

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda: Paula Sebastián Pascual	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 20048412W	Correu electrònic / Correo electrónico paulispgandia@hotmail.com
Programa de doctorat / Programa de doctorado Docotorado en: Electroquímica. Ciencia y Tecnología.	
Línea de recerca / Línea de investigación Química Física. Electroquímica.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

En los últimos años los líquidos iónicos (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs) han despertado un gran interés debido a sus particulares propiedades como conductividad intrínseca, amplia ventana electroquímica y casi nula presión de vapor, lo que hace que estos medios electrolíticos sean idóneos en múltiples aplicaciones, entre ellas, en el depósito electroquímico de metales¹. Este es el tema central de este proyecto, con posibles aplicaciones, no solo en la obtención de depósitos metálicos de propiedades diferentes a las existentes, sino también en aplicaciones en la preparación de materiales bimetálicos que sean electrocatalíticos en pilas de combustible.

Referente al estudio de las primeras etapas en la formación de electrodeposición sobre superficies orientadas, son relativamente pocos los estudios realizados en líquidos iónicos en comparación con los realizados en medio acuoso en donde existe una buena caracterización electroquímica de estos sistemas^{2,3}. Sin embargo, se encuentra en la bibliografía algunos ejemplos de estudios de las primeras etapas de depósito, realizados en RTILs de segunda generación que contienen el catión imidazolio^{4,6} o RTILs a los que se les ha añadido AlCl_3 , variando la acidez de Lewis del medio⁷⁻¹⁸. Hay que destacar que la mayoría de los estudios realizados se han llevado a cabo sobre monocristales de Au. Mediante aplicación de voltametría cíclica y medidas de STM (Scanning Tunneling Microscopy) Freyland et al. investigaron la formación de depósito a subpotencial (UnderPotential Deposition, UPD) de Cd^8 , Sb^9 , $\text{Ga}^{8,12}$, Ti^{13} , Co^{14} , Ag^{15} , Ni^{17} y Zn^{18} sobre Au(111) y en líquidos iónicos compuestos por la mezcla entre un RTIL y AlCl_3 en proporción variable. Pan et al. estudiaron la formación del electrodeposición de Pb sobre Au(111)¹¹. Endres et al, observaron UPD de Cu^7 , Ge^{16} y Li^{19} . Mao et al. encontraron formación de depósito UPD de Bi^4 en Au (111) pero también de Sb^5 y Zn^6 en medio BMIBF₄. Estos dos últimos trabajos mostraron diferencias en el comportamiento del depósito a subpotencial respecto al observado en

mezclas de AlCl_3 y RTIL^{9,10,18}, lo que indica que la naturaleza específica del medio líquido iónico influye de manera importante en la formación de las adcapas UPD. Igualmente, Mao et al. investigaron el electrodeposición de Sb, tanto en Au(111) como en Au(100)⁵, observando comportamientos muy distintos en cuanto a la distribución de los adátomos, así como la posibilidad de formar aleación durante el depósito UPD observada en Au(111). Este resultado evidencia que no solamente la naturaleza del líquido iónico es un factor a tener en cuenta, sino también la orientación de la superficie es determinante en las primeras etapas de formación de electrodeposición. En este sentido, se observan las características comunes a los estudios en disolución acuosa, donde la adsorción de aniones (composición de la disolución electrolítica) y la estructura superficial del sustrato son los factores determinantes en las primeras etapas de depósito.

El depósito a subpotencial, UPD, tiene gran interés desde el punto de vista de la reactividad superficial y también desde el punto de vista aplicado al involucrar las primeras etapas de formación del depósito de un metal, pudiendo inducir estructuras con propiedades únicas. Los procesos UPD presentan gran interés en electrocatálisis, puesto que las submonocapas permiten modificar de forma controlada la composición de la superficie del sustrato, confiriéndole una reactividad desconocida. En muchos casos, la estructura de las adcapas depende de la composición de la disolución, concretamente de la adsorción de aniones, por lo que analizar el proceso en interfaces tales como la superficie monocristalina/líquido iónico puede resultar interesante.

La formación del depósito UPD se racionaliza porque existe una diferencia entre las funciones de trabajo de extracción de electrones en el metal sustrato y el depositado. La función de trabajo depende de la estructura superficial del metal sobre el que se va a realizar el depósito. En un entorno electroquímico, la propiedad equivalente es el potencial de carga cero (pzc) y la adsorción de especies del electrolito influye en esta importante magnitud.

Freyland et al., aplicando STS (Scanning Tunneling Spectroscopy), registraron espectros I-U a partir de los cuales determinaron la función ϕ/eV (potencial de barrera entre la punta túnel y el sustrato) a distintos potenciales aplicados, en el rango de potencial entre la formación de depósito UPD y de depósito másico tridimensional^{13,15,18}. Este valor de ϕ está directamente relacionado con la función de trabajo del sustrato. Los valores obtenidos en líquido iónico varían con respecto de los obtenidos en medio acuoso, reforzando la idea de que la interacción entre el líquido iónico (más probablemente sus aniones) y la superficie del electrodo modifica las propiedades electrónicas de la superficie y con ello el pzc.

Aunque se han llevado a cabo intentos por racionalizar y modelizar la interfase electrodo/ líquido iónico²⁰, no ha sido posible establecer un modelo capaz de describirla, de un modo general y extensible a cualquier líquido iónico, aunque sí se han observado importantes desviaciones con respecto a los modelos clásicos establecidos en medio acuoso (Gouy-Chapman-Stern). Estas desviaciones han sido asociadas a la particular naturaleza del medio^{20,21}. Varios son los factores a tener en cuenta, como el tipo de catión y anión que componen el líquido iónico así como el tamaño relativo entre estos, la geometría de los iones, la naturaleza del electrodo, las posibles interacciones que se establezcan entre el electrodo y el medio, etc... que pueden influir en la estructura de doble capa^{20,21,22}. Diversos estudios de espectroscopia de impedancia y medidas de

capacidad diferencial muestran que no hay un único perfil en la curva capacidad-potencial, que a su vez puede relacionarse con los factores mencionados anteriormente. Así pues, se encuentran en la bibliografía perfiles típicos como: forma-campana (bell-shaped), parabólica o con dos máximos (camel-shaped)^{20,21}. Es por todo ello por lo que existe una laguna a la hora de determinar de manera precisa y rigurosa el pzc de la interfase metal/LI, lo que dificulta a su vez la caracterización de dicha interfase. Es importante mencionar algunos trabajos realizados con Au(111)²²⁻²⁴ y Au(100)^{25,26} que combinan medidas de capacidad diferencial y espectroscopia de impedancia con microscopías de sonda próxima (Atomic Force Microscopy, AFM y Scanning Tunneling Microscopy STM). Así se puede lograr una buena determinación del pzc para la interfase Au/LI.

Una posible estrategia podría consistir en la utilización de las técnicas de salto de temperatura con laser pulsante, puesto que suministra información sobre el potencial de máxima entropía en la formación de la doble capa muy relacionado con el pzc^{27,28,29}, concretamente el potencial de carga cero libre del metal pzfc.

El hecho de que sobre la superficie de Pt pueden tener lugar procesos de adsorción y transferencia de carga de las especies en disolución hace que el Pt no pueda ser considerado como una superficie idealmente polarizable en un amplio rango de potencial. Debido a esto se definen dos tipos de potencial de carga cero. Uno de ellos es el potencial de carga cero libre pzfc y el segundo es el potencial de carga cero total pztc. El primero hace referencia únicamente al exceso de carga electrostática sobre la superficie del metal en la interfase metal/disolución (cero en el pzfc) mientras que el segundo tiene en cuenta además la contribución de los fenómenos de adsorción y transferencia de carga a la carga total medida. En un entorno electroquímico, el pzfc es el valor que correlaciona mejor con la función de trabajo del metal.

Las técnicas de salto de temperatura con láser pulsante se basan en la aplicación de un pulso laser sobre la superficie metálica produciendo un rápido incremento de la temperatura en la interfase metal/disolución. Al relajar el sistema, la respuesta obtenida es debida principalmente a la reorganización de las especies del solvente en la interfase. Cómo las interacciones de las especies, dipolos del disolvente (por ejemplo las moléculas de agua en medio acuoso) con la superficie metálica tienen naturaleza electrostática, la reorganización de éstas alrededor del metal tras la perturbación térmica es especialmente sensible al exceso de carga libre sobre el metal, y por tanto la técnica proporciona información sobre el pzfc. Esto pone de manifiesto las amplias posibilidades de esta técnica para el estudio de la interfase Pt/LI. La metodología y la hipótesis empleada serán descritas con más detalle en los apartados siguientes.

En el laboratorio de Electroquímica de Superficies se ha comenzado a trabajar utilizando líquidos iónicos, incluyendo superficies cristalinas de platino³⁰. Esta experiencia puede aplicarse en el proyecto de investigación que se pretende realizar, que tiene por objeto la caracterización electroquímica de procesos de depósito de metales sobre superficies metálicas bien definidas.

En este punto es importante mencionar que apenas se han llevado a cabo estudios en superficies bien definidas en contacto con DES (Deep Eutectic Solvents), líquidos iónicos de tercera generación basados en mezclas eutécticas de sales de amonio cuaternario con especies donantes de hidrógeno como urea, así como también son escasos los estudios realizados sobre la interface

Electrodo/DES dejando un frente abierto en este campo. Hay que señalar que para el proyecto de fin de Master en: Electroquímica. Ciencia y Tecnología se han realizado estudios de depósito electroquímico de metales sobre electrodos de carbono vítreo, un sustrato no orientado, examinándose, concretamente, la cinética de depósito másico de Ag^{31} y Cu^{32} sobre dicho sustrato. En este sentido se posee una experiencia significativa a la hora de abordar el estudio experimental de este tipo de sistemas.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- 1) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Mater.* 8 (2009) 621-629.
- 2) D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 54 (1974) 25-38.
- 3) E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruña, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1897-1930.
- 4) Yong-Chun Fu, Yu-Zhuan Su, Hai-Ming Zhang, Jia-Wei Yan, Zhao-Xiong Xie, Bing-Wei Mao, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8105-8110.
- 5) Yong-Chun Fu, Jia-Wei Yan, Yu Wang, Jin-Hua Tian, Hai-Ming Zhang, Zhao-Xiong Xie, Bing-Wei Mao, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10467-10477.
- 6) Jin-Gang Wang, Jing Yang, Yong-Chun Fu, Yi-Min Wei, Zhao-Bin Chen, Bing-Wei Mao, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 633-638.
- 7) F. Endres, A. Schweizer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5455-5462.
- 8) O. Mann, Ge-Bo Pan and W. Freyland, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2487-2490.
- 9) O. Mann, C. L. Aravinda, W. Freyland, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21521-21527.
- 10) Feng-Xia Wang, Ge-Bo Pan, Ying-Dan Liu, Yan Xiao, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4576-4579.
- 11) Feng-Xia Wang, Ge-Bo Pan, Ying-Dan Liu, Yan Xiao, *Chem. Phys. Lett.* 488 (2010) 112-115.
- 12) Ge-Bo Pan, O. Mann, W. Freyland, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7656-7659.
- 13) I. Mukhopadhyay, C.L. Aravinda, D. Borissov and W. Freyland, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1275-1281.
- 14) C. A. Zell and W. Freyland, *Langmuir* 19 (2003) 7445-7450.
- 15) C. A. Zell, F. Endres, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 697-704.
- 16) F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1649-1657.
- 17) O. Mann, W. Freyland, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9832-9838.
- 18) J. Dogel, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2484-2487.
- 19) L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11140-11145.
- 20) A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* 111(2007) 5545-5557.
- 21) Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Yi-Min Wei, Jia Wei Yan, Bing-Wei Mao, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2764-2778.
- 22) R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13266-13272.
- 23) M. Gnahm, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6212-6217.
- 24) Xiao Zhang, Yun-Xin Zhong, Jia-Wei Yan, Yu-Zhuan Su, Meng Zhang, Bing-Wei Mao, *Chem. Comm.* 48 (2012) 582-584.

- 25) Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Jia-Wei Yan, Zhao-Bin Chen, Bing-Wei Mao, *Angew. Chemie*, 121 (2009) 5250-5253.
- 26) Yu-Zhuan Su, Jiawei Yan, Miangang Li, Meng Zhang, Bingwei Mao, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 205-2012
- 27) N. García-Araez, V. Climent, J. M. Feliu, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3824-3833.
- 28) V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5988-5996.
- 29) V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5258-5265.
- 30) A. M. Navarro-Suarez, J. C. Hidalgo-Acosta, L. Fadini, J. M. Feliu, M. F. Suarez-Herrera, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11147-11155.
- 31) P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez, *Electrochim. Acta* 123 (2014) 285-295.
- 32) P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez, *Electrochim. Acta* 123 (2014) 285-295.
- 33) J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 2334-2344.
- 34) J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Langmuir* 13 (1997) 3016-3023.
- 35) R. Hoyer, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* 49 (2003) 63-72.
- 36) F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6998-7001.
- 37) Qing-Son Chen, Zhi-You Zhou, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu and Shi-Gan Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12930-12933.
- 38) H. D. Abruña, J. H. White, M. J. Albarelli, G. M. Bommarito, M. J. Bedzyk, M. McMillan, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7045-7052.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo general de este trabajo es el estudio del depósito de metales sobre electrodos de superficie bien definida, especialmente monocristales de platino con distinta orientación superficial, a partir de disoluciones en líquidos iónicos, preferentemente los RTILs, pero también en mezclas eutécticas DES (Deep eutectic solvent). Se pretende estudiar la cinética de la reacción a distintos sobrepotenciales, de manera que sea posible poner de manifiesto los efectos del sustrato, que se deben manifestar en los primeros estadios del depósito y debe dar lugar a depósitos con distintas propiedades estructurales. El interés de este problema estriba en conocer las variables relevantes que rigen la cinética del depósito a partir de líquidos iónicos, que es fundamental en posibles aplicaciones en corrosión, microelectrónica y electrocatalisis, ya que los depósitos pueden calibrarse muy exactamente y tienen lugar lentamente en este tipo de disolución. Con ello pueden ser adherentes y alcanzar zonas interiores de los sustratos a cubrir y pueden tener una estructura superficial particular. Por otro lado, se sabe que los aniones del electrolito influyen en la estructura de las adcapas, que pueden tener propiedades electrocatalíticas insospechadas. El depósito vendrá influido por el valor del pzc del sustrato y el del sustrato ya modificado, que puede interactuar de forma diferente con los iones del líquido iónico.

Como objetivos secundarios, se pretende investigar el posible depósito a subpotencial (UPD) de metales como Ag y Cu, que debe tener lugar en forma similar a lo observado en distintos disolventes, acuosos o no. Estos depósitos deben tener unas características fuertemente dependientes de la estructura superficial del sustrato, tal como sucede en situaciones similares en disolución acuosa. También se pretende realizar un estudio comparativo con adcapas de metales

adsorbidos irreversiblemente, estudiando su reactividad en ausencia de agua. La reacción superficial que sufren estos adátomos deberá modificarse y es de esperar que la comparación suministre información sobre la reactividad de la interfase.

Se pretende también estudiar la reactividad de estas adcapas en electrocatálisis de reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, especialmente de ácido fórmico, metanol y etanol, ya que es esperable un cambio de estructura que conduzca a una reactividad diferente.

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

La metodología va a ser fundamentalmente electroquímica, utilizando monocristales de platino. El primer problema consiste en preparar una interfase limpia tras el tratamiento a la llama. Al no ser adecuado el uso de agua las superficies se protegerán con adcapas que puedan eliminarse electroquímicamente a un potencial determinado, por ejemplo bromo^{33,34}. A continuación habrá que caracterizar las interfaces Pt(hkl)/IL. El depósito se caracterizará utilizando voltametría como técnica general, aprovechando que se tiene conocimiento de la densidad atómica superficial. Además de adcapas de aniones, se investigara el comportamiento de adcapas adsorbidas moleculares clásicas, como CO, NO y también la urea, que es un posible componente del DES y cuya adsorción ha sido estudiada en nuestro laboratorio sobre monocristales de platino.

A medida que progrese la investigación, se utilizarán técnicas auxiliares, como microscopias de campo próximo y espectroscopias de superficie, que darán información acerca de los iones asociados con la formación de la adcapa. Será muy interesante investigar la técnica SHINERS (Shell Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy) en estos sistemas, ya que la espectroscopia Raman puede dar información relevante, no disponible en la actualidad. Con el material policristalino se puede utilizar ATR-SEIRAS (Attenuated Total Reflection-Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy) y SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) con nanopartículas y sería importante poder combinar esta información con medidas de microbalanza de cuarzo. Las técnicas en materiales policristalinos pueden servir para complementar la información obtenida en monocristales y abrir posibles aplicaciones.

Dado que el depósito a subpotencial depende del valor del pzc, se pretende abordar el estudio de este problema utilizando la técnica de salto de temperatura con láser pulsante. Esta técnica se detalla al ser menos usual en los laboratorios de electroquímica. La hipótesis es que a un determinado potencial la carga sobre el metal, imaginemos que sea negativa, estará equilibrada por otra igual y de signo contrario en la disolución. Al aumentar la temperatura de la interfase a carga constante los iones se desordenarán, de manera que cuando relaje el sistema se observará una respuesta potencial-tiempo. Al disminuir la carga sobre la superficie la respuesta potencial-tiempo disminuirá al existir una situación inicial con menor exceso de iones de signo positivo. Eventualmente, se observará una inversión de la señal, al cambiar la carga sobre el metal de negativa a positiva, con lo que los iones en exceso en la interfase serán ahora negativos. En el punto en que no exista transitorio, estaremos en el potencial de máxima entropía de la formación de la interfase, cercano al pzc. Esto permitirá racionalizar los resultados electroquímicos y suministrar una información importante para comprender la interfase metal | líquido iónico.

Para la obtención de las transitorias el montaje del sistema requiere la utilización de dos electrodos de trabajo ambos del mismo tipo de metal, por ejemplo Pt, siendo uno de ellos una superficie orientada. Inicialmente ambos están sometidos a un determinado potencial, el mismo para ambos. Mediante la aplicación del pulso laser se logra incrementar la temperatura de la interfase Pt(hkl)/disolución, mientras que el otro electrodo de trabajo (un policristal de Pt) permanece inalterado. La experiencia se realiza en condiciones de circuito abierto de manera que lo que se registra es la diferencia de potencial entre ambos electrodos a medida que evoluciona en la escala de tiempos. Como inicialmente solo se ha perturbado térmicamente la interfase Pt(hkl)/disolución, se puede concluir que la respuesta obtenida es característica de dicha interfase.

Plan de trabajo:

El primer año se dedicará a la caracterización electroquímica de la interfase entre los monocristales de platino y los IL's seleccionados. Se estudiará el comportamiento de protectores superficiales en la transferencia a la célula de trabajo. Se iniciará el estudio de depósitos de Cu y Ag, como sistemas clásicos sobre superficies monocristalinas de platino: planos basales y superficies escalonadas en el perímetro del triángulo estereográfico. Además de experiencias voltamétricas, que permitirán evidenciar procesos UPD, se realizarán técnicas de salto potencioestático para determinar la cinética de formación del depósito.

Los sistemas reversibles se compararán con sistemas en los que tiene lugar la adsorción irreversible del adátomo, que son conocidos en nuestro laboratorio y que presentan propiedades electrocatalíticas importantes. Un aspecto especial lo tiene el depósito de Pd, para el que se ha propuesto una etapa UPD del complejo clorurado, que debe existir en el IL³⁵.

El segundo año se encaminará a completar el estudio electroquímico, trabajando a distintas temperaturas. Además del trabajo en célula convencional, se realizarán los experimentos de salto de temperatura con láser pulsante y se planteará un modelo de interfase que pueda discernir entre los propuestos teóricamente, aunque no confirmados experimentalmente. Un sustrato que debe plantearse es el bien conocido en nuestro laboratorio de sustrato monocristalino de Pt recubierto por una submonocapa de Pd (o Rh), sobre el que se puede realizar el depósito del metal que se desee. Estos sustratos pueden tener una reactividad muy interesante desde un punto de vista práctico³⁶, ya que la monocapa metálica tiene propiedades diferentes a las del metal másico y se alcanzan las propiedades de éste al aumentar el espesor de forma controlada. Aquí sería interesante estudiar si es posible conseguir un crecimiento capa por capa, distinto al que tiene lugar en agua.

El tercer y cuarto año se realizarán experimentos seleccionados con técnicas auxiliares: microscopías y espectroscopias superficiales. El objetivo será completar la información electroquímica de la interfase, pero ahora a un nivel molecular. Es de esperar que el modelo macroscópico coincida con los resultados a nivel atómico derivados de técnicas sensibles a la estructura. Se abordará el tratamiento de superficies policristalinas, en las que se utilizarán también nanopartículas con formas preferenciales. Finalmente, se realizarán estudios de reactividad de las adcapas obtenidas en reacciones de interés en electrocatálisis. El protocolo consistiría en preparar las adcapas sobre sustratos monocristalinos en el líquido iónico y transferir

el electrodo a una célula convencional para realizar los tests electrocatalíticos. Dado que la interfase va a modificarse en esta última etapa será interesante controlar su estabilidad temporal. Los mejores resultados obtenidos con sustratos monocristalinos se estudiarán utilizando nanopartículas de forma controlada sintetizadas en nuestro laboratorio.

Plan específico:

Se considera importante para el proceso de formación realizar visitas a laboratorios especializados que hayan trabajado o puedan trabajar en colaboración dentro del tema general de la tesis. Está claro que una a la Universidad de Xiamen, que es probablemente la más importante en China en electroquímica de superficies, sería muy conveniente. En este laboratorio la Profesora Mao dispone de microscopios de campo próximo y espectroscopia Raman, ya que el laboratorio del Profesor Tian es el creador del SHINERS. Además, el grupo del Profesor Sun es especialista en la preparación de nanopartículas con formas preferenciales utilizando un método electroquímico de síntesis³⁷.

Otra salida prevista sería a uno de los laboratorios pioneros en la utilización de técnicas sincrotrón en depósito de metales, como el del Profesor Abruña en la Universidad de Cornell³⁸. Este laboratorio tiene una dilatada relación con el nuestro y posee un abanico de técnicas experimentales de difícil implementación en Alicante: los resultados complementarían adecuadamente los obtenidos en el trabajo realizable en nuestro laboratorio.

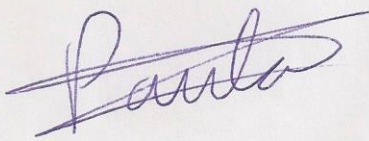
Vinculación de la actividad propuesta a las líneas de investigación del grupo de acogida:

Desde su creación, el grupo de investigación se ha centrado en el estudio de distintos metales en forma de electrodos monocristalinos. Después de comenzar con el platino se pasó al oro, al rodio y al paladio, y se estudiaron electrodos monocristalinos con adcapas metálicas estables, tanto en estudios fundamentales como en aplicaciones, fundamentalmente electrocatalíticas. La propuesta de este trabajo de tesis (programa de doctorado en: Electroquímica. Ciencia y Tecnología) pretende expandir el horizonte del grupo de investigación en la dirección del electrolito. El tema de trabajo entronca, por tanto, con las líneas de investigación desarrolladas en el grupo desde su comienzo. En este sentido se dispone del material y las técnicas necesarias para abordarlo, concretamente una colección de superficies monocristalinas de platino completa, así como la posibilidad de utilizar otros metales. Este es el eje de un estudio que tiene como objetivo de extender la metodología usada en electroquímica superficial en interfaces Pt(hkl)/Disolución Acuosa a las Pt(hkl)/Líquido Iónico. Por supuesto, todas las técnicas disponibles en el grupo están a la disposición del estudio, evidentemente las microscopias STM y AFM y las técnicas de salto de temperatura con láser pulsante, pero también las espectroscopias superficiales, que nos pueden servir para detectar la presencia de agua, como impureza, en la interface. El grupo ha alcanzado un desarrollo importante y debe extender su experiencia al trabajo con disolventes no acuosos. En este campo, los líquidos iónicos son un electrolito de interés en el que vamos a poder adquirir experiencia para abordar nuevos problemas y establecer posibles líneas de trabajo para abordar problemas no resueltos en electrocatálisis.

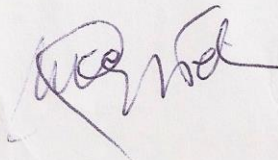
En este tipo de interfaces ya se ha comenzado a trabajar en algunas colaboraciones externas y se dispone de una cierta experiencia que debería consolidarse con este proyecto de tesis. Se ha

escogido el depósito de metales sobre superficies monocristalinas de platino como tema, ya que el grupo tiene experiencia en el trabajo experimental, tanto para sistemas reversibles como irreversibles, en medio acuoso, por lo que pasar a líquidos iónicos debe ser sencillo, teniendo en cuenta la experiencia propia y la de la doctoranda que, en su trabajo de fin de máster, estudió las cinéticas de nucleación y crecimiento de plata y cobre sobre carbón vítreo en contacto con líquidos iónicos como los que vamos a utilizar.

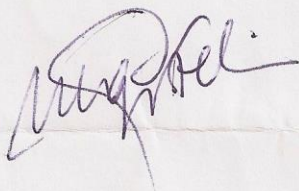
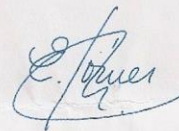
5. Signatures / Firmas



Sgt. / Fdo.: _____ Paula Sebastián Pascual _____
 El candidat o la candidata al doctorat
 El doctorando o la doctoranda
 _____ Miércoles _____, _____ 14 _____ de _____ Mayo _____ de 2014 _____



Sgt. / Fdo.: _____ Juan Miguel Feliu Martínez _____
 Tutor o tutora
 _____ Miércoles _____, _____ 14 _____ de _____ Mayo _____ de 2014 _____

Sgt. / Fdo.: _____ Juan Miguel Feliu Martínez y Elvira Gomez Valentin (codirectora) _____
 Director o directora de la tesis
 Director o directora de la tesi
 _____ Miércoles _____, _____ 14 _____ de _____ Mayo _____ de 2014 _____