

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Miguel Angel Montiel López	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 74347440 E	Correu electrònic / Correo electrónico montiel.exe@gmail.com
Programa de doctorat / Programa de doctorado Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocátalisis 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 utilización de nanomateriales y más concretamente de nanopartículas metálicas en el campo de la electroquímica genera actualmente un gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes sistemas electroquímicos como pilas de combustible [1], baterías [2] o sensores electroquímicos [3], entre otros. Sin embargo, para su posible aplicación, es necesario una detallada evaluación de sus propiedades electrocatalíticas hacia ciertas reacciones de elevado interés tecnológico, como son la reducción de O₂ y CO₂, así como la oxidación de compuestos C1-C2, como el metanol, ácido fórmico y etanol [4-6]. Esta detallada caracterización electroquímica permitirá seleccionar y posteriormente optimizar aquellos catalizadores más adecuados para su utilización en los sistemas electroquímicos anteriormente mencionados.

Sin duda alguna, una de las limitaciones más relevantes de este tipo de sistemas electroquímicos es la necesidad de utilizar disolventes como el agua o el acetonitrilo (MeCN), lo que limita en gran medida el rango de temperaturas de funcionamiento, además de sufrir pérdidas de masa con el tiempo por efecto de evaporación del mismo. En este sentido, en las dos últimas décadas se están buscando alternativas capaces de

solventar dichas limitaciones [7] y de entre ellas, la utilización de líquidos iónicos es una de las más destacables. Los líquidos iónicos (LI's), que se definen como líquidos compuestos únicamente por cationes y aniones con un punto de fusión por debajo de 100°C, ofrecen una solución a los problemas históricos de los dispositivos antes mencionados debido a sus singulares propiedades, entre ellas, la baja presión de vapor, la capacidad de solubilizar grandes cantidades de gases como el CO₂, junto con conductividades intrínsecas relativamente altas y una gran ventana de potencial electroquímico [8-10]. De esta forma, los LI's son disolventes muy prometedores para numerosas aplicaciones tales como pilas de combustible, disolventes para reacciones electroquímicas o agentes de captura de gases como el CO₂ para su posterior valorización electroquímica [11-14]. Además, la posibilidad de su reciclaje hace que, desde el punto de vista medioambiental, se considere a los LI's como uno de los llamados disolventes verdes [15]. En este sentido, se han publicado recientemente resultados de diferentes dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía que utilizan LI's como disolvente [16,17]. Estos sistemas, suelen utilizar metales preciosos (Pt, Pd, Rh, Ir,...) como materiales electródicos, cuya disposición en forma de nanopartículas es necesaria para conseguir la mayor área posible con la menor cantidad de material. Sin embargo, y aunque el comportamiento de estas nanopartículas metálicas en fase acuosa ha sido muy estudiado y está bien establecido [18], y a pesar de que se han publicado ya varios trabajos enfocados a la síntesis de nanopartículas metálicas en LI's, así como de la fabricación de electrodos en cuyo seno se alberga una cierta cantidad de LI [19-22], una caracterización detallada de su comportamiento electroquímico en LI's está todavía pendiente. Por este motivo, se propone en esta investigación realizar un estudio fundamental del comportamiento del sistema nanopartícula metálica-Líquido Iónico que ayudará en gran medida a entender su comportamiento en reacciones tan fundamentales como la oxidación de CO [23] y compuestos C1-C2 o la reducción de O₂ y CO₂. Este estudio puede ofrecer sustanciales mejoras en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible o en la valorización de gases de efecto invernadero como el CO₂ mediante reacciones de síntesis electroquímica.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] Reddy, M. V.; Yu, T.; Sow, C. H.; Shen, Z. X.; Lim, C. T.; Subba-Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2792.
- [2] Luo, J.; Wang, L.; Mott, D.; Njoki, P. N.; Lin, Y.; He, T.; Xu, Z.; Wanjana, B. N.; Lim, I.-I. S.; Zhong, C.-J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4342.
- [3] Yu, A.; Liang, Z.; Cho, J.; Caruso, F. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1203.
- [4] Jung, C.; Sánchez-Sánchez, C. M.; Lin, C.-L.; Rodríguez-López, J.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7003.
- [5] Alexeyeva, N.; Sarapuu; Tammeveski, K.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6702.
- [6] Vidal-Iglesias, F. J.; Arán-Ais, R. M.; Solla-Gullón, J.; Garnier, E.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10258.
- [7] Song, C. *Catal. Today* **2002**, *77*, 17.
- [8] Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępnia, I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567.
- [9] Widegren, J.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 569.
- [10] Ohno, H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*; 2011.
- [11] Lewandowski, A.; Świdorska-Moczek, A. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601.
- [12] Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300.
- [13] Rosen, B.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M. R.; Zhu, W.; Whipple, D. T.; Kenis, P. J. a; Masel, R. I. *Science* **2011**, *334*, 643.
- [14] Pandey, S. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *556*, 38.
- [15] Niu, D.; Zhang, A.; Xue, T.; Zhang, J.; Zhao, S.; Lu, J. *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 1498.
- [16] Lee, S.-Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9764.
- [17] Chakrabarti, M. H.; Mjalli, F. S.; AlNashef, I. M.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Bahadori, L.; Low, C. T. *J. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *30*, 254.

- [18] Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 491, 69.
- [19] Abedin, S. Z. El; Pallesh, M.; Meiss, S.; Janek, J.; Endres, F. *Green Chem.* **2007**, 9, 549.
- [20] Huang, J.; Zheng, J.; Sheng, Q. *Microchim. Acta* **2011**, 173, 157.
- [21] Zhang, G.; Zhou, H.; An, C.; Liu, D.; Huang, Z.; Kuang, Y. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, 290, 1435.
- [22] Chai, J.; Li, F.; Hu, Y.; Zhang, Q.; Han, D.; Niu, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17922.
- [23] Hanc-scherer, F. A.; Sánchez-Sánchez, C. M.; Ilea, P.; Herrero, ACS Catal. **2013**, 3, 2935.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El **objetivo principal** de esta Tesis Doctoral es el estudio de las propiedades electrocatalíticas de diferentes nanopartículas metálicas (Pt, Pd, Rh, Au, Ir, ...) y sus diferentes aleaciones en líquidos iónicos como disolvente. Para ello, se estudiarán diversas reacciones de interés como la reducción de CO₂ y O₂ o la oxidación de CO y compuestos C1, C2 (MeOH, HCOOH, ...). Asimismo, se evaluará la influencia tanto del tamaño como de la forma de las nanopartículas metálicas en sus propiedades electrocatalíticas.

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

Esta Tesis Doctoral está planteada para ser realizada en tres grandes bloques:

Bloque 1

Síntesis, caracterización y propiedades electrocatalíticas de nanopartículas monometálicas (Pt, Pd, Rh, Au, Ir,...) en Líquidos Iónicos.

En este primer bloque se sintetizarán las diferentes nanopartículas metálicas mediante la ruta de microemulsiones agua-aceite, ruta sintética que ha sido ampliamente desarrollada en el grupo de investigación en el que se integra esta tesis. Las diferentes nanopartículas

serán caracterizadas por diferentes técnicas incluyendo, Microscopía electrónica de transmisión, Difracción de rayos X, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y mediante Dispersión dinámica de luz, disponible en el grupo de investigación.

En paralelo, las diferentes nanopartículas serán sometidas a estrictos protocolos de limpieza superficial lo que permitirá una adecuada caracterización electroquímica de las mismas. La correcta limpieza de las nanopartículas se evaluará mediante experimentos de voltametría cíclica en disolventes acuosos habituales. Una vez garantizada la “calidad” de las nanopartículas, éstas serán estudiadas en los diferentes líquidos iónicos para investigar diferentes reacciones de interés, tales como:

- Reacción de adsorción/oxidación de CO
- Reacción de oxidación de compuestos C1, C2 (MeOH, HCOOH...)
- Reacción de reducción de CO₂
- Reacción de reducción de O₂

Además, se estudiará el efecto del **tamaño** y de la **forma** de las nanopartículas metálicas en sus propiedades electrocatalíticas. Para ello, será necesario utilizar otras rutas sintéticas distintas de la microemulsión, fundamentalmente rutas coloidales, para preparar las nanopartículas con forma diferente. En este sentido, el grupo de investigación tiene ya un amplio bagaje en la síntesis de nanopartículas con formas preferenciales. Todos estos estudios serán agrupados en función de la **naturaleza del Líquido Iónico** que será, sin duda, uno de los aspectos más relevantes a tener en cuenta.

Finalmente se realizarán ensayos múltiples simultáneos mediante el **Microscopio electroquímico de barrido (SECM)**, disponible en el grupo de investigación, y que permitirán estudiar el comportamiento electrocatalítico de las muestras en condiciones de difusión controladas.

Bloque 2

Síntesis, caracterización y propiedades electrocatalíticas de nanopartículas bimetálicas en Líquidos Iónicos.

En este segundo bloque se seguirá una metodología esencialmente similar a la descrita en el bloque 1 pero para diferentes **nanopartículas bimetálicas**. En particular, se estudiarán sistemas binarios **basados en platino** del tipo, Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh y Pt-Ir entre otros. En estos sistemas binarios, la **composición atómica** de las muestras será sistemáticamente variada y evaluada, en busca de su composición química más adecuada, para cada una de las reacciones electroquímicas mencionadas en el bloque 1.

Además, se evaluará también el efecto del tamaño de partícula y de su forma. Como se ha comentado anteriormente, será necesario utilizar otras rutas sintéticas para preparar las nanopartículas con forma diferente.

Bloque 3

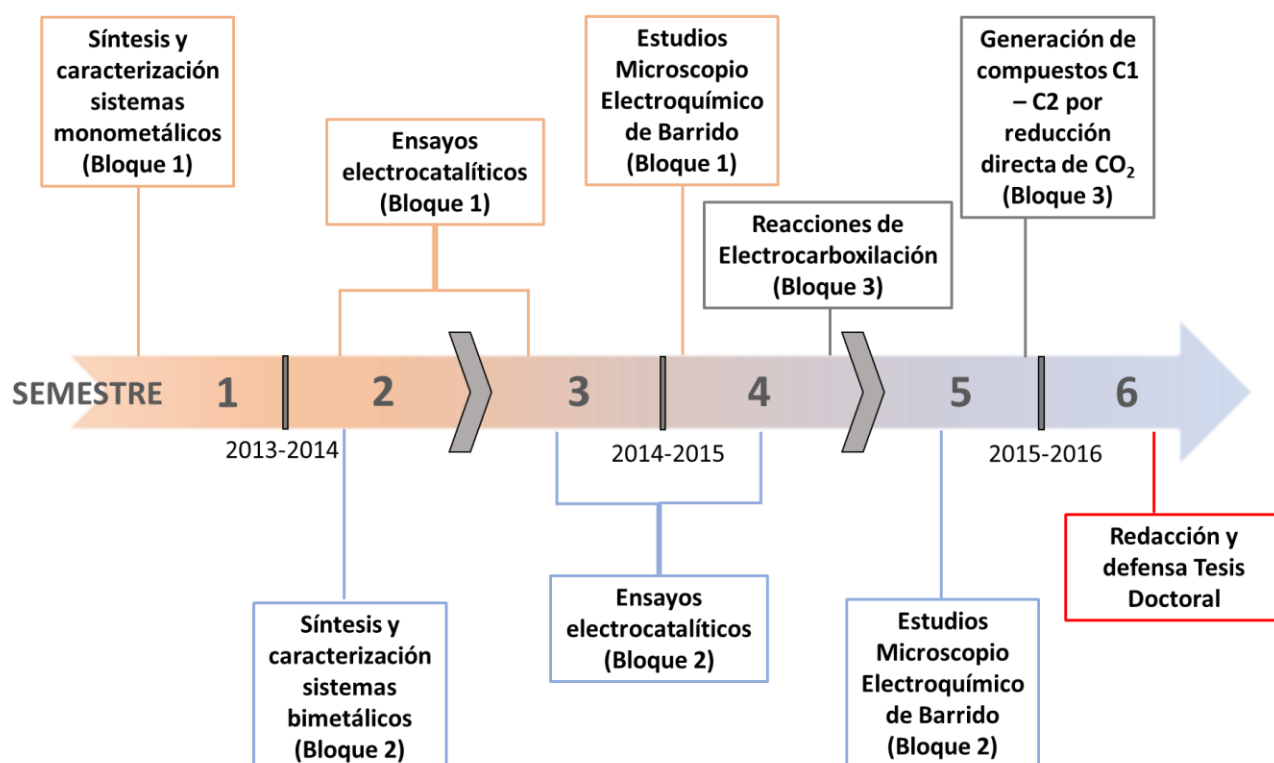
Empleo de Líquidos iónicos en reacciones de valorización de CO₂

En este tercer bloque, nos centraremos fundamentalmente en el proceso de reducción electroquímica de CO₂, proceso que es, sin duda, uno de los grandes retos que debemos afrontar en los próximos años. En este sentido, se estudiará el empleo de Líquidos iónicos como disolvente en diferentes reacciones de valorización de CO₂, y en particular, analizaremos su uso para:

- Reacciones de Electrocarboxilación
- Generación de compuestos C1 – C2 por reducción directa de CO₂

Planificación temporal de la tesis

A pesar de las evidentes dificultades para establecer una detallada planificación temporal de las diferentes tareas y objetivos planteados en esta Tesis Doctoral, se presenta una tentativa de planificación temporal en semestres y subdividida en los bloques presentados anteriormente.



5. Signatures / Firmas

Sgt. / Fdo.: MIGUEL ANGEL MANUEL LOPEZ
El candidat o la candidata al doctorat
El doctorando o la doctoranda
ALICANTE, 13 de MAYO de 20 14



Sgt. / Fdo.: JESÚS NIESTA VALLARCEL
Tutor o tutora
ALICANTE, 13 de MAYO de 20 14



Sgt. / Fdo.: CARLOS MANUEL SÁNCHEZ SÁNCHEZ
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
ALICANTE, 13 de MAYO de 20 14



Sgt. / Fdo.: JOSÉ SOLLA GULLÓN
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
ALICANTE, 13 de MAYO de 20 14

