

XXXV Reunión del Grupo
de Electroquímica de la
Real Sociedad Española
de Química

Estudios avanzados sobre la reacción de reducción de oxígeno

Valentín Briega Martos

Vigo, 13/07/2015

Defensa del proyecto de tesis doctoral

Directores: Juan M. Feliu Martínez y Enrique
Herrero Rodríguez

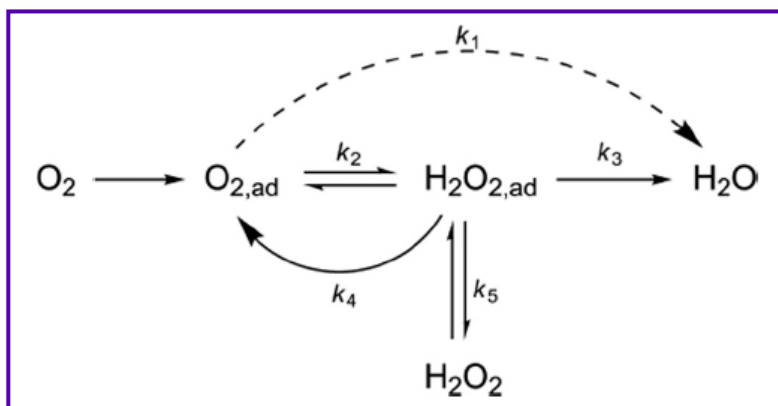
Tutor: Enrique Herrero Rodríguez

Índice

1. Introducción
2. Objetivos
3. Metodología
4. Plan de trabajo
5. Resultados iniciales

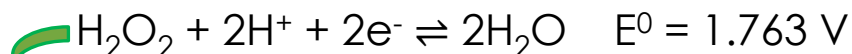
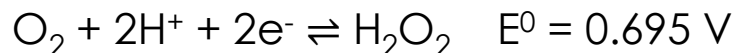
Introducción

- Reacción de reducción de oxígeno (ORR)



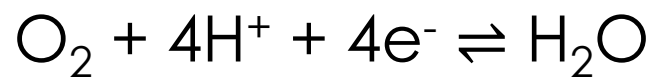
A. M., Gómez-Marín, R. Rizo, J. M. Feliu, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1685 - 1698

- Vía a través del H_2O_2 :



HPRR: Interesa catalizarla

- Vía directa:

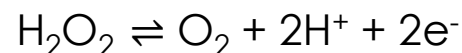


$$- E^0 = 1.229 \text{ V}$$

$$- \text{En Pt} \rightarrow \eta \sim 0.3 \text{ V}$$



Metal puro más activo
para la ORR



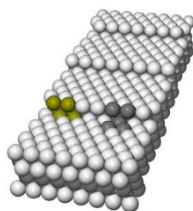
HPOR: Interesa inhibirla

Introducción

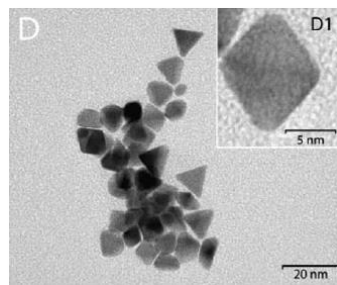
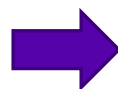
- Desde los electrodos modelo hasta los electrodos prácticos



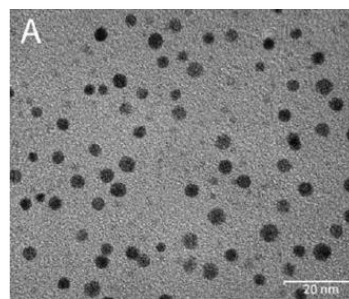
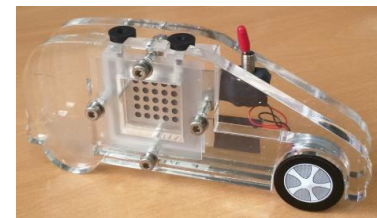
Pt(111)



Pt(775)



Nanopartículas de Pt con
orientación preferencial
(111)



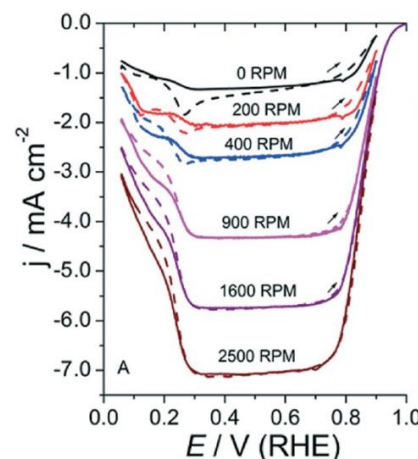
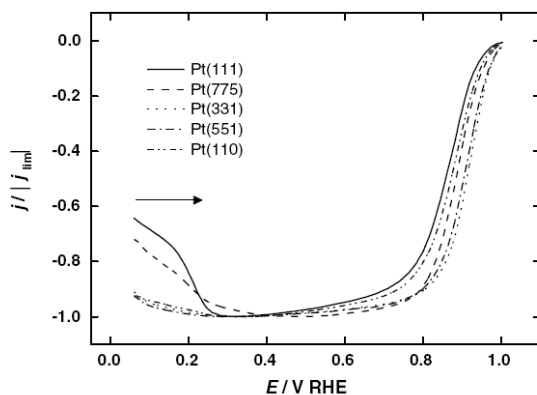
Nanopartículas de Pt esféricas
(poliorientadas)

Introducción

Estudios con electrodos monocristalinos de Pt

En Pt(111):

- Reducción de O_2 a H_2O entre ~ 1.0 V y potencial de adsorción de hidrógeno (H_{ads})
- A $E < 0.3$ V: reducción de O_2 a H_2O_2
- Control por difusión empieza a 0.75 V (muy pronto)



$HClO_4$ 0.1 M saturada de O_2
Velocidad de barrido: 50 mV/s

A. M., Gómez-Marín, R.
Rizo, J. M. Feliu, Catal. Sci.
Technol., 4 (2014) 1685 -
1698

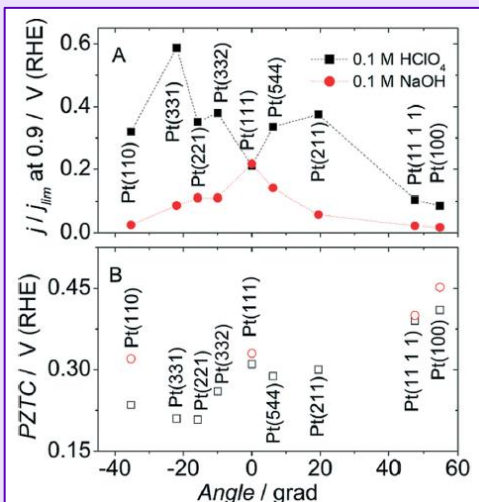
- Tanto la ORR como su inhibición por H_{ads} son sensibles a la estructura superficial del electrodo

$HClO_4$ 0.1 M saturada de O_2
Velocidad de barrido: 50 mV/s
Velocidad de rotación: 1600 rpm

A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, J. Electroanal. Chem.,
599 (2007) 333-343

Introducción

Carga superficial del electrodo

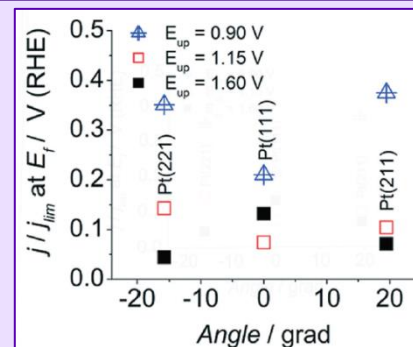


A. M., Gómez-Marín, R. Rizo, J. M. Feliu, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1685 - 1698

Estructura del agua en la superficie

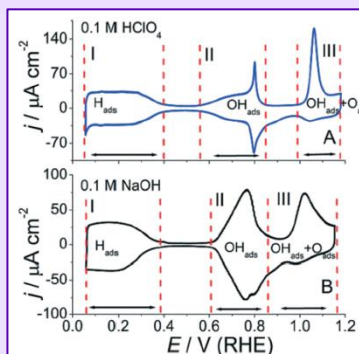
Recubrimiento de especies oxigenadas

A. M., Gómez-Marín, R. Rizo, J. M. Feliu, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1685 - 1698



Factores que afectan a la ORR

H_2O_2 como intermedio de reacción



Naturaleza de las especies adsorbidas

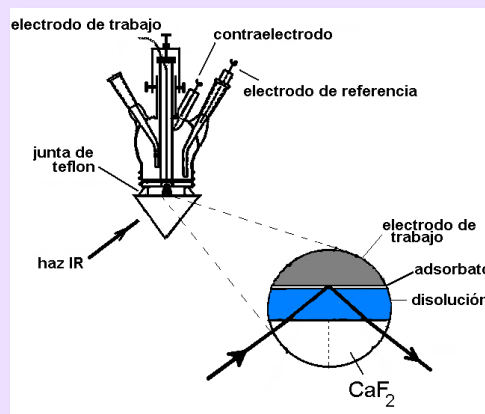
A. M., Gómez-Marín, R. Rizo, J. M. Feliu, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 1685 - 1698

Objetivos

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

Metodología

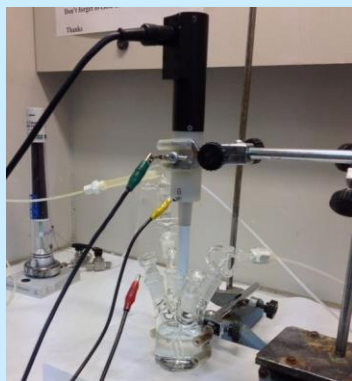
- Estudio de la influencia del agua como reactivo:
- Estudios con disolventes orgánicos:
 - Estudios en ausencia de oxígeno:
 - Caracterización voltamétrica del medio empleado
 - Espectroscopía infrarroja *in-situ*



- Estudios en presencia de oxígeno:
 - CV con configuración de electrodo rotatorio de menisco colgante (HMRE)
 - Espectrometría de masas acoplada a la celda electroquímica (DEMS)

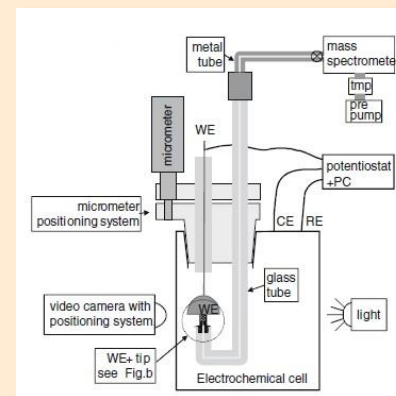
Metodología

- Determinar el papel de las especies adsorbidas :
 - ▣ Estudios con bajas concentraciones de O_2
 - CV con configuración HMRE



- Técnicas de flujo forzado con espectroscopía IR
 - ▣ Estudios con nanopartículas

- Determinar el papel del peróxido de hidrógeno:
 - ▣ Estudio de la HPRR y la HPOR
 - CV con configuración HMRE
 - Espectrometría de masas acoplada a la célula electroquímica (DEMS)



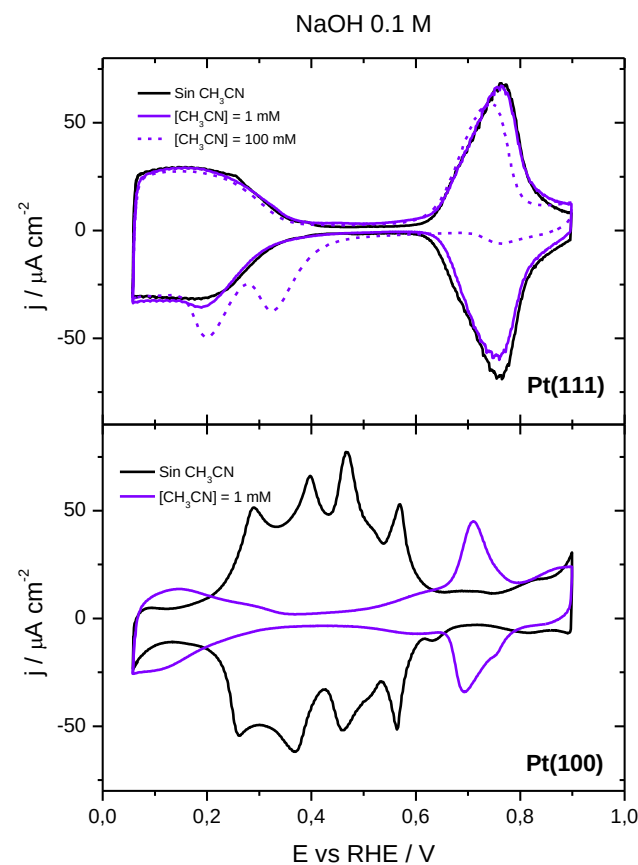
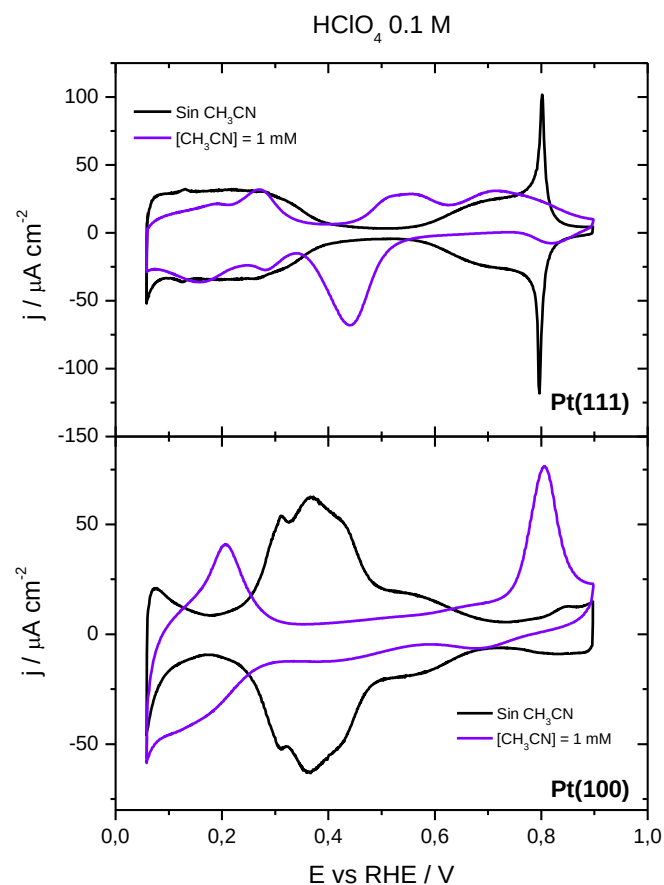
A. H. Wonders, T. H. M. Housmans, V. Rosca, M. T. M. Koper, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 1215-1221

Plan de trabajo

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

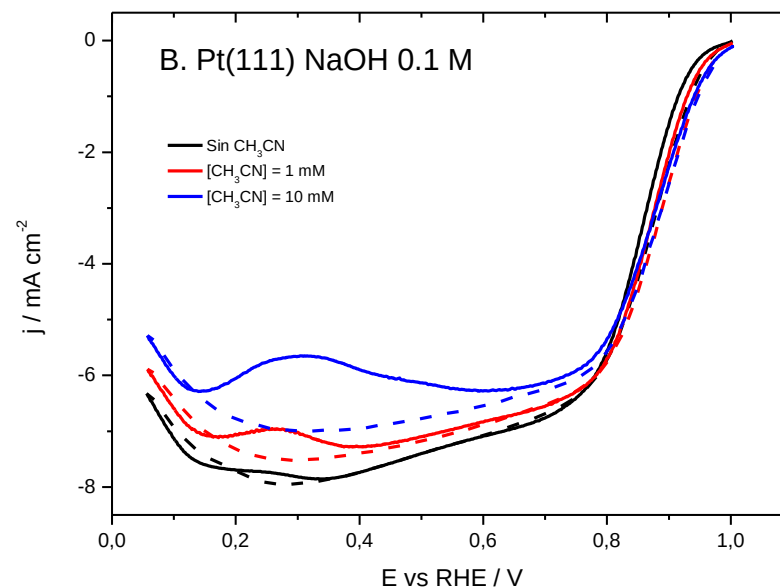
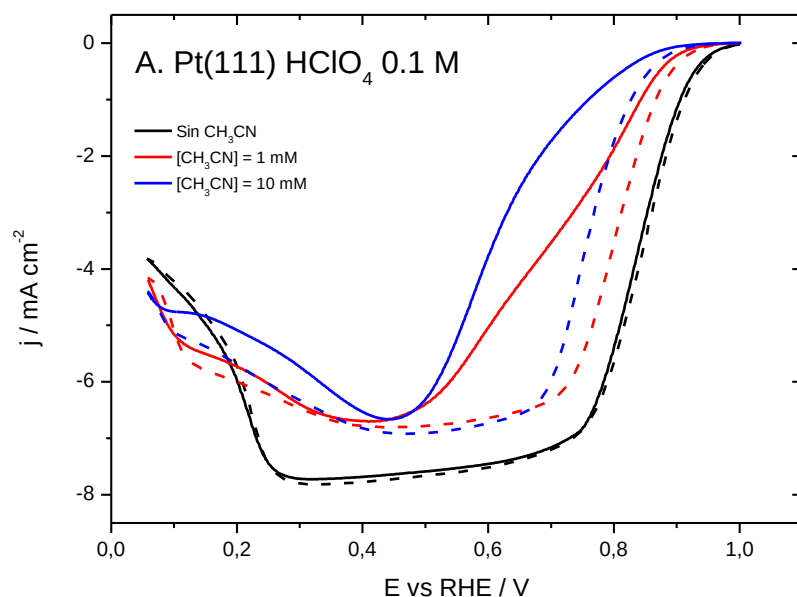
Resultados iniciales

- Caracterización voltamétrica de Pt(111) y Pt(100) en disoluciones de acetonitrilo



Resultados iniciales

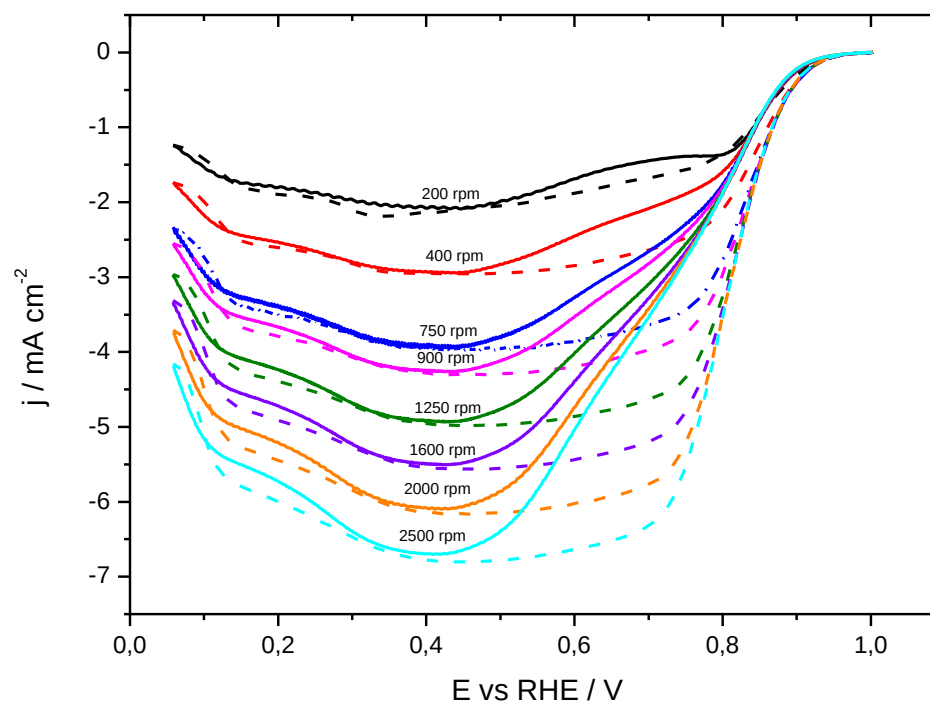
- Estudio de la ORR en Pt(111) en disoluciones de acetonitrilo



Voltametría cíclica para la ORR en Pt(111) en configuración HMRDE en una disolución saturada de O_2 0.1 M HClO_4 (A) y 0.1 M NaOH (B) con distintas concentraciones de CH_3CN . Línea sólida: barrido hacia potenciales negativos; línea discontinua: barrido hacia potenciales positivos. Velocidad de barrido: 50 mV/s; velocidad de rotación: 2500 rpm.

Resultados iniciales

- Estudio de la ORR en Pt(111) en disoluciones de acetonitrilo



Voltametría cíclica para la ORR en Pt(111) en configuración HMRDE en una disolución saturada de O_2 0.1 M $HClO_4$ y 1 mM CH_3CN . Línea sólida: barrido hacia potenciales negativos; línea discontinua: barrido hacia potenciales positivos. Velocidad de barrido: 50 mV/s

Agradecimientos

- MINECO (proyecto CTQ2013-44083-P)
- Generalitat Valenciana (proyecto PROMETEOII/2014/013)