

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI)¹

Título: Estudio de Catalizadores Basados en Óxidos Mixtos con Bajo Contenido en Metales Nobles para la Producción de Hidrógeno Verde mediante Electrolisis de Agua.

Doctorando

Nombre: Isabel Rodríguez García

e-mail: ISABEL.RODRIGUEZG@ESTUDIENTE.UAM.ES

Director

Nombre: María Retuerto Millán

Institución: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Codirector

Nombre: Sergio Rojas Muñoz

Institución: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Tutor

Nombre: Juan Ramón Avilés Moreno

Fecha de Matrícula: 10/2021

Fecha: 26/10/2021

Tesis en cotutela: ☐ SI ☒ NO

Doctorado Industrial: ☐ SI ☒ NO

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.

1. Antecedentes y estado actual del tema

El modelo energético actual basado en el uso de combustibles fósiles es un riesgo para el desarrollo sostenible, de manera que la descarbonización de la sociedad es una prioridad acuciante de todos los gobiernos y agencias. Para lograr este objetivo es necesario llevar a cabo una transformación del sector energético, ya que es el responsable de 2/3 de las emisiones. Entre otras medidas, la UE ha establecido directrices para reemplazar los combustibles fósiles por energías renovables desacopladas del ciclo del carbón. Si bien la capacidad de producción de energía renovable es muy elevada y creciente, su producción está en muchos casos desacoplada de su demanda. Por tanto, es necesario desarrollar tecnologías capaces de almacenar y distribuir el exceso de energía renovable.

Los dispositivos químicos como los electrolizadores, disocian la molécula de agua en H_2 y O_2 y por consiguiente permiten almacenar la energía en forma de hidrógeno verde, solucionando así el problema de intermitencia producido en las energías renovables.

Pero desde el punto de vista tecnológico, este proceso aún no está completamente desarrollado debido a que los catalizadores necesarios para llevar a cabo las reacciones en electrolizador, tienen problemas de costes y durabilidad.

Como se ha mencionado anteriormente, los electrolizadores son dispositivos que generan H_2 y O_2 a partir de agua utilizando electricidad. En este proceso se producen dos semirreacciones en dos electrodos separados por un electrolito. En el cátodo se produce la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) donde los protones del agua se reducen a H_2 y en el ánodo ocurre la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) donde los aniones de oxígeno del agua se oxidan a O_2 . De forma que la reacción global de electrolisis es la suma de la HER y OER. El potencial termodinámico de las reacciones de HER y OER es 0 V y 1.23 V, respectivamente, vs RHE (Electrodo Reversible de Hidrógeno), es decir, los potenciales están referidos frente al potencial redox del hidrógeno. Sin embargo, para que estas reacciones tengan lugar, especialmente la OER, se necesita aplicar un sobrepotencial, es decir, es necesario alejarse de los potenciales termodinámicos. La magnitud de este sobrepotencial determinará la eficiencia de cada reacción, de manera que cuanto mayor sea el sobrepotencial necesario para conducir la reacción a una velocidad dada, más ineficiente será el proceso. La manera de disminuir este sobrepotencial es utilizando catalizadores. Aunque el H_2 es el producto deseado, producido en la HER, la reacción global está limitada por la OER, ya que es la que necesita mayores sobrepotenciales debido a que su cinética es más lenta que la de la HER, especialmente en medio ácido, por lo que es el ánodo donde se usa una mayor carga de electrocatalizador.

La tecnología de electrolisis de agua más desarrollada es la electrólisis alcalina, sin embargo, la Electrólisis de Membrana de Intercambio Protónico (PEM) es la más prometedora para la acumulación de energía renovable en forma de hidrógeno ya que puede trabajar a altas densidades de corriente, el H_2 obtenido es muy puro y se puede presurizar, y también, presenta una respuesta muy rápida a las fluctuaciones de la energía renovable. Además, los electrolizadores son compactos y modulares, siendo posible apilar varios. Las eficacias de estos sistemas pueden alcanzar el 80%.

En el electrolizador PEM las reacciones ocurren en medio ácido. Uno de los mayores problemas de esta tecnología son sus catalizadores. Como se ha explicado antes, la OER es la reacción que requiere mayor carga de catalizador y los materiales más activos para la OER en medio ácido están basados en Ir y Ru, que son elementos muy escasos y tienen un elevado coste. Dentro de estos catalizadores, los que requieren menos sobrepotencial, los más activos, son los basados en Ru, además el Ru tiene un precio mucho más accesible que el Ir. El problema es que los

compuestos de Ru no son estables a los altos potenciales y en el medio ácido en el que ocurre la OER, experimentando por tanto una alta desactivación en pocos ciclos de OER. Por tanto, los catalizadores comerciales están basados en Ir, pero su elevado precio demanda su sustitución por materiales más abundantes. De forma que el diseño de catalizadores activos y duraderos con bajo contenido en Ir y Ru para la OER es uno de los mayores desafíos de la electrocatálisis para acumular las energías renovables, y en general la eliminación de metales nobles de todas las reacciones tanto electrolíticas como en pilas de combustible.

Numerosos óxidos funcionales con estructura perovskita han sido reportados como electrocatalizadores prometedores para la OER, especialmente en medio alcalino.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

La Dra. María Retuerto Millán y el Dr. Sergio Rojas Muñoz 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 electrolizadores y pilas de combustible. Han dirigido prácticas de universidad, trabajos de fin de grado y máster, así como tesis doctorales relacionadas con las reacciones electroquímicas de interconversión tales como la evolución y reducción de oxígeno. Estos son algunos de sus publicaciones relacionados con el tema:

María Retuerto; Laura Pascual; Oriol Pique; Federico Calle-Vallejo; M. A. Salam; Miguel A. Peña; Sergio Rojas. “How oxidation state and lattice distortion influence the oxygen evolution activity in acid of iridium double perovskites” *Journal of Material Chemistry A*. 9 - 5, 2980 – 2990, 2021. (índice de impacto 12.732)

María Retuerto; Federico Calle-Vallejo; Laura Pascual; Gunnar Lumbeeck; María Teresa Fernández-Díaz; Mark Croft; Jagannatha Gopalakrishnan; Miguel A. Peña; Joke Hadermann; Martha Greenblatt; Sergio Rojas. 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*. 11 - 24, 21454 – 21464, 2020. (índice de impacto 8.456)

Álvaro García; María Retuerto; Carlota Domínguez; Laura Pascual; Pilar Ferrer; Diego Gianolio; Aida Serrano; Pia Assmann; Daniel G. Sánchez; Miguel A. Peña; Sergio Rojas. Fe doped porous triazine as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid electrolyte. *Applied Catalysis B: Environmental*. 264, 118507, 2019. (índice de impacto 14.229)

María Retuerto; Laura Pascual; Federico Calle-Vallejo; Pilar Ferrer; Diego Gianolio; Amaru González; Álvaro García; Jorge Torrero; María Teresa Fernández-Díaz; Peter Bencok; José Luis G. Fierro; Miguel A. Peña; Sergio Rojas. Na-doped Ruthenium Perovskite Electrocatalysts with Improved Oxygen Evolution Activity and Durability in Acidic Media. *Nature Communications*. 10 - 2041, 2019. (índice de impacto 13.811)

María Retuerto; Federico Calle-Vallejo; Laura Pascual; Pilar Ferrer; Álvaro García; Jorge Torrero; Diego Gianolio; José Luis G. Fierro; Miguel A. Peña; José Antonio Alonso; Sergio Rojas. Role of lattice oxygen content and Ni geometry in the oxygen evolution activity of the Ba-Ni-O system. *Journal of Power Sources*. 404, 56 – 63, 2018. (índice de impacto 7.467)

María Retuerto; Amaru González Pereira; Francisco J. Pérez-Alonso; Miguel A. Peña; José Luis G. Fierro; José Antonio Alonso; María Teresa Fernández-Díaz; Laura Pascual; Sergio Rojas. Structural effects of LaNiO₃ as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 203, 363 – 371, 2017. (índice de impacto 14.229)

2. Objetivos y planteamiento

El objetivo principal de la tesis es el estudio, síntesis y optimización de nuevos catalizadores con bajo contenido o sin contenido de metales nobles para su uso en el ánodo (reacción de evolución de oxígeno) en electrolizadores. Este objetivo global se puede dividir en los siguientes objetivos parciales:

- Síntesis de catalizadores novedosos eficaces para la OER con bajo contenido o sin contenido de metales nobles.
- Caracterización amplia y en profundidad de los materiales sintetizados con técnicas tales como: XRD, TEM, XAS, XPS, NPD, etc.
- Estudio del mecanismo de reacción de la OER 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.

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 se centra en la síntesis de óxidos mixtos con el menor contenido posible de metales nobles y se soportarán en materiales carbonosos como el Vulcan XC-72R (carbono comercial típicamente usado en aplicaciones para electrocatalizadores). Se usará el método de los citratos, basado en una disolución de reactivos solubles de los cationes involucrados en el compuesto que queramos formar con ácido cítrico y nítrico, que tras su evaporación formará unos precursores muy reactivos que se someterán a temperaturas moderadas para formar los compuestos deseados con gran área superficial. En los casos en los que esta técnica no funcione o no se pueda utilizar llevaremos a cabo otros métodos de síntesis como la hidrotermal, coprecipitación, alta presión en aire u oxígeno, síntesis a vacío, cerámica, etc. En paralelo se procederá a realizar una caracterización fisicoquímica detallada de los catalizadores sintetizados usando técnicas como DRX, TEM, XPS, BET, NPD, etc. 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 (ALBA en Barcelona o DIAMOND en Londres) para determinar la estructura de los compuestos en estudio. Por último, se realizarán medidas electro-químicas como ciclovoltametrías, para determinar actividad y durabilidad de los catalizadores. A partir del segundo año de tesis, una vez determinados los mejores catalizadores, se procederá al estudio del comportamiento de los mismos haciendo medidas electro-químicas más exhaustivas como impedancia, cronoamperometrías, etc. tanto en electrolitos ácidos como básicos. En el tercer año de tesis, una vez evaluados todos los datos recogidos en los dos primeros años se procederá a la optimización de la formulación de los catalizadores y su posible aplicación en electrolizador. Además, durante el segundo y tercero años se procederá al estudio exhaustivo de los catalizadores por técnicas avanzadas de caracterización. Por ejemplo, se realizarán medidas electroquímicas *in-situ* utilizando radiación sincrotrón, se realizarán medidas TEM de *identical-location*, y medidas post mortem utilizando diversas técnicas de análisis.

	Año 1				Año 2				Año 3			
Trimestre	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Síntesis de catalizadores												
Caracterización fisicoquímica												
Medidas de actividad catalítica												
Aplicación a electrolizadores												
Escritura papers												
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.

Cualquier proceso de implantación de energías renovables supondrá una importante ayuda en la lucha contra el cambio climático (ver los reports del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, <https://www.ipcc.ch/>). En particular avances en las tecnologías relacionadas con el hidrógeno verde suponen un gran avance en la transición hacia una economía verde basada en el uso masivo de energías renovables.

En el caso particular de la electrólisis PEM existe el gran problema del alto coste de los catalizadores para el ánodo, por tanto, en el caso particular de los estudios a realizar en esta tesis doctoral que está centrada el desarrollo de catalizadores con menor contenido de metales nobles o sin ellos, supondrá un gran impacto para el desarrollo a gran escala de esta tecnología, y en disminuir su coste y aumentar su producción.

De hecho, la Plataforma Tecnológica Española del Hidrógeno y las Pilas de Combustible prevé que se podrían generar más de 200.000 empleos 2030. Sin embargo, esta proyección se logrará solo si se forman especialistas en las tecnologías del hidrógeno, como es el caso del trabajo de esta tesis doctoral.

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.

La candidata está contratada por el Dr. Sergio Rojas Muñoz en el ICP (CSIC) en el marco del proyecto europeo de investigación PROMET-H2, que tiene por objetivo desarrollar nuevas tecnologías que mejoren los procesos de transformación de energía en hidrógeno, así como su coste y su almacenamiento. El objetivo principal del proyecto PROMET-H2 es desarrollar un

electrolizador de tecnología polimérica -uno de los más adecuados para acoplar este proceso a la producción de metanol renovable- reduciendo su coste actual y haciéndolo más sostenible y fiable. 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.

4. Bibliografía inicial

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

María Retuerto; Laura Pascual; Federico Calle-Vallejo; Pilar Ferrer; Diego Gianolio; Amaru González; Álvaro García; Jorge Torrero; María Teresa Fernández-Díaz; Peter Bencok; José Luis G. Fierro; Miguel A. Peña; Sergio Rojas. ***Na-doped Ruthenium Perovskite Electrocatalysts with Improved Oxygen Evolution Activity and Durability in Acidic Media.*** Nature Communications. 10 - 2041, 2019.

Alexis Grimaud, Arnaud Demortiere, Matthieu Saubanere, Walid Dachraoui, Martial Duchamp Marie-Liesse Doublet, Jean-Marie Tarascon. ***Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction.*** Nature Energy, 2017.

Kötz R; Stucki S; Scherson. D; Kolb D. ***In-situ identification of RuO₄ as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media.*** Journal of Electroanalytical Chemistry (1984) 172(1-2) 211-219.

Nian-Tzu Suen; Sung-Fu Hung; Quan Quan; Nan Zhang; Yi-Jun Xu; Hao Ming Chen. ***Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives.*** Chem. Soc. Rev., 2017,46, 337-365.

Firma Doctorando	VºBº Director y codirector	VºBºTutor
------------------	----------------------------	-----------

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-UAM ²:

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.

A parte 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).
- En el **supuesto B**, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincentes Sexuales³. 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 responsable⁴ con 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.

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.

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>

- 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:
- Doctorando:
- Teléfono del doctorando:
- Correo electrónico del doctorando:
- Programa de Doctorado en:
- Director:
- Tutor (si el Director es externo):

Firma Doctorando	VºBº Director y codirector	VºBºTutor

Fecha: 23 de Febrero de 2022