

**PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN**

|                                                                                                                                                            |                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Candidato candidata a doctor / Doctorando o doctoranda<br><b>Ricardo Alonso Martínez Hincapié</b>                                                          |                                                                           |
| DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE<br><b>AO407244</b>                                                                                               | Correu electrònic / Correo electrónico<br><b>ricuardomartin@gmail.com</b> |
| Programa de doctorat / Programa de doctorado<br><b>Electroquímica. Ciencia y Tecnología</b>                                                                |                                                                           |
| Línea de recerca / Línea de investigación<br><b>Electrocatalisis fundamental y aplicada</b>                                                                |                                                                           |
| Títol de la tesi / Título de la tesis<br><b>Efecto del pH en la Estructura de la Doble Capa Eléctrica y su Influencia en la Reactividad Electroquímica</b> |                                                                           |

**MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA**  
**MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN**

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

La interfase sòlido/líquido es importante a nivel fundamental, lo que repercute en su aplicación práctica[1]. El desarrollo eficaz de celdas de combustible, baterías u otros tipos de dispositivos electroquímicos debe estar acompañado por un profundo conocimiento de los procesos que ocurren en la interfase ya que éstos son los principales responsables del comportamiento de estos dispositivos. La interfase platino/disolución puede ser considerada un sistema modelo para el estudio de las interfases existentes entre una superficie electrocatalítica y una disolución. Una de las principales características de la interfase platino/disolución es su potencial de carga cero. El concepto de potencial de carga cero fue introducido por Frumkin en 1928. Como se demostró después, el comportamiento electroquímico de un metal está influenciado por su potencial de

carga cero y tiene una vital importancia en procesos tales como: estructura de la doble capa eléctrica, adsorción y electrocatálisis[2]. La electroquímica de la primera mitad del siglo veinte fue desarrollada principalmente haciendo uso de metales líquidos, especialmente, mercurio. La determinación de los potenciales de carga cero no fue ajena a esta tendencia y casi la totalidad de los primeros trabajos fueron realizados usando como electrodos metales líquidos. La determinación del potencial de carga cero en electrodos de metales líquidos fue realizada principalmente por medio de técnicas electrocapilares[3], aunque, también se usaron otras técnicas como: método de las disoluciones cero, *scraping*, entre otras.

La determinación de los potenciales de carga cero en electrodos sólidos no es sencilla y tiene complicaciones inherentes que no permiten el uso de las técnicas usadas con electrodos de metales líquidos. En un electrodo sólido no es posible renovar constantemente la superficie, su superficie es intrínsecamente heterogénea y, además, pueden estar presentes defectos superficiales en forma de escalones, esquinas o islas. Por otro lado la composición de la superficie puede cambiar, considerando la presencia de óxidos.

Dentro del grupo de los electrodos sólidos es posible encontrar dos tipos de electrodos: electrodos que adsorben hidrógeno y electrodos que no lo hacen. La determinación de los potenciales de carga cero para electrodos que no adsorben hidrógeno, como oro o plata pueden ser realizada por medio del método propuesto por Vorsina y Frumkin en 1939 el cual consiste en hallar el mínimo en la capacidad diferencial en disoluciones diluidas. Este método está basado en la teoría de Gouy-Chapman para la doble capa eléctrica y esencialmente coincide con la metodología usada para el electrodo de mercurio. La teoría establece que el espesor de la doble capa en el caso de un electrolito simétrico es máximo cuando la carga es cero y es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración. Los primeros trabajos para determinar el potencial de carga cero usando la técnica anterior fueron realizados usando como disolución de trabajo fluoruro de potasio, debido a la baja adsorción del ion fluoruro. Sin embargo en algunos metales este ion resultaba activo, y se empezó a usar percloratos con los cuales fue posible obtener buenos resultados. En electrolitos no simétricos, el mínimo de capacitancia se desplaza en dirección positiva o negativa dependiendo de si la carga es mayor en el catión o en el anión, respectivamente. Los primeros trabajos con superficies monocristalinas usando esta técnica fueron realizados hacia finales de los sesenta y principios de los setenta en superficies tales como: Ag(111), Ag(100), Ag(110), Au(110), Bi(111), entre otros. En esta misma época, se realizaron algunos intentos para medir los potenciales de carga cero en metales que adsorben hidrógeno. Sin embargo, a diferencia de los valores de potencial de carga cero para metales que no adsorben hidrógeno que se encuentran hoy como valores aceptables, para el caso de metales que adsorben

hidrógeno los valores actuales de potenciales de carga cero discrepan ampliamente de los reportados en los primeros trabajos.

Metales como el platino, paladio, rodio son conocidos por su alta capacidad catalítica y, además, por su capacidad de adsorber hidrógeno. La búsqueda de mínimos de capacidad en una gráfica capacidad-potencial para este tipo de metales no es factible ya que la formación de enlaces entre el adsorbato y el electrodo va acompañada por una transferencia de carga, una pseudocapacidad. Además, este fenómeno crea un problema inexistente en electrodos de metales que no adsorben hidrógeno, y es la necesidad de distinguir entre dos magnitudes: la carga total y la carga libre, magnitudes que llevan asociadas dos valores de potencial de carga cero: el potencial de carga cero total (pztc) y el potencial de carga cero libre (pzfc), respectivamente. El potencial de carga cero libre corresponde a una situación donde la carga sobre el metal es cero, mientras que el potencial de carga cero total corresponde a una situación donde la carga del lado del metal es balanceada por especies, adsorbidas o no, del lado de la disolución.

La introducción por parte de Clavilier en 1980 de la técnica de *Flameannealing* supuso un gran avance para la electroquímica de superficies ya que permitió trabajar con electrodos monocristalinos de platino y otros metales en condiciones accesibles para la mayor parte de los laboratorios y obtener superficies ordenadas que se corresponden con las nominales[4].

En 1992 Feliu et al.[5] usaron por primera vez la técnica de desplazamiento de carga por CO para distinguir la naturaleza de las especies adsorbidas en la superficie de electrodos monocristalinos de platino, ya que el signo de la transitoria de corriente depende del potencial al cual se realice la adsorción de CO. La determinación del potencial de carga cero total puede ser efectuada haciendo uso de la técnica de desplazamiento de carga por CO. Hallar el potencial de carga libre por medio de la técnica de desplazamiento por CO es más complicado y requiere hacer uso cuidadoso de las correcciones propuestas en 1998 por Weaver[6]. La estimación del potencial de carga libre cero por este método está restringida a superficies donde los valores del potencial de carga cero(o en ausencia, la función de trabajo) para las superficies recubiertas por CO se encuentren disponibles, ya que este dato es esencial a la hora de calcular el valor de la carga remanente en el electrodo tras el desplazamiento por CO. Desafortunadamente, este dato solo está disponible para la superficie Pt(111). Para superficies escalonadas los valores de potencial de carga libre cero reportados, han sido obtenidos basándose en el hecho de que la función de trabajo disminuye y es proporcional a la densidad de escalón para terrazas grandes[7]. El principal problema a la hora de calcular el

potencial de carga libre cero proviene del hecho del bajo valor de capacitancia que se obtiene en la región de potencial donde el potencial de carga cero total se encuentra localizado, por lo cual los errores asociados al potencial de carga cero libre son altos. Aun con la dificultad que conlleva se prefiere el valor de potencial de carga cero libre, ya que es el valor que permite la comparación con las funciones de trabajo y otorga sentido físico al valor.

En 1995 Attard et al[8]. usaron el óxido nitroso como sonda superficial para estudiar la interfase electrodo/disolución y asociaron la posición de los máximos de reducción observados en distintos electrodos con el valor de carga cero. Una buena concordancia entre los valores obtenidos por este método y los obtenidos por el método del desplazamiento por CO da validez a esta hipótesis. Además, al hacer uso de una sonda superficiales es posible asociar potenciales de carga cero locales correspondientes a terrazas o escalones presentes en la superficie del electrodo[9].

Otra sonda que ha sido usada para el estudio de la interface es la reducción del anión peroxodisulfato. Los estudios clásicos con peroxodisulfato permitieron establecer el papel del campo eléctrico en la doble capa eléctrica y su papel en la cinética electroquímica. La mayoría de estos trabajos fueron hechos sobre electrodos de mercurio. En electrodos de platino se ha encontrado que la reducción del anión se encuentra fuertemente inhibida excepto para potenciales que están cerca del potencial de carga total cero. Además, la reducción del peroxodisulfato es sensible a la estructura superficial de los electrodos de platino[10]. En ninguno de estos estudios se han usado superficies escalonadas o *kinkeadas* de platino.

El uso de superficies escalonadas es útil ya que los catalizadores reales tienen defectos los cuales se asemejan en comportamiento a los escalones, por lo cual el trabajo con superficies escalonadas permite relacionar la reactividad con la densidad de escalón, o defecto, de forma controlada. Un tipo de superficie poco estudiada es la compuesta por escalones y esquinas. Estas superficies son llamadas *kinkeadas* y una de sus principales características es que todas estas superficies presentan quiralidad[11].

La mayoría de los estudios han sido realizados en condiciones de pH 1 o 13. El estudio en condiciones de pH intermedias requiere el uso de buffers que permitan mantener el equilibrio termodinámico en la interfase[12]. Recientemente, hemos realizado experimentos en condiciones de  $\text{pH} \leq 3.4$  y  $\text{pH} \geq 8$  [13]. Estos estudios han demostrado la existencia de un pH interfacial diferente del pH del seno de la disolución. Por lo tanto, en este trabajo se pretende aportar información que permita establecer una clara relación en el papel que tiene el pH

en la estructura de la doble capa eléctrica y a su vez el papel de ésta en la reactividad de electrodos monocristalinos de platino.

## 2. Bibliografiamesrellevant / Bibliografía más relevante

- [1] S. Edition, *Interfacial Electrochemistry*. .
- [2] S. Trasatti, "Potential of zero charge," in *Modern aspects of electrochemistry*, 199AD.
- [3] M. A. P. D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, "The potential of the electrocapillary maximum of mercury," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, pp. 1207–1211, 1952.
- [4] J. Clavilier, "The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 107, no. 1, pp. 211–216, Feb. 1979.
- [5] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu, and a. Aldaz, "Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 330, no. 1–2, pp. 489–497, Jul. 1992.
- [6] M. J. Weaver, "Potentials of Zero Charge for Platinum ( 111 ) - Aqueous Interfaces : A Combined Assessment from In-Situ and Ultrahigh-Vacuum Measurements," vol. 7463, no. 111, pp. 3932–3936, 1998.
- [7] R. Gómez, V. Climent, J. M. Feliu, and M. J. Weaver, "Dependence of the Potential of Zero Charge of Stepped Platinum (111) Electrodes on the Oriented Step-Edge Density: Electrochemical Implications and Comparison with Work Function Behavior," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 3, pp. 597–605, Jan. 2000.
- [8] G. A. Attard and A. Ahmadi, "Anion-surface interactions Part 3 . N 20 reduction as a chemical probe of the local potential of zero total charge," vol. 389, pp. 175–190, 1995.
- [9] V. Climent, G. a. Attard, and J. M. Feliu, "Potential of zero charge of platinum stepped surfaces: a combined approach of CO charge displacement and N2O reduction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 532, no. 1–2, pp. 67–74, Sep. 2002.
- [10] V. Climent, M. D. Maciá, E. Herrero, J. M. Feliu, and O. a. Petrii, "Peroxdisulphate reduction as a novel probe for the study of platinum single crystal/solution interphases," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 612, no. 2, pp. 269–276, Jan. 2008.
- [11] A. Ahmadi, G. Attard, J. Feliu, and A. Rodes, "Surface Reactivity at ' Chiral ' Platinum Surfaces," vol. 196, no. 105, pp. 2420–2424, 1999.
- [12] V. Lazarescu and J. Clavilier, "pH e ffects on the potentiodynamic behavior of the Pt ( 111 ) electrode in acidi ed NaClO 4 solutions," vol. 44, pp. 931–941, 1998.
- [13] R. Rizo, E. Sitta, E. Herrero, V. Climent, and J. M. Feliu, "Towards the understanding of the interfacial pH scale at Pt(111) electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 162, pp. 138–145, Apr. 2015.

## 3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

### Objetivo general

Estudiar la estructura de la doble capa eléctrica en la interfase platino/disolución en diferentes condiciones de pH y su efecto en la reactividad superficial de electrodos monocristalinos de platino

### Objetivos específicos

- Caracterización electroquímica de superficies monocristalinas *kinkeadas* en diferentes condiciones de pH
- Determinación del potencial de carga total cero en electrodos monocristalinos de platino en diferentes condiciones de pH por medio de la técnica de desplazamiento por CO
- Análisis de la interfase platino/disolución por medio de sondas superficiales en diferentes condiciones de pH
- Estudiar reacciones tipo en diferentes condiciones de pH en electrodos monocristalinos de platino

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

#### Caracterización electroquímica de superficies monocristalinas *kinkeadas*

Los electrodos serán fabricados y usados siguiendo el procedimiento desarrollado por Jean Clavilier. La caracterización electroquímica se llevara a cabo principalmente por medio de voltametría cíclica en disoluciones de ácido perclórico, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

#### Determinación del potencial de carga cero total en electrodos monocristalinos de platino en diferentes condiciones de pH por medio de la técnica de desplazamiento por CO

Los desplazamientos por CO serán realizados en condiciones de pH intermedios (pH 3-10) en electrodos monocristalinos de platino. Para las condiciones de pH ácido entre 3-6 se usará un sistema buffer compuesto por mezclas entre  $\text{HClO}_4$  y NaF. Este sistema es conveniente, ya que no presenta adsorción específica y no implica el uso de ácido fluorhídrico. En pH alcalinos intermedios aún no se dispone de un sistema buffer lo suficientemente limpio y que no presente adsorción específica, por lo que deberá encontrarse.

#### Análisis de la interfase platino/disolución por medio de sondas superficiales en diferentes condiciones de pH

Se usarán dos sondas superficiales:  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . La reducción de estas moléculas servirá para determinar los potenciales de carga cero locales en superficies escalonadas y *kinkeadas* en diferentes condiciones de pH.

#### Estudiar reacciones tipo en diferentes condiciones de pH en electrodos monocristalinos de platino

Se estudiarán las reacciones clásicas de la electroquímica en superficies monocristalinas: Reacción de reducción de oxígeno (ORR), reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en diferentes condiciones de pH, además de las reacciones superficiales de oxidación de CO adsorbido y la reducción de NO adsorbido.

Planificación temporal

| Año                                                                                         | 1 |   |   | 2 |   |   | 3 |   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuatrimestre                                                                                | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Revisión bibliográfica                                                                      | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Caracterización electroquímica de electrodos monocristalinos de platino                     | x | x |   |   |   |   |   |   |   |
| Determinación del potencial de carga cero por medio de la técnica del desplazamiento por CO |   |   | x | x | x |   |   |   |   |
| Determinación del potencial de carga cero por medio del uso de sondas superficiales         |   |   |   |   |   | x | x |   |   |
| Estudio de la reacciones de ORR, HER y HOR en diferentes condiciones de pH                  |   |   | x | x | x | x | x |   |   |
| Redacción de artículos                                                                      | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Redacción tesis                                                                             |   |   |   |   |   |   |   | x | x |

#### 5. Impacte esperat/ Impacto esperado

##### Se espera después de la culminación de este trabajo:

Publicación de los resultados en revistas indexadas en el índice *Journal of Citation Reports*.

Establecimiento de un mejor conocimiento del papel del pH en la estructura de la interfase y su influencia en la reactividad electroquímica.

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

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguen 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  
Si ☐ 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  
Si ☐ No ☐

C. Assaigs clínics  
Ensayos clínicos  
Si ☐ No ☐

- D. Ús de dades personals, informació genètica, unsaltres  
Uso de datos personales, información genética, otros  
Si ☐ No ☐
- E. Experimentació animal  
Experimentación animal  
Si ☐ 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 medio ambiente  
Si ☐ No ☐
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)  
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)  
Si ☐ No ☐
- H. Alliberament d'OMG  
Liberación de OMG  
Si ☐ 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

Ricardo Martínez

Sgt. / Fdo.: Ricardo Alonso Martínez Hincapié  
El candidat o la candidata al doctorat



El doctorando o la doctoranda  
Alicante , 14 de Mayo de 2015

Sgt. / Fdo.: Victor Climent Paya  
Tutor o tutora  
Alicante , 14 de Mayo de 2015

Sgt. / Fdo.: Victor Climent Paya  
Director o directora de la tesis  
Director o directora de la tesi  
Alicante , 14 de Mayo de 2015

Sgt. / Fdo.: Juan Miguel Feliu Martínez  
Director o directora de la tesis  
Director o directora de la tesi  
Alicante , 14 de Mayo de 2015