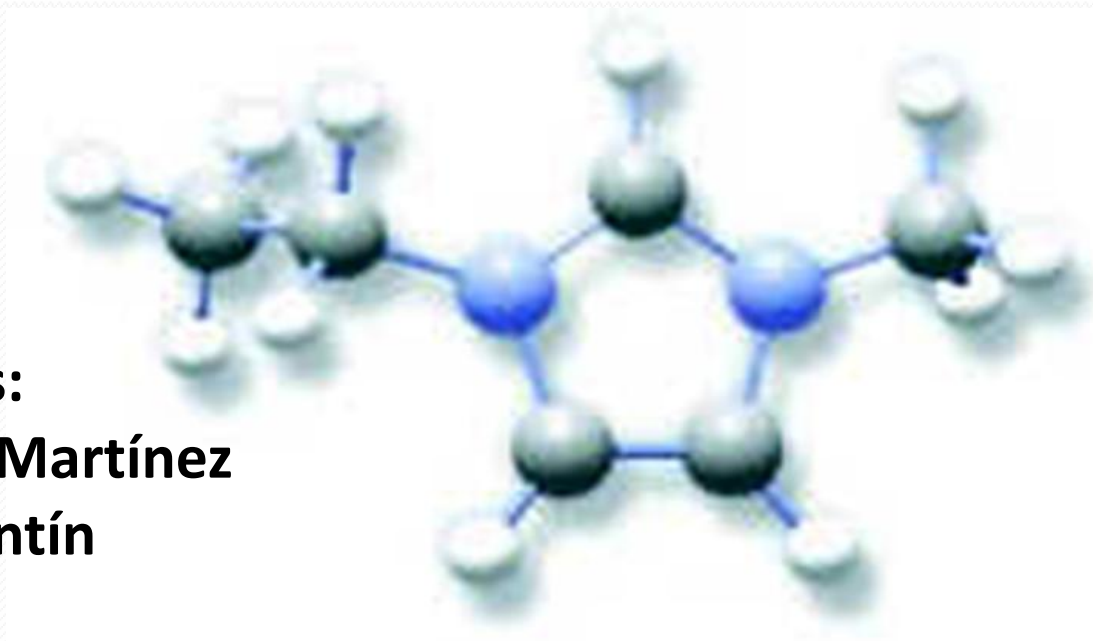


Influencia de la orientación superficial sobre las primeras etapas de depósito electroquímico de metales en líquidos iónicos.

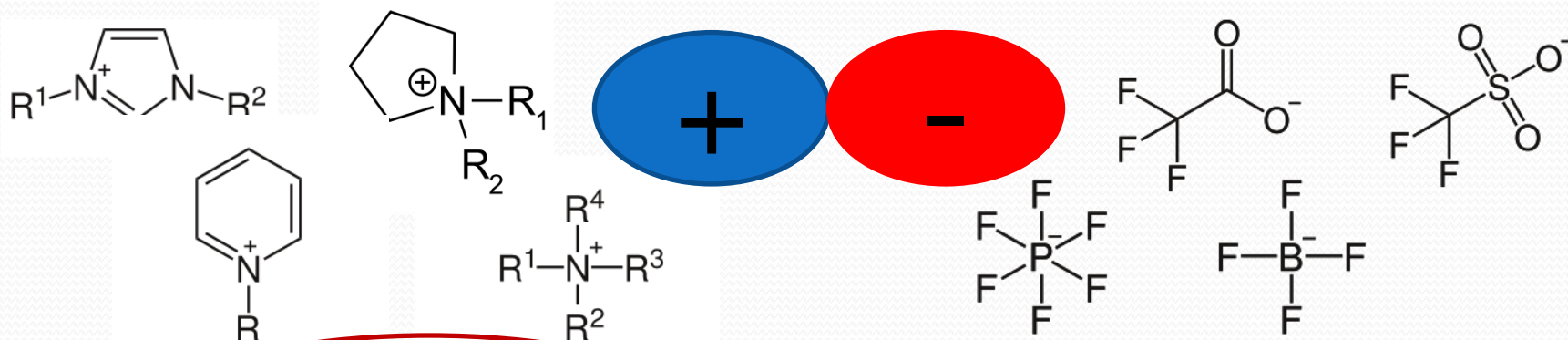
Paula Sebastián Pascual

**Directores de tesis:
Juan Miguel Feliu Martínez
Elvira Gómez Valentín**



LÍQUIDOS IÓNICOS

RTILs (Room temperature Ionic liquids): líquidos compuestos únicamente por sus iones
DES (deep eutectic solvents): Lis de tercera generación. Mezclas eutécticas.



- Suficiente conductividad intrínseca
- Bajo punto de fusión
- Amplia ventana electroquímica
- Buenos disolventes

- Volatilidad despreciable
- Viscosidad moderada/alta
- Alta polaridad
- Estabilidad química y térmica

Dispositivos de
almacenamiento
de energía

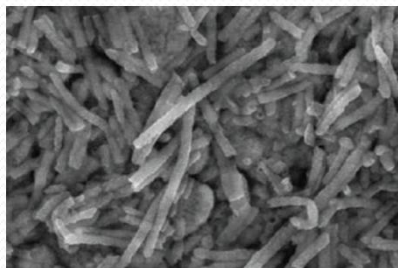
Bioelectroquímica
Biociencia

Biomecánica

Electrodepósito

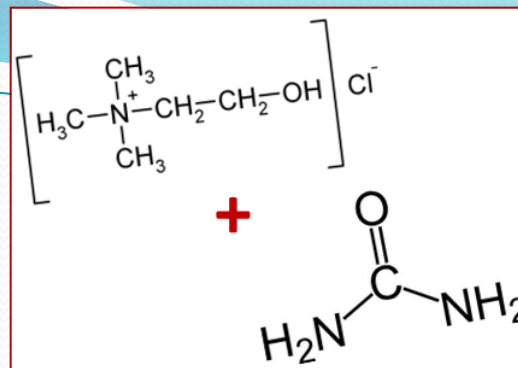
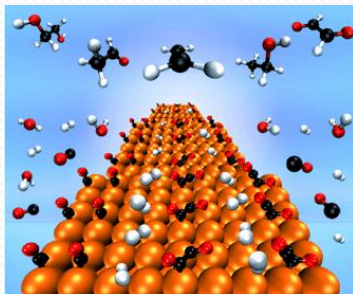
Electrodeposición

Recubrimientos
Nanoestructuras
Semiconductores

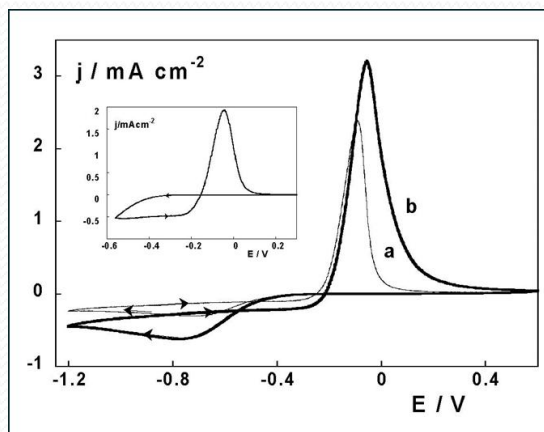


M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, Hiroaki Ohno and Bruno Scrosati. *Nat. Mat.* 2009, 621-629

Depósito de monocapas.
Modifica las propiedades catalíticas del sustrato

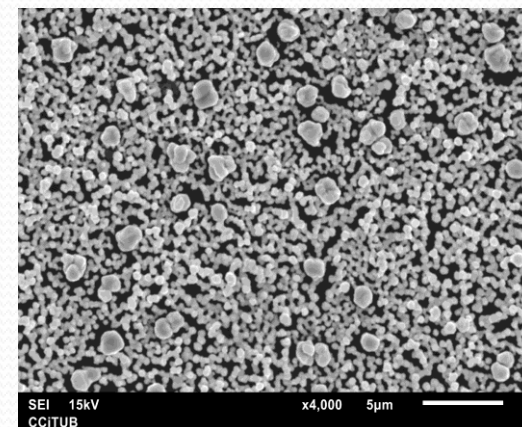


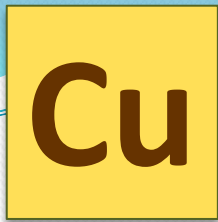
Ag



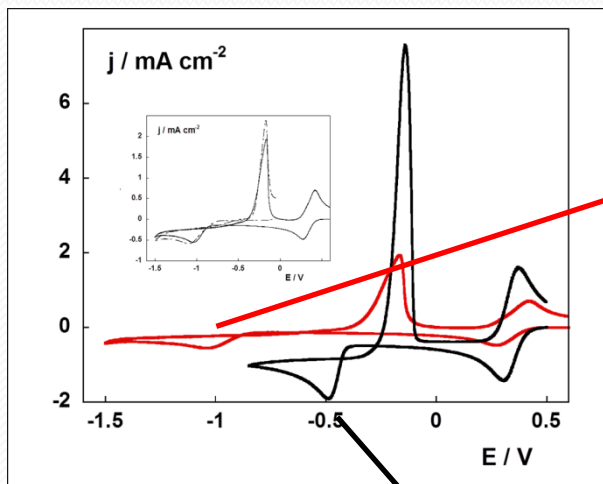
El DES influye tanto en el mecanismo de formación del electrodeposición como en su morfología

P. Sebastián, E. Vallés and E. Gómez,
Electrochim. Acta, 2013, 112, 149.



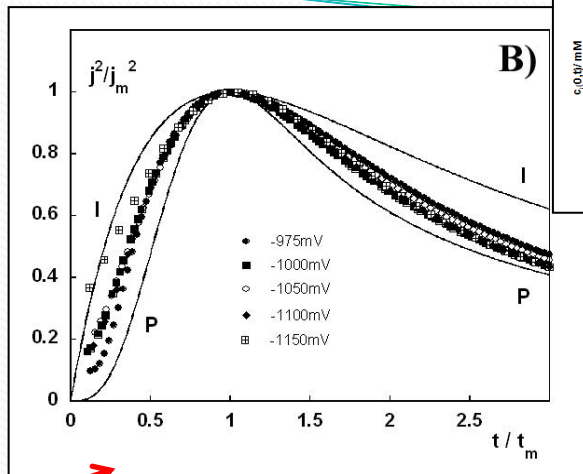


P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez,
Submitted 2014,.

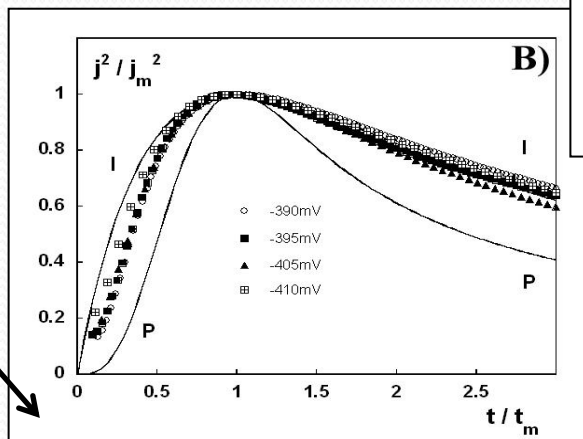


Velocidad de barrido:
50mV/s

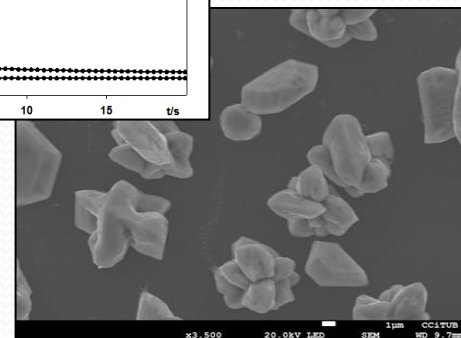
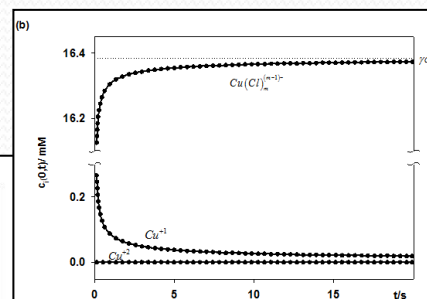
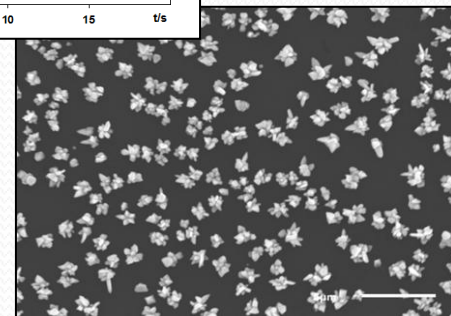
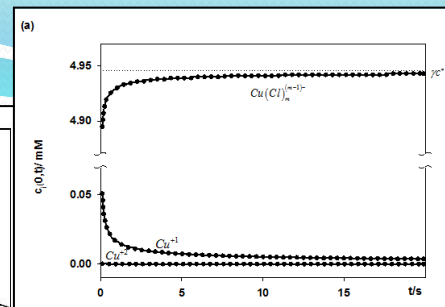
DES vs medio
acuoso
exceso Cl⁻



CuCl₂ 0.05M +DES

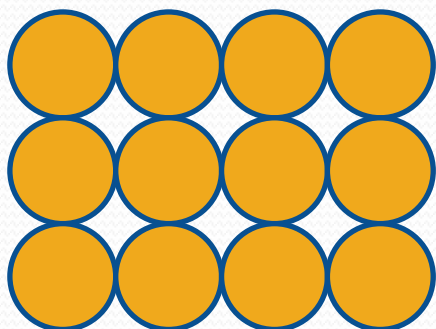


CuCl₂ 0.01M + NaCl 3M

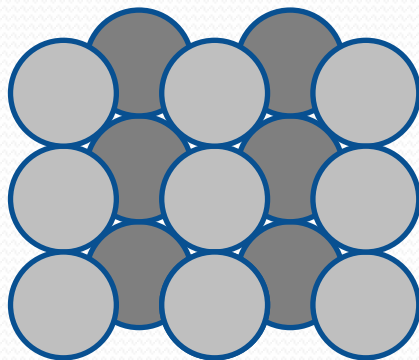
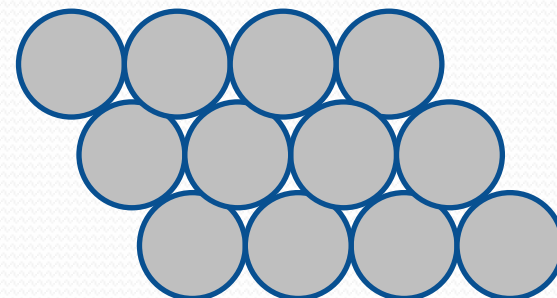


P. Sebastián, E. Vallés and E. Gómez, *Electrochim. Acta*,
2014, 123, 285.

En el laboratorio de Electroquímica de Superficies de la Universidad de Alicante también se ha comenzado a trabajar sobre superficies cristalinas de platino¹



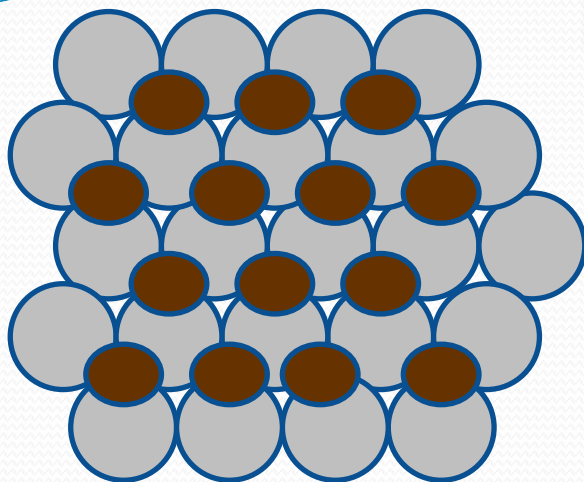
***SE PRETENDE ABORDAR
EL ESTUDIO DE DEPÓSITO
ELECTROQUÍMICO EN
SUPERFICIES DEFINIDAS***



**RTILs: 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium
bistrifluoromethylsulfonylimide
DES : choline chloride and urea**

1) 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.

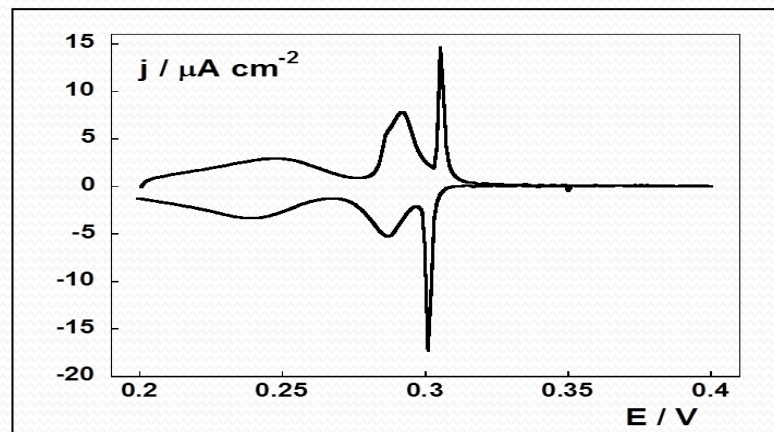
UPD de Cu en Au(111)



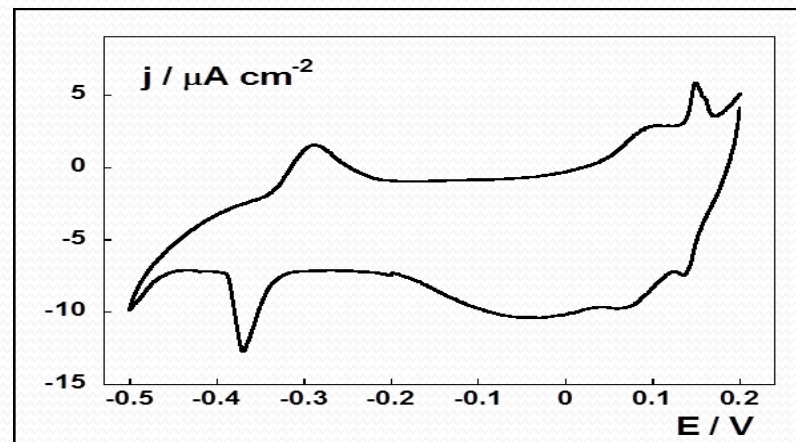
¿De qué depende la estructura final de las adcapas UPD?:

- 1) La naturaleza del disolvente
- 2) El electrodo

**COMO OBJETIVO MÁS ESPECÍFICO
SE PRETENDE INVESTIGAR EL
DEPÓSITO UPD DE METALES COMO
*Ag y Cu***



CuSO₄ 1mM + KBr 3mM + H₂SO₄ 0.5M en Au (111). Velocidad de barrido: 2mV/s.



CuCl₂ 0.02M en DES sobre Au (111). Velocidad de barrido: 5mV/s

Depósito UPD



Diferencia entre las funciones de trabajo del metal depositado y del metal sustrato



Necesitamos conocer la función equivalente a ϕ en un entorno electroquímico.

Esta función es el potencial de carga cero (pzc)

EXISTE CIERTA DIFICULTAD A LA HORA DE DETERMINAR EL PZC DE LA INTERFASE M/IL^{2,3}

- el tipo de anión y catión que componen el IL
- la diferencia de tamaño entre ambos
- la geometría (asimetría) que presenten...

2) A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* 111(2007) 5545-5557.

3) Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Yi-Min Wei, Jia Wei Yan, Bing-Wei Mao, *Chem Phys Chem* 11 (2010) 2764-2778.

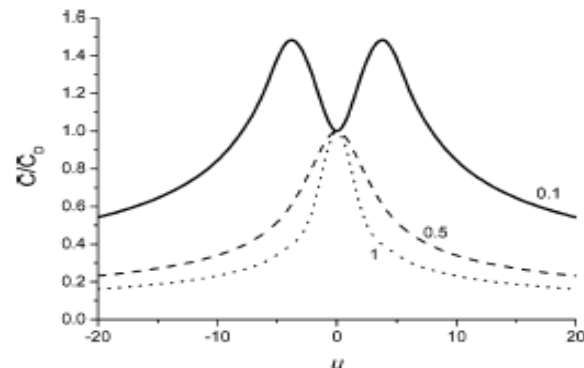


Figure 2. Double-layer capacitance as a function of electrode potential for indicated values of the lattice-saturation parameter, γ : bell-shape versus camel-shape behavior.

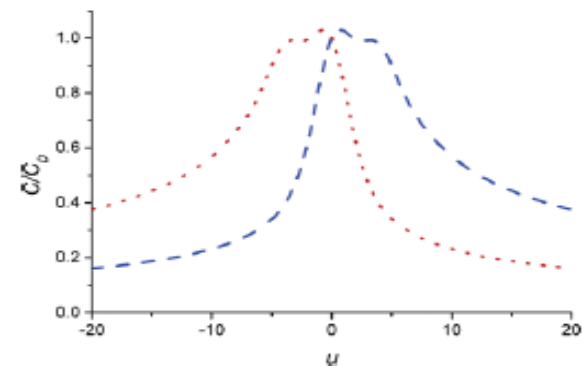
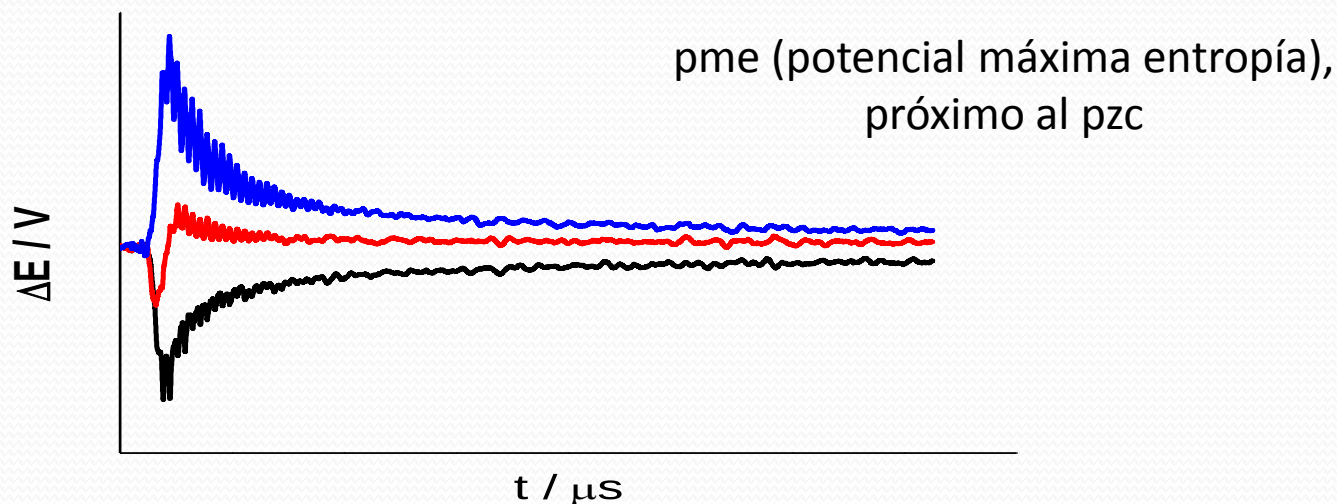


Figure 3. How the difference in the size of ions may affect the capacitance curve. Red (dotted) curve: $\gamma_+ = 0.2$, $\gamma_- = 1$; blue (dashed) curve: $\gamma_- = 0.2$, $\gamma_+ = 1$.

¿Qué otra alternativa tenemos para caracterizar la interfase metal /IL?

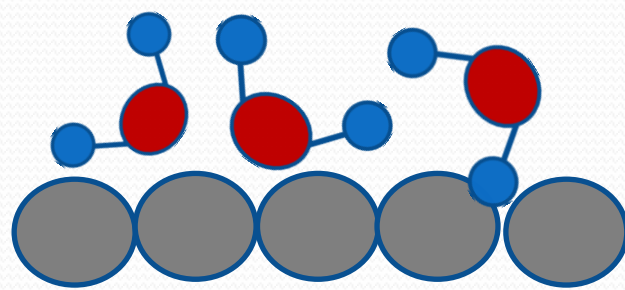
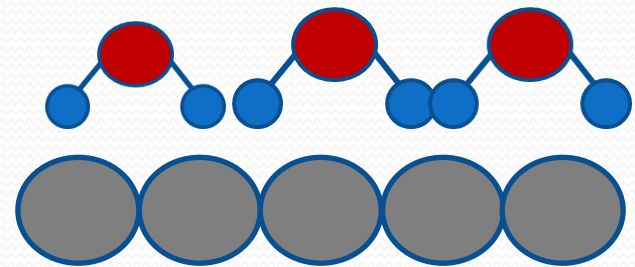
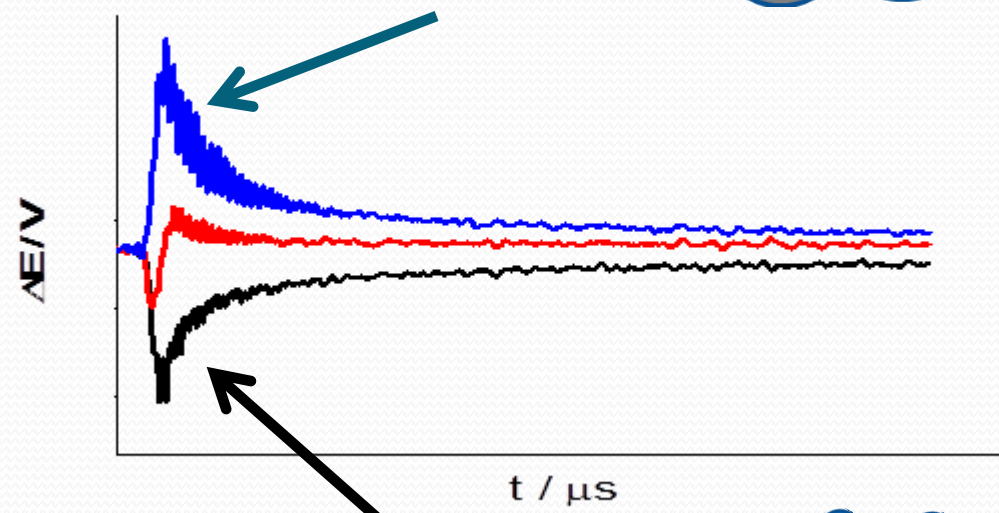
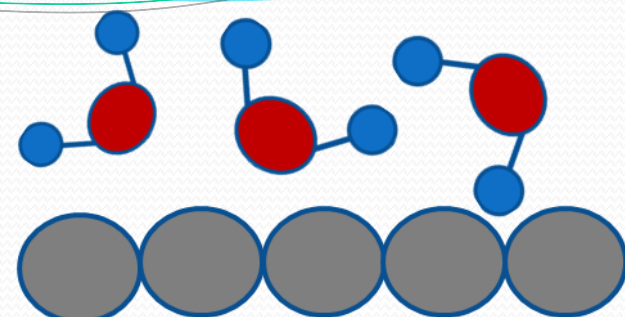
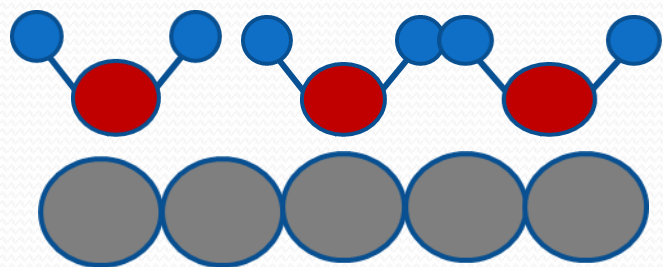
Una posible alternativa podría ser el uso de los métodos de salto de temperatura⁴⁻⁵.



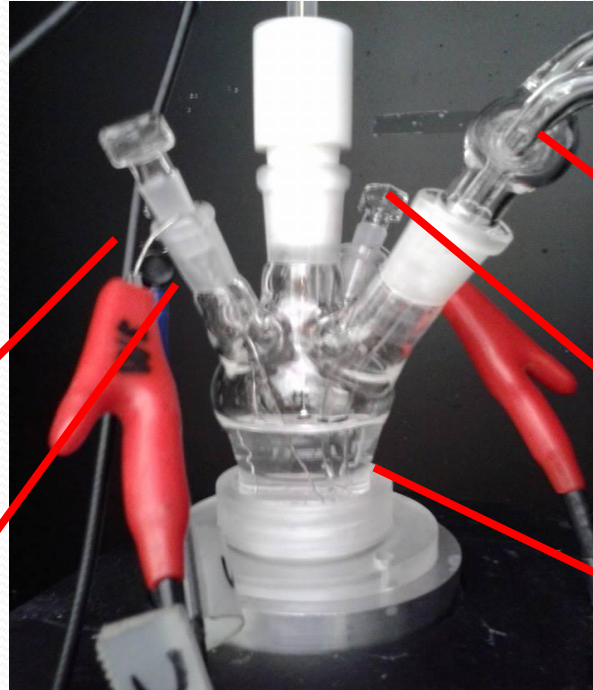
4) V. Climent, B. A. Coles and R. G. Compton. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 5258-5265

5) V. Climent, B. A. Coles and R. G. Compton. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 5988-5996

6) N. García-Araez, V. Climent and J. M. Feliu. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3824-3833



¿Cómo funciona?



- RE: Pd (medio acuoso), Ag(Li)
- CE: Hilo de Pt
- WE 1: monocrystal de Pt
- WE 2: Hilo de Pt

Gases

RE

WE 1 (monocrystal)

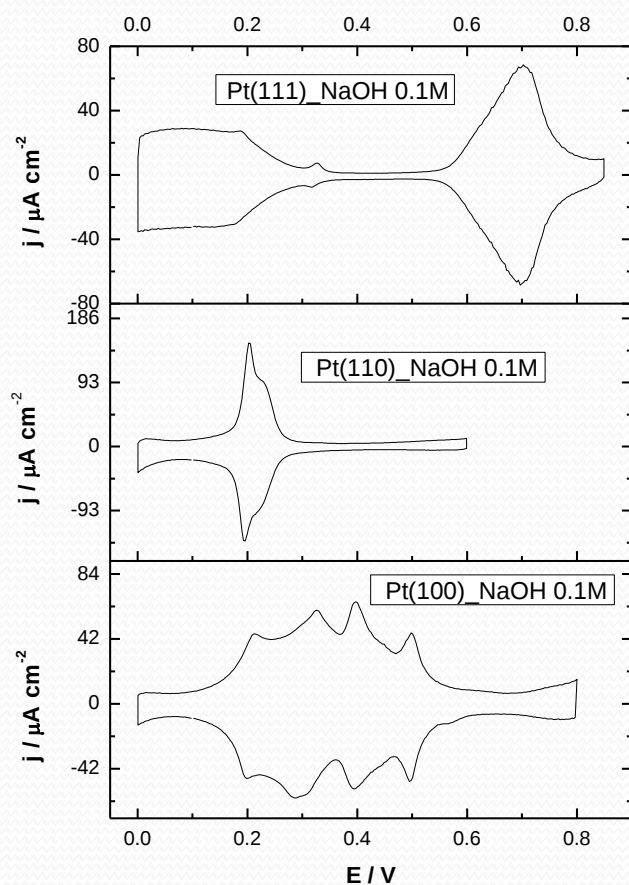
WE 2

CE

Registramos la diferencia de potencial entre ambos electrodos de trabajo (amplificada) en la escala de tiempo (micro segundos) a circuito abierto.

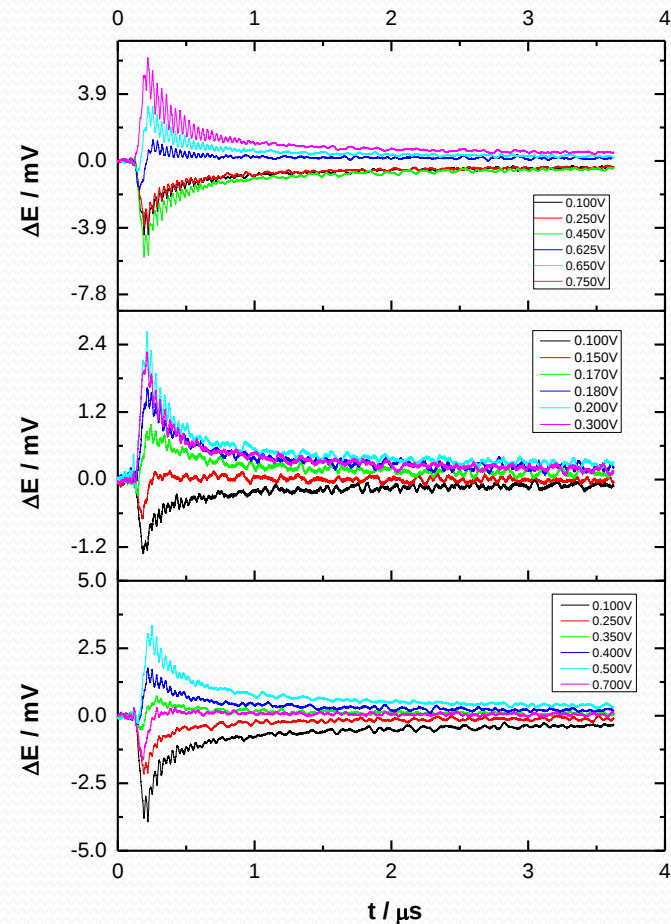
RESULTADOS PREVIOS EN MEDIO ACUOSO:

Potencial de máxima entropía para los planos basales en NaOH 0.1M



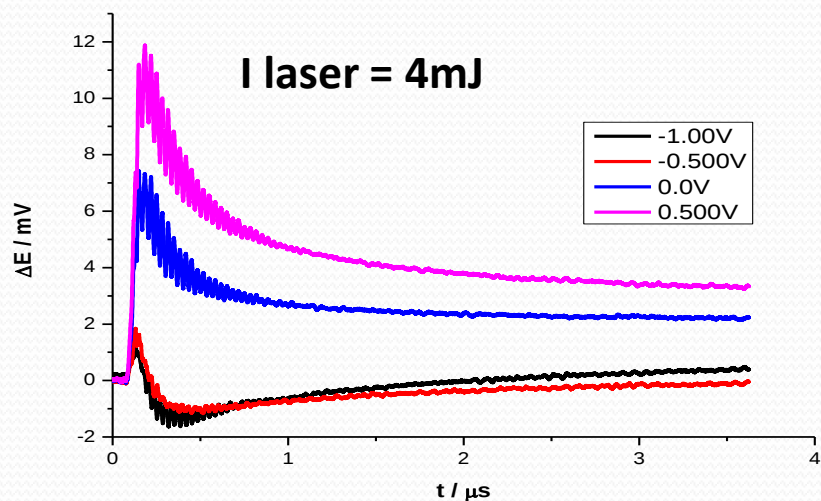
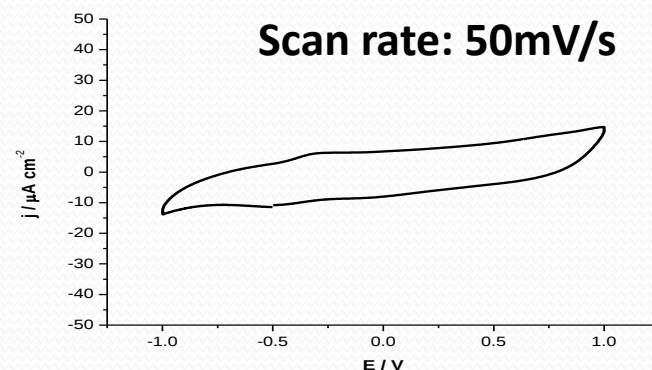
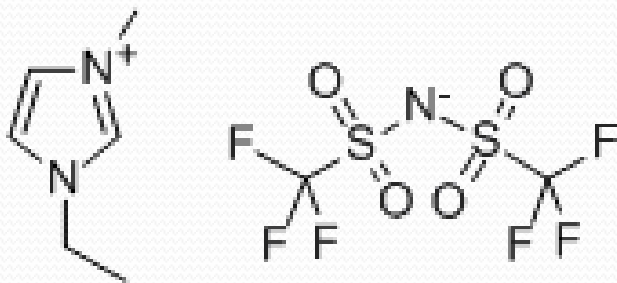
1.2-1.6mJ

pme Pt(111) > pme Pt(100) > pme Pt (110)



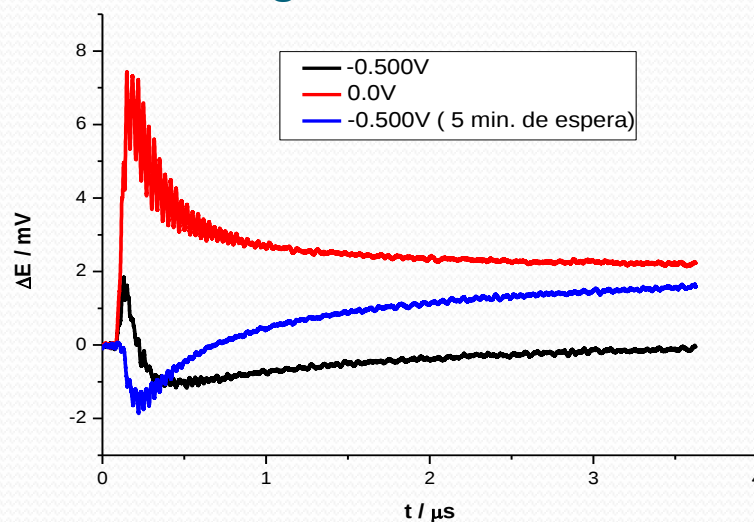
plano basal	pme / V
Pt(111)	0.625
Pt(100)	0.350
Pt(110)	0.170

¿¿Y en líquido iónico??



Al esperar 5-10 minutos con el electrodo en configuración menisco a un potencial $E = -0.500\text{V}$, se invierte la señal obtenida tras el pulso láser.

A potenciales negativos la señal es positiva mientras que a potenciales más negativos aparece una contribución negativa más lenta



Para profundizar en el estudio de la interfase M/IL, en concreto, a NIVEL MOLECULAR, sería conveniente el uso de otras técnicas como:

MICROSCOPÍAS DE SONDA PRÓXIMA

STM: scanning electron microscopy

AFM: atomic force microscopy

Está programada una estancia en el grupo de investigación de la profesora Mao en la universidad de Xiamen .

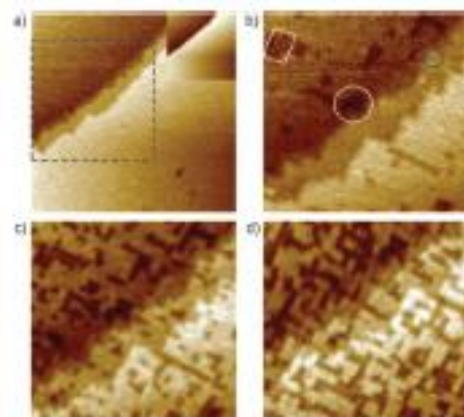


Figure 2. Sequence of STM images of Au(100) in [BMI]BF₄ showing adsorption of BMI⁺ cations: a) -0.7 V; 15 min after (a) at b) -0.7, c) -0.8, and d) -0.950. The inset of (a) shows the bare surface of Au(100) at -0.650V. Images (b-d) show the zoomed area marked by the dashed square in (a). Scan size: a) 100x100, b-d 60x60nm²

Y. Z. Su, Y.C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen and B. W. Mao. Angew. Chem, 2009, 121,5250-5253

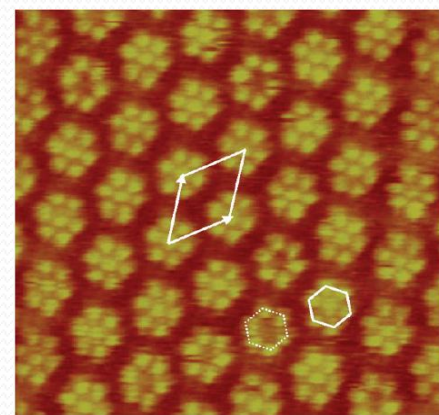


Figure 2: Ordered array of supramolecular structures of SbCl₃ on Au(111) in the BMIBF₄ containing 0.01M SbCl₃ in the potential range 0.08 to -0.2V. Scan size: 10nmx10nm. Tunneling current: 1nA. Bias voltage: 100mV

Y.C. Fu, Y. Z. Su, D. Y. Wu, J. W. Yan, Z. X. Xie and B. W. Mao. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14728-14737

	SEMESTRE 1	SEMESTRE 2
AÑO 1	• Depósito másico Cu y Ag en un DES • UPD Cu en Au(111) en el DES • Iniciación en el trabajo con los monocristales • Puesta a punto laser pulsante	• Estudio interfase/ NaOH con láser pulsante • Estudio interfase M/LI con la pulsante • Estudio UPD en monocristales en IL
AÑO 2	• Estancia de investigación (Xiamen). • Estudio adsorción irreversible adátomos en IL y comparación con procesos UPD • Experimentos pulsante a distintas T	• Se intentará describir y plantear un modelo para la interfase M/IL • Pulsante aplicada superficie modificadas
AÑO 3	• Experimentos seleccionados con técnicas auxiliares: microscopías y espectroscopías	• Estudio de superficies policristalinas modificadas con nanopartículas con formas preferenciales
AÑO 4	• Estudios de la reactividad de las adcapas en electrocatálisis • Posible estancia a la universidad de Cornell	