

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2021-2022

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Dalila Soumicha Mekazni	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 187114971	Correu electrònic / Correo electrónico dsm84@alu.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 Estudio del comportamiento electroquímico de moléculas C1-C3 en superficies bien definidas de Pt	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

La búsqueda de nuevas fuentes de energía sostenible es uno de los mayores retos científicos en la actualidad. Nuestra economía actual depende en gran medida de la energía procedente del petróleo o del gas natural, que son recursos naturales cada vez más escasos con bajo rendimiento energético. Además, su combustión en centrales eléctricas o motores de explosión interna implica la emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono, lo que aumenta el efecto invernadero. Por tanto, el cambio climático cada vez más notorio hace imperativo encontrar nuevas fuentes de energía y desarrollar una tecnología diferente capaz de sustituir la actual dependencia energética de los recursos fósiles.

Para facilitar esta transición hacia la generación de energía sostenible, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) surgieron como una forma atractiva de transformar la energía química almacenada en los enlaces de ciertas moléculas (combustibles) en energía eléctrica (1, 2). A pesar del importante y reciente progreso en este campo, los futuros proyectos de investigación deben centrarse en reducir el precio de estos dispositivos y optimizar su rendimiento a través de nuevos diseños de celdas y el desarrollo de catalizadores más activos, eficientes y estables. Además, uno de los principales desafíos para el futuro desarrollo de esta tecnología es la necesidad de una comprensión completa del mecanismo de reacciones catalíticas a nivel atómico.

La catálisis es un término empleado para designar un aumento de la velocidad y la mejora de la selectividad de una reacción química debido a la participación de una sustancia llamada catalizador (3, 4). En la electrocatálisis, en particular, tiene lugar una interacción específica entre reactivos y la superficie del catalizador, que en este caso es un electrodo. Aquí, la composición y la estructura de la superficie del electrodo, así como la de la interfase formada entre dicho electrodo y la disolución electrolítica en contacto con éste, juegan un papel fundamental. De hecho, esta situación es crítica para ciertos procesos de interés añadido por su uso en PEMFCs, como son la reducción de oxígeno (5, 6), la evolución de hidrógeno (7), la oxidación de moléculas orgánicas (8, 9), etc.

En este tipo de reacciones la estructura superficial de los electrodos juega un papel fundamental, el cual puede ser puesto de manifiesto con el uso de superficies monocristalinas con una estructura superficial bien definida (10). También es de gran importancia en electrocatálisis la estructura y

composició de la interfase, la qual, además de implicar la superfície del electrodo, també involucra per una part a les espècies presents en la dissolució, incluint a les molècules del dissolvent, cuyes interaccions mutuas y con la superfície del electrodo van a dependre de la naturalesa del mismo.

De este modo, tecnologies basadas en la electrocatálisis se han convertido en una alternativa prometedora para lograr producir electricidad de un modo limpio y sostenible, así como producir la transformación de moléculas orgánicas, en condiciones ambientales, con una elevada eficiencia y alta selectividad. En este último sentido, la hidrogenación electroquímica de productos de deshecho y de biomasa puede ser una fuente valiosa de productos químicos para la industria.

En el presente plan de investigación continuamos el trabajo presentado anteriormente con alguna modificación. En un principio estudiamos la electrooxidación de metanol sobre platino como modelo para tener una idea del mecanismo electrocatalítico de los alcoholes. Este tipo de estudios fundamentales sientan las premisas para optimizar celdas de combustible utilizando alcoholes como fueles. A continuación el objetivo principal de esta investigación es estudiar la reacción de electrocatálisis de la reducción y oxidación de compuestos orgánicos C1-C3. Tal es el caso del par acetona / isopropanol, un sistema orgánico líquido que actúa como portador de hidrógeno, y por lo tanto, portador de electricidad (11–12). El estudio de la reducción electroquímica de acetona se ha usado tradicionalmente como sistema modelo para proporcionar conocimientos fundamentales sobre la electrorreducción de compuestos con grupos carbonilo, como son la mayoría de compuestos que vienen de la biomasa. Además, también enfocamos la investigación de esta tesis en la oxidación de isopropanol, lo que representa un caso interesante en nuestro estudio. Para ello usamos diferentes técnicas experimentales y métodos teóricos para estudiar la reactividad de la reducción de acetona y oxidación de isopropanol en diferentes superficies de electrodos monocristalinos de platino. La comprensión mecanística de tales procesos todavía es limitada, necesitándose un estudio sobre la influencia de la estructura superficial del electrocatalizador en la actividad y selectividad de la reacción.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

1. I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* **12**, 463–491 (2019).
2. M. K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*. **486**, 43–51 (2012).
3. G. A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Eds. John Wiley & Sons, United States, 1994).
4. J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis* (John Wiley & Sons, Inc., United States, 2014).
5. M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141–150 (2004).
6. V. Briega-Martos, E. Herrero, J. M. Feliu, Effect of pH and water structure on the oxygen reduction reaction on platinum electrodes. *Electrochim. Acta*. **241**, 497–509 (2017).
7. N. Dubouis, A. Grimaud, The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chem. Sci.* **10**, 9165–9181 (2019).
8. R. Rizo, B. Roldan Cuenya, Shape-Controlled Nanoparticles as Anodic Catalysts in Low-Temperature Fuel Cells. *ACS energy Lett.* **4**, 1484–1495 (2019).
9. R. Rizo, R. M. Arán-Ais, E. Herrero, On the oxidation mechanism of C1-C2 organic molecules on platinum. A comparative analysis. *Curr. Opin. Electrochem.* **25**, 100648 (2021).
10. V. Climent, J. M. Feliu, Thirty years of platinum single crystal electrochemistry. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1297 (2011).
11. P. Hauenstein, D. Seeberger, P. Wasserscheid, S. Thiele, High performance direct organic fuel cell using the acetone/isopropanol liquid organic hydrogen carrier system. *Electrochem. commun.* **118**,

106786 (2020).

12. A. Rahman, S. S-Al-Deyab, A review on reduction of acetone to isopropanol with Ni nano superactive, heterogeneous catalysts as an environmentally benevolent approach. *Appl. Catal. A Gen.* **469**, 517–523 (2014).

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Objetivo general:

Sobre las premisas expuestas en el apartado de antecedentes se basa el proyecto de tesis que se presenta aquí. El objetivo principal de este proyecto de investigación es estudiar la electrocatálisis de la reacción de reducción electroquímica de acetona y en paralelo la oxidación del isopropanol que tienen un interesante punto en común. Utilizamos técnicas de caracterización electroquímica, en diferentes medios, utilizando electrodos de Pt monocristalino modificado con otros metales secundarios, evaluando los efectos de la estructura superficial y la composición del electrodo y el electrolito y depende de los resultados encontrados continuamos.

Objetivos específicos:

1. Estudiar la electro-oxidación del metanol inicialmente en los planes basales Pt(111), Pt(110), Pt(100), y después se centrará en la superficies Pt[n(111)x(110)] y Pt[n(111)x(100)].
2. Evaluación de la actividad electrocatalítica de la reducción de acetona sobre electrodos monocristalinos de platino. Inicialmente el estudio se centrará en la superficies Pt[n(110)x(111)] y Pt[n(110)x(100)], cuyo comportamiento todavía no ha sido publicado para nuestro conocimiento.
3. Evaluación de la oxidación de isopropanol y 1-propanol en los planes basales de Pt.
4. Evaluación del efecto del pH y composición del electrolito en dicha reacción.
5. Modificar los electrodos monocristalinos de Pt con elementos del grupo 15 y 16 (As, Sb, Bi, S, Se y Te) y evaluar su actividad electrocatalítica para la reducción de acetona y la oxidación de isopropanol.
6. Transferencia de los resultados obtenidos a sistemas más prácticos mediante la síntesis de nanopartículas de Pt con forma y la evaluación de su actividad electrocatalítica para la reducción de acetona y oxidación de isopropanol

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

1. Hipòtesis

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

2. Metodología

- I. Caracterización electroquímica de superficies monocristalinas de Pt y evaluación de la actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de acetona y oxidación de isopropanol. Los electrodos serán fabricados y usados siguiendo el procedimiento desarrollado por Jean Clavilier (13). La caracterización electroquímica se llevara a cabo principalmente por medio de voltametría cíclica en disoluciones de ácido perclórico, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.
- II. Estudiar el efecto del pH en la reacción de reducción de acetona y la reacción de oxidación de isopropanol. Para las condiciones de pH ácido entre 3-6 se usará un sistema buffer compuesto por mezclas entre HClO_4 y NaF. Este sistema es conveniente, ya que no presenta adsorción específica y no implica el uso de ácido fluorhídrico.
- III. Modificación de la superficie de los electrodos y evaluación de su impacto en la actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de acetona y la reacción de oxidación de isopropanol.
 - 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.
- IV. Síntesis de nanopartículas de Pt con forma cúbica, octaédrica y poliédrica. Estos nanocatalizadores serán utilizados para la electrorreducción de acetona y y la oxidación de isopropanol y los resultados serán comparados con los obtenidos con electrodos monocristalinos de Pt.

3. Técnicas a emplear

- La voltamperometría cíclica (CV) 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

electrocatalítico de los electrodos de Pt en función del pH del medio, así como de los depósitos del metal sobre los mismos.

- Espectroscopía de infrarrojo in situ (FTIR). 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, permitiendo así la identificación de intermedios y productos de reacción.
- Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS). Esta técnica permite la detección in situ y en línea de los intermedios y productos de reacción gaseosos.

4. Cronograma

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

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Se espera después de la culminación de este trabajo:

- V. Establecer un mejor conocimiento de la influencia de la estructura y composición superficial, así como del pH en la interfase, en la actividad electrocatalítica de la reducción de acetona y la reacción de oxidación de isopropanol.
 - Publicación de los resultados en revistas indexadas en el índice *Journal of Citation Reports*.
 - Presentación por parte de la estudiante de los resultados obtenidos en congresos de ámbito nacional e internacional.

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
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
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.