (p. ej., lámina de Ti, grafito, papel Toray, carbón vítreo) y aglutinantes (PVDF, PTFE, celulosa, nafion). La caracterización (foto)electroquímica se realizará en varios electrolitos y utilizando procedimientos electroquímicos clásicos como potencial de circuito abierto, voltamperometría de barrido cíclico/lineal, medidas cronoamperométricas, impedancia electroquímica, entre otras.

4.2.4 Funcionalización de los materiales seleccionados mediante la incorporación de heteroátomos (O, N, S, P, B) y metales no preciosos con actividad catalítica hacia el CO₂RR (e.g., Fe, Cu, Zn). La funcionalización superficial se realizará mediante procedimientos de oxidación húmeda, infiltración, tratamientos térmicos en función del heteroátomo seleccionado, además de codopajes como N-P y N-B. También se prepararan materiales híbridos con el uso de diferentes tipos de negro de carbono.

4.2.5 Reducción de dióxido de carbono usando enfoques electroquímicos y fotocatalíticos y sus combinaciones, usando varias configuraciones de reactor. Un aspecto importante será la identificación y cuantificación de los productos de reacción (mediante técnicas cromatográficas) para evaluar la eficiencia, selectividad y reproducibilidad de los ensayos. También se explorará la estabilidad de los materiales de mejor rendimiento en condiciones de polarización prolongada y/o iluminación, así como mediante la evaluación de cualquier posible desactivación.

4.3 Planificación temporal

Durante todo el tiempo del doctorado se realizará búsqueda bibliográfica y escritura de artículos científicos de acuerdo a los resultados obtenidos.

4.3.1 Primer año: Materiales carbonosos prístinos

Fabricación de electrodos
Caracterización (foto)electroquímica
Caracterización fisicoquímica
Test catalítico
Caracterización de productos de reacción

4.3.2 Segundo año: Materiales carbonosos modificando porosidad

Fabricación de electrodos
Caracterización (foto)electroquímica
Caracterización fisicoquímica
Test catalítico
Caracterización de productos de reacción

4.3.3 Tercer año: Materiales carbonosos con porosidad definida y funcionalización con heteroátomos

Fabricación de electrodos
Caracterización (foto)electroquímica
Caracterización fisicoquímica
Test catalítico
Caracterización de productos de reacción

4.3.4 Cuarto año:

Análisis de la estabilidad de los materiales de mejor rendimiento en condiciones polarización prolongada y/o iluminación, así como mediante la evaluación de cualquier posible desactivación.
Escritura de tesis doctoral

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Preparar electrodos basados en carbones nanoporosos que presenten un alto rendimiento en la conversión de dióxido de carbono a productos químicos de interés industrial o fuentes de energía como combustibles (se considerará la fabricación económica de estos electrodos con el menor impacto ambiental posible).

Preparar (foto)electrocatalizadores bifuncionales para la reacción de reducción de CO₂RR y oxígeno (4 o 2 electrones involucrados).

Generar un impacto positivo en el medio ambiente ya que este tipo de tecnología conduce a la neutralidad del ciclo del carbono.

Se espera la participación en seminarios, cursos, talleres y otros eventos científicos, así como la difusión en artículos científicos y congresos internacionales.

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
 Si ☐ 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
 Si ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
 Ensayos clínicos
 Si ☐ No ☒

- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Si ☐ 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
Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Si ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Si ☐ 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.