



MEMORIA del PLAN DE INVESTIGACIÓN

DOCTORANDO/A: José Manuel Luque Centeno

DNI/PASAPORTE: 45885632B

TUTOR: José Miguel Rodríguez Mellado.

DIRECTOR: M^a Jesús Lázaro Elorri.

CODIRECTOR: M^a Victoria Martínez Huerta.

PROGRAMA DE DOCTORADO: Electroquímica. Ciencia Y Tecnología.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: ELECTROQUIMICA-ECYT-UCO

DEPARTAMENTO: Química Física y Termodinámica Aplicada.

TÍTULO DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN: Composites basados en grafeno para la conversión y almacenamiento de energía electroquímica.

(Extensión máxima 3 páginas)

1. Describir brevemente las razones por las cuales se considera pertinente plantear esta investigación y, en su caso, la hipótesis de partida en la que se sustentan los objetivos del proyecto de tesis (máximo 20 líneas)

En la actualidad, la aparición de nuevas tecnologías dependientes de la electricidad, ha hecho que se produzca un gran aumento de la demanda energética. Este hecho sumado a la disminución de las reservas de combustibles fósiles, y a la contaminación que éstos producen, hacen necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativas. Hay un interés especial en los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía electroquímica, como son las Pilas de Combustible (PC), los Electrolizadores y las Pilas de Combustible Regenerativas en una Unidad, los cuales se caracterizan por el uso de O₂ y H₂O como reactivos, así como membranas intercambiadoras de iones como electrolitos soporte. Sin embargo, a pesar de sus múltiples ventajas, estos dispositivos presentan problemas a la hora de obtener buenos rendimientos, sobre todo en las reacciones de evolución y reducción de O₂ (REO y RRO), que necesitan de electrodos con bajos sobrepotenciales para que ocurran dichas reacciones. En medio ácido, este problema se puede solucionar usando catalizadores basados en metales preciosos, sin embargo, su fácil corrosión, así como su elevado coste hacen difícil su aplicación a gran escala. Una alternativa, es el uso de dispositivos en medio alcalino, donde las propiedades físicas y químicas de materiales como el grafeno y sus composites, los convierten en potenciales candidatos para sustituir los catalizadores basados en metales preciosos en las PC y los electrolizadores. Por ello, el objetivo de esta investigación es la síntesis, optimización y caracterización de catalizadores para la REO y la RRO. Para ello se va a utilizar como sustrato grafeno sintetizado por el método de Hummel modificado, dopado con distintos heteroátomos (N, B, S y P), y carburos y nitruros de metales de distintos metales de transición como Ni, Ti, Co, Mn, Cr, Mo, W y V, preparados utilizando distintos métodos de síntesis.

2. Indicar los antecedentes y resultados previos que avalan la validez de la hipótesis de partida

Para lograr este ambicioso objetivo el proyecto se centra en la investigación de nuevas estructuras nanométricas basadas en composites de materiales inorgánicos/grafenos funcionalizados/dopados como catalizadores o como soportes electrocatalíticos de metales de transición activos hacia las reacciones de intereses (OER y ORR,) que presenten elevada estabilidad en el medio de reacción. Se abre así una nueva ventana de fenómenos y condiciones que facilitan el aumento de la eficiencia promoviendo determinadas reacciones electroquímicas. Está demostrado que la naturaleza del soporte carbonoso puede condicionar el tamaño, la forma y la distribución de las nanopartículas metálicas soportadas, resultando en modificaciones significativas en el número y naturaleza de los sitios activos. De esta forma se puede cambiar considerablemente la actividad del catalizador [1]. El soporte debe tener elevada superficie y alta conductividad, además de ser estable en el medio de trabajo de los sistemas electroquímicos considerados. Sin embargo, el negro de carbón, el soporte de catalizador ampliamente utilizado en FC, se corroe fácilmente al potencial de operación de estos dispositivos, especialmente en el cátodo, produciéndose también la disolución del metal y la pérdida de rendimiento del dispositivo [2,3]. Por ello se puede encontrar un elevado número de trabajos dedicados al desarrollo de nuevos materiales carbonosos con propiedades texturales y químicas adecuadas para reemplazar el negro de carbono como soporte del electrocatalizador: nanofibras de carbono, nanoespirales, xerogeles y carbones mesoporosos ordenados, entre otros [4]. El grafeno, carbono sp²-hibridado 2D, es sin duda alguna, el material más estudiado en los últimos años. Esta hoja de un solo átomo de espesor de átomos de C dispuestos en un patrón de panal es más fuerte, más dura y el material más delgado del mundo, además de ser un excelente conductor de calor y electricidad. Exhibe, además, propiedades físicas y químicas que ofrecen potenciales beneficios como soporte para catalizadores en electrolizadores y en PEMFC. Dentro de estas propiedades podemos

encontrar su alta conductividad eléctrica, alta área superficial con respecto a su volumen, su bajo espesor, estructura flexible y estabilidad química [5]. Es posible modelar las propiedades del grafeno desde el punto de vista catalítico con algunas estrategias de dopado con heteroátomos que pueden modificar la estructura electrónica del grafeno y sus demás propiedades intrínsecas [6]. En la literatura se encuentran trabajos que utilizan grafenos dopados para la ORR en FC [7]. En general, el dopado con N de materiales carbonosos ha demostrado mejorar no sólo la actividad de los catalizadores, sino también su durabilidad. Hoy en día, es más importante la estabilidad y durabilidad del catalizador que la actividad. Por otra parte, el dopado con S podría mejorar el anclaje de las partículas metálicas sobre el soporte [8].

En los últimos años se están dedicando enormes esfuerzos en la síntesis de nanoestructuras inorgánicas con morfología, tamaño y cristalinidad controlada, basados en óxidos metálicos o carburos y nitruros de metales de transición (NiO, TiO_x, MoO_x, VC, TiN, MnO_x), para su uso en diferentes reacciones electroquímicas implicadas en la electrólisis del agua y las pilas de combustible [9]. El problema de los óxidos metálicos, ya sean los sintetizados inicialmente como los formados durante el proceso electroquímico en el caso de los nitruros o carburos, es que generalmente muestran propiedades aislantes disminuyendo por tanto su eficiencia como electrocatalizador. Por esta razón, la formación de nuevos composites basados en nanoestructuras inorgánicas con grafenos funcionalizados pretende aprovechar la conductividad electrónica, así como el efecto promotor y estabilizador del grafeno, que favorecen la necesaria e imprescindible mejora de actividad y estabilidad del material electrocatalítico [10].

3. Enumerar brevemente y describir con claridad, precisión y de manera realista (es decir, acorde con la duración prevista de la tesis) los **objetivos concretos que se persiguen**

Objetivo principal

Preparación y caracterización estructural y electroquímica de nuevos composites basados en grafeno dopado/óxidos metálicos, grafeno dopado/nitruros y grafeno dopado/carburos, que sean activos y estables en las reacciones electroquímicas de reducción de oxígeno y/o evolución de oxígeno en medio alcalino.

Objetivos secundarios:

1. Estudiar el grafeno dopado con nitrógeno, boro, azufre y/o fósforo en la reacción de electrorreducción de oxígeno en medio alcalino. Comprender el efecto del heteroátomo en la reacción electrocatalítica.
2. Evaluar el efecto que los materiales inorgánicos pueden ejercer sobre cada grafeno dopado en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.
3. Identificar la naturaleza y la función de los centros activos y, así, alcanzar un entendimiento molecular en la reacción estructura/electroactividad de los composites de grafeno.
4. Estudios de durabilidad de los catalizadores con mejores prestaciones.

4. Especificar brevemente el diseño experimental (en su caso) o el trabajo empírico a realizar en términos de metodología y procedimientos objetivables (máximo 500 palabras), o indicar **3 publicaciones de los últimos 6 años del director/es en las que se utilice dicha metodología.**

El desarrollo de la tesis se ha estructurado en las siguientes tareas:

1. Preparación de los composites basados en grafeno

Los grafenos dopados (preparados previamente por el grupo de ICB) serán utilizados para la formación de composites con óxidos metálicos, carburos o nitruros de metales de transición (CuO, NiO, TiO_x, MoO_x, VC, TiN, MnO_x, TiCN, ZrN, NbN). Para ello, se probarán dos métodos de preparación: El método de ex situ hibridación consiste en mezclar el grafeno dopado con una solución de los nanocristales de óxidos metálicos, carburos o nitruros metálicos previamente sintetizados. El método de in situ cristalización consiste en formar los carburos metálicos en el mismo medio de reacción en presencia del grafeno dopado utilizando los precursores metálicos correspondientes. Los composites serán finalmente formados mediante métodos hidrotermales utilizando como fuente de carbón el propio grafeno.

2. Caracterización estructural y superficial, y conductividad.

Los composites se caracterizarán mediante las siguientes técnicas: 1) Fisisorción de nitrógeno para el estudio de la textura porosa; 2) Determinación del contenido en N, S, P y B por análisis elemental e ICP-ms y absorción atómica; 3) Determinación del contenido de metales mediante la técnica de ICP-OES; 4) Desorción a temperatura programada para la determinación de la química superficial; 5) Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante para determinar su reactividad y su resistencia a la oxidación; 6) La conductividad eléctrica es una de las propiedades más interesantes de los materiales electrocatalíticos. Ésta se medirá en un aparato diseñado en el grupo de Conversión de Combustibles del ICB; 7) La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización empleada para el análisis de la estructura de materiales de grafeno; 8) Será necesario una caracterización de los cristales formados mediante la difracción de rayos X (DRX); 9) Para estudiar el estado de oxidación y el tipo de grupos funcionales que se han introducido en los composites se utilizará la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS); 10) Los composites también se caracterizarán por microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM).

3. Caracterización electroquímica de los composites

Se utilizarán técnicas electroquímicas convencionales y técnicas espectro-electroquímicas in-situ, en combinación con técnicas superficiales ex-situ que nos permitan entender qué es lo que ocurre en términos de actividad especial en

sitios de reacción específicos. Por un lado, voltamperometrías cíclicas, cronoamperometrías y electrodo rotatorio, serán utilizadas para la reducción de oxígeno: se realizarán en una celda electroquímica de tres electrodos. Proporcionarán información del comportamiento electroquímico del catalizador en presencia de un electrolito alcalino. Por otro lado, se utilizarán técnicas espectro-electroquímicas in situ: 1) Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS): Esta técnica permite asociar los procesos redox que ocurren en una reacción electroquímica, con la naturaleza química de reactivos y productos. 2) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier in situ (FTIRS).

4. Estudios de estabilidad

Se estudiará la resistencia a la corrosión de los materiales producidos para su uso como soporte mediante la aplicación de altos potenciales durante diferentes periodos de tiempo en presencia de oxígeno. También se estudiará la durabilidad de los catalizadores mediante el empleo de técnicas de degradación acelerada, que consisten en someter al catalizador a procesos electroquímicos en condiciones extremas durante un periodo de tiempo relativamente corto.

Los artículos [1] y [4], publicados por las directoras de la tesis, contienen gran parte de la metodología propuesta.

5. Referencias bibliográficas (máximo 10, de gran relevancia para el trabajo que se emprende) que han debido ser mencionadas de manera precisa en los apartados 2 y 4

- [1] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Carbon*, **2005**, 43, 3002
- [2] K.H. Kangasniemi; D.A. Condit; T.D. Jarvi, *J. Electrochem Soc*, **2004**, 151, E125.
- [3] H. A. Gasteiger; W. Gu, B. Litteer; R. Makharia; B. Brady; M. Budinski; E. Thompson; F. T. Wagner; S. G. Yan; P. T. Yu, in *Mini-Micro Fuel Cells* (Eds.: S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, L. Vasiliev), Springer Netherlands, **2008**, pp. 225.
- [4] L. Calvillo; V. Celorrio; R. Moliner; A.B. García; I. Cameán; M.J. Lázaro. *Electrochim Acta*, **2013** 102, 19
- [5] Y. Sun; Q. Wu; G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1113
- [6] L.S. Panchakarla; K.S. Subrahmanyam; S.K. Saha, A. Govin-Daraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao, *Adv.Mater.* **2009**, 21, 4726
- [7] Y.Y. Shao; S. Zhang; M.H. Engelhard; G.S. Li; G.C. Shao; Y. Wang; J. Liu. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7491
- [8] L. Jisen; Y. Chen; Y. Tang; S. Li; H. Dong; K.Li; M. Han; Y-Q Lan; J. Bao; Z. Dai. *J Mater Chem A* **2014**, 2, 6316
- [9] D.J. Ham; J.S. Lee, *Energies* **2009**, 2, 873
- [10] X. Huang; F. Boey H. Zhang. *Chem Soc Rev* **2012**, 41, 666

El/la doctorando/a



Fdo.: José Manuel Luque Centeno.

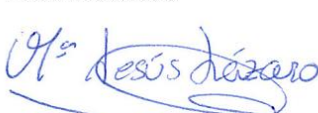
Se informa que el proyecto de tesis puede ser desarrollado en el periodo señalado por la normativa de Doctorado de la UCO, y que cuenta con los medios y financiación necesarios.

El/la tutor/a



Fdo: José Miguel Rodríguez Mellado

El/la director/a



Fdo: Mª Jesús Lázaro Elorri.

El/la co-director/a



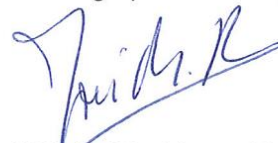
Fdo: Mª Victoria Martínez Huerta.

El/la responsable del equipo o línea de Investigación



Fdo: Dr. Manuel Blázquez Ruiz.

El/la responsable del grupo de investigación



Fdo.: Dr. José Miguel Rodríguez Mellado.