



PROYECTO DE TESIS DOCTORAL

Doctorando Nombre: Carlota Apellidos: Domínguez Fernández Correo electrónico: c.dominguez@csic.es																									
D.N.I. o Pasaporte 33548986J																									
Programa de Doctorado: Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología Real Decreto por el que se regula: ☐ Programa de doctorado del RD 185/1985 ☐ Programa de doctorado del RD 778/1998 ☒ Programa de doctorado del RD 1393/2007 ☐ Programa de doctorado del RD 99/2011 Título de la Tesis: Catalizadores basados en metales alternativos al platino para la reacción de reducción de oxígeno.																									
Clasificación de la UNESCO <table border="1"> <tr> <td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td> <td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>5</td> <td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td> <td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> </table>		2	2	1	0	0	1	2	2	1	0	0	5	3	3	2	2	0	5						
2	2	1	0	0	1	2	2	1	0	0	5	3	3	2	2	0	5								
Director o Directores																									
D.N.I.: 07246710P Nombre: Francisco José Pérez Alonso Cargo: Investigador Postdoctoral Universidad/ Otros Centros: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)																									
D.N.I.: 51920040R Nombre: José Luis Gómez de la Fuente Cargo: Investigador Postdoctoral Universidad/ Otros Centros : Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)																									
D.N.I.: 16509897Z Nombre: Pilar Ocón Esteban (Tutora Académica) Cargo: Catedrática Universidad/ Otros Centros : Universidad Autónoma de Madrid																									

MEMORIA DEL PROYECTO DE TESIS DOCTORAL

1 . - Antecedentes y estado actual del tema

Las celdas, o pilas, de combustible son dispositivos capaces de generar una diferencia de potencial y mantener un paso de corriente al enfrentar dos reacciones químicas. Por tanto son los dispositivos ideales para la transformación de energía química en energía eléctrica. Existen diversos tipos de celdas de combustible, siendo las más adecuadas para aplicaciones en el sector del transporte las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico o de membrana polimérica (PEMFC). El funcionamiento típico de una pila de combustible consiste en la oxidación catalítica de un combustible (H_2 , metanol, etanol u otros) en el electrodo anódico generando protones y electrones que serán conducidos hacia el electrodo catódico. Ambos circulan por diferentes caminos hacia el cátodo de la pila de combustible donde, en presencia de un catalizador, se combinan con el oxígeno para dar agua. Actualmente las únicas que han encontrado aplicación en el sector automovilístico son las alimentadas por hidrógeno. Tal y como se desprende de lo anterior, el único subproducto directo resultante del funcionamiento de una pila de combustible de membrana polimérica alimentada con H_2 es el agua. Al igual que en las baterías tradicionales, las pilas de combustible son dispositivos que proporcionan electricidad, una característica diferencial que poseen las pilas de combustible comparadas con otros dispositivos eléctricos es que esta electricidad se genera de forma continua mientras sean suministrados los reactivos a la celda, y no ha de estar almacenada directamente en la misma como en las baterías. Esta diferencia fundamental permite desacoplar la energía suministrada por la pila de su tamaño.

Los componentes principales de una pila tipo PEMFC son la membrana polimérica conductora de iones, que es un polímero sólido capaz de transportar protones pero aislante a la corriente eléctrica, el circuito colector de electrones y los electrodos. El núcleo de una pila de combustible de membrana polimérica es el ensamblaje membrana-electrodo (MEA), que consiste en el ensamblaje entre los catalizadores (electrodos) anódico y catódico y la membrana polimérica. Los catalizadores son los materiales que permiten que las reacciones de oxidación y reducción involucradas en una pila de combustible tengan lugar a una velocidad de reacción suficiente para que el flujo de la corriente eléctrica y el potencial de la pila sean lo más altos posibles y cercanos a los valores de equilibrio.

Existen varias razones para que las pilas de combustible de membrana polimérica alimentada anódicamente por hidrógeno sean consideradas como una alternativa atractiva para aplicaciones en el sector automovilístico, como son: i) se trata de dispositivos idóneos para la obtención de electricidad trabajando a bajas temperaturas ($50-100^{\circ}C$), permitiendo ciclos rápidos de encendido y apagado y ii) Mientras son alimentadas con hidrógeno/aire proporcionan una elevada densidad de potencia de hasta 0.9 W/cm^2 a un voltaje de celda de 0.60 V [1], suficiente para satisfacer las restricciones de espacio en un automóvil.

Las reacciones que tienen lugar en una pila de membrana polimérica alimentada por H_2 y O_2 son, la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que transcurren en el ánodo y en el cátodo de la pila, respectivamente. Los catalizadores más eficientes para dichas reacciones en medio ácido (conviene mencionar en este punto que las membranas poliméricas comerciales hasta la fecha principalmente Nafion[®] o Dowex[®] son de naturaleza ácida) están basados en nanopartículas de Pt depositadas sobre soportes carbonosos (Pt/C). Sin embargo, las cargas de Pt en estos electrodos son muy altas, especialmente las del catalizador catódico donde se produce la reacción de reducción de oxígeno. Con objeto de

reducir la carga de Pt de las pilas de combustible se ha llevado a cabo una extensísima labor de investigación en este campo y se han conseguido avances importantes. Así la carga de Pt en el ánodo se ha bajado hasta 0.05 mgPt/cm^2 , siendo un valor económicamente aceptable para estos dispositivos. Sin embargo, la carga metálica del cátodo donde se lleva a cabo la ORR sigue siendo muy elevada, un orden de magnitud superior, en comparación al electrodo anódico [2]. Esto es debido a la menor cinética de la reacción de la ORR, unos tres órdenes de magnitud más baja que la de la HOR [1].

Además de la escasez de Pt en la corteza terrestre y por ende su alto coste [3], el Pt posee problemas muy serios de corrosión durante la operación en pila de combustible y por tanto su estabilidad es limitada. Resulta obvia la necesidad de encontrar materiales alternativos al Pt que muestren estabilidad y una actividad comparable o superior al mismo en la ORR, de manera que se puedan alcanzar los objetivos marcados para la producción a gran escala de pilas de combustible para aplicaciones en el sector del transporte. Para asegurar esta producción a gran escala, estos materiales no sólo no deberían contener Pt, sino que deberían estar libres de metales nobles en su composición.

En este sentido, ya en 1964 Jasinski observó que las ftalocianinas de Co eran capaces de catalizar la ORR en medio alcalino [4]. Desde entonces son numerosos los estudios de catalizadores basados en dicha familia de materiales para la ORR [5-7]. La mayor parte de estas investigaciones en metales no-preciosos para la reacción de reducción de oxígeno se basan en catalizadores de Fe o Co coordinados a átomos de nitrógeno presentes en una estructura gráfica. Nos referiremos a ellos como Fe/N/C o Co/N/C.

A pesar del relativo alto número de trabajos referentes a estos materiales y su actividad en ORR, no se conoce con exactitud la naturaleza de los sitios activos de estos catalizadores. Muchos autores sugieren que consta de un átomo metálico (Fe o Co) coordinado a 4 o 2 átomos de N formando centros del tipo: FeN_4 y CoN_4 o FeN_2 o CoN_2 [6, 8, 9]. Interesantemente, se ha observado que dichos catalizadores pueden ser obtenidos mediante muy diferentes rutas de preparación y precursores, dando lugar a centros catalíticos con idéntica actividad en la ORR [8, 10]. No obstante, se ha observado que el comportamiento catalítico de estos materiales basados en estructuras Fe/N/C o Co/N/C está en general unos 150-200 mV por debajo que la de los catalizadores de Pt/C.

Recientemente se han mostrado en la literatura resultados muy prometedores con catalizadores basados en Fe/N/C y/o FeCo/N/C [8] obteniéndose actividades catalíticas en ORR muy similares a las observadas para el Pt. En este sentido, Lefevre y col. [11] mostraron que la formación de centros FeN_4 ocurre preferentemente en los microporos de soportes carbonosos y que la obtención de estos materiales mediante pirólisis con NH_3 posibilita la creación de una mayor cantidad de microporos y por tanto una mayor densidad de sitios activos por unidad de volumen.

La densidad de corriente en la ORR de dichos electrocatalizadores es similar a la encontrada para catalizadores basados en Pt con una carga de 0.4 mgPt/cm^2 a un voltaje de celda de 0.9 V. Por el contrario, se observaron sobrepotenciales elevados en la región de alta densidad de corriente debido a las pérdidas por transporte de masa. Esto se debe a la estructura microporosa del soporte carbonoso que dificulta el acceso de los reactivos a los sitios activos. Recientes estudios de Zelenay y Dodelet [6, 12, 13] han superado en parte estos problemas mediante el uso de otros soportes carbonosos no microporosos.

Aunque aún lejos de los objetivos de actividad necesarios para las pilas de combustible, estos

resultados son altamente prometedores y animan a continuar la investigación sobre los catalizadores libres de metales nobles para su uso en pilas de combustible de membrana polimérica ya que, si fuese posible igualar la actividad de éstas estructuras libres de metales nobles a la de los mejores catalizadores basados en Pt el impacto en el desarrollo de las pilas de combustible sería enorme.

Por otra parte son necesarios más estudios sobre la estabilidad de estos catalizadores en el medio de reacción de la ORR, (medio ácido concentrado en oxígeno, generando altas densidades de corriente, es decir, un medio muy corrosivo). Por ello, es necesario estudiar en mayor profundidad la estabilidad de estos sistemas.

Finalmente, aunque no menos importante, desde un punto de vista fundamental, es necesario remarcar que aún no se conoce con precisión la naturaleza del centro activo por lo que los intentos de aumentar la actividad aumentando la densidad de dichos centros se basa en ensayos de prueba-error. Es necesario conocer la naturaleza de dichos centros para poder aumentar su densidad en el catalizador de una forma racional lo que permitirá diseñar reacciones optimizadas de producción de dichos catalizadores.

2. – Bibliografía más relevante

1. Gasteiger, H., et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. Applied catalysis. B, Environmental, 2005. **56**(1-2 SPEC. ISS.): p. 9-35.
2. Liu, W. and D. Zuckerbrot, *In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(6): p. A1165-A1170.
3. Liu, W. and M. Crum, *Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part I. Chemical Durability*. ECS transactions, 2006. **3**(1): p. 531-540.
4. Jasinski, R., *A New Fuel Cell Cathode Catalyst*. Nature, 1964. **201**(4925): p. 1212-1213.
5. Mittal, V., H.R. Kunz, and J. Fenton, *Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(7): p. B652.
6. Jaouen, F., et al., *Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells*. Energy & environmental science, 2011. **4**(1): p. 114-130.
7. Liu, G., et al., *A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC*. Catalysis Science & Technology, 2011. **1**(2): p. 207-217.
8. Wu, G., et al., *High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt*. Science, 2011. **332**(6028): p. 443-447.
9. Jaouen, F., et al., *Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. ACS Appl Mater Interfaces, 2009. **1**(8): p. 1623-39.
10. Proietti, E. and J.-P. Dodelet, *Ballmilling of Carbon Supports to Enhance the Performance of Fe-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells*. ECS transactions, 2008. **16**(2 PART 1): p. 393-404.
11. Lefevre, M., et al., *Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells*. Science, 2009. **324**(5923): p. 71-4.
12. Wu, G., et al., *A carbon-nanotube-supported graphene-rich non-precious metal oxygen reduction catalyst with enhanced performance durability*. Chem Commun (Camb), 2013. **49**(32): p. 3291-3.
13. Chung, H., J. Won, and P. Zelenay, *Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction*. Nature communications, 2013. **4**: p. 1922.

3. – Objetivos de la investigación.

El principal objetivo de este proyecto de investigación es la optimización de los electrocatalizadores sin metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) para aplicaciones en pilas de combustible de membrana polimérica. El proyecto de investigación que se plantea en esta memoria de tesis comprende tres objetivos principales:

- i) síntesis de catalizadores sin metales nobles para la ORR; identificación de la composición óptima del par M/L (M=Fe, Co, Mn; L= N, P, B). Optimización del método de síntesis
- ii) mejora de la actividad catalítica en la ORR mediante el aumento de la densidad y accesibilidad a los centros activos.
- iii) identificación de la estructura de dichos centros activos: relación estructura-actividad.

Los electrocatalizadores sintetizados se caracterizarán mediante diversas técnicas con objeto de conocer en profundidad la estructura del centro activo que permitirán obtener relaciones entre la estructura y la actividad de los catalizadores y por tanto racionalizar el diseño de catalizadores más activos. Concretamente, empleando técnicas de caracterización tales como la difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía electrónica de barrido y transmisión, isothermas de absorción-desorción en nitrógeno, fluorescencia de rayos-X (TXRF) y resonancia paramagnética electrónica (EPR) o espectroscopia Mössbauer se intentará obtener una imagen exacta de la naturaleza y número de centros activos.

La actividad y cinética de los electrocatalizadores preparados se evaluará por medio de la reacción de reducción de oxígeno en celda electroquímica de tres electrodos. Adicionalmente, aquellos sistemas que resulten prometedores podrán ser evaluados en monocelda de pila de combustible con la preparación de la correspondiente MEA para cada uno de ellos.

4. – Metodología, hipótesis y plan de trabajo

El proyecto propuesto se llevará a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) dentro del Grupo de Energía y Química Sostenibles. El cual posee una amplia experiencia en proyectos de investigación en el área de electro-catálisis y catálisis heterogénea.

El grupo de investigación dispone de técnicas de caracterización propias e instrumentos para la medida de la actividad catalítica entre las que destacan XPS, Análisis Térmico Diferencial (TGA/SDTA) en atmósfera controlada así como 4 potenciostatos/galvanostatos equipados con electrodo rotatorio de disco-anillo y una estación para la medida de monocelda. Además posee equipos de caracterización electroquímica in situ como son un FTIR acoplado a celda electroquímica (EC-FTIR) y un espectrómetro de masas acoplado a celda electroquímica (DEMS).

Además, el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica está dotado de una unidad de apoyo que pone a disposición de los usuarios una serie de facilidades entre las que se encuentran equipos como un microscopio electrónico de transmisión (TEM-EDX), difractor de rayos-X (XRD), medida de isothermas de N₂ y un analizador por espectrofotómetro de emisión óptico de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-EOS).

Este proyecto de investigación, se articula en torno a tres tareas principales:

Tarea 1: Síntesis de electro-catalizadores libres de metales nobles.

Esta tarea comprende la síntesis de electro-catalizadores basados en estructuras grafiticas de carbono (sp²) como soportes para la incorporación/generación de centros activos para la ORR

tipo M/L/C siendo el metal M=Fe, Co o Mn y L=N, P o B y las combinaciones de ellos. Se desarrollará entre los meses 1-24 de la tesis.

En un primer paso se estudiará la influencia del metal de transición (Fe, Co o Mn) para identificar cuál de ellos es el más activo en la reacción de ORR. Como precursores metálicos se utilizarán diversos materiales comerciales en los que exista una matriz M_xL_y . La incorporación se llevará a cabo mediante impregnación usando y evaluando el efecto de los distintos disolventes y posterior tratamiento térmico (pirólisis) en diferentes atmósferas. Se evaluarán los efectos de temperatura y rampa de temperatura del tratamiento, la atmósfera del tratamiento así como del modo de incorporación del precursor (en una etapa o secuencial).

Una vez identificado el centro metálico con mejores propiedades se optimizará la síntesis de los electrocatalizadores con objeto de aumentar la cantidad de metal incorporada a los mismos, es decir, la densidad de sitios activos, así como las propiedades texturales del catalizador. Para ello se emplearán diferentes tipos de carbón: Vulcan (típicamente usado en catalizadores para celdas de combustible), carbón activo de alta área, nanotubos de carbono y grafeno. Adicionalmente se estudiará el método más apropiado de incorporación del precursor metálico y del nitrógeno, explorando diversos métodos mecanoquímicos (molino de bolas) además de los anteriormente citados de impregnación más pirólisis.

En una última etapa se estudiará el efecto de la sustitución parcial o total del N en la matriz carbonosa por otros átomos como B o P que permitan modular las propiedades del material con objeto de aumentar la actividad del electrocatalizador en la ORR.

Tarea 2- Medidas de actividad en celda electroquímica y pila de combustible (monocelda).

La segunda tarea de este proyecto se desarrollará desde el M4 hasta el final del proyecto. Está centrada en la medida de la actividad de los electrocatalizadores preparados en la Tarea 1 para la ORR. Se estudiarán dos aproximaciones. En un principio todos los catalizadores serán evaluados en una celda electroquímica adaptada para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Se obtendrán las curvas cinéticas en un electrodo rotatorio de disco anillo y se determinarán las constantes cinéticas de los mismos. Los catalizadores más activos serán evaluados como cátodos en una monocelda de combustible real de 5 cm² usando un catalizador comercial como ánodo y una alimentación H₂/O₂ (ánodo cátodo). Se estudiará la región de las curvas de potencia en la zona controlada por el transporte de masas mediante espectroscopia de impedancia (EIS). Esta experimentación se realizará en colaboración con la Dra. Pilar Ocón del departamento de química física aplicada de la UAM en el marco de la Unidad Asociada UAM-ICP/CSIC “Laboratorio de Electrocatálisis y Energía Sostenible” cuyo director en el CSIC es el Dr. Sergio Rojas. Así mismo se establecerán y aplicarán protocolos de medida acelerados para estudiar la estabilidad en la ORR de los mejores electrocatalizadores.

Tarea 3: Caracterización del centro activo.

Esta tarea se desarrollará desde el cuarto mes hasta el final del proyecto. Los electrocatalizadores preparados se caracterizarán mediante isotermas de adsorción de nitrógeno (con objeto de determinar el área específica superficial de los catalizadores), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para conocer la composición superficial, análisis termogravimétrico para conocer la estabilidad térmica de los electrocatalizadores y análisis químico para determinar la composición final de los mismos.

Desde el mes 24 hasta el final de la tesis se estudiará, mediante técnicas de caracterización avanzadas, la naturaleza del centro activo de los mejores catalizadores encontrados hasta ese momento. Se emplearán técnicas de caracterización específicas y altamente sensibles para el estudio de Fe y/o Co tales como la espectroscopia Mössbauer (se realizará en colaboración con la UAM), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y microscopía electrónica de alta resolución.

La tabla siguiente muestra el cronograma con la planificación temporal del proyecto en función de las tareas anteriormente descritas.

Durante toda la duración de la beca se mantendrá actualizada la bibliografía más relevante a la temática de la tesis doctoral. Los resultados más interesantes se publicarán en los foros de difusión adecuados tales como artículos científicos en revista ISI, artículos de divulgación, presentación en congresos nacionales e internacionales. Si el comportamiento de los catalizadores lo justifica, los resultados se protegerán bajo patente.

Durante el último año de la tesis, la doctoranda iniciará la escritura de la que será la memoria de la tesis y que culminará con la presentación y defensa pública de la misma.

Tarea	1 ^{er} año		2 ^o año		3 ^{er} año				
Tarea 1: síntesis de electro-catalizadores libres de metales nobles.									
Influencia del metal noble	x	x							
Optimización del método de síntesis		x	x	x	x	x			
Efecto de la sustitución parcial de N por B y/o P						x	x	x	x
Tarea 2: medidas de actividad en celda electroquímica y pila de combustible (monocelda).									
Estudio actividad ORR en celda electroquímica		x	x	x	x	x	x	x	x
Estudio actividad ORR en monocelda					x	x	x	x	x
Estudio estabilidad electrocatalizadores							x	x	x
Tarea 3: Caracterización del centro activo.									
Caracterización mediante técnicas convencionales		x	x	x	x	x	x	x	x
Caracterización mediante técnicas avanzadas					x	x	x	x	x