

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda ANA BORONAT GONZÁLEZ	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 48353696Z	Correu electrònic / Correo electrónico abg9@alu.ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Doctorado el electroquímica, ciencia y tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatalisis fundamental y aplicada	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

La electrocatálisis es la parte de la Electroquímica que se ocupa de cómo mejorar la velocidad y selectividad (catálisis) de los procesos electroquímicos [1]. La existencia de un proceso de catálisis heterogénea, como es el caso de la reacción electroquímica, implica la necesidad de que exista una interacción entre alguna de las especies implicadas en la reacción (reactivos, productos o especies intermedias) con la superficie del catalizador, en este caso el electrodo. La mayoría de los estudios de electrocatálisis se centran en reacciones de importancia industrial o tecnológica. Este es el caso de las reacciones implicadas en las pilas de combustible o aquellas destinadas a la eliminación de problemas medioambientales.

En el caso de las reacciones en pilas de combustibles, los estudios iniciales se centraron en la reacción de reducción de oxígeno y de oxidación de hidrógeno, para luego extenderse a la oxidación de moléculas orgánicas por la posibilidad de utilizar otros combustibles que pueden ser obtenidos de fuentes naturales como el metanol, etanol o ácido fórmico [2, 3]. Todas estas reacciones han demostrado ser muy sensibles tanto a la estructura como a la composición superficial, por lo que si se desea entender en profundidad los mecanismos de estas reacciones, estos parámetros tienen que estar muy bien controlados.

Un ejemplo de este tipo es la reacción de electrooxidación de ácido fórmico. Dado que es sensible a la naturaleza del electrodo, ha sido analizada sobre diferentes metales como oro [4], iridio, rodio, paladio y platino [5, 6], siendo estos dos últimos los que presenta mayor actividad catalítica y, por tanto, los más estudiados. La reacción de oxidación de ácido fórmico sobre platino se ha considerado un modelo para el estudio de la oxidación de moléculas orgánicas más complejas [6] puesto que tiene características comunes y es más sencilla al involucrar solo dos electrones. Además, estos estudios han puesto de manifiesto que la estructura superficial del electrodo juega un papel fundamental en la reactividad y por tanto debe estudiarse con profundidad.

La realización de estos estudios fundamentales sobre la estructura superficial del electrodo requiere el análisis de la influencia de la naturaleza y la estructura electródica. Los electrodos monocristalinos simplifican el estudio electrocatalítico, ya que presentan una estructura superficial bien definida y conocida que permite:

- Definir las orientaciones más activas para determinadas reacciones y determinar cómo afecta la estructura superficial al mecanismo de reacción.
- Referir tanto la actividad catalítica de la reacción como el recubrimiento por parte de adátomos respecto del número de átomos en la superficie electródica.
- Llevar a cabo análisis de la reactividad de un catalizador a través del estudio detallado de la interfase

electrodo/disolución.

Estos electrodos pueden tener un único tipo de sitio, llamados planos de base, o bien dos tipos de sitios como las superficies escalonadas que combinan terrazas de una determinada extensión separadas por escalones, idealmente monoatómicos, con otra orientación. Existen otro tipo de defectos superficiales que generan electrodos con esquina. Una vez conocida la estructura, será conveniente estudiar la influencia de su ordenamiento superficial en la reactividad y su posible modificación para conseguir aumentar la actividad electrocatalítica de la reacción.

En la mayoría de los casos, los metales puros no tienen la reactividad deseada para la reacción, por lo que para su mejora es necesario recurrir a procesos de modificación. La utilización de modificadores superficiales como adátomos metálicos, a través de la formación de monocapas, ha demostrado ser un método satisfactorio, a nivel fundamental, para mejorar la selectividad y la actividad electrocatalítica de muchas reacciones electroquímicas [7-9]. Materiales de aplicación práctica, como las aleaciones o los compuestos intermetálicos, no permiten una recuperación sencilla del estado inicial del electrodo tras la realización de los experimentos y, por tanto requieren una cantidad excesiva de esfuerzo en la síntesis de estos materiales.

Así, utilizando tanto los planos de base como superficies escalonadas, se podrá determinar cuáles son los sitios o grupos de sitios más activos para una reacción determinada. Este conocimiento se aplicará para comprender y mejorar la reactividad de los electrodos reales, particularmente en forma de nanopartículas, con el fin de obtener la mejor respuesta electrocatalítica a reacciones concretas [10].

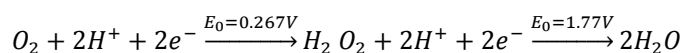
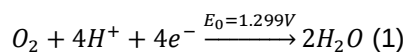
Dentro de las reacciones propuestas para el estudio en este plan de trabajo se proponen la reacción de reducción de oxígeno, la reacción de reducción/oxidación del peróxido de hidrógeno y la reacción de reducción del CO₂.

Electrocatalisis de la reducción de oxígeno

Es posiblemente la reacción de estudio de mayor relevancia dado que se emplea en todo tipo de pilas de combustible, baterías, sensores e incluso está presente en procesos de corrosión. Por causa de la su lenta cinética y vías de reacción paralelas, la optimización de la oxidación de O₂ se ha convertido en un factor clave en el desarrollo de las pilas de combustible. El metal puro con una mayor actividad para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) es el platino y por eso constituye la base de los cátodos empleados en las pilas de combustible.

Esta reacción es un proceso multielectrónico, de elevada irreversibilidad y sensible tanto a la superficie [11, 12] como a las modificaciones realizadas sobre la misma. Presenta una cinética lenta y está limitada por el transporte de masa. Mediante voltametría hidrodinámica se favorece el factor difusivo y por tanto aumenta la sensibilidad a nivel atómico, permitiendo hacer un análisis de la cinética del proceso.

Aunque existe cierta discusión sobre el mecanismo de reacción se ha establecido que, en medio ácido, se produce por dos vías [13]:



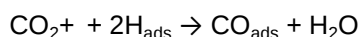
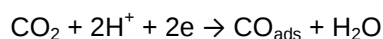
Por una lado, está la reducción por vía directa de O₂ a H₂O (1), con cuatro electrones implicados en el proceso y, por otro, la vía indirecta con H₂O₂ como intermedio (2) y un mecanismo con varios pasos en el que hay primero la formación de H₂O₂ y la transferencia de dos electrones y su posterior reducción y los transferencia de otros 2 electrones. La corriente obtenida procede de ambos procesos ya que pueden producirse simultáneamente. La cinética de la reacción depende del pH de la disolución y de la presencia de posibles especies que se adsorban sobre el electrodo (aniones, OH principalmente). La estructura superficial de la reacción no solo afecta a la velocidad sino también al mecanismo. Por ejemplo en medio alcalino se ha encontrado que para el electrodo de Au(100) se produce mayoritariamente H₂O como producto final, mientras que para el Au(111) y el Au(110), solo se forma H₂O₂ y a sobrepotenciales más negativos.

Electrocatalisis de reducci3n/ oxidaci3n de H₂O₂

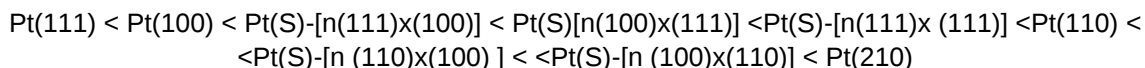
La participaci3n del H₂O₂ como intermedio en la ORR hace necesario el estudio del comportamiento electroquímico de esta molécula. La naturaleza de los pasos de reacci3n o la presencia de otros intermediarios no está todavía no está totalmente resuelta. Aunque que ha sido ampliamente analizada sobre electrodos monocristalinos de platino [14, 15], se han sugerido diferentes mecanismos de interacci3n como la inducci3n de la reacci3n de reducci3n de H₂O₂ por oxígeno electroreducido o la relaci3n del peróxido con agua y oxígeno. Aun así quedan por estudiar elementos de la relaci3n de ese compuesto con electrodos monocristalinos y la identificaci3n de los productos para la mejora de la reacci3n de reducci3n de oxígeno.

Electrocatalisis de reducci3n de dióxido de carbono

Presenta una gran importancia tanto por su repercusi3n a nivel medioambiental, eliminaci3n del efecto invernadero, como por las enormes posibilidades sintéticas que tiene. Su mecanismo de reacci3n es complicado puesto que, en funci3n de las condiciones y electrodos estudiados es posible obtener productos diferentes. Es un proceso sensible a la superficie [16] y, el análisis a nivel fundamental con electrodos monocristalinos, de estructura bien definida, es un paso básico para la comprensi3n de este mecanismo:



Se han realizado estudios de electroactividad sobre diversos metales utilizando electrodos monocristalinos de Cu, Pt, Ir, Rh, Pd y Ag y Pt. Cuando se produce la reacci3n sobre electrodos de platino [17] su reducci3n se produce a potenciales mayores que el de reducci3n de hidrógeno y además se origina a través de la interacci3n de especies de H con CO₂ adsorbido. Aun así se ha demostrado, para cualquiera que sea la naturaleza metálica del electrodo de las indicadas anteriormente, que existe una relaci3n entre la estructura superficial y la velocidad de reacci3n. En el caso del Pt se obtuvo la siguiente serie de actividad para la reducci3n de CO₂ [18]:



Uno de los principales problemas de esta reacci3n radica en la formaci3n de CO. Esta sustancia envenena la superficie y disminuye considerablemente el rendimiento. Introduciendo modificaciones superficiales como adátomos no solo puede limitarse el efecto del envenenamiento superficial sino, también alterarse de alguna manera, la serie anterior en funci3n de las nuevas propiedades electrónicas.

Modificaci3n de las propiedades electrocatalíticas mediante cambios en la composici3n superficial. Electrodos modificados.

Si se modifica la superficie de los electrodos monocristalinos con otros metales es posible observar cambios en la actividad electrocatalítica. Se pueden alterar las propiedades electrónicas y la interacci3n de la interfase electrodo-electrolito, afectando incluso a los enlaces químicos o bloqueando sitios de reacci3n favoreciendo la selectividad o la eficiencia de las reacciones.

De esta forma existen tres efectos diferentes [19]. El primero es el llamado *efecto de tercer cuerpo* por el que se bloquean sitios de reacci3n por impedimento estérico. El segundo es el citado anteriormente, un *efecto electrónico* del sustrato, que provoca cambios en la energía de enlace de reactivos e intermedios adsorbidos, así como en los estados electrónicos de átomos vecinos. En tercer efecto o *efecto bifuncional*, resulta de la combinaci3n sus propiedades individuales y favorece la electrocatalisis.

El depósito de adátomos sobre la superficie de metales nobles se ha desarrollado como método alternativo a las aleaciones metálicas para modificar la actividad catalítica, tratando de aumentar su selectividad. Es muy conveniente cuando se utilizan superficies monocristalinas, puesto que permite preparar superficies de muy variada composici3n. Si se utilizan aleaciones metálicas es necesario asegurar tanto la composici3n de la aleaci3n como la estabilidad de la superficie en las diferentes condiciones experimentales, lo que exige técnicas de transferencia UHV-Electroquímica. Gracias a estos sistemas el sustrato ordenado varía sus propiedades superficiales, pero también presenta propiedades distintas a la del modificador superficial aislado. Asimismo permite, a través de la adsorci3n del adátomo [19] mediante el depósito de una monocapa sobre el metal, a la obtenci3n de adcapas ser completas o

parciales.

En este caso se obtendrán superficies bimetalicas [20] por combinación de metales nobles de características similares como son el platino y el paladio, pudiéndose producir un efecto sinérgico. De esta forma, además de incrementar sus propiedades, se permite un mejor estudio de la electroquímica interfacial del paladio ya que los electrodos monocristalinos del mismo se ven influenciados por la adsorción de hidrógeno.

La combinación de ambos metales, tanto como aleación como capas finas o multicapas, ha sido ampliamente analizada [21]. Además de comprobar la variación de las propiedades electrónicas con la proporción de Pd, se observó un comportamiento voltamétrico característico y similar entre ambos tipos. El crecimiento de Pd se concluyó que era epitaxial con capas pseudomórficas a las capas de sustrato [22]. Además se ha aplicado al estudio electrocatalítico de diferentes reacciones como la oxidación de ácido fórmico [23], la reacción de reducción de oxígeno [24, 25] o de nitrato [26].

También es posible depositar adcapas de átomos sobre estas superficies bimetalicas. Así, por ejemplo, el uso de Cu en superficie no solo puede ser un método de caracterización de la composición superficial del depósito de Pd sobre el sustrato de Pt [21, 27], sino que en puede ser utilizado para estudios electrocatalíticos de reacciones como la reducción de CO₂ que presentan una mayor actividad sobre este metal.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [2] J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J.M. Leger, *J. Electroanal. Chem.* 124 (1981) 321.
- [3] R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, W.E. O'Grady, *Nature* 296 (1982) 137.
- [4] G.L. Beltramo, T.E. Shubina, M.T.M. Koper, *ChemPhysChem* 6 (2005) 2597.
- [5] Y.X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *Langmuir* 22 (2006) 10399.
- [6] J.M. Feliu, E. Herrero, Formic acid oxidation, in: W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Eds.) *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2003.
- [7] V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1403.
- [8] E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Catal.* 152 (1995) 264.
- [9] E. Herrero, A. Rodes, J.M. Perez, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* 393 (1995) 87.
- [10] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Angew. Chem. Int. Edit.* 49 (2010) 6998.
- [11] J. Perez, H.M. Villullas, E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 435 (1997) 179.
- [12] R. Rizo, E. Herrero, J.M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15416.
- [13] H.S. Wroblowa, P. Yen Chi, G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 69 (1976) 195.
- [14] A.M. Gomez-Marin, K.J.P. Schouten, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 153.
- [15] E. Sitta, A.M. Gomez-Marin, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 39.
- [16] C.M. Sanchez-Sanchez, V. Montiel, D.A. Tryk, A. Aldaz, A. Fujishima, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1917.
- [17] N. Hoshi, T. Mizumura, Y. Hori, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 883.
- [18] I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 135.
- [19] C. Korzeniewski, V. Climent, J. Feliu, *Electrochemistry at Platinum Single Crystal Electrodes*, in: *Electroanal. Chem.*, CRC Press, 2011, pp. 75.
- [20] M.T.M. Koper, *Surf. Sci.* 548 (2004) 1.
- [21] F.J. Vidal-Iglesias, A. Al-Akl, D. Watson, G.A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 117.
- [22] G.A. Attard, R. Price, A. Alakl, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1525.
- [23] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1207.
- [24] V. Climent, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3116.
- [25] T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, J.P.N. Ross, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3765.
- [26] J. Souza-Garcia, E.A. Ticianelli, V. Climent, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2094.
- [27] A. Alakl, G.A. Attard, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4597.
- [28] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 205.
- [29] V. Climent, N. García-Araez, J.M. Feliu, Clues for the Molecular-Level Understanding of Electrocatalysis on Single-Crystal Platinum Surfaces Modified by p-Block Adatoms, in: M.T.M. Koper (Ed.) *Fuel Cells Catalysis. A Surface Science Approach*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, pp. 209.

- [30] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruna, Chem. Rev. 101 (2001) 1897.
[31] F.J. Vidal-Iglesias, A. Al Akl, D.J. Watson, G.A. Attard, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1147.
[32] M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 351 (1993) 299.
[33] B. Alvarez, A. Berna, A. Rodes, J.M. Feliu, Surf. Sci. 573 (2004) 32.
[34] J. Souza-Garcia, A. Berná, E.A. Ticianelli, V. Climent, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem. 660 (2011) 276.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

• Objetivo general

Evaluar la actividad electrocatalítica en reacciones modelo mediante técnicas electroquímicas de caracterización, en distintos medios, empleando electrodos monocristalinos de Pt, así como electrodos modificados con Pd, evaluando los efectos de la estructura superficial y composición del electrodo, así como la composición del electrolito.

• Objetivos específicos

1. Formación y caracterización de adcapas de paladio sobre electrodos monocristalinos de platino bien definidos en diferentes medios. Se podrá observar el efecto de la estructura superficial, de los aniones y del pH.
2. Evaluación de la actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno, de peróxido de hidrógeno y de CO₂ utilizando electrodos monocristalinos de Pt y Pt/Pd
3. Modificación y caracterización superficial de dichos electrodos con adátomos
4. Comparación de la actividad catalítica de las reacciones en estudio con los diferentes electrodos tanto los modificados como los que no lo están.

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

1. Metodología

Preparación de los electrodos monocristalinos.

Se utilizan electrodos monocristalinos preparados según el método descrito por J. Clavilier [28] a partir la fusión de un alambre de platino de 0.5 mm con una llama de propano-oxígeno. La esfera de platino fundido se enfría lentamente, con lo que aparece el facetado de la superficie. Después se procede a su orientación mediante la reflexión de un haz láser colocado sobre un goniómetro [19]. A partir de las facetas sobre las que incide el láser será posible la medida de ángulos para fijar el cristal. Se corta y pule. Finalmente se somete a un proceso de recocido en una llama para ordenar las capas metálicas más externas, necesariamente desordenadas en las etapas anteriores. Antes de cada uso, el electrodo hay que tratarlo para proceder a su descontaminación y reordenación superficial. En el caso del platino, el tratamiento a la llama y un enfriamiento en atmósfera reductora conduce a superficies bien ordenadas y que corresponden a la estructura nominal.

La caracterización de los electrodos preparados puede realizarse mediante voltametría cíclica ya que su perfil voltamétrico en electrolito soporte es muy sensible a la estructura superficial o bien mediante técnicas microscópicas como el STM (microscopía de barrido túnel).

Preparación de los electrodos monocristalinos modificados.

La adsorción del adátomo [19, 29] se lleva a cabo mediante el depósito de una monocapa sobre el metal, que puede ser completa o parcial.

La formación de esta monocapa metálica se puede efectuar a través de diferentes métodos:

- **Depósito UPD** [30] (underpotential deposition). Tiene lugar a potenciales más positivos que el depósito masivo y está limitado a depositar una monocapa del segundo metal sobre el sustrato. Es un método reversible debido a que existe un equilibrio entre la interfase y la disolución, lo que hace a que la cantidad de adátomo depositado dependa del potencial aplicado. Además, depende de la estructura del

metal sustrato, de la naturaleza del metal a depositar y de la composición del electrolito. Al ser un proceso reversible, es necesario que iones del metal a depositar estén siempre presentes en las disoluciones de trabajo.

- **Depósito electroquímico.** Cuando el depósito UPD no es posible, siempre es factible depositarlo a potenciales inferiores al del depósito masivo. En este caso, controlando la carga pasada durante el proceso de depósito, es posible determinar el recubrimiento.
- **Adsorción irreversible o depósito forzado** [31, 32]. En este caso, el depósito tiene lugar bien espontáneamente, bien por la presencia de una atmósfera reductora. Al tratarse de un proceso irreversible, el depósito es estable en ausencia de iones del metal, siempre que el potencial de trabajo se mantenga dentro de unos límites razonables. Este procedimiento se realiza a circuito abierto.
- **Desplazamiento galvanostático.** Se deposita primero una monocapa de un metal mediante un proceso de UPD y luego se sumerge el electrodo en una disolución de iones del metal que se quiere depositar. Si los potenciales redox son favorables, se produce la oxidación del metal depositado por UPD y la reducción de los iones presentes en la disolución, lo que permite obtener recubrimientos controlados. Como proceso de UPD se suele emplear el de Cu.

Por la naturaleza de los procesos, se emplearán sobre todo los procesos de adsorción irreversible o forzada y el desplazamiento galvanostático.

Una vez modificado es necesario caracterizarlo para conocer el grado de recubrimiento de la superficie. Este proceso se hará voltamétricamente o por técnicas de microscopía STM. En el caso de la voltametría, se empleará el medio ácido sulfúrico debido a que es el medio donde se referencia el crecimiento de los picos característicos de Pt(111)/Pd [23, 32] y Pt(100)/Pd [23, 32, 33] para monocapas y multicapas. En el caso del Pt(110)/Pd [32, 34] la voltametría no es tan sencilla puesto que no se puede apreciar el crecimiento del Pd. Además para la caracterización de las propiedades de la adcapa se pueden emplear otros UPD de Cu [21, 27], desplazamiento de carga con CO [33, 34] o reducción de NO [34].

Estudio de la reacciones de reducción.

Una vez obtenido el electrodo modificado y caracterizado se procede a realizar el estudio electrocatalítico de la reacción correspondiente. Para ello se empleará voltametría cíclica o electrodo rotatorio (disco anillo) según el caso. También es posible el empleo de técnicas de FTIR y de espectroscopia de masas para la caracterización de productos e intermedios de reacción. El proceso se repetirá con diferentes electrodos para comprobar la sensibilidad de las diferentes reacciones al ordenamiento superficial, así como en diferentes medios.

2. Hipótesis

Es posible alterando las propiedades superficiales de los electrodos mediante defectos o adcapas de átomos, variar la actividad electrocatalítica de reacciones de importancia a nivel tecnológico. Además, caracterizar los depósitos de Pd sobre electrodos monocristalinos de Pt en diferentes sistemas.

3. Planificación temporal

Actividad	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Búsqueda bibliográfica						
Objetivo 1						
Objetivo 2						
Objetivo 3						
Objetivo 4						
Redacción de informe						

5. Signatures / Firmas

Sgt. / Fdo.: Ana Boronat González
El candidat o la candidata al doctorat
El doctorando o la doctoranda
Alicante , 08 de Mayo de 2014



Sgt. / Fdo.: Enrique Herrero Rodríguez
Tutor o tutora
Alicante , 08 de Mayo de 2014



Sgt. / Fdo.: Enrique Herrero Rodríguez
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
Alicante , 08 de Mayo de 2014

