

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI)¹

Título: Síntesis, optimización y estudio de catalizadores sin metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno en pilas de combustible

Doctorando

Nombre: Álvaro García Estévez

e-mail: alvaro.garciae@estudiante.uam.es

Director

Nombre Sergio Rojas Muñoz

Institución: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Co-Director

Nombre María Retuerto Millán

Institución: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)

Tutor:

Nombre: Pilar Ocón Esteban

Matrícula: 06/2019

Fecha: 24/06/2019

Tesis en cotutela	Sí	NO
Universidad:		
Doctorado Industrial	Sí	NO
Empresa en que el doctorado está contratado:		

1 . Antecedentes y estado actual del tema

Indicar en líneas generales los **antecedentes** y el **contexto** en que se propone el PI, incluyendo **hipótesis y objetivo/s generales** que se persiguen. **Justificar la novedad** del trabajo que se propone, dentro del marco descrito.

El creciente consumo de energía mundial viene acompañado de un aumento de la contaminación y mayores niveles de gases de efecto invernadero, lo que resulta en graves

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte. No será necesaria la cumplimentación de los subapartados 3.1 y 3.2 en aquellos programas en los que las comisiones académicas así lo establezcan.

problemas climáticos con diversas consecuencias. Cada vez más, la sociedad es más consciente de este problema y se está proponiendo un cambio del modelo energético actual, basado en la combustión de combustibles fósiles, a un modelo más sostenible empleando tecnologías más limpias y respetuosas con el medio ambiente.

El empleo de energías renovables tales como la solar fotovoltaica o la eólica con aerogeneradores, son una gran alternativa, pero presentan la siguiente problemática, son intermitentes, es decir, dependen de su fuente natural para obtener electricidad. Dispositivos electroquímicos como, electrolizadores y pilas de combustible (FC), al juntarse con este tipo de energías proporcionan un efecto sinérgico capaz de alcanzar los objetivos de llegar a un modelo energético auto-sostenible. La energía proporcionada por fuentes naturales puede ser almacenada en forma de hidrógeno empleando un electrolizador; el cual, gracias a ese aporte energético permite disociar el agua en H_2 y O_2 pudiéndose acumular para su posterior uso. La recombinación de hidrógeno y oxígeno en una pila de combustible proporcionará esa energía almacenada cuando se requiera de ella. De esta forma se cierra un ciclo energético sostenible alcanzándose los objetivos del nuevo modelo energético al que se ha de llegar, empleando el hidrógeno como protagonista.

Desde un punto de vista tecnológico, todo este proceso aún no está maduro. Las pilas de combustible se ven obstaculizadas especialmente por problemas de coste y durabilidad. Es por lo que se necesita más tiempo de investigación para romper estas barreras y que esta tecnología este más presente en nuestro día a día.

Como se ha mencionado anteriormente, las pilas de combustible generan energía eléctrica directa mediante la recombinación de O_2 y H_2 con un único subproducto, el H_2O . Las reacciones electroquímicas que tienen lugar son la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR). La HOR ocurre en el ánodo y la ORR en el cátodo, ambos electrodos están separados por el electrolito, que es una membrana conductora de iones pero aislante eléctrica. Las reacciones redox (HOR y ORR) ocurren en la interfase entre los electrodos y el electrolito. Las membranas pueden ser ácidas (las pilas son Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC) o alcalinas (en este caso las pilas son Alkaline Exchange Membrane Fuel Cell-AEMFC). Las PEMFC están más desarrollados que las AEMFC, por lo tanto, son estas las que se emplean en prototipos comerciales. Sin embargo, en los últimos años las AEMFCs están ganando atención debido a menores problemas de corrosión.

La reacción limitante del proceso global de una FC es la ORR, ya que su cinética es muy lenta y, por lo tanto, se necesita más catalizador. Es principalmente en esta reacción donde se centra el mayor interés de investigación para el avance e implementación en el uso de pilas de combustible en la sociedad. Los catalizadores para la ORR de última generación se basan en nanopartículas de Pt depositadas sobre carbones de alta área. Para aplicaciones prácticas se necesitan catalizadores más baratos y más abundantes, ya que el coste en Pt supone un 50% del dispositivo. Además, existe la problemática de que los niveles de reservas de platino son escasos y están mal distribuidos imposibilitando, o dificultando en gran medida, que todo el parque de vehículos basados en pila de combustible se realice en base a este material. Es por ello que es necesario encontrar otro tipo de catalizadores que no empleen Pt, basados en metales más económicos y abundantes, es decir, en metales no preciosos (NPMCs).

Los estudios iniciales sobre catalizadores sin metales nobles comenzaron con Jasinski, quien observó que la ftalocianina de cobre podía usarse como catalizador eficaz para la oxidación de compuestos orgánicos, especialmente para la descomposición de peróxido de

hidrógeno. Como resultado, decidió ver si esta actividad catalítica podría reflejarse en pilas de combustible. De esta forma sintetizó macrociclos de metales de transición a temperaturas superiores a los 700 °C, concluyendo con una respuesta positiva de la presencia de actividad de estos compuestos para la ORR. A partir de ese momento, comenzó un proceso de descubrimiento de catalizadores basados en carbono, nitrógeno y metales de transición (M/N/C) para mejorar los resultados catalíticos en la ORR y sustituir al Pt como catalizador principal.

Investigaciones posteriores sobre la composición de la superficie de este tipo de catalizadores determinaron ciertas posiciones que podrían actuar como centros activos para la unión del oxígeno. Cuando se introduce un compuesto dopante de nitrógeno a la estructura forma centros de nitrógeno piridínico, pirrólico y cuaternario dentro de la matriz gráfica, lo que provoca la modificación de las propiedades eléctricas, mecánicas y estructurales de la red. Estos centros son capaces de donar electrones favoreciendo la reacción de reducción de oxígeno. Los catalizadores más prometedores sin Pt para la ORR son del tipo M/N/C y emplean Fe o Co como metal de transición (son estos los que presentan mejores resultados). Se empezaron a diseñar con Fe debido a que se pretendía imitar la disposición FeN_4 del grupo hemo, el cual es el encargado de reducir aeróbicamente el oxígeno en la respiración.

Existen diferentes tipos de síntesis NMPCs que se están desarrollando actualmente, siempre persiguiendo potenciar los aspectos que mejoran la respuesta de la ORR en electroquímica. Algunos de los cuales son: impregnación de Fe en grafeno, nanotubos de carbono o carbón activo, uso de materiales MOF como el ZIF-8 sustituyendo el Zn por un metal de transición, porfirinas metálicas en soportes de sílice, polimerización de cianamida y polianilina con sales metálicas, combinaciones de dos metales de transición en la estructura y aerogeles por tratamiento hidrotermal entre otros. Con el objeto de llegar a mejores catalizadores es común usar técnicas de caracterización fisicoquímica como la difracción de rayos X (XRD), microscopía de transmisión electrónica (TEM) o espectroscopia de rayos-X (XPS) entre otras que permitan conocer la naturaleza de los catalizadores y así poder determinar la relación estructura/actividad catalítica para la ORR lo que permitirá optimizar su diseño.

En conclusión, la búsqueda de nuevos catalizadores sin metales preciosos, junto al respectivo estudio de los mismo con el fin de mejorar sus propiedades, es fundamental para el avance del campo en pilas de combustible que cada vez gana más protagonismo en el cambio a un modelo energético más limpio y sostenible.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

Incluir una **breve descripción del historial del grupo de investigación** en el tema propuesto.

El Dr. Sergio Rojas y la Dra. María Retuerto, como mis presentes directores de tesis, tienen un amplio historial en la investigación de nuevos materiales para diversas aplicaciones en el campo de la catálisis energética limpia y sostenible, concretando en pilas de combustible, electrolizadores. Han dirigido prácticas de universidad, trabajos de fin de grado y máster, así como tesis doctorales relacionadas con la oxidación de alcoholes y la reducción de oxígeno. Estos son algunos de sus publicaciones relacionados con el tema:

1. Dominguez, C., et al., *Effect of transition metal (M: Fe, Co or Mn) for the oxygen reduction reaction with non-precious metal catalysts in acid medium*. Vol. 39. 2013. 5309-5318.

2. Dominguez, C., et al., *Influence of the electrolyte for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C and Fe/N/CNT electrocatalysts*. Vol. 271. 2014. 87-96.
3. Domínguez, C., et al., *Effect of the N content of Fe/N/graphene catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(48): p. 24487-24494.
4. Pérez-Alonso, F.J., et al., *Evidences of the presence of different types of active sites for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C based catalysts*. Vol. 327. 2016. 204-211.
5. Retuerto, M., et al., *La_{1.5}Sr_{0.5}NiMn_{0.5}Ru_{0.5}O₆ Double Perovskite with Enhanced ORR/OER Bifunctional Catalytic Activity*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(24): p. 21454-21464.
6. Retuerto, M., et al., *Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 2041.
7. Retuerto, M., et al., *Role of lattice oxygen content and Ni geometry in the oxygen evolution activity of the Ba-Ni-O system*. Journal of Power Sources, 2018. **404**: p. 56-63.
8. Retuerto, M., et al., *Structural effects of LaNiO₃ as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **203**: p. 363-371.

2 . Objetivos y planteamiento

Desarrollar los **objetivos específicos** que persigue la investigación, describir los **hitos** o logros parciales que se plantean para la consecución de los objetivos generales indicados en la sección anterior.

El objetivo principal de la tesis es el estudio, síntesis y optimización de nuevos catalizadores sin metales nobles para su uso en el cátodo (reacción de reducción de oxígeno) de las pilas de combustible. Este objetivo global se puede dividir en los siguientes objetivos parciales:

- Síntesis de catalizadores novedosos eficaces para la ORR sin contenido en metales preciosos.
- Caracterización extensa y en profundidad de los materiales sintetizados con el objetivo de avanzar y comprender en mejor manera los centros activos principales en llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno.
- Estudio del mecanismo de reacción de la ORR para este tipo de catalizadores tanto en medio ácido como en básico.
- Realización de diversas medidas y procedimientos electroquímicos para evaluar la actividad de los catalizadores y su durabilidad.
- Ensayos en pila de combustible bajo colaboración con otros centros de investigación.

3 . Metodología y plan de trabajo

Planificación temporal del plan de actividades y tareas, indicando su **secuencialidad y cronograma** estimado en meses, teniendo en cuenta que la actual legislación promueve la finalización de la tesis en un período de tres años desde la primera matrícula.

La primera etapa del proyecto de investigación se centrará en la síntesis de nuevos catalizadores sin metales nobles (NPMCs). En este caso se empezará mediante la polimerización ionotermal del dicianobenceno, capaz de formar redes covalentes orgánicas (CTF) estables de alta área con huecos donde es posible introducir un metal de transición activo para la ORR. A su vez, se realizarán medidas electroquímicas con compuestos más conocidos como el platino, con el objetivo de mejorar las técnicas más utilizadas, como es la voltamperometría cíclica en electrodo rotatorio (RDE) para medir correctamente los catalizadores; además de familiarizarse con otro tipo de técnicas importantes para la caracterización electroquímica del catalizador, en este caso, medidas de la cuantificación de peróxido de hidrógeno como subproducto de la ORR usando un electrodo rotatorio con anillo, o como medidas de impedancia. En paralelo se procederá a realizar una caracterización fisicoquímica detallada de los catalizadores sintetizados usando técnicas como DRX en polvo, XPS, TPR, ATG, BET, Raman que permitirán conocer la naturaleza, morfología, presencia de fases cristalinas y estabilidad de los materiales sintetizados. Así mismo, se realizarán estudios de absorción de rayos X en sincrotrón (ESRF en Grenoble o DIAMOND en Londres) para determinar la estructura, estado de oxidación y tipo de centro activo de los metales de transición introducidos. También se realizarán quimisorciones de CO para cuantificar el número de centros activos en los catalizadores.

Durante el segundo año de proyecto, comenzando a finales del primer ciclo, se centrará en la medida de la actividad de la ORR de los catalizadores sintetizados. La técnica principal para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno será la voltamperometría cíclica. Los catalizadores se estudiarán tanto en electrolito básico como en ácido. Una vez sacadas conclusiones de una primera serie de catalizadores tras una caracterización extensa, tanto a nivel fisicoquímica como de actividad, se procederá a una búsqueda/optimización de una segunda serie de NPMCs. De forma acorde con los primeros resultados obtenidos, se comenzará los primeros escritos de artículos, y presentación de los mismos en congresos científicos, en forma de charlas y posters.

En la última parte del proyecto, se procederá de forma análoga con la caracterización de la segunda serie de catalizadores optimizados. Los mejores obtenidos se enviarán para ser medidos en una celda compacta en otros centros de investigación como el centro aeroespacial de Alemania (DLR) en Stuttgart y en la Universidad Técnica de Múnich (TUM), con el objetivo de llegar a ser potenciales sustitutos a catalizadores actuales en vehículos comerciales de pila de combustible.

Cronograma:

	Año 1				Año 2				Año 3			
Trimestre	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Síntesis cat. serie 1												
Síntesis cat. serie 2												
Caracterización fisicoquímica												
Medidas de actividad ORR												

Aprendizaje técnicas electroquímicas												
Aplicación en pilas de combustible												
Escritura artículos												
Escritura tesis												

3.1. Impacto previsto

Hacer referencia a los **resultados previstos** y a la **aplicabilidad y capacidad innovadora** de los mismos, si fuese oportuno. Describir los **medios que se proponen** para **difundir los resultados** de la tesis, de acuerdo con las expectativas descritas y la actualidad del tema propuesto. Aportar indicios objetivos de su calidad, así como referencias sobre la trayectoria previa del Director y/o Codirector. Para justificar la actualidad del tema se podrá, por ejemplo, hacer referencia a publicaciones recientes de artículos o monografías de otros autores con objetivos comparables a los del trabajo de investigación objeto de tesis.

Se espera un importante avance dentro de la síntesis de NMPCs con numerosos centros activos y durabilidad de los mismos, capaces de acercarse más a la sustitución del Pt y/o aleaciones de Pt en prototipos comerciales.

3.2. Plan de financiación y movilidad

Indicar, basándose en datos objetivos (nota media del estudiante, curriculum investigador, historial del grupo investigador, etc.), las **posibilidades de acceder a financiación** para el desarrollo de la tesis doctoral.

Incluir, aportando en su caso referencias sobre tesis previas dirigidas por el Director y/o Codirector, el **Plan de Movilidad** previsto para el doctorando: estancias que se prevé realizar, posibles destinos y su duración, así como las posibles fuentes de financiación para su ejecución.

El candidato está contratado por el Dr. Sergio Rojas en el ICP en el marco de un proyecto europeo de investigación para el desarrollo de electrocatalizadores en pilas de combustible de membrana protónica. El doctorando se incorporará a dicho proyecto como miembro del equipo investigador. El presupuesto del proyecto contempla la financiación para la participación en congresos nacionales e internacionales, todo el material necesario para el desarrollo del proyecto y otros gastos derivados de la realización de la tesis doctoral. El candidato aplicará a becas de movilidad para realizar estancias de entre 3 y 6 meses de duración en laboratorios y grupos de investigación de reconocido prestigio internacional. Así mismo, el doctorando irá al sincrotrón ESRF (Grenoble) o DIAMOND (Londres) para llevar a cabo los análisis de XAS de los materiales sintetizados.

4 . Bibliografía inicial

Incluir la referencia completa de la documentación o material que se tomará como punto de partida.

1. Sakaushi, K. and M. Antonietti, *Carbon- and Nitrogen-Based Organic Frameworks*. Accounts of Chemical Research, 2015. **48**(6): p. 1591-1600.
2. Pérez-Alonso, F.J., et al., *Evidences of the presence of different types of active sites for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C based catalysts*. Vol. 327. 2016. 204-211.
3. Chung, H.T., et al., *Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst*. Science, 2017. **357**(6350): p. 479.
4. Kocha, S., et al., *Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode*. Electrocatalysis, 2017. **8**.
5. Jaouen, F., et al., *Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*. Vol. 62. 2018.
6. Sa, Y.J., J. Woo, and S.H. Joo, *Strategies for Enhancing the Electrocatalytic Activity of M-N/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction*. Topics in Catalysis, 2018. **61**(9): p. 1077-1100.

Firma Doctorando

Vº Bº Director

Vº Bº Tutor

ANEXO I : *Curriculum vitae* del director o directores de la tesis

Adjuntar en documento aparte un *CV abreviado* del director o directores, preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, referidos solo a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- | | |
|--|---|
| A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... | SI ☐ NO ☐ |
| B: La investigación implica contacto habitual con menores..... | SI ☐ NO ☐ |
| C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... | SI ☐ NO ☐ |
| D: Experimentación animal..... | SI ☐ NO ☐ |
| E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas | SI ☐ NO ☐ |
| F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... | SI ☐ NO ☐ |

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems, y **después** de que el Plan de Investigación haya sido evaluado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado, el doctorando debe enviar copia de este anexo (junto con la documentación requerida) al Comité de Ética de la Investigación (CEI) de la UAM a la dirección de correo electrónico:

comite.eticainvestigacion@uam.es

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación de un Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha y código de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de enviar, junto al presente Anexo, el Plan de Investigación, que debe incluir las actividades a realizar, y especificar la metodología y el material –en su caso- que se va a utilizar.

Aparte del Plan de Investigación con sus anexos, se adjuntará la siguiente documentación:

- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un **compromiso de confidencialidad** sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán **anonimizados o codificados** y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el **modo de reclutamiento** de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).

² Que puede ser el CEI-UAM o, en su caso, el CEI de otra institución colaboradora con el Programa de Doctorado, que tendrá que especificarse y adjuntarse.

- En el **supuesto B**, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincuentes Sexuales.³ En el caso de estudiantes extranjeros (incluidos los nacionales de Estados miembros de la Unión Europea), este certificado deberá ser complementado con certificado equivalente expedido por el país de su nacionalidad, pudiendo aceptarse la aportación por parte del interesado del resguardo de haber solicitado el certificado a las autoridades de su país junto con una declaración responsable ⁴con carácter provisional hasta la aportación del certificado original.
- En el **supuesto C**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma **anónima**, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará **consentimiento informado y documento de confidencialidad**.
- En el **supuesto D**, se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el **supuesto E**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el **supuesto F**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis: Síntesis, optimización y estudio de catalizadores sin metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno en pilas de combustible.
- Doctorando: Álvaro García Estévez
- Teléfono del doctorando: 91 585 4778
- Correo electrónico del doctorando: alvaro.garcia@estudiante.uam.es
- Programa de Doctorado en: Electroquímica. Ciencia y Tecnología
- Director: Sergio Rojas y María Retuerto
- Tutor (si el Director es externo): Pilar Ocón

Firma Doctorando

Vº Bº Director

Vº Bº Tutor

Fecha:

(y del Codirector en su caso)

(en su caso)

³ <http://www.mjusticia.gob.es/cs/Satellite/Portal/es/ciudadanos/tramites-gestiones-personales/certificado-delitos>

⁴ <http://www.uam.es/otros/ceiuam/documentCEI.htm>