

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Valentín Briega Martos	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 74364674Q	Correu electrònic / Correo electrónico valentinbriega@gmail.com
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocátalisis fundamental y aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudios avanzados sobre la reacción de reducción de oxígeno	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

La reacción de reducción de oxígeno es probablemente la reacción electroquímica de mayor relevancia práctica entre aquellas para las que no existe todavía un control satisfactorio, y por tanto continúa siendo objeto de numerosas investigaciones. Esta reacción está implicada en las pilas de combustible, en las baterías litio-aire, en procesos de corrosión, etcétera. De entre todos los metales puros, el Pt es el que presenta la mejor actividad electrocatalítica para el proceso de reducción del oxígeno a agua. A pesar de esto, los sobrevoltajes necesarios para que esta reacción tenga lugar a una velocidad razonable están en torno a 0,3 V, lo cual supone una pérdida importante en eficiencia energética. En el caso de las pilas de combustible de hidrógeno, más del 50% de las pérdidas en eficiencia del proceso global están relacionadas con el cátodo, lo que supone el principal obstáculo en la implantación de estos dispositivos. Por tanto, una mejora significativa de la eficiencia energética puede significar que la tecnología que ahora está en fase incipiente de utilización alcance una implantación generalizada. Existe el convencimiento general de que, para lograr este objetivo, es necesario comprender de forma precisa el mecanismo de esta reacción y determinar así los factores fundamentales que afectan a su velocidad. A pesar de los muchos esfuerzos realizados a este respecto, este objetivo no se ha conseguido aún. El principal motivo es que no se han podido detectar los distintos intermedios del proceso mediante las técnicas espectroscópicas disponibles en la actualidad (en el proceso de reducción se intercambian 4 electrones, lo que necesariamente implica la existencia de varios intermedios de reacción). De forma general, se postula un mecanismo con dos posibles vías, una directa y otra en la que el H_2O_2 es una de las posibles especies intermedias de un mecanismo secuencial.

El equipo de investigación de Electroquímica de Superficies tiene una amplia experiencia en la electrocátalisis de reacciones asociadas a las pilas de combustible. En los últimos proyectos del plan nacional de I+D ha estudiado reacciones de oxidación asociadas a las pilas de combustible, centrando la investigación en estudiar y comprender los efectos de la estructura superficial y de la composición en reacciones anódicas. El estudio de reacciones de reducción se ha realizado principalmente asociado a proyectos de los programas marco de investigación de la Unión Europea. En el primero de ellos, "Clean Technology Hydrogen Peroxide Generation", del V programa marco, se estudió la reacción de reducción

de O_2 para producir H_2O_2 a la vez que se obtenía energía en pilas de combustible. En el segundo de ellos ("Nanostructures For Energy and Chemical Production", del VI programa marco) se amplió el estudio a las reacciones de epoxidación. Aunque se trabajó con monocristales de Pt y de estos proyectos salieron los trabajos de las referencias [1-3] la mayoría de los estudios se centraron en electrodos de oro [4-8], ya que este metal produce en la mayoría de las condiciones H_2O_2 como producto final. El proyecto europeo más reciente es una red Marie Curie ("Surface Electrochemical Reactivity in Electrocatalysis: a Combined Theoretical and Experimental Approach", ELCAT) centrada en las reacciones de reducción de nitrato, CO_2 y O_2 . En este periodo se ampliaron los estudios de la reducción de oxígeno al medio básico [9]. Al establecer que el inicio de la reacción de reducción de oxígeno tiene lugar a potenciales en los que la superficie está parcialmente oxidada (o hay un recubrimiento elevado de OH), se empezó a estudiar las etapas de oxidación de la superficie, ya que la estabilidad superficial es un parámetro que se debe controlar [10,11]. Este factor afecta tanto a la reducción de oxígeno como a las reacciones redox del H_2O_2 [12-14].

Como parte del presente proyecto, se ha continuado estudiando la reducción de oxígeno sobre electrodos monocristalinos de platino, intentando comparar las características de esta reacción sobre electrodos modelo, que pueden compararse con los resultados calculados teóricamente utilizando técnicas DFT, y se publicaron algunos artículos relevantes que se habían realizado anteriormente [15]. Se llegó a proponer una curva de reactividad ideal para una superficie de Pt(111) exenta de defectos, obtenida por extrapolación (a densidad cero de defectos) del comportamiento de superficies escalonadas de terraza larga [16]. También se estudió la oxidación y reducción del peróxido de hidrógeno, molécula que se ha propuesto como intermedio estable de la reacción en determinadas superficies y se observó un posible cambio de mecanismo en la oxidación, involucrando una etapa química con los óxidos superficiales de Pt, de forma que la transferencia electrónica se debe a la regeneración de estos óxidos [17]. Sobre electrodos nanoparticulados se publicaron resultados en colaboración con la universidad de Tartu [18]. Por otro lado se encontró un nuevo ácido cuyo anión no se adsorbe específicamente y que puede ser muy útil a la hora de plantear modelos de estructuración del disolvente en la interfase Pt(111)/disolución ácida [19].

2. Bibliografía más rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] M.D. Maciá, J.M. Campina, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem., 564 (2004) 141.
- [2] A. Kuzume, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem., 599 (2007) 333.
- [3] A. Berna, A. Kuzume, E. Herrero, J.M. Feliu, Surf. Sci., 602 (2008) 84.
- [4] A. Prieto, J. Hernández, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Solid State Electrochem., 7 (2003) 599.
- [5] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. Electroanal. Chem., 574 (2004) 185.
- [6] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 12651.
- [7] J. Hernández, E. Herrero, J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, J.M. Feliu, A. Aldaz, Shape-dependent electrocatalysis: Oxygen reduction on gold nanoparticles, in, vol. PV 2005-11, 2005, pp. 200.
- [8] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 14078.
- [9] R. Rizo, E. Herrero, J.M. Feliu, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 15416.
- [10] A. Bjorling, E. Ahlberg, J.M. Feliu, Electrochem. Commun., 12 (2010) 359.
- [11] A. Bjorling, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 15509.
- [12] A.M. Gomez-Marin, K.J.P. Schouten, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, Electrochem. Commun., 22 (2012) 153.
- [13] E. Sitta, A.M. Gomez-Marin, A. Aldaz, J.M. Feliu, Electrochem. Commun., 33 (2013) 39.
- [14] A.M. Gomez-Marin, J.M. Feliu, Chemsuschem, 6 (2013) 1091.
- [15] A.M. Gomez-Marin, R. Rizo, J.M. Feliu, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1685.
- [16] A.M. Gómez-Marín, J.M. Feliu, Catal. Today, 244 (2015) 172.
- [17] E. Sitta, J.M. Feliu, ChemElectroChem, 1 (2014) 55.
- [18] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, ChemElectroChem, 1 (2014) 1338.
- [19] A.P. Sandoval, M.F. Suárez-Herrera, V. Climent, J.M. Feliu, Electrochem. Commun., 50 (2015) 47.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

1. Estudiar la influencia del agua como reactivo en el mecanismo de reacción de reducción de oxígeno sobre platino
2. Determinar el papel de las especies adsorbidas en el mecanismo de reacción
3. Determinar el papel del peróxido de hidrógeno en el mecanismo de reacción

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

Metodología e hipótesis

Objetivo 1. Estudiar la influencia del agua como reactivo en el mecanismo de reacción de reducción de oxígeno sobre platino

La influencia del agua en el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno se estudiará usando disolventes orgánicos, acetonitrilo en primer lugar y posteriormente algún líquido iónico, empleando electrodos monocristalinos de platino. El equipo de investigación ha comenzado recientemente una línea de investigación de uso de líquidos iónicos en electroquímica, por lo que se elegirá un líquido iónico con el que se haya trabajado anteriormente y que se considere adecuado según sus propiedades de acuerdo con estos estudios previos. Así, se compararán resultados obtenidos en ausencia total de agua con los obtenidos con cantidades controladas de agua. Para el primer caso será necesario trabajar en cámaras de atmósfera controlada y con sistemas de destilación a bajas presiones para evitar así la contaminación del agua atmosférica. Se pretenderá comparar los resultados con los obtenidos en medios acuosos, y para poder conseguirlo se tendrá que trabajar siguiendo protocolos de limpieza equivalentes a los desarrollados en dichos medios y garantizar así que los resultados no estén alterados debido a la presencia de trazas de contaminación.

En primer lugar se realizarán estudios en ausencia de oxígeno ya que los datos que hay disponibles de la caracterización de la interfase son mucho más reducidos que en el caso de la interfase acuosa. El primer estudio será la caracterización voltamétrica del medio empleado determinando los intervalos de adsorción de las distintas especies presentes en éste. A continuación se obtendrán datos sobre el potencial de máxima entropía de la superficie (el cual es muy próximo al potencial de carga cero) para lo cual se empleará la técnica de relajación de salto de temperaturas por láser pulsante, que ya ha sido empleada con éxito en interfases acuosas. Con todos estos datos se podrá establecer una escala común a los distintos medios empleados, tanto con agua como en ausencia de ésta, para poder establecer correlaciones fiables. Por otro lado, la espectroscopía infrarroja será muy útil para caracterizar la interfase la presencia de agua en experimentos con cantidades controladas de agua, ya que las bandas de agua son muy características y se puede seguir su evolución con el potencial de trabajo y su dependencia con las condiciones experimentales. Se podrá distinguir entre agua en el seno y agua interfacial gracias a que las cantidades de agua serán muy bajas, aprovechando la existencia de las diferentes frecuencias de vibración en cada caso, relacionadas con las diferencias en la formación de puentes de hidrógeno.

Posteriormente se realizarán estudios en presencia de oxígeno. Los primeros experimentos se realizarán por voltametría cíclica mediante electrodos monocristalinos de platino empleando la configuración de electrodo rotatorio de menisco colgante HMRE para estudiar el efecto de la concentración del agua y la estructura superficial, buscando determinar el producto final (agua, peróxido de hidrógeno u otras especies posibles). En este sentido puede ser importante realizar experimentos en sistemas de flujo para poder establecer mejor este resultado. Otra de las posibles técnicas a emplear es la técnica de espectrometría de masas acoplada a la célula electroquímica (DEMS), pues permitiría detectar la formación de agua que sería analizada por el espectrómetro de masas.

Se dispone de menos datos de estos medios y la experiencia con electrodos monocristalinos es muy reducida, por lo que los trabajos se desarrollarán de forma más lenta que en el caso de medios acuosos, teniendo que hacer un trabajo de comprobación y validación de resultados, etapa que no es necesaria cuando se trabaja con medios acuosos ya que los protocolos están muy automatizados.

Objetivo 2. Determinar el papel de las especies adsorbidas en el mecanismo de reacción.

En este momento ya hay estudios sobre la reactividad de las distintas superficies de platino y su relación con el pH. Para profundizar en estos estudios y entender las diferencias encontradas entre el medio ácido y

básico se llevarán a cabo distintas experiencias en presencia de oxígeno. En primer lugar se pretenderá trabajar a concentraciones bajas de oxígeno, ya que en este caso las corrientes límite por difusión son bajas y por tanto se puede estudiar de forma simultánea los procesos superficiales y determinar si éstos afectan a la reacción de reducción. Inicialmente se realizarán experiencias electroquímicas con superficies bien definidas usando la configuración HMRE, y después se usarán sistemas de flujo forzado que permitirán analizar mediante técnicas de espectroscopía infrarroja la cantidad de H_2O_2 formado durante el proceso. También se estudiará el efecto de la presencia de óxidos superficiales a la reacción de reducción así como su relación con el potencial al cual ésta comienza. Además se pueden hacer experiencias de impedancia para analizar si la adsorción de OH y O se ve alterada por la presencia de oxígeno en la disolución. Para ampliar los estudios con superficies bien definidas se usarán nanopartículas para determinar si el comportamiento sigue las mismas pautas que con las superficies bien definidas, tanto en medio ácido como básico. Se emplearán técnicas electroquímicas, como la microscopía de barrido electroquímico, la cual permite en una sola experiencia estudiar varias muestras con distintas características y determinar la actividad de cada una de ellas bajo las mismas condiciones, y también sistemas de flujo forzado.

Objetivo 3. Determinar el papel del peróxido de hidrógeno en el mecanismo de reducción.

Se realizarán estudios voltamétricos para analizar cómo influye el pH de la disolución y la estructura superficial a la reacción de oxidación/reducción del peróxido de hidrógeno. Para ello se partirá de los datos obtenidos en el objetivo 2 para caracterizar la interfase (potencial de carga cero y adsorción de O y OH). Interesa estudiar tanto la oxidación como la reducción del H_2O_2 , ya que la oxidación interesa inhibirla mientras que la oxidación interesa catalizarla. Se estudiará también el efecto de la formación de óxidos superficiales para la reacción de oxidación. Con el fin de determinar cuál es el papel de los óxidos superficiales en la oxidación del peróxido de hidrógeno también se realizarán estudios mediante DEMS con especies marcadas isotópicamente. El marcaje isotópico permitirá establecer la procedencia de los dos átomos de oxígeno de la molécula O_2 (de la molécula H_2O_2 o de los óxidos superficiales). Por último, se llevarán a cabo para sistemas escogidos cálculos de energías de adsorción y frecuencias vibracionales para el H_2O_2 en superficies Pt(hkl) con distintos recubrimientos de OH y O adsorbidos, analizándose también el efecto de un campo eléctrico externo sobre estos sistemas.

Planificación temporal

	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Búsqueda bibliográfica						
Objetivo 1						
Objetivo 2						
Objetivo 3						
Redacción de la tesis						

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Los resultados se publicarán en revistas del Journal Citation Report (JCR) de las áreas de Química Física o Electroquímica. Se prevén al menos cuatro trabajos publicados en revistas de alto factor de impacto. Se mandarán comunicaciones a los congresos de la "International Society of Electrochemistry" (ISE) y de la "Electrochemical Society", además de otros congresos a los cuales se pudiese participar por temática.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
Sí ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
Sí ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos
Sí ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Sí ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Sí ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
Sí ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Sí ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Sí ☐ No ☒

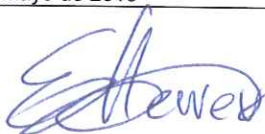
Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius. Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos. Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.

5. Signatures / Firmas



Sgt. / Fdo.: Valentín Briega Martos
El candidat o la candidata al doctorat
El doctorando o la doctoranda
Alicante, 13 de Mayo de 2015



Sgt. / Fdo.: Enrique Herrero Rodríguez
Tutor o tutora
Alicante, 13 de Mayo de 2015



Sgt. / Fdo.: Enrique Herrero Rodríguez
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
Alicante, 13 de Mayo de 2015



Sgt. / Fdo.: Juan M. Feliu Martínez
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
Alicante, 13 de Mayo de 2015