



Programa de Doctorat Eletroquímica. Ciència i Tecnologia

PLA DE RECERCA

Nom: Martí Molera Janer

Data: 26/05/2023

Director/s: Teresa Andreu Arbella i Cristian Fàbrega Gallego

Tutor (si s'escau): Maria Sarret Pons

Línia de recerca: Preparació i caracterització de nous materials

Títol de la Tesi: Processos electroquímics per a la oxidació del glicerol

Introducción

La producción de hidrogeno es un proceso clave como nuevo vector energético del futuro dentro del marco de la ODS 7 (energía asequible y no contaminante) dada su condición de combustible no contaminante. Por desgracia, gran parte de la producción actual se genera a partir del reformado del gas natural o la gasificación del carbón, con un elevado impacto ambiental. Por este motivo, hay un gran interés en el desarrollo de nuevas tecnologías de producción de hidrogeno verde, obtenido por vías renovables y no contaminantes, principalmente la electrolisis del agua. Aun así, este proceso tiene un alto coste energético, hecho que reduce su viabilidad económica. Principalmente esto es debido a las limitaciones cinéticas de la reacción de evolución del oxígeno, que se traducen a un elevado sobrepotencial.

Para reducir este sobrepotencial el uso de catalizadores es esencial, por ello, en los últimos años se han llevado a cabo intensos estudios sobre una gran variedad de materiales catalíticos. De ellos, los metales preciosos como el platino, el paladio o el oro han mostrado las mejores prestaciones¹. Por desgracia estos metales son escasos en la Tierra, y por lo tanto la investigación se ha ido centrando en buscar maneras de disminuir las cantidades necesarias para obtener los mismos efectos, mediante la síntesis de nanopartículas, la creación de aleaciones con menor carga de metal precioso o de sintetizar catalizadores basados en otros materiales catalíticos que sean más abundantes en la Tierra como el níquel, el hierro o el cobalto. Una de las familias de materiales que ha mostrado mejores resultados son los hidróxidos dobles laminares (HDL). Esta familia es interesante por su alta superficie activa, ya que entre las capas de hidróxido el electrolito puede fluir libremente. Además, los HDL permiten una gran variedad de combinaciones elementales y modificaciones que permiten conseguir sobrepotenciales de hasta 0,2 V². Aun así, el potencial termodinámico de la reacción es de 1,23 V, una diferencia de energía muy elevada.

Para reducir el coste energético se ha intentado introducir la luz solar al proceso, mediante el uso de materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas como el óxido de titanio (IV)³ o el vanadato de bismuto⁴, pero ambos semiconductores tienen sus inconvenientes. El óxido de titanio, pese a ser estable y presentar buenas propiedades fotoelectroquímicas, se ve limitado por su banda prohibida de 3,1 eV, haciendo posible solo la absorción de un 4 % de la radiación solar. Por otra parte, el vanadato de bismuto en fase monoclinica tiene una banda prohibida de 2,4 eV que le permite absorber hasta un 11 % de la radiación solar, pero tiene una baja conductividad de las cargas fotogeneradas y un alto ratio de recombinación. Es por esto que a pesar de tener más potencial que el óxido de titanio su grosor no puede ser muy elevado, disminuyendo la cantidad de luz absorbida.

Para reducir aun más la ventana de potencial se ha propuesto la oxidación de un compuesto orgánico, el glicerol, como alternativa a la oxidación del agua. El glicerol es un alcohol de tres carbonos que se genera principalmente como subproducto de la reacción de transesterificación de la industria del biodiésel. Aunque se utiliza como materia prima en la industria, no hay suficiente demanda para absorber la cantidad que se genera⁵. Su oxidación tiene como resultado una gran cantidad de productos orgánicos, desde compuestos de 3 carbonos como la dihidroxiacetona hasta el ácido formico⁶. De este modo es posible revalorizar el glicerol al convertirlo en productos de alto valor añadido obteniendo una fuente adicional de ingresos en el proceso. Esto hace que sea una buena alternativa a la oxidación del agua, pero no sin generar

ciertos problemas, siendo el principal, la selectividad de los productos obtenidos, ya que las distintas rutas de oxidación tienen potenciales muy similares, y recae en el material catalítico aumentar la selectividad.

Objetivos

Ante esta situación se plantea el objetivo de proponer una estrategia para reducir los costes de producción del hidrogeno a partir de la oxidación selectiva del glicerol. Para cumplir con este objetivo se planean los siguientes objetivos específicos.

1. Reducir la necesidad del uso de metales preciosos como electrocatalizadores a partir del desarrollo de aleaciones de oro, así como LDH de níquel con otros metales, depositando los materiales en sustratos 3D y estudiando sus propiedades como ánodos para la oxidación del glicerol en ausencia de iluminación.
2. Optimización de fotoánodos de BiVO_4 , modificando su estructura a partir de la creación de heteroestructuras que mejoren la conductividad de cargas fotogeneradas, así como la introducción de electrocatalizadores en su superficie para mejorar la selectividad.
3. Estudio del impacto de los parámetros de operación (electrolito, pH, potencial aplicado, temperatura, irradiación lumínica) en la oxidación del glicerol tanto en el mecanismo de reacción como en la selectividad de los productos obtenidos.
4. Acoplar la oxidación del glicerol con otras reacciones catódicas de interés como la producción de hidrogeno o la reducción de CO_2 .

Plan de trabajo

Para cumplir con los objetivos se propone el siguiente trabajo de investigación para un plazo de tres años.

Tarea 1: Síntesis de materiales catalíticos. En esta primera tarea nos centraremos en la investigación y síntesis de materiales catalíticos del estado del arte.

- T1.1. Selección de los materiales catalíticos que se estudiarán, incluyendo materiales semiconductores.
- T1.2. Síntesis de los materiales catalíticos seleccionados haciendo una caracterización electroquímica y estructural completa. Incluyendo también una caracterización fotoelectroquímica en aquellos materiales semiconductores.

Tarea 2: Desarrollo de nuevos materiales catalíticos. En esta tarea nos centraremos en introducir modificaciones a los materiales estudiados previamente para mejorar sus propiedades.

- T2.1. Optimización de los materiales catalíticos modificando la superficie, variando la composición o con la introducción de dopajes para mejorar las propiedades electroquímicas, así como la selectividad de productos obtenidos.
- T2.2. Modificación y optimización de los materiales semiconductores mediante la creación de heteroestructuras que mejoren la capacidad de captación de luz del electrodo.
- T2.3. Caracterización (foto)electroquímica, estructural y optoelectrónica de los electrodos sintetizados previamente.
- T2.4. Estudiar la selectividad de los electrodos sintetizados hacia la oxidación del glicerol mediante electrolisis en condiciones controladas, analizando los productos obtenidos con las técnicas de caracterización de RMN y HPLC.

Tarea 3: Optimización del proceso de oxidación del glicerol. En esta tarea nos centraremos en la optimización de los parámetros de las electrolisis para obtener la máxima producción, así como una buena selectividad de productos.

- T3.1. Estudiar el efecto del medio y las condiciones de reacción a la selectividad de los productos haciendo pruebas a distintos pH, electrolito soporte, potencial aplicado e iluminación en los electrodos semiconductores.
- T3.2. Determinar el mecanismo de reacción de la oxidación del glicerol para poder predecir los productos obtenidos.

Tarea 4: Acoplamiento con procesos catódicos. En esta tarea nos centraremos en el análisis del coste de producción del hidrogeno al acoplar su síntesis con la oxidación del glicerol, y las mejoras que obtenemos en relación al estado del arte.

- T4.1. Hacer búsqueda bibliográfica de los sistemas electroquímicos de producción de hidrogeno industriales.
- T4.2. Diseñar un pequeño reactor para hacer la reacción global a escala de laboratorio.
- T4.3. Elaborar un balance económico a la producción de hidrogeno emprando los electrodos sintetizados para determinar la viabilidad económica del proceso.

Tarea 5: Redacción de la memoria.

A la finalización de la tesis, se espera haber desarrollado electrodos que permitan introducir la oxidación del glicerol al proceso de producción de hidrogeno electrolítico y que presenten una selectividad suficientemente buena como para poder comercializar los productos de la oxidación.

También se espera sintetizar materiales con mejores propiedades fotoelectroquímicas que los del estado del arte que permitan montar un sistema que no requiera un aporte de energía adicional para el proceso de producción de hidrógeno.

Cronograma

Tarea	Descripción	1r año	2o año	3r año
T1.1	Selección de los materiales catalíticos			
T1.2	Síntesis y caracterización			
T2.1	Optimización de los electrodos catalíticos			
T2.2	Optimización de los electrodos semiconductores			
T2.3	Caracterización de los materiales catalíticos			
T2.4	Determinación de los productos de electrolisis			
T3.1	Optimización de condiciones de electrolisis			
T3.2	Determinación del mecanismo de reacción			
T4.1	Búsqueda bibliográfica de sistemas industriales			
T4.2	Diseño de un reactor a escala de laboratorio			
T4.3	Elaboración de un balance económico			
T5	Redacción de la memoria			

Bibliografía

- [1] Alaba, P. A. et al. A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. *Reviews in Chemical Engineering* (2020).
- [2] Cai, Z. et al. Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 7 5069–5089 (2019).
- [3] Cowan, A. J., Leng, W., Barnes, P. R. F., Klug, D. R. & Durrant, J. R. Charge carrier separation in nanostructured TiO₂ photoelectrodes for water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 8772–8778 (2013).
- [4] He, B. et al. Spinel-Oxide-Integrated BiVO₄ Photoanodes with Photothermal Effect for Efficient Solar Water Oxidation. *ACS Appl Mater Interfaces* 13, 48901–48912 (2021).
- [5] Çetinkaya, S., Khamidov, G., Özcan, L., Palmisano, L. & Yurdakal, S. Selective photoelectrocatalytic oxidation of glycerol by nanotube, nanobelt and nanosponge structured TiO₂ on Ti plates. *J Environ Chem Eng* 10, (2022).
- [6] Liu, D. et al. Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. *Nat Commun* 10, (2019).

Signatura:

Doctorand/a