

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN CURS / CURSO 2022-23

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Victoria Guadalupe Gámez García	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE G25731697	Correu electrònic / Correo electrónico gamvick@gmail.com
Programa de doctorat / Programa de doctorado E022-Electroquímica, Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electroquímica de Superficies y Electrocatálisis	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudio de la adsorción de ionómeros en superficies monocristalinas y su efecto en reacciones asociadas a celdas de combustible.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

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

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (siglas en inglés: PEMFC) son dispositivos de conversión de energía utilizados tanto en aplicaciones portátiles (por ejemplo en vehículos) como estacionarias. El elemento clave de una PEMFC es la membrana de electrolito polimérico que tiene dos funciones significativas: i) es capaz de conducir los protones generados en el ánodo ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) al cátodo, donde se consumen ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)^a y ii) se encarga de la separación de gases H_2 y O_2 . El ánodo y el cátodo están compuestos por una capa activa de Pt o aleaciones de Pt en contacto directo con la membrana [1,2].

Un tipo particular de PEMFC son las que emplean membranas basadas en ácido perfluorosulfónico, el cual es un polímero sulfonado (siglas en inglés: PFSA) conocido en el mercado como Nafion. Este consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) hidrofóbico con cadenas laterales de éter totalmente perfluoradas, terminadas en grupos $-SO_3H$ fuertemente hidrofílicos. Este polímero sulfonado presenta estabilidad química pero necesita estar hidratado en la PEMFC. El grado de hidratación del PFSA puede limitar tanto la conductividad de protones, como el rendimiento de la celda, debido a que el transporte de protones se acopla al movimiento de moléculas de agua que se mueven libremente. Por ello, el rendimiento de la PEMFC es una función de la coordinación de los grupos de intercambio iónico con las moléculas de agua. La coordinación da como resultado la formación de canales iónicos, a través de los cuales se favorece el transporte de protones [2-5]; este comportamiento, podría ser investigado con detalle en este trabajo de tesis estudiando el pH local de la superficie metálica en contacto directo con la membrana. La estrategia para obtener una descripción acertada de los procesos que ocurren en la superficie del catalizador, es recubrirlo con una capa de ionómeros con misma estructura de la membrana, o bien de ionómeros de menor peso molecular pero con el mismo grupo funcional terminal de la membrana adherido a la superficie.

Gracias a los estudios electroquímicos fundamentales, es bien conocido el comportamiento de las reacciones $Pt + H^+ + e^- \rightarrow Pt-H_{ads}$, y $Pt + H_2O \rightarrow Pt-OH_{ads} + H^+ + e^-$ en las superficies monocristalinas de Pt bien definidas. Un voltograma cíclico de una interfase $Pt(111)|HClO_4$ presenta tres zonas características al incrementar el potencial: 1) la adsorción de H, 2) una doble capa y 3) la adsorción de aniones OH^- respectivamente. Investigaciones recientes con ionómeros de Nafion, han demostrado que pueden ocurrir procesos electroquímicos en átomos de Pt donde los grupos hidrofílicos $-SO_3H$ están en contacto con la superficie del electrodo, mientras que las regiones donde la superficie de Pt está expuesta al esqueleto de fluorocarbono permanece activa y no se bloquea [3,4].

La respuesta voltamétrica de la interfase Pt-Nafion o Pt/Pd-Nafion, se presenta como un pico de corriente en la zona de doble capa y como una disminución de la corriente de la zona de adsorción de aniones OH⁻. Se ha propuesto que corresponde con la reacción de electroadsorción: $-\text{SO}_3^- \rightarrow \text{Pt-SO}_3 + 1\text{e}^-$. Al parecer, las condiciones de preparación del recubrimiento de Nafion sobre Pt (por ejemplo: la concentración, la temperatura y la atmósfera de secado) determinan el pico de corriente de la electroadsorción [4,5,6].

En este trabajo, el primer paso es estandarizar las condiciones del preparación del recubrimiento de Nafion que reproduzcan una respuesta voltamétrica reproducible para la reacción de electroadsorción. Un segundo paso, sería determinar parámetros que caractericen la interfase, por ejemplo, el cálculo del recubrimiento de SO_3^- y el potencial de carga cero* de la interfase Pt- SO_3^- electrolito.

Se podría profundizar el estudio si se varía la concentración de aniones OH⁻ (al incrementar el pH del electrolito) y además también se investigan diferentes medios electrolíticos, por ejemplo: en el ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$), el ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{-SO}_3\text{H}$) y/o algún otro ácido sulfónico de cadena de carbonos fluorada más larga. Además, el comportamiento voltamétrico de ambos electrolitos ha sido estudiado en el grupo de investigación en donde se desarrollará este plan de investigación [7,8].

Dada la reciente evolución y desarrollo de membranas aniónicas (por ejemplo: poliestireno sulfonado: SPS), este estudio se podría extender a la adsorción de otros ionómeros en los que se varía el tamaño de las cadenas floradas que las constituyen y estudiar su efecto en ciertas reacciones catalíticas de interés.

Por otra parte, con el objetivo de aportar mejoras en el diseño de catalizadores usados en la PEMFC, es conveniente investigar el desempeño para las reacciones de electrooxidación de moléculas orgánicas como el ácido fórmico y el metanol, así como la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR^a) y la Reacción de Evolución de Hidrógeno ($\text{HER: } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), considerando las interacciones Pt-Nafion o Pt/Pd-Nafion o probar otras superficies monocristalinas como Ni o Pt/Ru. También es posible probar medios electrolíticos básicos en donde se ha demostrado un buen rendimiento de las PEMFC [2,4,5].

*pzc: potencial al cual la carga libre sobre el electrodo es cero. A potenciales más positivos que el pzc, el electrodo se encuentra cargado positivamente, y a potenciales más negativos que el pzc, se encuentra cargado negativamente.

2. Bibliografía més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] T. K. Maiti, J. Singh, P. Dixit, J. Majhi, S. Bhushan, A. Bandyopadhyay, S. Chattopadhyay, Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review. Chemical Engineering Journal Advances 12 (2022) 100372
- [2] P. C. Okonkwo, I. B. Belgacem, W. Emori, Paul C. Uzoma, Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, International Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 27956-27973
- [3] A. Ma. Gómez-Marín, A. Berná, J. M. Feliu, Spectroelectrochemical Studies of the Pt(111)/Nafion Interface Cast Electrode, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 20130–20140
- [4] M. Ahmed, D. Morgan, G. A. Attard, E. Wright, D. Thompsett, J. Sharman, Unprecedented Structural Sensitivity toward Average Terrace Width: Nafion Adsorption at Pt{hkl} Electrodes, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17020–17027
- [5] M. Ahmed, G. A. Attarda, E. Wright, J. Sharman, Methanol and formic acid electrooxidation on nafion modified Pd/Pt{1 1 1}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity. Catalysis Today 202 (2013) 128–134

[6] M. Luo, M. T. M. Koper, A kinetic descriptor for the electrolyte effect on the oxygen reduction kinetics on Pt(111), *Nature Catalysis* 5 (2022) 615-623

[7] A. Berná, J.M. Feliu, L. Gancs, S. Mukerjee, Voltammetric characterization of Pt single crystal electrodes with basal orientations in trifluoromethanesulphonic acid, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1695–1698

[8] A. P. Sandoval, M. F. Suárez-Herrera, V. Climent, J. M. Feliu, Interaction of water with methanesulfonic acid on Pt single crystal electrodes, *Electrochemistry Communications* 50 (2015) 47–50

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Objetivo general:

Investigar el comportamiento de la adsorción de ionómeros (por ejemplo SO_3^-) sobre electrodos monocristalinos.

Objetivos específicos:

1. Conseguir recubrimientos de Nafion u otros ionómeros estables y reproducibles. Estudiar la topografía de los recubrimientos mediante Microscopía de Fuerza Atómica. Caracterizar los recubrimientos mediante Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier.
2. Determinar el potencial de carga cero de las superficies monocristalinas mediante voltametría cíclica y diferentes estrategias, por ejemplo: i) la reacción de reducción de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y/o N_2O (moléculas sonda) y con desplazamiento con CO, ii) utilizar la técnica de salto de temperatura inducido por láser pulsante.
3. Utilizar voltametría cíclica para investigar el comportamiento de la adsorción del anión SO_3^- en diferentes electrolitos, estudiar la variación del pH, y la concentración de ionómero.
4. Reproducir los pasos 1,2 y 3 pero con diferentes ionómeros adsorbidos en diferentes superficies monocristalinas (Co, Ni, Pt/Pd, Pt/Ru)
5. Estudiar las reacciones electrocatalíticas de interés en las celdas de combustible y mejorar el desempeño de la reacción con adatoms por ejemplo de metales de transición (Fe,Co,Ni) o del bloque p de la tabla periódica (Bi, As, Ge).

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

Metodología

1. Preparar y caracterizar por voltametría cíclica, los electrodos de trabajo Pt, Pt/Pd, Pt/Ru, Ni.
2. Establecer la metodología para realizar los recubrimientos estables y reproducibles de Nafion u otros ionómeros de membranas aniónicas.
3. Caracterizar la interfase electrodo-Anión adsorbido | electrolito variando el pH y en diferentes electrolitos. Utilizando una molécula sonda y mediante la técnica de salto de temperatura inducido por láser pulsante.
4. Trabajar con dos células electroquímicas. En una célula, observar el recubrimiento electrodo-ionómero|electrolito y en otra célula, llevar a cabo procesos redox de reacciones de interés en la células de combustible.
5. Publicación de los resultados.

Hipòtesis

Mediante el estudio de la interfase electrodo-ionómero | electrolito, es posible aportar mejoras en el diseño de catalizadores que además sean selectivos en las reacciones de electrooxidación, ORR y HER en las celdas de combustible.

Planificación temporal

2023	Ene	Feb	Abr	May	Jun	Jul	Sept	Oct	Nov	Dic
Revisión de bibliografía										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt/Pd										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt/Ru										
Preparar y caracterizar los electrodos Ni										
Establecer la estrategia para realizar los recubrimientos de ionómeros sobre los electrodos										
Informe de avances y resultados										
2024	Ene	Feb	Abr	May	Jun	Jul	Sept	Oct	Nov	Dic
Revisión de bibliografía										
Caracterizar la interfase electrodo-ionomero en diferentes electrolitos HClO ₄ , CH ₃ SO ₃ , CF ₃ SO ₃										
Caracterizar la interfase electrodo-ionomero variando el pH (desde 1 a 6, y en medio básico)										
Determinar el pzc electrodo-ionómero utilizando una molécula sonda (K ₂ S ₂ O ₈ , NO ₂ y/o CO)										
Determinar el pzc electrodo-ionómero mediante la técnica de salto de temperatura inducido por láser										
Informe de avances y resultados										
Redacción de las publicaciones										
2025	Ene	Feb	Abr	May	Jun	Jul	Sept	Oct	Nov	Dic
Revisión de bibliografía										
Realizar los recubrimientos en diferentes electrodos monocristalinos, llevar a cabo procesos redox de reacciones de interés en las PEMFC										
Redacción de Tesis										
Redacción de las publicaciones										

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

- Se espera describir el comportamiento de electrodos monocristalinos recubiertos con Nafion y caracterizar la interfase electrodo-ionomero|electrolito.
- Se aporta el estudio de nuevas interfases electrocatalíticas para el diseño de las PEMFC.
- Se espera que esta caracterización sirva para mejorar el desempeño de reacciones electrocatalíticas de interés en las PEMFC.
- Publicación de los resultados en revistas indexadas en el índice Journal of Citation Reports.
- Presentación de los resultados 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 pugen 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
Si ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Si ☐ 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
Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Si ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Si ☐ 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 ([més informació](#)). 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 ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.