

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

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Rufino Cabezas Montero	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 50617642R	Correu electrònic / Correo electrónico rcm142@alu.ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciència y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatálisis fundamental y aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudio de efectos interfaciales en la reacción de electrorreducción de CO ₂ en Pt.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

Durante las últimas décadas, se han invertido gran cantidad de recursos en resolver problemas medioambientales que antiguamente eran ignorados. Entre ellos, uno de los más conocidos, es el efecto invernadero, causa principal del calentamiento global. De entre los gases culpables de este efecto, el más abundante en la atmósfera es el CO₂. Es por ello que la comunidad científica ha mostrado un gran interés en la búsqueda de la eliminación, captura y reaprovechamiento de este CO₂ contaminante. En este sentido, la reducción electroquímica de CO₂ a productos orgánicos de valor añadido es una estrategia muy popular y extendida ya que permite la conversión del CO₂ de forma limpia y sostenible.

La principal dificultad para la reducción electroquímica de CO₂ procede de la baja actividad de la mayoría de los metales para esta reacción. El Cu es el metal más estudiado como electrodo para la reducción de CO₂ ya que es el único que permite obtener multitud de compuestos orgánicos de valor añadido. Sin embargo, tanto el Cu como muchos otros metales, también estudiados (Au, Ag, Sn, Pb, etc.), presentan un sobrepotencial muy alto para la reacción de reducción de CO₂, es decir, que la diferencia entre el potencial necesario para que se lleve a cabo dicha reacción y el potencial termodinámico de la propia reacción es muy alto, lo que conlleva un gasto energético elevado. Además, la reacción ocurre a potenciales en los cuales tiene también lugar la producción o evolución de hidrógeno en medios acuosos, disminuyendo la eficiencia y selectividad de la reacción sobre dichos electrodos. Sin embargo, lo anteriormente descrito no aplica al Pt ya que sobre este metal la reacción tiene lugar a menores sobrepotenciales que en el resto de los metales. El proceso de adsorción de hidrógeno sobre Pt facilita la reducción de CO₂ a CO a potenciales más positivos de los que se produce la evolución de H₂. Aunque el Pt es rápidamente envenenado por el CO producto de la reducción, lo que le resta interés a su aplicación directa en este caso, el estudio de esta reacción a nivel fundamental tiene un gran interés para conocer los parámetros que podrían ayudar en el diseño de otros catalizadores con bajo sobrevoltaje en los que el envenenamiento fuera menos severo.

Como la mayoría de las reacciones electroquímicas, la reducción de CO₂ ocurre en la superficie del electrodo con lo cual es una reacción sensible a la morfología superficial de Pt. Por lo tanto, para un estudio fundamental de la reacción es imprescindible el uso de superficies monocristalinas bien definidas de Pt. Los trabajos pioneros sobre monocristales de Pt fueron realizados por Hoshi et al., cuyo equipo comenzó con el estudio de los planos basales (Pt(111), Pt(110) y Pt(100)), y más adelante extendió su trabajo al estudio de las denominadas superficies escalonadas, las cuales permiten investigar sistemáticamente el efecto de los defectos superficiales en superficies modelo de Pt¹⁻³. En dichos estudios observaron que la superficie más activa para la reducción de CO₂ a CO era la superficie de Pt(110) seguida de la superficie de Pt(100) y que la presencia de defectos sobre dichas superficies disminuyen su eficiencia catalítica. En la siguiente figura se pueden observar las diferencias entre los basales de Pt para la formación de CO₂⁴:

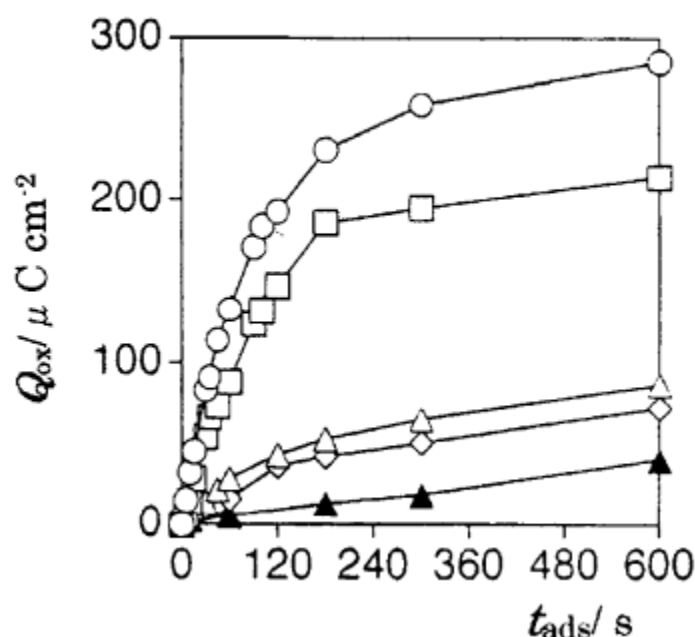


Figura 1. Formación de CO adsorbido desde CO₂ en Pt (111) (○), Pt (100) (Δ) y Pt (110) (▲) a 0,1V vs RHE en H₂SO₄ 0,5 M. Cantidad de hidrógeno adsorbido durante la reacción en Pt (110) (□) y Pt (100) (◊)

A pesar de que ya se ha estudiado la influencia de la estructura superficial de Pt sobre la reacción de reducción de CO₂ mediante el uso de monocristales de Pt en electrolitos acuosos a pH=1, existen muchos parámetros y procesos interfaciales que aún requieren ser sometidos a estudio. Recientemente se ha observado una fuerte correlación entre la presencia de cationes en disolución y la actividad catalítica sobre electrodos de Ag o Au⁵, sin embargo, dichos estudios no se han realizado sobre Pt. Además, la influencia del pH de la disolución, así como el estudio de la energía de activación de la adsorción de la molécula de CO₂ sobre monocristales de Pt son parámetros interesantes a estudiar. En este sentido, la adsorción de carbonato y bicarbonato a partir de disoluciones de ácido perclórico saturadas con CO₂ es un factor a tener en cuenta⁶⁻⁹. Si se tiene en cuenta los valores de pKa correspondientes, la concentración de aniones en disolución debe ser insignificante en disoluciones ácidas (p. ej., alrededor de 10⁻⁷ y 10⁻¹⁷ M, respectivamente, para bicarbonato y carbonato en disoluciones de pH 1) y, por lo tanto, no sería posible medir las cargas de adsorción¹⁰. Sin embargo, el análisis de los espectros de adsorción de reflexión infrarroja por transformada de Fourier in situ (FT-IRRAS), basado en los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) para la asignación de bandas, señaló que la capa adsorbida estaba formada por bicarbonato y aniones de carbonato, donde el bicarbonato se adsorbía a potenciales más bajos, mientras que las bandas de carbonato aparecían a potenciales más altos⁸. Esta tendencia resultó ser dependiente del pH, de tal manera que el inicio de la adsorción de carbonato ocurría a potenciales más bajos a medida que el pH se vuelve menos ácido⁸.

Por lo tanto, se puede suponer que los aniones bicarbonato y carbonato adsorbidos están presentes en la superficie del electrodo en las disoluciones ácidas que contienen CO₂. A partir del análisis del pH y la dependencia de las intensidades de las bandas correspondientes con el potencial, que pueden relacionarse con cambios en los recubrimientos superficiales de carbonato y bicarbonato, es posible dar con las condiciones (pH y potencial) para alcanzar la misma población de ambas especies adsorbidas y utilizarlas para estimar el valor de pKa superficial. Para ello, se hará uso de la dilatada experiencia que posee el grupo en FT-IRRAS, la cual se combinará con el uso de la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) la cual permitirá detectar las especies en la superficie del electrodo durante el transcurso de la reacción *in situ*^{11,12}.

En cuanto al estudio de la energía de activación de la adsorción de la molécula de CO₂, el grupo también posee experiencia previa en cálculo de la energía de activación del H sobre Pt a partir del uso de espectros de impedancia a distintas temperaturas¹³, por lo que creemos que la aplicabilidad de este método en la reacción de reducción de CO₂ permitirá la obtención de respuestas y resultados muy útiles.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

1. Hoshi, N., Kawatani, S., Kudo, M. & Hori, Y. Significant enhancement of the electrochemical reduction of CO₂ at the kink sites on Pt(S)-[n(110) × (100)] and Pt(S)-[n(100) × (110)]. *J. Electroanal. Chem.* **467**, 67–73 (1999).
2. Hoshi, N., Suzuki, T. & Hori, Y. Catalytic Activity of CO₂ Reduction on Pt Single-Crystal Electrodes: Pt (S) - [n (111) × (111)], Pt (S) - [n (111) × (100)], and Pt (S) - [n (100) × (111)]. *J. Phys. Chem. B* **4**, 8520–8524 (1997).
3. Hoshi, N., Suzuki, T. & Hori, Y. Step density dependence of CO₂ reduction rate on Pt(S)-[n(111) × (111)] single crystal electrodes. *Electrochim. Acta* **41**, 1647–1653 (1996).
4. Hoshi, N. & Hori, Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide at a series of platinum single crystal electrodes. *Electrochim. Acta* **45**, 4263–4270 (2000).
5. Singh, M. R., Kwon, Y., Lum, Y., Ager, J. W. & Bell, A. T. Hydrolysis of Electrolyte Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO₂ over Ag and Cu. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13006–13012 (2016).
6. Rodes, A., Pastor, E. & Iwasita, T. Structural effects on CO₂ reduction at Pt single-crystal electrodes. Part 2. Pt(111) and vicinal surfaces in the [011] zone. *J. Electroanal. Chem.* **373**, 167–175 (1994).
7. Iwasita, T., Rodes, A. & Pastor, E. Vibrational spectroscopy of carbonate adsorbed on Pt(111) and Pt(110) single-crystal electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **383**, 181–189 (1995).
8. Berna, A. et al. Structural and spectroelectrochemical study of carbonate and bicarbonate adsorbed on Pt(111) and Pd/Pt(III) electrodes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17928–17939 (2004).
9. Berná, A., Rodes, A. & Feliu, J. M. In-situ FTIR Studies on the Acid-Base Equilibria of Adsorbed Species on Well-Defined Metal Electrode Surfaces. *In-situ Spectrosc. Stud. Adsorpt. Electrode Electrocatal.* 1–32 (2007) doi:10.1016/B978-044451870-5/50002-6.
10. Berná, A., Climent, V. & Feliu, J. M. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(1 1 1) electrodes. *Electrochem. commun.* **9**, 2789–2794 (2007).
11. Bondue, C. J. & Koper, M. T. M. A DEMS approach for the direct detection of CO formed during electrochemical CO₂ reduction. *J. Electroanal. Chem.* **875**, 113842 (2020).
12. Brisard, G. M., Camargo, A. P. M., Nart, F. C. & Iwasita, T. On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acidic media on polycrystalline Pt. *Electrochem. commun.* **3**, 603–607 (2001).
13. Botello, L. E., Feliu, J. M. & Climent, V. Activation Energy of Hydrogen Adsorption on Pt(111) in Alkaline Media: An Impedance Spectroscopy Study at Variable Temperatures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 42911–42917 (2020).

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Los objetivos que se plantean en dicha tesis doctoral son los siguientes:

- El estudio de la reacción de reducción de CO₂ en electrolitos soporte a pH = 1 sobre planos base y superficies escalonadas de Pt, comparando nuestros resultados con los obtenidos previamente por Hoshi et al.
- El estudio de la influencia de cationes presentes en disolución en la reacción de reducción de CO₂ mediante el empleo de sales de metales alcalinos en disolución.
- El estudio de la influencia del pH en la reacción de reducción de CO₂ mediante el uso de electrolitos soporte con diferente valor de pH y misma fuerza iónica.
- Estudio de la velocidad de adsorción de CO₂ sobre Pt(111) en forma de (bi)carbonato mediante espectroscopía de impedancias. Estudio de la influencia de pH y naturaleza del catión.
- El estudio de la energía de activación de la adsorción de (bi)carbonato sobre diferentes superficies monocristalinas de Pt mediante la variación de la temperatura de la disolución.

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

Estudio de la formación de CO durante la reducción de CO₂

Como se ha descrito en el primer apartado, el Pt es capaz de reducir la molécula de CO₂ a CO a potenciales de adsorción de hidrógeno sobre Pt. La actividad para la reducción de CO₂ ha mostrado un comportamiento dependiente de la estructura superficial de Pt¹⁻³, sin embargo, la influencia de la naturaleza de los cationes presentes en el electrolito soporte, así como del pH en la reacción sobre Pt todavía no se ha explorado. Para abordar este estudio, se empleará la siguiente metodología:

1. Medidas electroquímicas: Todas las medidas electroquímicas se realizan en una célula de tres electrodos empleando un hilo de Pt como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia. Previo a cada experimento de reducción de CO₂, el estado de la superficie y la limpieza del entorno electroquímico se comprueba mediante el registro de una voltametría cíclica del electrodo de trabajo a estudio usando como electrolito soporte una disolución de 0,3 M de HClO₄ (70-72%, Merck) en agua ultrapura. Para el estudio de la reacción de reducción de CO₂, se emplean disoluciones 0,3M de HClO₄ saturada con CO₂ (99,995%, Gasin). El estudio de la actividad de las superficies de Pt para la reducción de CO₂ se realiza mediante la aplicación de un pulso de potencial de tiempo variable (de 0 a 180 s) en el rango de potenciales en los cuales tiene lugar la reducción de CO₂ a CO seguido por la posterior oxidación del CO adsorbido sobre la superficie de Pt, mediante la aplicación de un ciclo voltamétrico entre 0,06V y 0,9V. Se realiza este proceso varias veces cambiando E, t y la superficie de Pt. El mismo proceso se aplicará variando la concentración y naturaleza de los cationes presentes en disolución, así como variando el pH de la disolución.
2. Obtención de Q_{co}: para ello se integra la parte correspondiente en los ciclos obtenidos a 0,3V y 0,9V y al resultado obtenido para cada ciclo se le resta su correspondiente Q a t=0s para eliminar Q_{OH}
3. Q vs t y v. Se representa Q_{co} frente al tiempo, y de las rectas obtenidas se realiza la pendiente para obtener la velocidad de formación de CO.

Estudio de la adsorción de CO₂ mediante impedancia.

Para obtener información cinética de la etapa de adsorción de CO₂, que pueda utilizarse como herramienta para entender el mecanismo de la reacción, se llevará a cabo una serie de medidas de espectros de impedancias a diferentes temperaturas. Para ello se empleará la siguiente metodología:

1. Realización de espectros de impedancia: se prepara una disolución de HClO₄ 0,05M y se introduce en una celda electroquímica y se elimina el oxígeno burbujeando argón. La temperatura se varía entre 278K y 318K en incrementos de 5K. Para cada temperatura se estudian 9 potenciales entre 0V y 0,5V y por cada potencial se realiza un espectro de impedancia entre 10⁵ y 0,1 Hz tres veces, con una amplitud de 5 mV
2. Análisis numérico: a partir de las gráficas Bode obtenidas, se puede extraer R_{ct}, del cual se puede obtener k⁰ (constante de velocidad estándar) y representando ln k⁰ vs 1/T y haciendo la pendiente, se puede obtener la energía de activación

Seguimiento *in situ* de los productos e intermedios formados durante la reacción.

El empleo de técnicas espectro-electroquímicas, como FT-IRRRAS o DEMS, resulta de gran utilidad para realizar un seguimiento de las especies formadas durante la reacción, tanto adsorbidas sobre el electrodo como aquellas especies volátiles no adsorbidas.

Metodología para las medidas de FT-IRRAS:

La técnica FT-IRRAS permitirá vislumbrar la naturaleza protonada de la molécula de CO_2 que reacciona con la superficie de Pt, mediante el seguimiento de las bandas infrarrojo asociadas a la adsorción de carbonato/bicarbonato. Para ello, los espectros se realizarán empleando un espectrómetro infrarrojo acoplado a una célula electroquímica que posee un prisma de CaF_2 en la parte inferior, diseñado para trabajar en configuración de capa fina. Se registrarán los espectros infrarrojo a varios valores de potencial en el rango de 0,40-0,90 V, donde tiene lugar la oxidación de las especies adsorbidas previamente durante la reducción de la molécula de CO_2 en disoluciones saturadas con dicha molécula. El espectro se representará mediante la proporción entre la reflectancia obtenida al valor de potencial (R) y la obtenida al potencial inicial ($R_0 = 0,10$ V)

Metodología para las medidas con DEMS:

La medida se realiza en una celda electroquímica normal, con 3 electrodos, conectada a una cámara de vacío de un espectrómetro de masas con un detector de copa de Faraday, que permitirá registrar los posibles productos volátiles generados a potenciales de reducción de CO_2 , así como los generados de la oxidación de las especies adsorbidas, a dichos potenciales, a potenciales más positivos (0,40-0,90 V).

Para ello se empleará una punta de teflón porosa (diámetro interior, 0,5 mm) con un tamaño de poro de 10–14 μm que se colocará cerca del electrodo (~ 10 μm). Los productos gaseosos se recolectarán a través de un capilar de poliéter éter cetona (PEEK) conectado al espectrómetro de masas. Dicha configuración permite la adquisición simultánea de voltamogramas cíclicos espectrométricos de masas, para las masas seleccionadas, así como voltamogramas convencionales, registrados simultáneamente, a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Planificación temporal:

	Primer año	Segundo año	Tercer año
Revisión bibliográfica	x	x	x
Estudio del efecto de cationes	x		
Estudio de la influencia de la temperatura	x	x	
Estudio de la influencia del pH	x	x	
Estudio de energía de activación		x	x
Seguimiento <i>in situ</i> de productos e intermedios			x
Escritura de tesis		x	x

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

- Publicación de los resultados en revistas científicas y difusión de estos en congresos
- Sentar una base para el estudio del efecto de los cationes en múltiples reacciones
- Obtener resultados que ayuden a comprender mejor la reducción de CO_2 sobre Pt
- Obtención de parámetros útiles referentes a la adsorción de CO_2 en Pt

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
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.