

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2015-2016

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Francisco José Sarabia Gambín	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 15415457-Y	Correu electrònic / Correo electrónico fj.sarabia@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatálisis fundamental	
Títol de la tesi / Título de la tesis Modificación superficial de electrodos monocristalinos de platino con adatomos de metales d	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

La catálisis es un término empleado en química para designar una mejora de la selectividad y aumento de la velocidad de una reacción química [1]. En la electrocatálisis, en particular, tiene lugar una interacción específica entre reactivos y la superficie del catalizador, que es en este caso, un electrodo. En la electrocatálisis juega un papel fundamental la composición y la estructura de la interfase formada entre el electrodo y la disolución de electrolito en contacto con éste. Esta situación afecta a procesos de interés como son la reducción de oxígeno, la evolución de hidrógeno, la oxidación de moléculas orgánicas, etc, que pueden utilizarse en células de combustible [2]. La estructura de la interfase involucra por una parte a las especies presentes en la disolución, y por otra parte las moléculas del disolvente, cuyas interacciones mutuas y con la superficie del electrodo van a depender de la naturaleza del mismo [3]. En el caso de electrodos sólidos, la estructura superficial de los mismos juega también un papel importante que puede ser puesto de manifiesto con el uso de superficies monocristalinas con una estructura superficial bien definida. Este tipo de superficie puede prepararse controlando la orientación de la superficie con respecto a los ejes de una muestra monocristalina del material [4].

Estos 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. Otro tipo de defectos superficiales son los que generan electrodos con esquina [5].

Estos sitios que presentan los electrodos monocristalinos afectan de forma diferente a determinadas reacciones como pueden ser la reducción de oxígeno, la oxidación de monóxido de carbono, etc.

Por otra parte, la modificación de la superficie del electrodo también tiene gran interés en electrocatálisis. De esta manera se consigue aumentar la reactividad o la selectividad para una reacción electroquímica en concreto. El uso de superficies monocristalinas modificadas de forma controlada por distintos adátomos o moléculas permite comprender los mecanismos por los que estos adátomos influyen en la reactividad electroquímica de un metal [6].

Se ha estudiado en gran medida la modificación de superficies monocristalinas de platino con adátomos del grupo 15 y 16 y se ha demostrado que la adsorción de bismuto en electrodos de Pt (111) inhibe la formación espontánea en la superficie, de veneno proveniente del ácido fórmico (CO adsorbido) [7-12]. También se ha estudiado el papel que juegan los escalones y terrazas en el comportamiento de la adsorción de azufre, selenio, bismuto y telurio, donde se ha visto una

decoración de los escalones del Pt (775) por parte del bismuto y del telurio. Esta ocupación de los escalones 110 desplaza la adsorción y desorción de los protones hacia las terrazas 111 [13].

Por otra parte, se ha postulado las aleaciones de Ni/Pt como uno de los mejores catalizadores de la reacción de reducción de oxígeno [14]. También se ha visto que la presencia de níquel en platino mejora la evolución de hidrógeno [15]. Esto pone de manifiesto que el níquel modifica las propiedades electrónicas del platino. Por este motivo, en este plan de trabajo se pretende estudiar el comportamiento de electrodos con superficies escalonadas modificados con adátomos de metales d, como por ejemplo el níquel, el cobalto, o el hierro. Se pretende además estudiar el efecto que causa en reacciones como la reducción de oxígeno, la oxidación de monóxido de carbono y la evolución de hidrógeno.

Reducción de oxígeno

La reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica que puede incluir un número elemental de etapas involucrando diferentes intermedios de reacción. Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción, siendo uno de los más aceptados el propuesto por Wroblowa et al [16-17]. En esta propuesta, por un lado, el oxígeno puede ser reducido electroquímicamente a agua sin formación del intermedio peróxido de hidrógeno. Por otro lado puede producir peróxido de hidrógeno adsorbido que a su vez se reduciría a agua. Ese intermedio peróxido puede descomponerse catalíticamente (de forma química) a oxígeno adsorbido, o desorberse de la superficie del electrodo [18].

Oxidación de monóxido de carbono

La adsorción y la oxidación de CO son unos de los procesos más estudiados en electroquímica. Estudios sobre la oxidación de CO en electrodos monocristalinos de platino han revelado que tiene lugar de acuerdo con el mecanismo de Langmuir-Hinselwood (L-H), en el que la adsorción de CO reacciona con las especies adsorbidas de OH dando lugar a agua y dióxido de carbono [19-23].

Evolución de hidrógeno

La evolución de hidrógeno también es otro de los procesos de gran importancia que se han estudiado. Ha servido como reacción modelo para el estudio de la relación entre el material del electrodo y la cinética de las transformaciones electroquímicas de protones (medio ácido) o agua (medio alcalino) para dar hidrógeno molecular [$2H^+(2H_2O) + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + (2OH^-)$] [24]. El mecanismo de la evolución de hidrógeno transcurre mediante la formación de especies adsorbidas de hidrógeno intermedias, que dependen del pH de la disolución, y se forman por la transferencia electrónica a los protones o al agua [$H^+(H_2O) + e^- \rightleftharpoons H_{ad} (+OH^-)$]. Esta etapa se conoce como etapa de Volmer, y puede ir seguida de una segunda etapa conocida como etapa de Tafel donde se produce una recombinación química ($2H_{ad} \rightleftharpoons H_2$), o por medio de la etapa de Heyrovsky mediante una segunda transferencia electrónica [$H^+(H_2O) + H_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_2 (+OH^-)$] [25].

2. Bibliografía más rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] Jens K. Nørskov, Felix Studt, Frank Abild-Pedersen and Thomas Bligaard, 2014, "Fundamental Concepts" in heterogeneous catalysis, United States, Eds. John Wiley & Sons.
- [2] G. A. Somorjai and Yimin Li, 1994, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", United States, Eds. John Wiley & Sons.
- [3] R. I. Masel, 1996, "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", United States, John

Wiley & Sons.

- [4] J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun, M. Petit, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 267-277.
- [5] Feliu, J. M.; Herrero, E.; Climent, V., Electrocatalytic Properties of Stepped Surfaces. "In *Catalysis in Electrochemistry*", Santos, E.; Schmickler, W., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; pp 127-163.
- [6] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. P. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, Nat. Mater. 11, (2012) 550 – 557.
- [7] J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Electroanal. Chem. 243 (1988) 419.
- [8] J.M. Feliu, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 256 (1988) 149.
- [9] J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca, A. Aldaz, Surf. Sci. 289 (1993) 152.
- [10] J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca, A. Aldaz, Surf. Sci. 297 (1993) 209.
- [11] Y.E. Sung, W. Chrzanowski, A. Zolfaghari, G. Jerkiewicz, A. Wieckowski, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 194.
- [12] Y.E. Sung, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, A. Zolfaghari, S. Blais, G. Jerkiewicz, Electrochim. Acta 44 (1998) 1019.
- [13] E. Herrero, V. Climent, J. M. Feliu, Electrochem. Commun. 2 (2000) 636–640.
- [14] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, GF Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, Science, 315 (2007) 493-497.
- [15] N. Danilovic, Ram Subbaraman, D. Strmcnik, Kee-Chul Chang, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, and Nenad M. Markovic, Electrochem, 51, (2012) 12495 –12498
- [16] K. Kinoshita, 1992 Electrochemical Oxygen Technology, United States John Wiley & Sons.
- [17] H. Wroblowa, Y.C. Pan, J. Razumney, J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195.
- [18] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic and P. N. Ross, FUEL CELLS, 1 (2001) 105-116
- [19] C. Buso-Rogero, E. Herrero, J. Bandlow, A. Comas-Vives and Timo Jacob, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 18671-18677.
- [20] M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu and M. Wasberg, J. Electroanal. Chem., 467 (1999) 74.
- [21] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu and R. A. van Santen, J. Electroanal. Chem., 524 (2002) 242.
- [22] E. Herrero, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic G. Jerkiewicz, Langmuir, 16 (2000) 4779.
- [23] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu and R. A. van Santen, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 12938.
- [24] W. Sheng, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1529 – B1529
- [25] N. Danilovic, R. Subbaraman, D. Strmcnik, Kee-Chul Chang, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, Chem. 51 (2012) 12495 –12498.
- [26] Rusong XIE, Yonghai SONG, Lingli WAN, Huizhen YUAN, Pengcheng LI, Xianping XIAO, Li LIU, Shuhong YE, Shengbin LEI, Li WANG, ANALITICAL SCIENCES 27 (2011) 129-138.
- [27] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 4365-4380.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Objetivos generales

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, evaluando los efectos de la estructura superficial y composición del electrodo y del electrolito.

Objetivos específicos

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

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

1 Hipótesis

Es posible, mediante la alteración de las propiedades superficiales de los electrodos de platino, modificar la actividad catalítica de reacciones de interés.

2 Metodología

Preparación de electrodos monocristalinos

Se emplean electrodos monocristalinos preparados según el método de J. Clavilier a partir de la fusión de un alambre de platino con una llama de propano-oxígeno. La esfera de platino fundido se enfría lentamente dando lugar a un monocristal. A continuación, por medio de la reflexión de un haz láser colocado sobre un goniómetro que permite fijar el cristal en un ángulo determinado, se corta y se pule, proporcionando al electrodo la orientación de su estructura superficial en particular. A continuación, se somete el electrodo a la llama para ordenar su superficie atómica, que anteriormente se desordenó durante el proceso. Antes de realizar cada experimento, el electrodo de trabajo se somete a la temperatura de una llama para eliminar cualquier contaminación que pueda entrar a la célula electroquímica y posteriormente se enfría en atmósfera reductora.

Modificación de la superficie de los electrodos

-Depósito electroquímico: el electrodo es decorado por el metal de forma controlada en un intervalo de potenciales determinado donde se produce la reducción de este en los sitios más reactivos del electrodo.

-Depósito UPD: Consiste en depositar una monocapa de un metal sobre la superficie del electrodo de forma reversible, debido a que existe un equilibrio entre la interfase y la disolución. Esto hace que la cantidad de adátomo depositado dependa del potencial aplicado. Además, también influye la estructura de la superficie del metal empleado, la naturaleza del metal a depositar y la composición del electrolito.

-Depósito irreversible: En este caso, al tratarse de un proceso irreversible, el depósito es estable en ausencia de iones en disolución del metal en concreto, siempre trabajando en un intervalo de potenciales razonables.

Técnicas a emplear

Una vez modificado el electrodo, es necesario caracterizarlo para conocer el grado de recubrimiento de la superficie. Esto se realizará mediante voltamperometría cíclica o por técnicas de microscopía STM. Por otro lado, también se pretende estudiar las velocidades de adsorción y desorción de protones y aniones (en particular los iones hidroxilo) midiendo la resistencia a la transferencia de carga mediante espectroscopía de impedancia.

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas más utilizadas en electroquímica de superficies y electrocatálisis. El experimento consiste en aplicar un barrido de potencial lineal sobre

un electrodo de trabajo, de forma constante entre un límite superior y un límite inferior, al tiempo que se registra la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, en función del potencial.

Esta técnica permitirá estudiar el comportamiento de los depósitos del metal sobre los electrodos. De esta manera, se podrá evaluar inicialmente la evolución del perfil voltamétrico durante el proceso de depósito. Además, se estudiará su estabilidad en otros medios sin el metal en disolución y a diferentes pHs. Para ello, se podrá traspasar el electrodo modificado a otra célula, o bien trabajar en una célula de flujo que permite cambiar la disolución sin necesidad de sacar al electrodo de esta. Integrando el voltagrama en la región de potenciales donde se observa el depósito, podemos obtener la carga correspondiente a dicho proceso y con ello, el recubrimiento de adátomos sobre la superficie del electrodo.

Estos depósitos, a través de un mecanismo bifuncional, permitirán realizar la electrooxidación de CO, debido a que se postula que el metal depositado proporciona sitios de adsorción para las especies OH⁻, y el platino aporta preferencialmente los sitios para la adsorción de CO.

Los experimentos de reducción de oxígeno se realizarán con electrodo rotatorio para crear una capa de difusión constante. Es importante destacar que todos los experimentos se realizarán con el electrodo en configuración de hanging-meniscus, debido a que al trabajar con monocristales es imprescindible mantener sólo la superficie monocristalina en contacto con la disolución y paralela al plano de esta.

La técnica de microscopía STM (Scanning tunneling microscopy) es una técnica de alta resolución que permite obtener información topográfica y electrónica sobre superficies bidimensionales a tiempo y espacio real [26]. De esta manera se podrá observar cambios en la superficie del electrodo modificado con adátomos. Estos cambios podrían manifestarse por ejemplo, como irregularidades en los escalones de superficies escalonadas, o como formación de clusters.

La espectroscopía de impedancia electroquímica permitirá medir las velocidades de adsorción y desorción de hidrógeno y aniones, en función de la concentración de adátomos. 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 [27]. La finalidad de emplear esta técnica es estudiar el efecto que produce el tipo de adátomo y la modificación superficial, sobre las velocidades de adsorción.

Estudio de las reacciones de interés

Una vez obtenido el electrodo modificado se realiza un estudio electrocatalítico de la reacción pertinente. Para ello se empleará la técnica de voltamperometría cíclica y también es posible el uso de técnicas FTIR con diferentes electrodos y en diferentes condiciones. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los modos de vibración de grupos orgánicos e inorgánicos adsorbidos a la superficie del electrodo. En este caso, podría emplearse para ver las bandas de los sulfatos adsorbidos y el CO.

3 Planificación temporal

Actividad	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Búsqueda bibliográfica						
Objetivo 1						
Objetivo 2						
Objetivo 3						

Redacción del informe						
-----------------------	--	--	--	--	--	--

Plan de trabajo:

En primer lugar se pretende formar un depósito del metal d, sobre electrodos de platino planos de base para averiguar si es posible modificar la superficie del electrodo. A continuación se realizarán depósitos electroquímicos controlados sobre superficies escalonadas a diferentes pHs y fuerzas iónicas y se evaluará la irreversibilidad de estos depósitos introduciéndolos en otros medios sin el metal en disolución.

En este trabajo se empezará empleando adátomos de níquel, porque como se ha mencionado anteriormente, se ha visto que las aleaciones de Ni/Pt actúan como catalizadores muy buenos para la reducción de oxígeno, y además también resultan catalíticas para la evolución de hidrógeno. Estos experimentos se realizarán entre el semestre 2 y el semestre 5. Paralelo a ellos, se evaluará cómo afecta la concentración de adátomos de cada uno de los metales d a estudiar, sobre las velocidades de adsorción de hidrógeno y aniones.

Por otro lado, desde el semestre 2 al 5 se medirá las actividades electrocatalíticas de los electrodos modificados, sobre las reacciones de oxidación de CO, reducción de O₂, y evolución de H₂.

Por último, desde el semestre 3 al 6, se compararán 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.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

El desarrollo de las células de combustible va ligado a la necesidad de sintetizar y diseñar nuevos materiales que proporcionen reacciones electroquímicas eficientes. Una forma de investigar los mecanismos y mejorar la catálisis de estas reacciones a nivel fundamental, es mediante el uso de monocristales. En este caso, se emplearán electrodos monocristalinos de platino, que serán modificados con adátomos de metales d para conseguir mejorar la catálisis de estas reacciones y a su vez comprender su mecanismo. De esta manera, este conocimiento podría emplearse para conseguir que ciertas reacciones electroquímicas actúen como catolito o anolito en células de combustible, proporcionando energía de forma eficiente y barata.

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, uns altres

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 medioambiente

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.