

**PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
 CURS / CURSO 2018-2019**

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda **Luis Enrique Botello Oropeza**

DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE
Y4603002A

Correu electrònic / Correo electrónico
le.botello@ua.es

Programa de doctorat / Programa de doctorado **Electroquímica, Ciencia y Tecnología**

Línea de recerca / Línea de investigación **Electrocatalisis fundamental y electroquímica de superficies**

Títol de la tesi / Título de la tesis **Electrocatalisis de las reacciones involucradas en las celdas de combustible de hidrógeno: inquisición sobre los sitios activos y su mecanismo catalítico**

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

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

Uno de los objetivos más importantes de la electroquímica moderna es la producción de energía limpia mediante celdas de combustible, con el objetivo no solo de generar suficiente energía para abastecer a la humanidad entera, sino también de evitar la gran contaminación causada por la quema de combustibles fósiles durante los últimos dos siglos[1]. La celda de combustible más prometedora es la celda de hidrógeno, en la que la idea básica es obtener energía mediante la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno, cuyo único producto es el agua. El principal problema de estas celdas de hidrógeno es la muy lenta cinética de reducción de oxígeno que produce una pérdida de potencial y finalmente hace que la celda tenga una eficiencia menor a 50%, cuando idealmente estaría muy cercana al 100%[2]. Este hecho ha motivado una intensa investigación centrada en la búsqueda de catalizadores de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), entre los que destacan los basados en platino y sus aleaciones. Por ser un material costoso se requiere reducir la cantidad de platino utilizado mientras se aumenta la superficie activa de contacto con el oxígeno[3]. De igual manera, se ha tratado continuamente de obtener catalizadores que no estén basados en metales preciosos para disminuir el costo total de las celdas de combustible, lo que ha llevado a estudiar diversas estructuras de carbono, compuestos biológicos y compuestos que contengan metales como hierro y cobre[4]. El estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno sufre otro tipo de dificultades, debido a que, aunque es de cinética rápida y se pueden usar distintos materiales para fabricar ánodos funcionales, esta misma propiedad dificulta los estudios fundamentales del proceso de adsorción y transferencia de carga, ya que las técnicas habituales usadas en estudios cinéticos carecen de resolución temporal suficiente para ser aplicadas en general al estudio de esta reacción [5]. Para ambos casos existen pocos reportes en la literatura sobre los posibles cambios que puedan ocurrir en la actividad catalítica al variar la temperatura, además de los datos termodinámicos que se obtienen al hacer este tipo de análisis.

Entre los materiales alternativos al platino para el cátodo, una de las opciones más prometedoras es la del grupo basado en macromoléculas como enzimas y proteínas que cumplen funciones de catálisis de la ORR en organismos vivos; la ORR en estas enzimas ocurre sin pérdidas de potencial, a voltajes muy cercanos al potencial ideal de la reacción[6]. Ofrecen las ventajas de tener una alta actividad catalítica por mol, una gran selectividad hacia la reacción que se optimiza, son completamente reciclables y pueden ayudar a disminuir el tamaño de las celdas. Sin embargo, el hecho de ser macromoléculas hace que la densidad efectiva del catalizador sea baja. Por la misma razón los sitios activos se encuentran dentro de la macromolécula lo que suele hacer necesario una modificación de la

estructura para conseguir una buena rapidez de transferencia de electrones. Aún más problemático, las enzimas suelen perder estabilidad cuando se encuentran fuera de las condiciones ambiente de temperatura y pH.

Si bien existe una gran cantidad de esfuerzo en la investigación para estudiar y producir catalizadores que contengan enzimas y proteínas, una rama alternativa es la del uso de complejos inorgánicos que tengan propiedades similares a las macromoléculas, por lo que pueden ser llamados catalizadores bioinspirados. Uno de los ejemplos más claros de esta aproximación es la que toma las lacasas y otras enzimas que contienen cobre y las utilizan como fuente de inspiración. Estos complejos tienen un gran rendimiento en la ORR e idealmente sobreponen muchas de las desventajas presentes como la inestabilidad en ambientes de pH agresivo y altas temperaturas[7]. Estos complejos pueden ser de moléculas sencillas que se adsorben sobre electrodos y actúan como catalizadores en un amplio rango de pH, aunque aún no alcanzan la eficiencia ideal de las enzimas; el 3,5-Diamino-1,2,4-triazol (figura 1) es un buen ejemplo de estos compuestos que ha sido probado que, cuando forma complejos con cobre, logra que la ORR empiece a un potencial de 0.86 V vs. RHE a pH 13[8]. Es por esto que resulta de vital importancia realizar análisis profundos del mecanismo mediante el que funcionan. En este aspecto resulta de gran utilidad el trabajo con electrodos monocristalinos, que, al tener una superficie muy ordenada, se han podido caracterizar de manera rigurosa[9] y, en consecuencia, permiten caracterizar mediante distintas técnicas la manera en que la molécula correspondiente interactúa con la superficie y con el resto de las especies en solución[10].

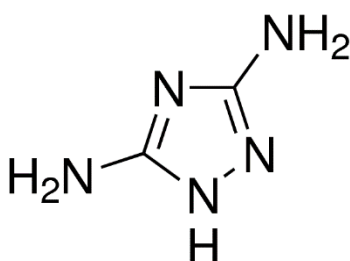


Figura 1. Estructura del 3,5-diamino-1,2,4-triazol.

En este trabajo se propone entonces estudiar la catálisis de la ORR usando moléculas bioinspiradas y soportadas específicamente sobre electrodos monocristalinos de oro[11, 12], el cuál permite realizar análisis electroquímicos[13], de microscopía[14] y de espectroscopía[15, 16] para conocer la forma en que las moléculas forman enlaces y el mecanismo mediante el que ocurre el proceso de catálisis, identificando los sitios activos. En el grupo de electroquímica de superficies ya se ha conseguido estudiar exitosamente el mecanismo catalítico de la bilirrubina oxidasa[17] y de la enzima CueO, que contiene múltiples centros de cobre[18]. Estas investigaciones incluyeron adsorción e inmovilización de la enzima sobre superficies ordenadas de oro y platino, además del uso de diversas técnicas para obtener la mayor información posible sobre los sitios activos y el mecanismo catalítico de las enzimas. Esos trabajos serán la base y fundamento para llevar a cabo el análisis de los complejos inorgánicos bioinspirados, al que, además, se aportará un estudio de la influencia que tienen sobre estos procesos el cambio de solvente a un líquido iónico (solvente no acuoso) o el uso del mismo líquido como catalizador o precursor del catalizador[19, 20]. Todo esto se evaluará a diferentes temperaturas con un baño termostatzado.

La cinética de la reacción de hidrógeno se estudiará principalmente con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), debido a que esta técnica permite obtener datos sobre el mecanismo de reacción cuando se trabaja en medios alcalinos [21]. Para medios ácidos, donde la técnica EIS no es capaz de resolver la cinética del proceso[22], se empleará la técnica de salto de temperatura inducido por láser[23]. En la literatura se han usado circuitos equivalentes que permiten la interpretación de los datos proporcionados por la EIS a través de la obtención de la resistencia a la transferencia de carga, pero siempre a temperatura ambiente. Se propone estudiar cambios de temperatura mediante el uso de baños termostatzados. Por otro lado, la técnica de salto de temperatura se ha demostrado eficaz para medir la

cinética del proceso en medio ácido [22], obteniéndose datos en la escala de submicrosegundo, aunque no se ha estudiado el efecto de la temperatura con ésta técnica. Los datos obtenidos arrojarán resultados como la energía de activación, la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de adsorción y la influencia de la estructura de la superficie sobre todas estas propiedades.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] E. Santos, W. Schmickler, eds., *Catalysis in electrochemistry: from fundamentals to strategies for fuel cell development*, Wiley, Hoboken, N.J, 2011.
- [2] EG & G Services (Firm), National Energy Technology Laboratory (U.S.), eds., *Fuel cell handbook*, 7th ed, U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, WV, 2004.
- [3] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2168–2201.
- [4] A.A. Gewirth, J.A. Varnell, A.M. DiAscro, Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems, *Chem. Rev.* 118 (2018) 2313–2339.
- [5] S. Morin, H. Dumont, B.E. Conway, Evaluation of the effect of two-dimensional geometry of pt single-crystal faces on the kinetics of upd of h using impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 412 (1996) 39–52.
- [6] J.A. Cracknell, K.A. Vincent, F.A. Armstrong, Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2439–2461.
- [7] M.A. Thorseth, C.E. Tornow, E.C.M. Tse, A.A. Gewirth, Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction, *Coordination Chemistry Reviews*. 257 (2013) 130–139.
- [8] M.S. Thorum, J. Yadav, A.A. Gewirth, Oxygen Reduction Activity of a Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole Supported on Carbon Black, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 165–167.
- [9] V. Climent, J.M. Feliu, Thirty years of platinum single crystal electrochemistry, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 15 (2011) 1297–1315.
- [10] A.M. Gómez-Marín, R. Rizo, J.M. Feliu, Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1685–1698.
- [11] R.R. Adić, N.M. Marković, V.B. Vešović, Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on the Au (100) single crystal electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 165 (1984) 105–120.
- [12] N.M. Marković, R.R. Adić, V.B. Vešović, Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on the gold single crystal electrodes with (110) and (111) orientations, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 165 (1984) 121–133.
- [13] A. Prieto, J. Hernández, E. Herrero, J.M. Feliu, The role of anions in oxygen reduction in neutral and basic media on gold single-crystal electrodes, *J Solid State Electrochem.* 7 (2003) 599–606.
- [14] V. Climent, J. Zhang, E.P. Friis, L.H. Østergaard, J. Ulstrup, Voltammetry and Single-Molecule in Situ Scanning Tunneling Microscopy of Laccases and Bilirubin Oxidase in Electrocatalytic Dioxygen Reduction on Au(111) Single-Crystal Electrodes, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 1232–1243.
- [15] W. Cheuquepán, J.M. Orts, A. Rodes, J.M. Feliu, Voltammetric and in situ infrared spectroscopy studies of hydroxyurea electrooxidation at Au(111) electrodes in HClO₄ solutions, *Electrochemistry Communications*. 76 (2017) 34–37.
- [16] W. Cheuquepán, J.M. Orts, A. Rodes, Hydroxyurea electrooxidation at gold electrodes. In situ infrared spectroelectrochemical and DFT characterization of adsorbed intermediates, *Electrochimica Acta*. 246 (2017) 951–962.
- [17] L. dos Santos, V. Climent, C.F. Blanford, F.A. Armstrong, Mechanistic studies of the ‘blue’ Cu enzyme, bilirubin oxidase, as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13962–13974.
- [18] V. Climent, Y. Fu, S. Chumillas, B. Maestro, J.-F. Li, A. Kuzume, S. Keller, T. Wandlowski, Probing the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Reactivity of Immobilized Multicopper Oxidase CueO, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 15754–15765.
- [19] F. He, X. Chen, Y. Shen, Y. Li, A. Liu, S. Liu, T. Mori, Y. Zhang, Ionic liquid-derived Fe–N/C catalysts for highly efficient oxygen reduction reaction without any supports, templates, or multi-step pyrolysis, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 6630–6638.
- [20] L. Yang, Y. Su, W. Li, X. Kan, Fe/N/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel

Cells Using Nitrogen-Rich Ligand as Precursor, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 11311–11319.

[21] K.J.P. Schouten, M.J.T.C. van der Niet, M.T.M. Koper, Impedance spectroscopy of H and OH adsorption on stepped single-crystal platinum electrodes in alkaline and acidic media, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 15217–15224.

[22] E. Sibert, R. Faure, and R. Durand, “High frequency impedance measurements on Pt(111) in sulphuric and perchloric acids,” Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 515, no. 1, pp. 71–81, Nov. 2001.

[23] N. Garcia-Araez, V. Climent, J.M. Feliu, 1 Temperature Effects on Platinum Single-Crystal/Aqueous Solution Interphases. Combining Gibbs Thermodynamics with Laser-Pulsed Experiments, in: Interfacial Phenomena in Electrocatalysis, Springer, New York, NY, 2011: pp. 1–105.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Objetivo general

Evaluar el mecanismo y buscar alternativas para mejorar la actividad electrocatalítica de las reacciones características tanto anódica como catódica de relevancia en el ámbito de las celdas de combustible, a diferentes temperaturas. Para la ORR, el estudio se basará en moléculas inspiradas en enzimas que catalizan la reducción de oxígeno, tanto en medio acuoso como en líquidos iónicos y sobre superficies altamente ordenadas de oro monocristalino. Para la reacción de hidrógeno, se usará EIS para analizar la transferencia de carga y la energía de activación, en medios alcalinos. En medio ácido, se usará la técnica de salto de temperatura inducido por láser para obtener constantes de velocidad y energías de activación.

Objetivos específicos

Los objetivos específicos se enmarcan en dos grupos: a) por un lado el estudio de los catalizadores bioinspirados para la ORR; b) por otro lado, el estudio a nivel fundamental de la reacción de adsorción (HA) y evolución/oxidación de hidrógeno.

1a) Establecer un marco de referencia estudiando la reactividad electroquímica de un grupo de ligandos que posteriormente serán usados en la síntesis de compuestos bioinspirados, a diferentes condiciones de pH y temperatura.

2a) Optimizar la condición superficial de los electrodos de oro para inmovilizar sobre los mismos las diferentes moléculas bioinspiradas, ya sea con una superficie desnuda o con capas autoensambladas que funcionen como mediadores.

3a) Cuantificar la actividad electrocatalítica de los electrodos modificados a diferentes condiciones de pH y temperatura.

4a) Analizar los modos de enlaces de las moléculas involucradas en la ORR sobre los electrodos a diferentes potenciales, usando espectroscopía de adsorción infrarroja y microscopía de efecto túnel.

1b) Medir espectros de impedancia de Pt(111) a varias temperaturas en medio básico. Optimizar el método de ajuste de los datos experimentales para el circuito equivalente correspondiente a diferentes potenciales. Ajustar los datos obtenidos a una isoterma de Frumkin para obtener los valores cinéticos a estudiar.

2b) Medir transitorios de potencial con pulsos de láser en Pt(111) a varias temperaturas en medio ácido. Ajustar los datos obtenidos a las isotermas correspondientes para obtener los parámetros cinéticos del sistema.

3b) Analizar los resultados obtenidos a partir de los datos de impedancia y los de pulsos de láser para realizar un análisis de valores termodinámicos gracias a los cambios de temperaturas.

4b) Extender los formalismos desarrollados a los distintos planos superficiales de electrodos de platino monocristalino

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

Hipótesis

Los complejos inorgánicos de metales no preciosos con estructuras similares a las enzimas que cumplen la función de reducir el oxígeno en organismos vivos pueden catalizar la ORR casi tan bien como las enzimas y su mecanismo de catálisis puede ser esclarecido mediante una combinación de técnicas electroquímicas.

Los estudios a diferentes temperaturas permitirán extraer información tanto cinética como termodinámica de las reacciones estudiadas. La medida de parámetros cinéticos para la HOR será muy útil en la validación de estudios computacionales que permitan una investigación teórica al mecanismo de esta reacción.

Metodología

Los objetivos para ambas reacciones se estudiarán simultáneamente.

- **Objetivo 1:** Se trabajará utilizando una disolución reguladora de pH de amplio rango para estudiar la respuesta electroquímica de los electrodos y así obtener una referencia para luego comparar con los electrodos modificados. La caracterización electroquímica se realizará utilizando la técnica de voltametría cíclica, la cual permite observar el comportamiento de las superficies a diferentes potenciales.

Preparando soluciones de NaOH y usando un electrodo de Pt(111) se medirán espectros de impedancia a distintas temperaturas, estudiando la influencia de las condiciones experimentales en los resultados electroquímicos. Los cambios de temperatura se realizarán con un baño termostatzado. El conjunto de datos de impedancia se ajustará usando métodos de ajuste no lineal para obtener la influencia de cada uno de los componentes eléctricos involucrados en el sistema electroquímico. Es de suma importancia que en este paso se verifique tanto la reproducibilidad de los resultados experimentales obtenidos como del método de ajuste, de manera que siempre que se ajusten los mismos datos se obtengan los mismos resultados. El tratamiento teórico realizado será también novedoso para el caso estudiado, por lo que al establecer la relación matemática entre la resistencia a la transferencia de carga y el logaritmo de la constante de velocidad, debe verificarse su validez para todas las condiciones trabajadas. Los resultados de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura deben comportarse como una recta, en caso contrario no se trata de una relación de Arrhenius y puede necesitar un tratamiento mucho más complejo.

- **Objetivo 2:** En primer lugar, debe prepararse una solución con la molécula catalizadora (familia de diazoles y triazoles), por lo que debe optimizarse el solvente a utilizar, idealmente será solución acuosa, pero es posible que se necesite preparar una mezcla alcohólica (o usar otro disolvente) para lograr una completa disolución. Para inmovilizar las moléculas sobre los electrodos se probarán distintas concentraciones de una solución con la molécula de interés y el electrodo de oro se pondrá en contacto con la disolución a diferentes tiempos de inmersión. En caso de que la molécula se adsorba débilmente sobre el electrodo o que el electrodo

modificado resulte tener baja tasa de transferencia de electrones entre la superficie y la especie en solución, se sumergirá el electrodo en una solución con una molécula que forme una monocapa autoensamblada que sirva de mediador electrónico entre la molécula que actúa como catalizador y la superficie.

Utilizando disoluciones de HClO_4 se medirán transitorias de potencial sobre superficies de Pt(111) utilizando pulsos de láser a diferentes temperaturas. Utilizando un modelo de isoterma generalizada en las transitorias obtenidas se procede a calcular la constante de velocidad de la adsorción de hidrógeno y la entropía de adsorción del proceso.

Objetivo 3: Una vez que se consiga inmovilizar las moléculas de trabajo sobre el electrodo metálico, deberán hacerse pruebas voltamétricas estáticas y con electrodos de disco rotatorio para cuantificar a qué potenciales ocurre la reducción de oxígeno y cuál es la eficiencia de cada catalizador sobre el oro. Esto debe estudiarse en un rango de pH de aproximadamente entre 2 y 12 y cada uno de ellos a temperaturas diferentes (pero cercanas a temperatura ambiente) para así obtener las condiciones óptimas en las que se puede estudiar la catálisis.

Los resultados de EIS y de los pulsos de láser a diferentes temperaturas permitirá encontrar información termodinámica de los mismos procesos estudiados y así complementar la información cinética. Este análisis completo ayudará a complementar los estudios computacionales sobre la adsorción de hidrógeno.

- **Objetivo 4:** Una vez se tengan las condiciones óptimas en las que ocurre la catálisis de la ORR, estas mismas se reproducirán para hacer medidas *in-situ* del sistema electroquímico usando tanto espectroscopía de absorción infrarrojo como microscopía de efecto túnel. De esta manera se obtendrá información de los distintos enlaces que se forman y rompen en la molécula durante la actividad catalítica, hecho que arrojará luces sobre los sitios activos del sistema.

Los métodos y formalismos empleados para estudiar la cinética y termodinámica de la adsorción de hidrógeno en Pt(111) se extenderán a otros planos superficiales de platino monocristalino para estudiar la influencia de la estructura de la superficie y la presencia de distintos escalones en el sustrato.

Planificación temporal

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

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Durante el desarrollo del proyecto se espera publicar en revistas científicas los resultados novedosos que se vayan obteniendo y luego de presentar el informe final, publicar en una revista científica los resultados finales acumulados. La información de cuáles son los sitios activos y los mecanismos mediante los que ocurre la catálisis de las reacciones de la celda de combustible de hidrógeno ayudará a la humanidad a largo plazo a construir celdas de combustible que resulten económicas y que produzcan menos contaminantes, asegurando el futuro de la energía limpia por encima de la quema de

combustibles fósiles.

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

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin 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
Sí ☐ 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
Sí ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos
Sí ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Sí ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Sí ☐ 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
Sí ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Sí ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Sí ☐ 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