



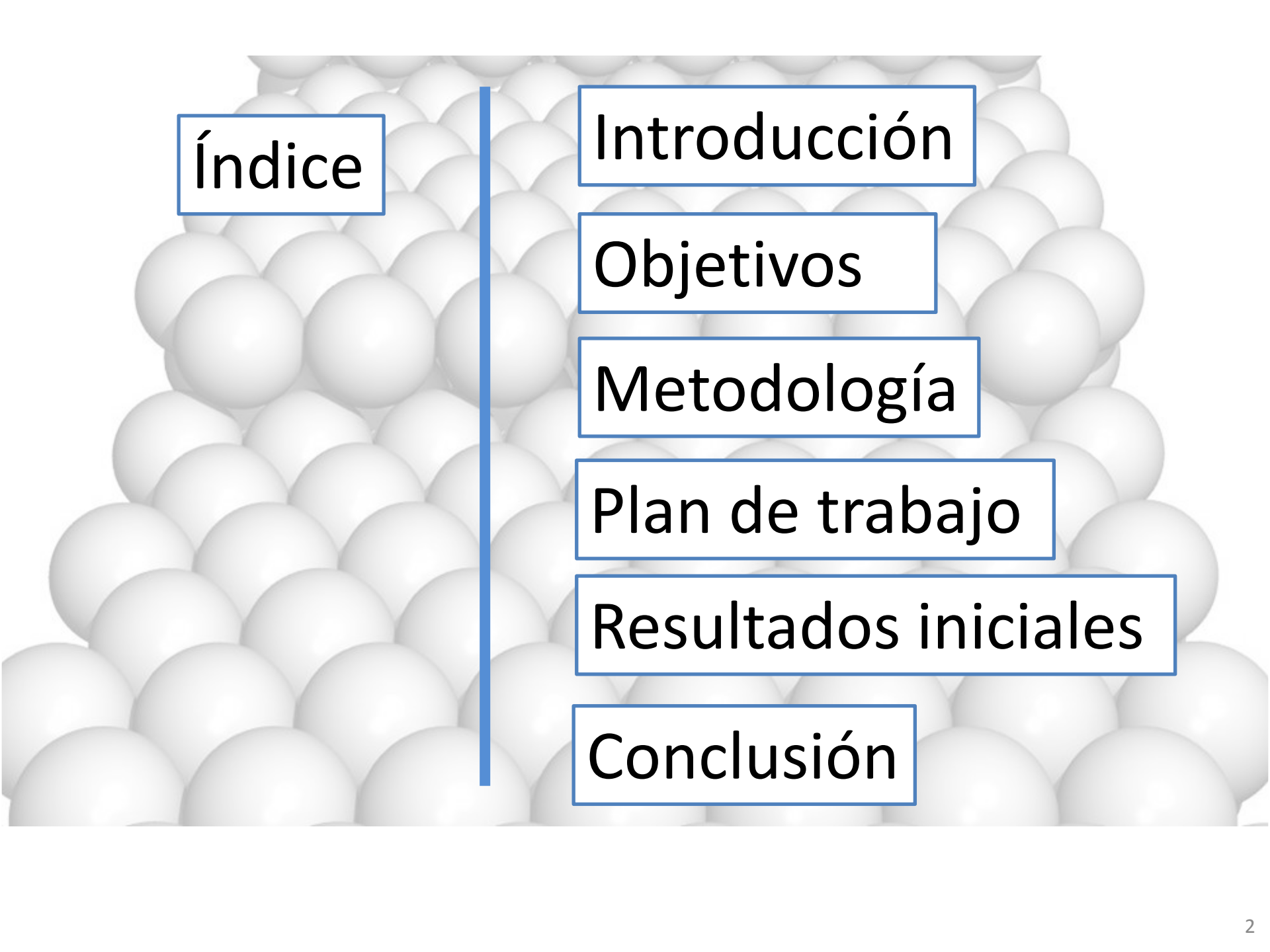
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Modificación superficial de electrodos monocristalinos de platino con adátomos de metales d

Francisco José Sarabia Gambín



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



Índice

Introducción

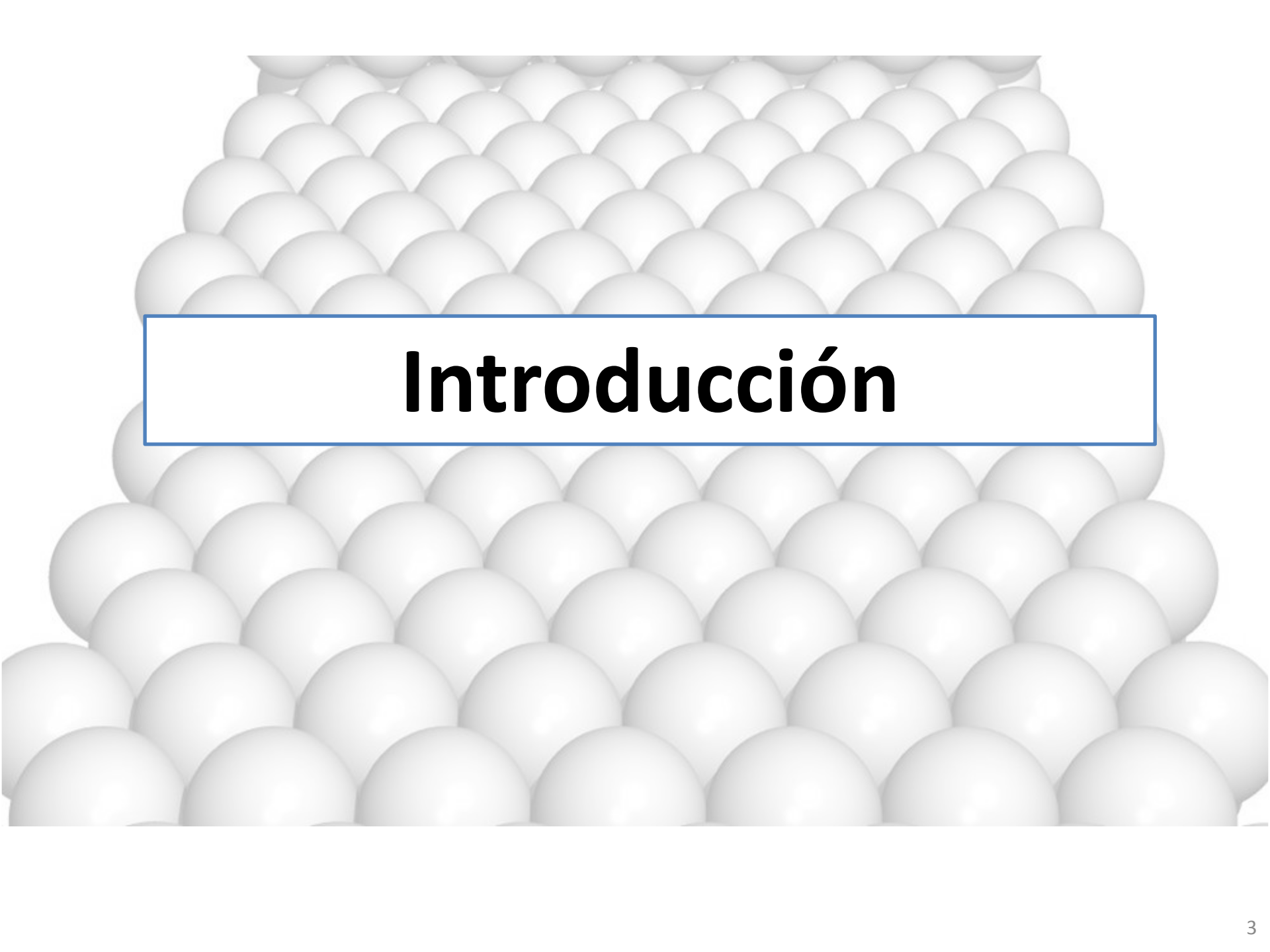
Objetivos

Metodología

Plan de trabajo

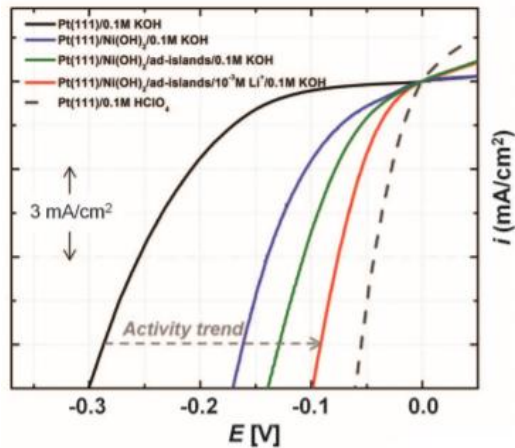
Resultados iniciales

Conclusión



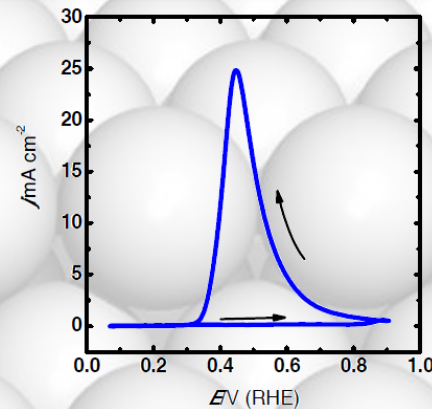
Introducción

La catálisis es un término empleado en química para designar una mejora de la selectividad y aumento de la velocidad de una reacción química. En la electrocatálisis, en particular, tiene lugar una interacción específica entre reactivos y la superficie del catalizador, que es en este caso, un electrodo.



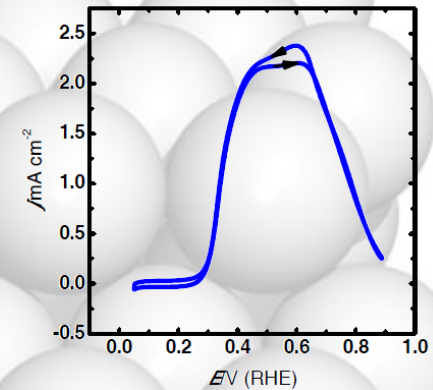
Pt (111) HER; 0,1M KOH líneas continuas, 0,1M HClO₄ línea discontinua.

Ram Subbaraman, et al.,
Science, 334 (2011) 1256.



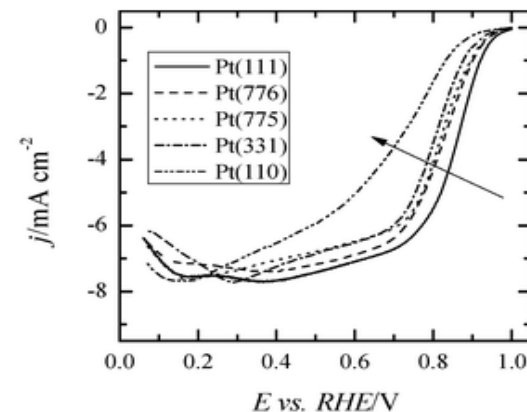
Pt (110); 0,25 M HCOOH +
0,5 H₂SO₄.

V. Grozovski, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 8822.



Pt (111); 0,25 M HCOOH +
0,5 H₂SO₄.

La estructura superficial de los electrodos sólidos juega un papel fundamental que puede ser puesto de manifiesto con el uso de superficies monocristalinas con una estructura superficial bien definida.

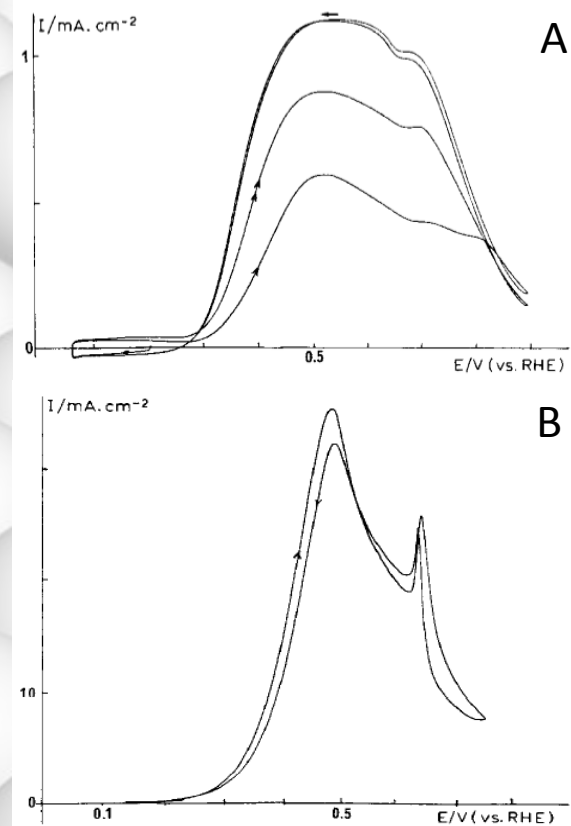
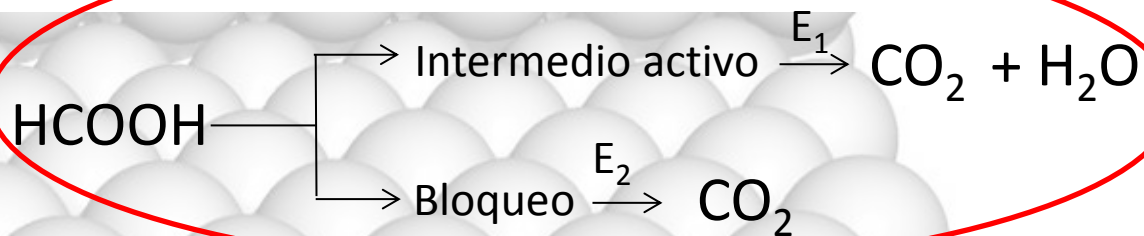
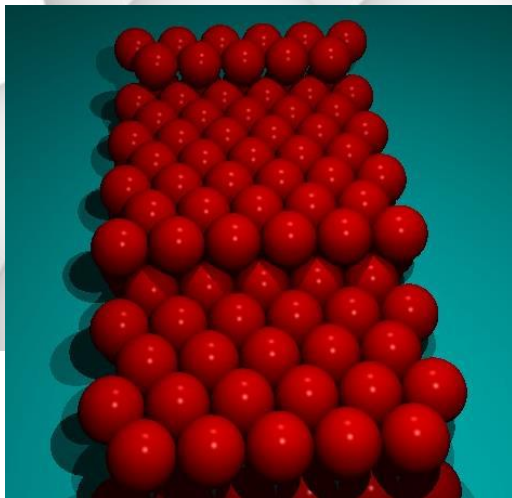


ORR; 0,1 M NaOH,
50 mV/s, 2500 rpm.

Ruben Rizo, et al., Phys. Chem.
Chem. Phys., 15 (2013) 15416.

La modificación de la superficie del electrodo tiene un gran interés en electrocatálisis, ya que de esta manera se consigue aumentar la reactividad o la selectividad para una reacción electroquímica en concreto.

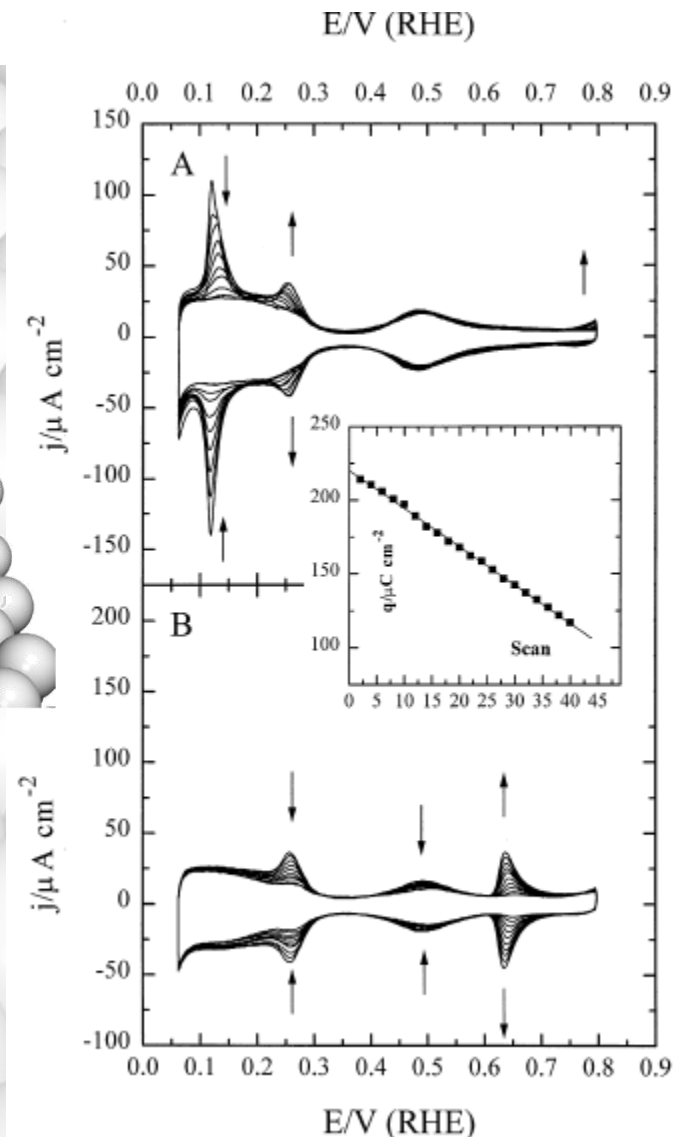
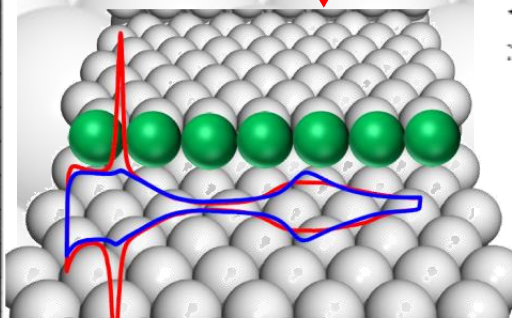
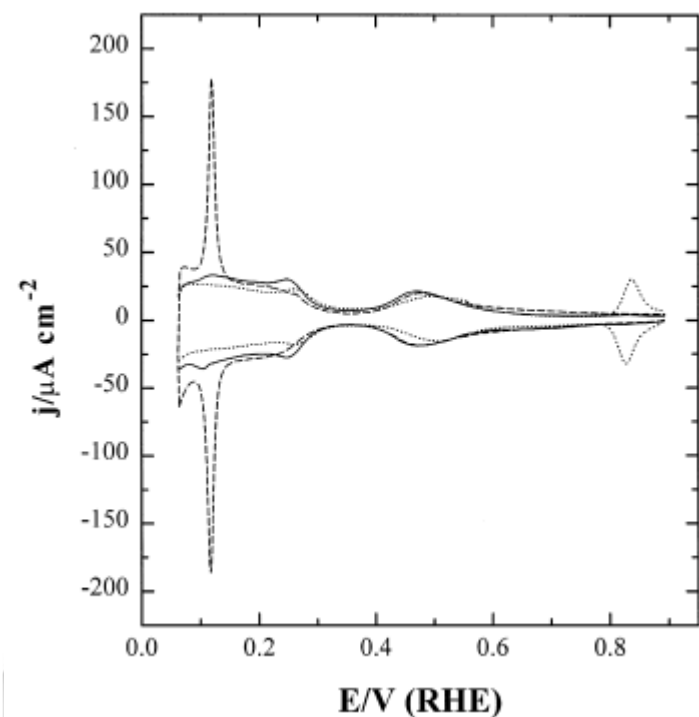
Los electrodos monocristalinos pueden tener un solo sitio activo, como son los planos de base, o dos sitios diferentes como son las superficies formadas por escalones, cuya configuración atómica presenta una orientación determinada, separados por terrazas con otra orientación atómica determinada.



Pt (111); 0,25 M HCOOH + 0,5 H₂SO₄. A) Electrodo libre B) Electrodo con depósito de Bi ($\theta_{\text{Bi}} = 0,82$).

J. Clavilier, et al., J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 89-100.

La modificación de superficies escalonadas permiten una distribución regular de adátomos.



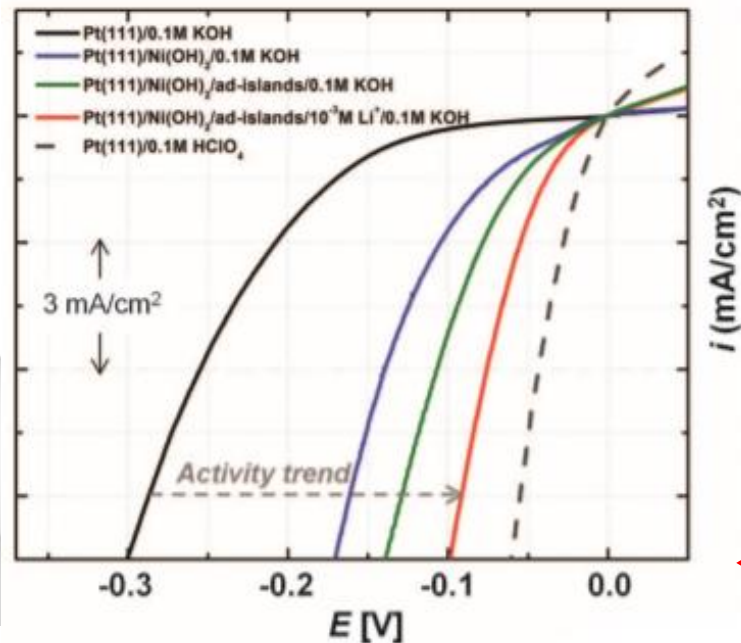
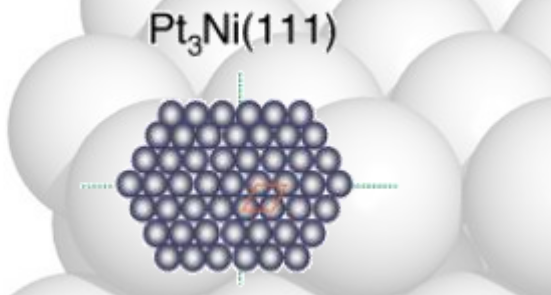
Depósito de Teluro en Pt (775); $2 \cdot 10^{-5}$ M Te (IV)+
0,5 M H_2SO_4 .

Enrique Herrero, et al., Electrochemistry
Communications 2 (2000) 636-640.

Depósito de Bismuto en Pt (775); $5 \cdot 10^{-6}$ M Bi^{3+} +
0,5 M H_2SO_4 .

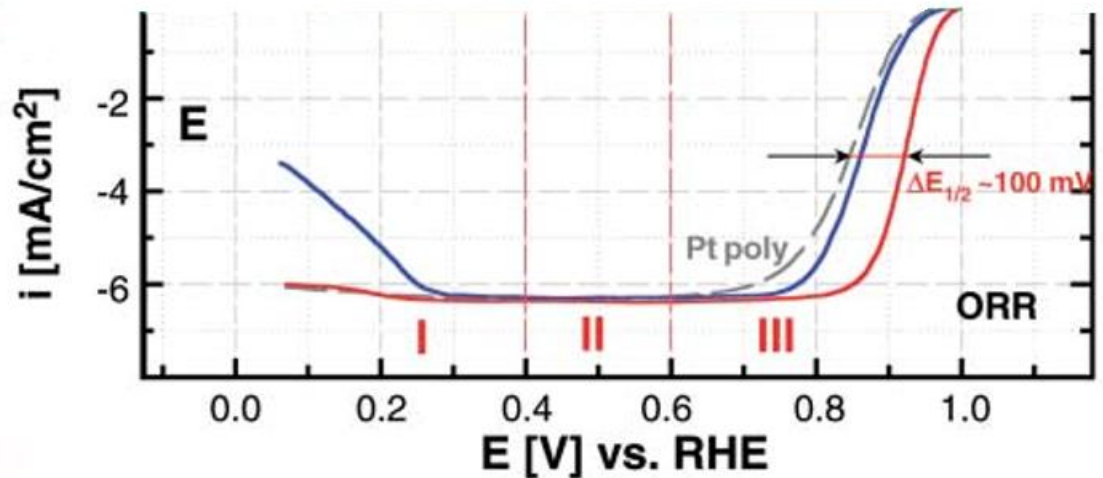
Enrique Herrero, et al., Electrochemistry
Communications 2 (2000) 636-640.

Las aleaciones Ni/Pt se han postulado como uno de los mejores catalizadores para la reducción de oxígeno.



Pt (111) HER; 0,1M KOH líneas continuas , 0,1M HClO₄ línea discontinua.

Ram Subbaraman, et al., Science, 334 (2011) 1256.

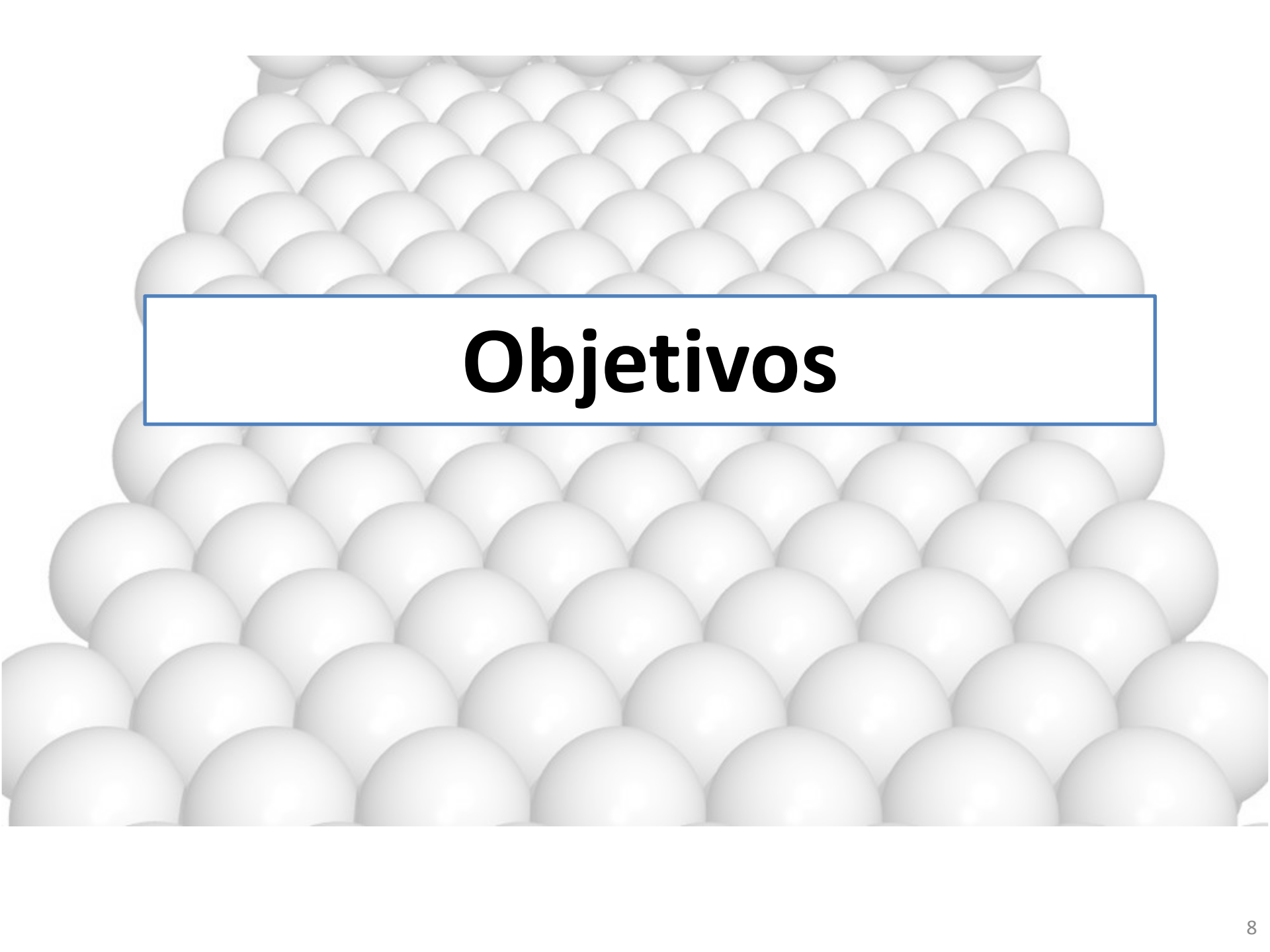


ORR 0,1 M HClO₄ ; Pt policristalino (curva gris), Pt (111) curva azul, Pt₃Ni (111) (curva roja).

Vojislav R. Stamenkovic, et al., Science 315 (2007) 493.

La presencia de Ni sobre platino también resulta catalítica para la evolución de hidrógeno

Se han realizado experimentos de decoración de una superficie escalonada de platino 775.



Objetivos

Objetivos general

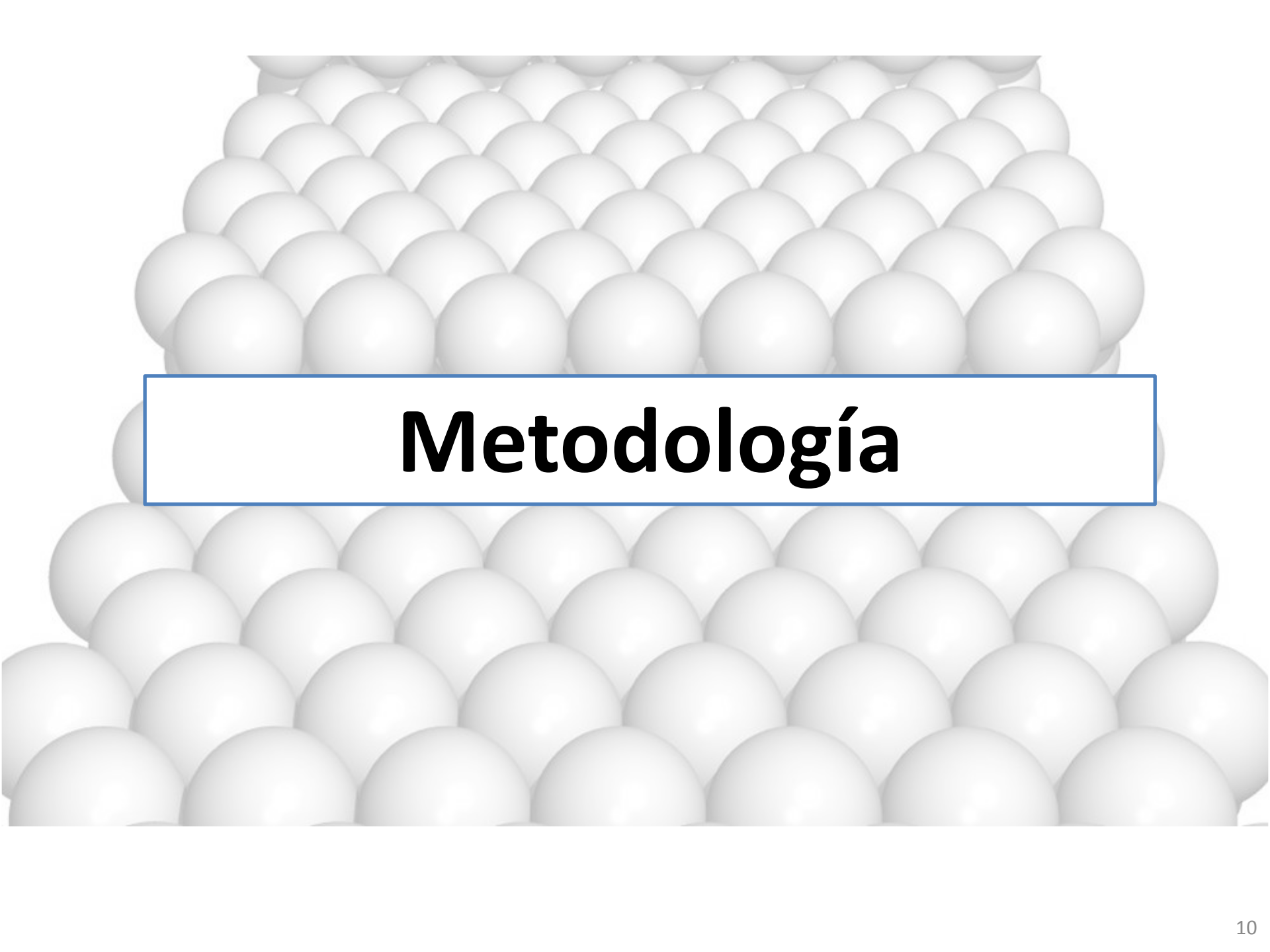
Evaluar la actividad electrocatalítica en reacciones determinadas mediante técnicas electroquímicas de caracterización, en distintos medios, empleando electrodos monocristalinos de Pt y modificados con metales d (Ni, Co y Fe), evaluando los efectos de la estructura superficial y composición del electrodo y del electrolito.

Objetivos específicos

Objetivo 1. Modificación de la superficie de electrodos monocristalinos de platino con adátomos. Decoración y caracterización de superficies escalonadas de platino a diferentes pHs y concentraciones de iones. Se medirá también velocidades de adsorción y desorción de protones y aniones.

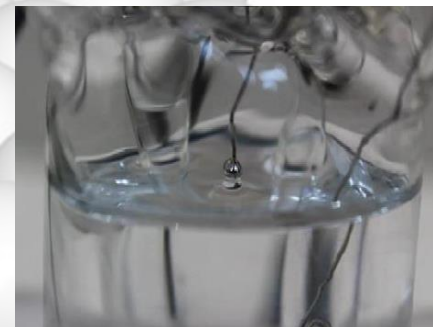
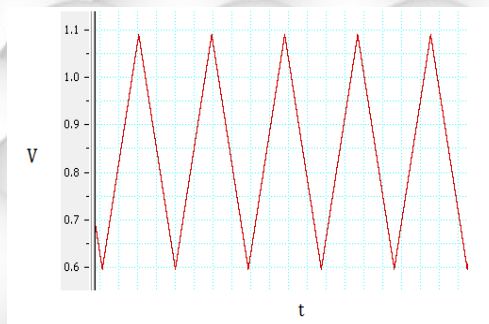
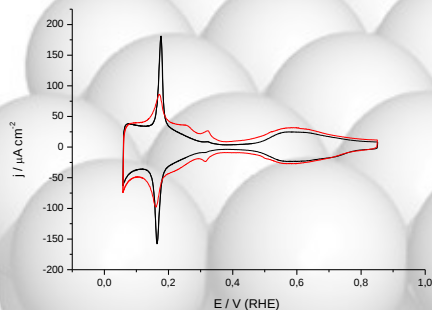
Objetivo 2. Evaluación de la actividad electrocatalítica de la reducción de oxígeno, oxidación de CO y evolución de hidrógeno con electrodos decorados con metales d.

Objetivo 3. Comparación del efecto de electrodos decorados con metales d sobre dichas reacciones, con electrodos decorados con elementos del grupo 15 y 16 (As, Sb, Bi, S, Se y Te).

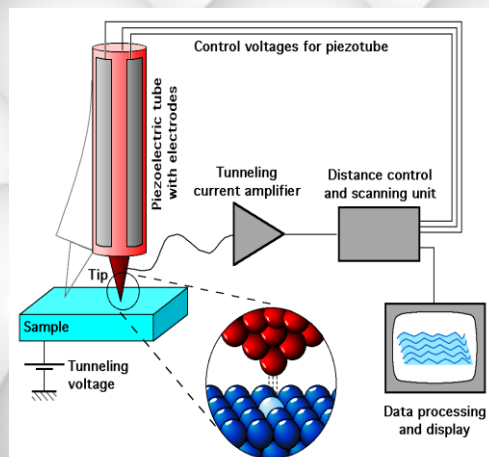
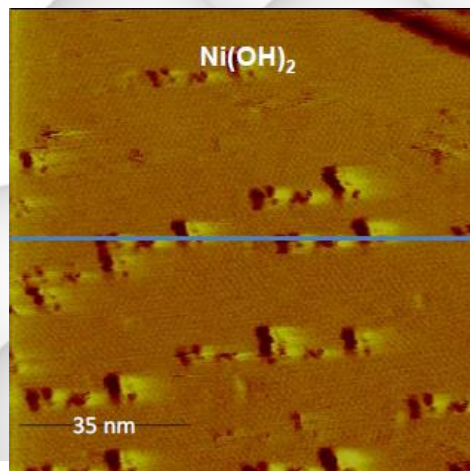
The background of the slide is a dense, repeating pattern of white, three-dimensional spheres, similar to a molecular model or a close-up of a textured surface. The spheres are arranged in a staggered, hexagonal-like grid, creating a sense of depth and texture. A white rectangular box with a thin blue border is centered horizontally across the middle of the image.

Metodología

Voltamperometría cíclica

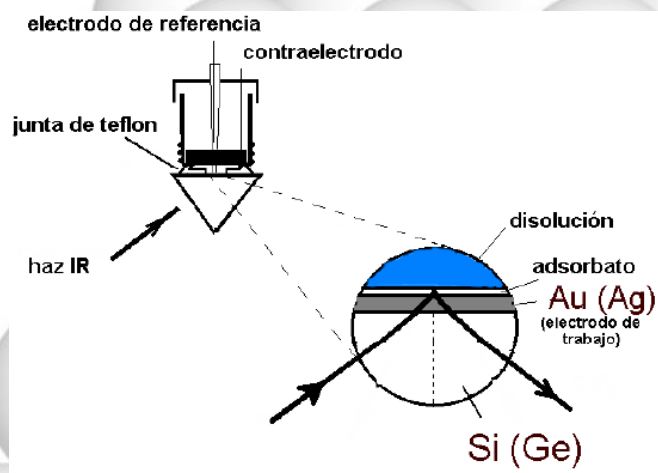


Microscopía STM (Scanning tunneling microscopy)

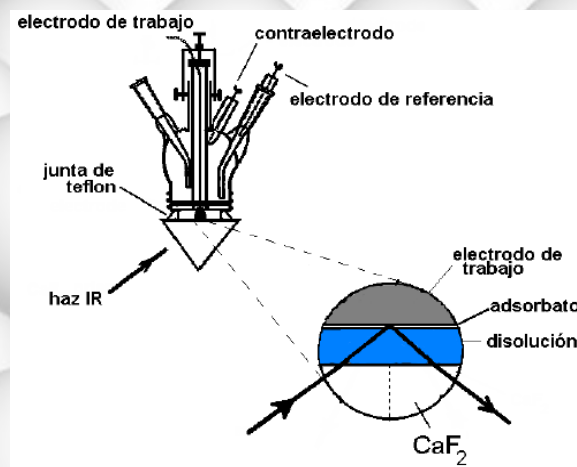


Permite observar cambios en la superficie del electrodo modificado con adátomos como irregularidades en los escalones de superficies escalonadas, o como formación de clusters.

Espectroscopia infraroja de transformada de Fourier (FTIR)



Reflexión interna



Reflexión externa

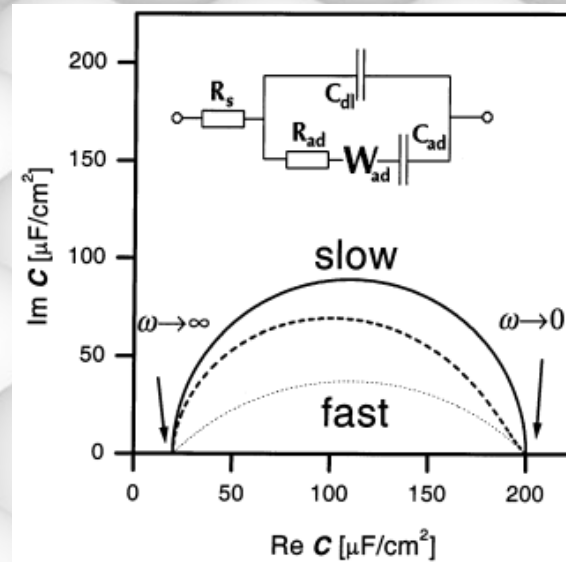
Proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los modos de vibración de grupos orgánicos e inorgánicos adsorbidos en la superficie del electrodo. En este caso, podría emplearse para ver las bandas de los sulfatos adsorbidos y el CO.

Espectroscopía de impedancia

Estudiar el efecto que produce el tipo de adátomo y la modificación superficial, sobre las velocidades de adsorción.

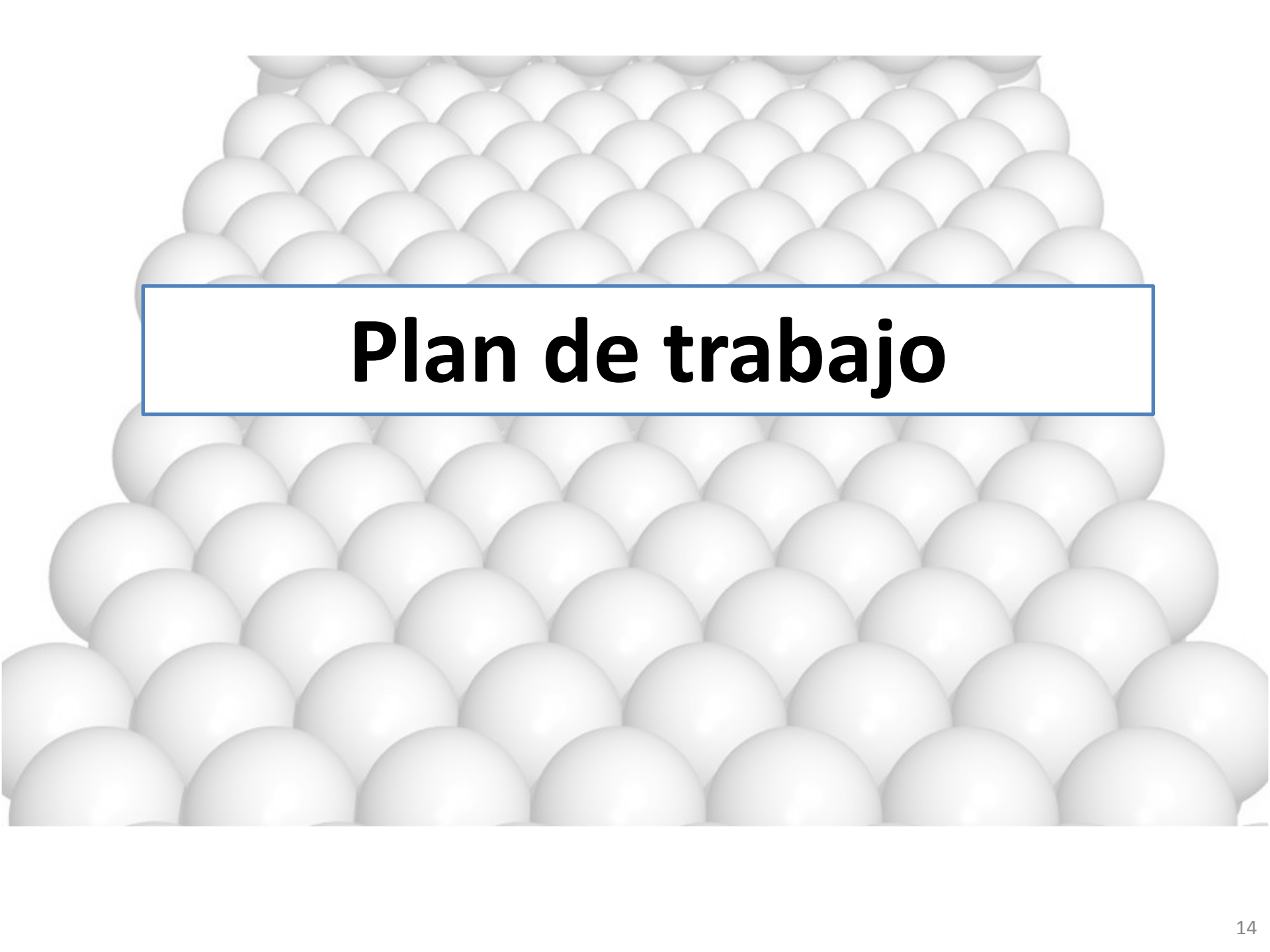
Este método describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje en función de la frecuencia. Se basa en imponer una perturbación armónica al sistema y medir la impedancia de dicho sistema en un amplio intervalo de frecuencias.

Los sistemas electroquímicos pueden ser representados por redes de componentes eléctricos, tales como resistencias, condensadores, inductores, que reciben el nombre de circuito equivalente.



Circuito equivalente a un proceso de adsorción.

Zsolt kerner, et al., Electrochimica acta, 47 (2002) 2055-2063.



Plan de trabajo

Actividad	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Búsqueda bibliográfica						
Objetivo 1						
Objetivo 2						
Objetivo 3						
Redacción del informe						

-Formación de depósitos del metal d, sobre electrodos de platino planos de base.

-Formación de depósitos electroquímicos controlados sobre superficies escalonadas a diferentes pHs y evaluación de la irreversibilidad de estos depósitos introduciéndolos en otros medios sin el metal en disolución.

- Efecto de la concentración de adátomos de cada uno de los metales d a estudiar, sobre las velocidades de adsorción de hidrógeno y aniones.

-Actividad electrocatalítica de los electrodos modificados, sobre las reacciones de oxidación de CO, reducción de O₂, y evolución de H₂.

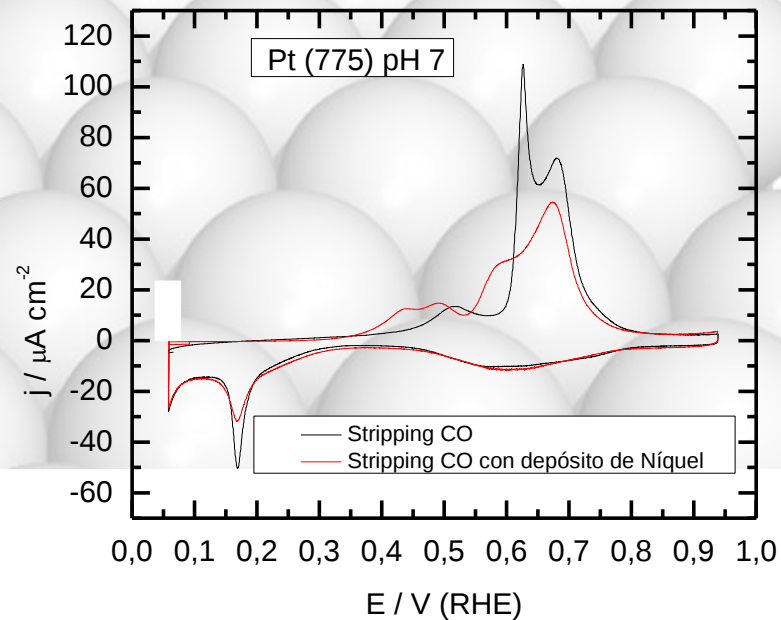
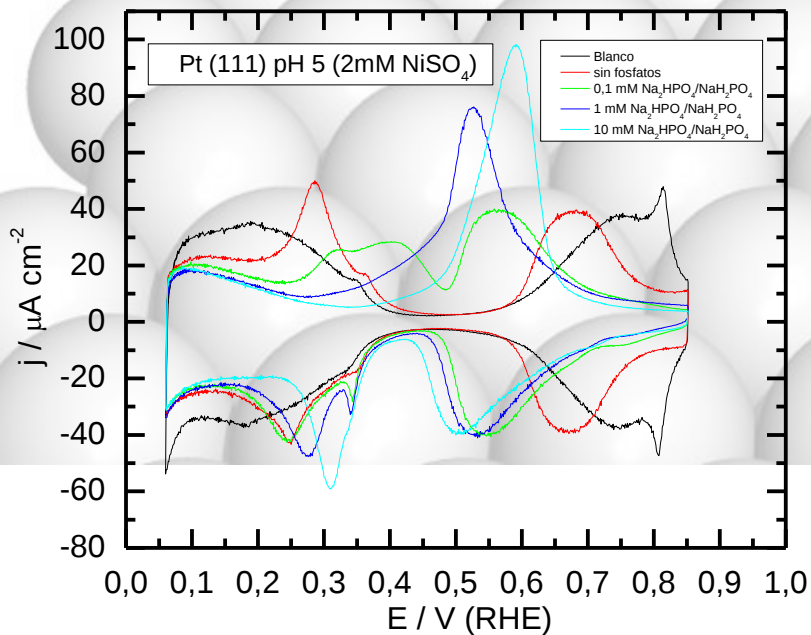
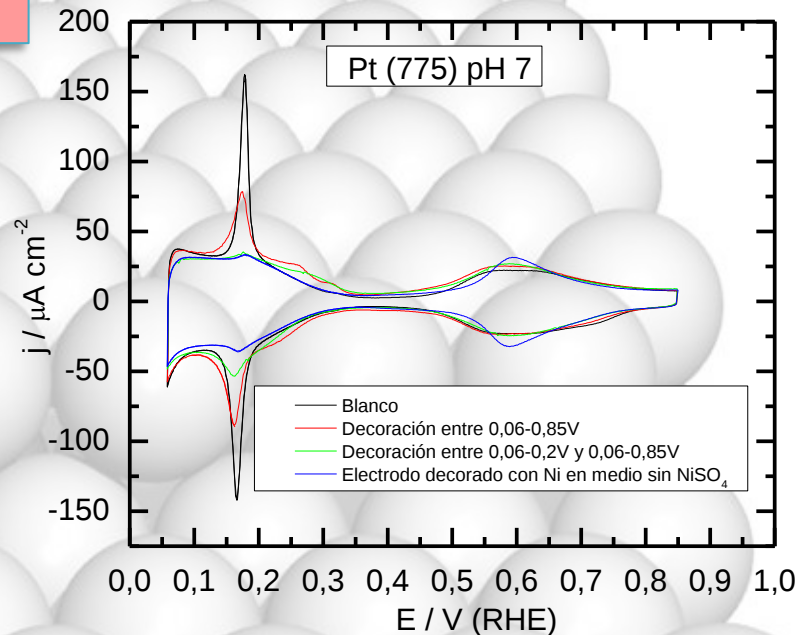
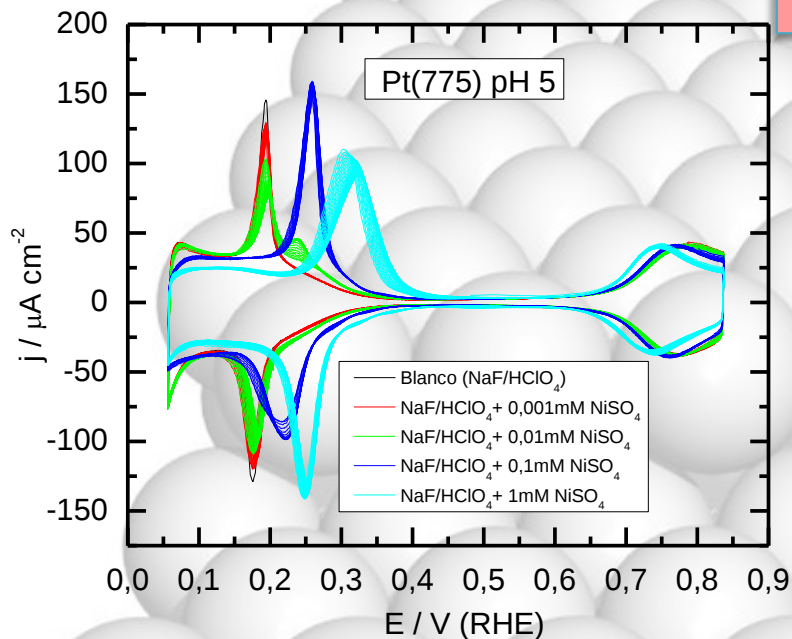
-Comparación de los resultados de las actividades electrocatalíticas obtenidos con los electrodos decorados con metales d, con el efecto que ejercen electrodos de platino modificados con elementos del grupo 15 y 16 (As, Sb, Bi, S, Se y Te), sobre dichas reacciones.



Resultados iniciales

Depósito de níquel sobre superficies monocristalinas de Pt.

50 mV/s



Conclusión

Se pretende modificar la superficie de electrodos monocristalinos de platino con adátomos de metales d (Ni, Co y Fe) y evaluar el efecto que tiene en la actividad electrocatalítica sobre la reducción de oxígeno, la evolución de hidrógeno y la oxidación de monóxido de carbono.

Se han realizado unos experimentos previos con níquel, en los que se ha conseguido una distribución regular de adátomos sobre una superficie escalonada de Pt (775). Esta decoración de níquel se pone de manifiesto mediante una disminución de los picos correspondientes a los procesos de adsorción y desorción de protones en los escalones del monocristal. Esto es un punto de partida para la caracterización del depósito de adátomos de níquel, a partir de la cual se evaluará el efecto que ejerce en la catálisis de las reacciones electroquímicas mencionadas anteriormente.