

Introducción

Procedimiento
experimental

Resultados y
discusión

Conclusiones

PHOTOCATALYTIC AND ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF CO₂ TO METHANOL BY THE HOMOGENEOUS PYRIDINE-BASED SYSTEMS

Wai Wang, Junxiao Zhang, Hui Wang, Lianjia Chen, Zhaoyong Bian

Juan Barbosa
Catálisis en la industria y el laboratorio

Contenidos

Introducción

Procedimiento
experimental

Resultados y
discusión

Conclusiones

1 Introducción

2 Procedimiento experimental

3 Resultados y discusión

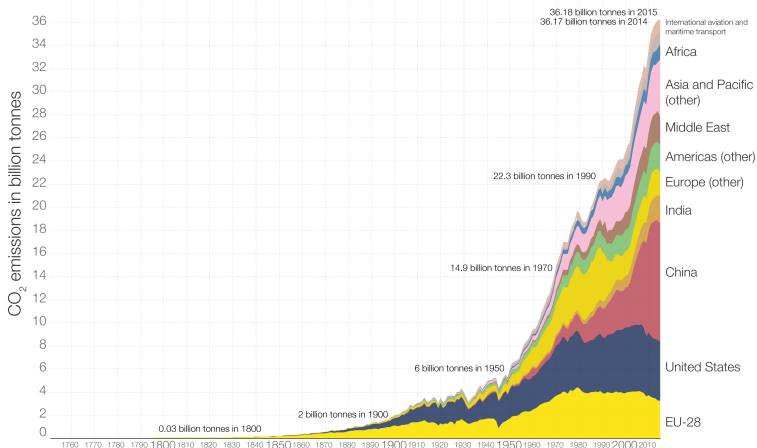
4 Conclusiones

Introducción

Global CO₂ emissions by world region, 1751 to 2015

Annual carbon dioxide emissions in billion tonnes (Gt).

Our World
in Data



Data source: Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC); aggregation by world region by Our World in Data.
The interactive data visualization is available at OurWorldinData.org. There you find the raw data and more visualizations on this topic.

Licensed under CC-BY-SA.

- La conversión de CO_2 a combustibles y energías renovables tiene efectos importantes en el medio ambiente y los sectores energéticos.
- Dentro de estos procesos de conversión se encuentra la reducción electroquímica de CO_2 .
 - Permite obtener alquenos y alcoholes.
 - Baja selectividad.
 - No existe claridad sobre los mecanismos.
 - Aplicación de V grandes, que inducen a altos consumos energéticos.

Introducción

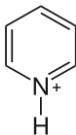
Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

- La reducción fotocatalítica constituye una ruta atractiva, pues usa la abundancia de la radiación solar para la utilización del CO₂.
 - **Fotoreducción homogénea** usando un catalizador molecular.
 - **Fotoreducción heterogénea** usando semiconductores.
 - TiO_2 $\text{SiC} \rightarrow \text{CO}, \text{MeOH}, \text{CH}_4$.



Ion piridinio logra hasta 30 % de rendimiento Farádico para metanol en electrodos de paladio hidrogenados.

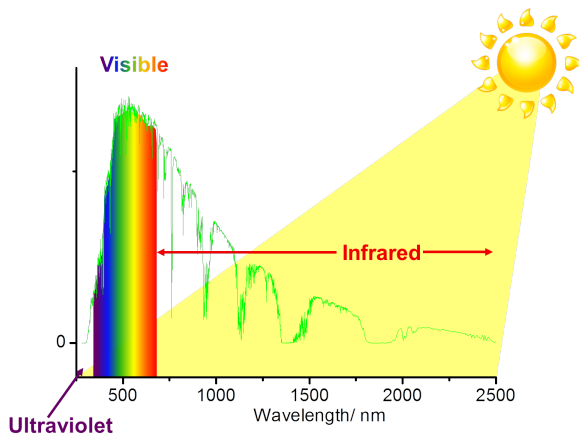
Introducción

Introducción

Procedimiento
experimental

Resultados y
discusión

Conclusiones



- Complejos de renio absorben mayormente en el UV.
- Bajo TON, y selectividad.

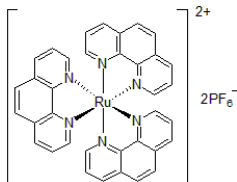
Procedimiento experimental

Preparación de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$.

- Reflujo por 8 horas.



- Posteriormente se adiciona NH_4PF_6 (3.26 g, 20 mmol).
- El sólido se filtra y se seca al vacío.



Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

Procedimiento experimental

Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

Absorción UV-vis

¹HRMN



- Celdas de cuarzo.
- $S = \text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$
- $C = 0.02 \text{ mM}$.
- 200 - 800 nm.

Fotoluminiscencia



- Celdas de cuarzo.
- $S = \text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$
- $C = 0.02 \text{ mM}$.
- 500 - 800 nm.

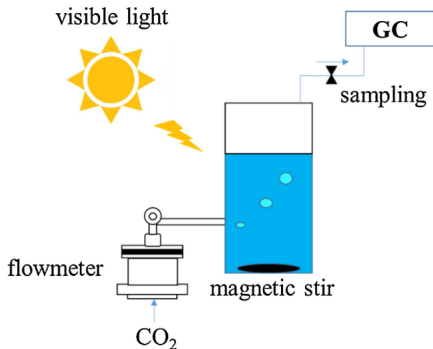
Electroquímica



- WE: Pt
- RE: Ag/AgCl en KCl
- CE: Pt

Procedimiento experimental

En 25 mL de acetonitrilo.



- $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (0.020 mM)
- Piridina (50 mM)
- Ácido ascórbico (0.2 mM)
- pH 4, 5, 6
- Lampara de Xe (500 W, $\lambda > 420 \text{ nm}$)
- Agitación por 1-6 horas.

Introducción

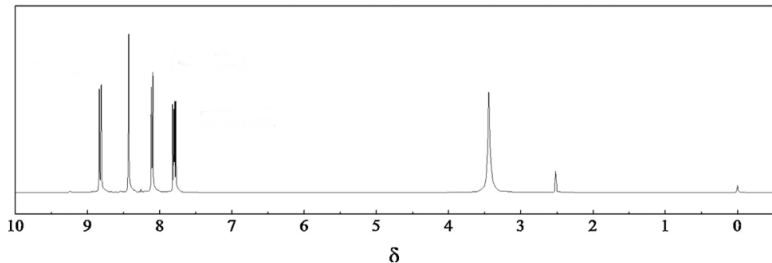
Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

Resultados y discusión

- ^1H RMN para el fotosensibilizador ($[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$).



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 8.40 (s, 6H), 8.11 (d, $J = 4.0$ Hz, 6H), 7.80 (m, 6H).

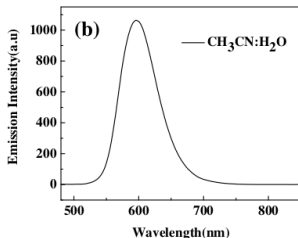
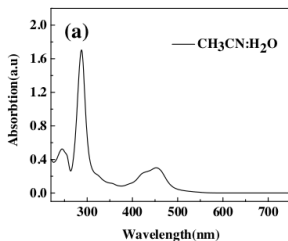
Resultados y discusión

Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones



- Banda de absorción por transferencia de carga metal ligando en 451 nm.
- En la región UV, se tienen transiciones $\pi-\pi^*$ en la fenantrolina.
- El fotosensibilizador presenta emisión en 600 nm.

Resultados y discusión

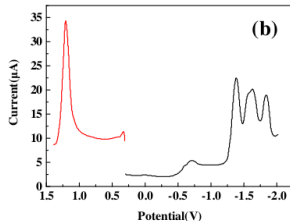
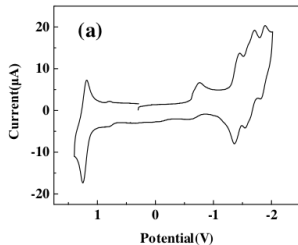
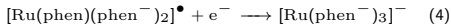
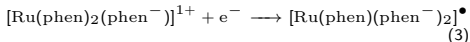
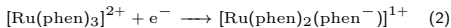
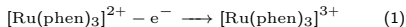
Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

- Potencial de oxidación de la pérdida de un e^- por $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ en 1,2 V.
- Potenciales de reducción en $-1,38$ V, $-1,64$ V, $-1,85$ V.



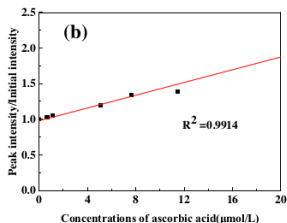
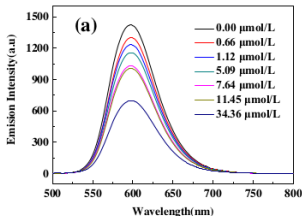
Resultados y discusión

Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

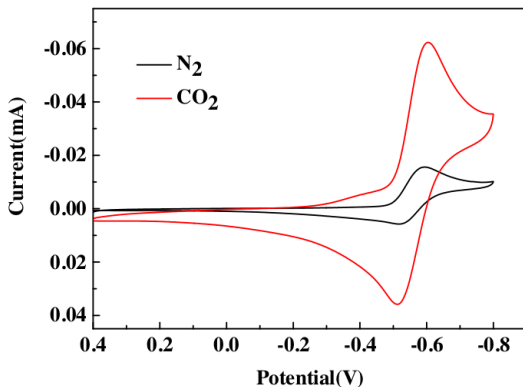
Conclusiones



Ácido ascórbico como desactivante de la fluorescencia.

- La emisión del complejo se redujo con el aumento de la concentración del ácido.
- La desactivación del complejo permite la obtención de especies reducidas que transfieren electrones al CO_2 .

Resultados y discusión



El pico de reducción es mayor para CO_2 , existe una reacción entre el catalizador de piridina y el CO_2 .

Resultados y discusión

Introducción

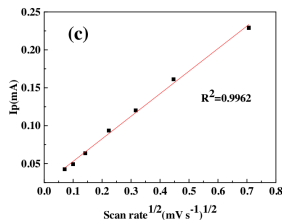
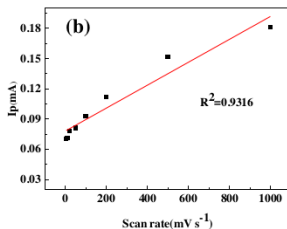
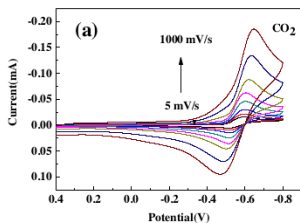
Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

Usando la ecuación de Cottrell:

$$I = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi} t^\alpha} = kt^{-\alpha} \quad (5)$$



La velocidad de reacción está determinada por el CO₂ en solución, no por el número de sitios activos.

Resultados y discusión

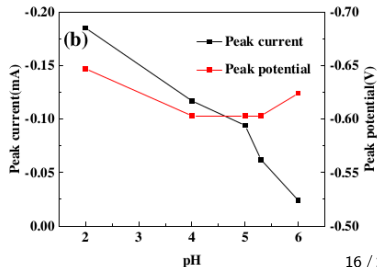
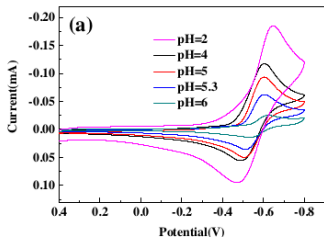
Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones

- $\text{pH} \propto 1/[\text{PyH}^+]$
- Potenciales de reducción constantes a $\text{pH} = \{4, 5\}$.



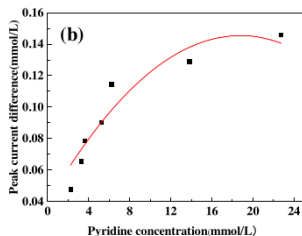
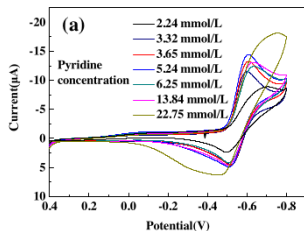
Resultados y discusión

Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

Conclusiones



- La intensidad del pico de reducción aumentó significativamente con el aumento de piridina.
- La diferencia aumentó hasta alcanzar una plataforma.
- La reacción está limitada a la concentración de la piridina.

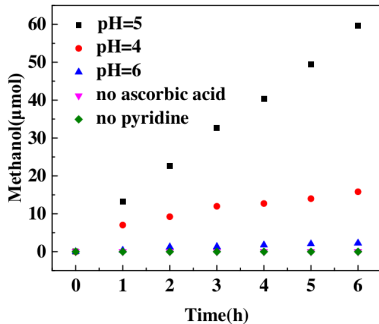
Resultados y discusión

Introducción

Procedimiento experimental

Resultados y discusión

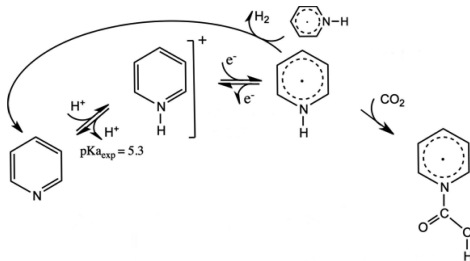
Conclusiones



El pH fue determinado como el factor más importante en la reacción catalítica.

Resultados y discusión

- El catión piridinio (PyH^+) se reduce al radical (PyH^\bullet) con un electrón del $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$.
- La especie PyH^\bullet reacciona con CO_2 para formar PyCOOH^\bullet .



Chern-Hooi Lim, Aaron M Holder y Charles B Musgrave. "Mechanism of homogeneous reduction of CO_2 by pyridine: proton relay in aqueous solvent and aromatic stabilization". En: *Journal of the American Chemical Society* 135.1 (2012), págs. 142-154

Conclusiones

Introducción

Procedimiento
experimental

Resultados y
discusión

Conclusiones

- $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ es un buen fotosensibilizador (400 - 500 nm) en el rango visible.
- El electrón generado por el fotosensibilizador antes de que tenga lugar una recombinación.
- Cuando el # de electrones y el # de sitios activos sean iguales. Se tienen las condiciones óptimas.
- Cuando la concentración de piridina es mayor a 6.35 mM, existe otra reacción redox.

Las mejores condiciones son: $[\text{Py}] 2\text{-}6\text{mM}$, y $\text{pH} = 5$.