

Plan de investigación

**Estudio de la adsorción de ionómeros en superficies monocristalinas
y su efecto en reacciones asociadas a celdas de combustible**

Victoria G. Gámez García

Directores:

Víctor Climent

Rosa M. Arán Ais

Julio de 2023

Contenido

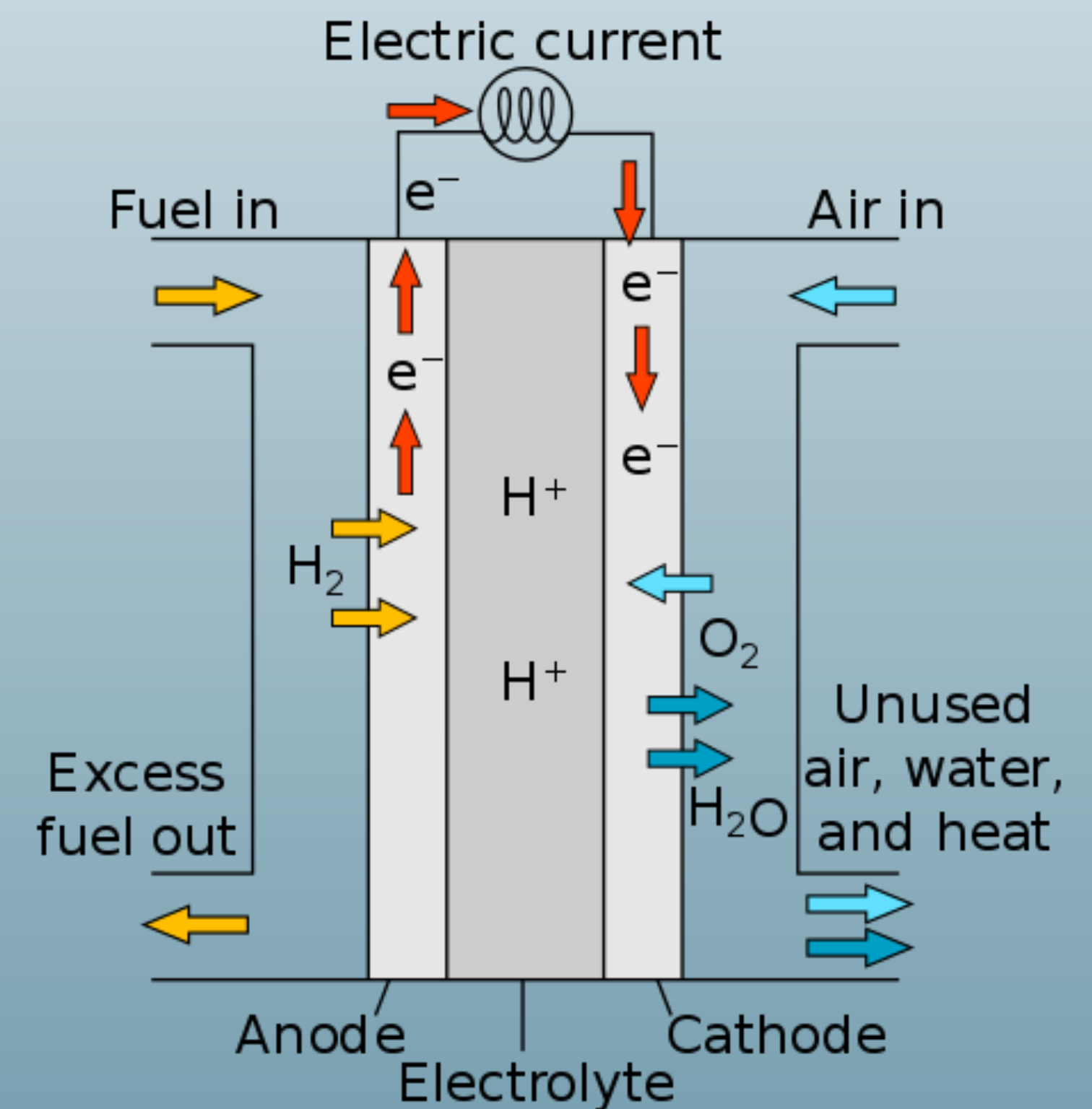
Antecedentes

Objetivos

Metodología

Planificación temporal

Algunos resultados preliminares

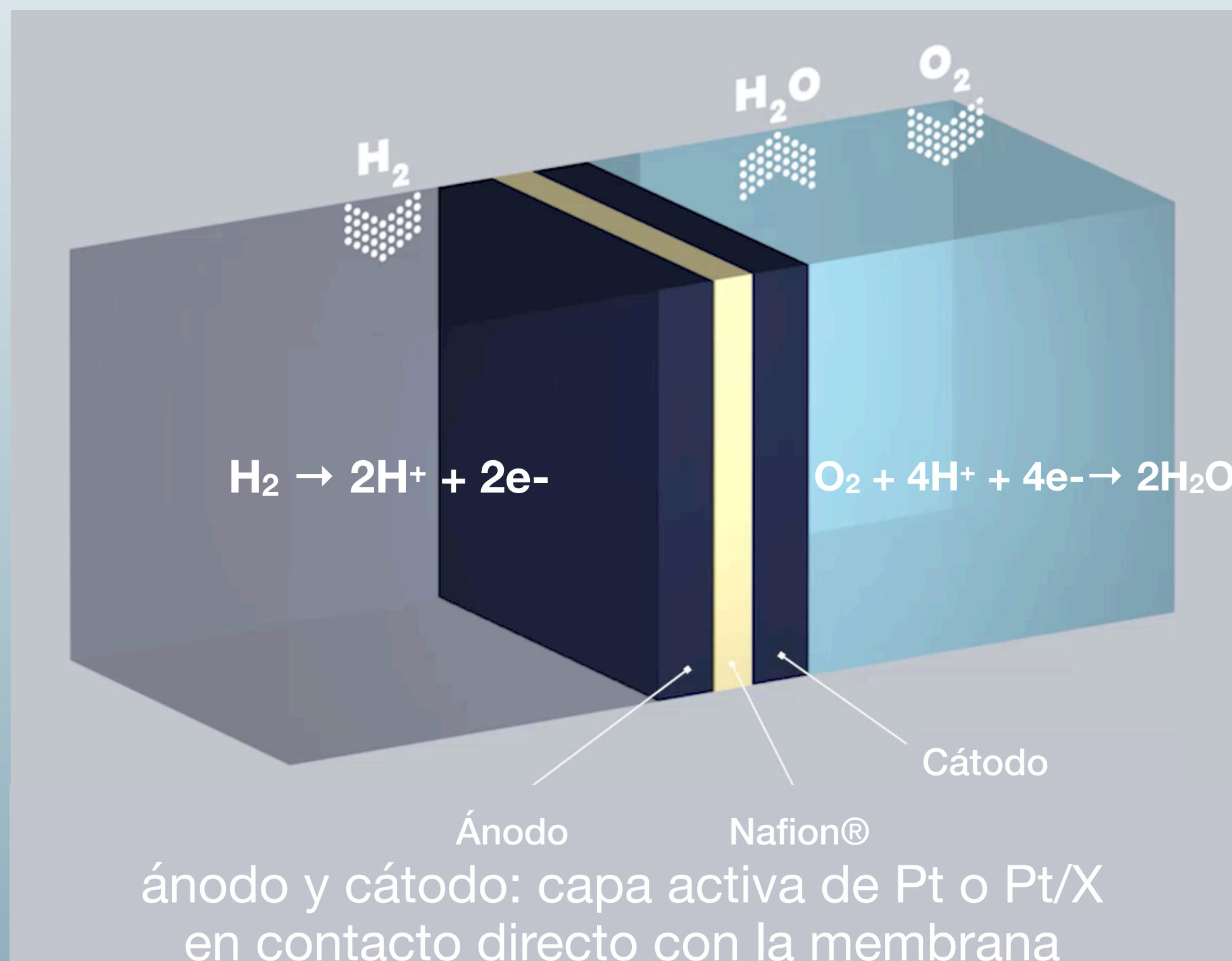


Antecedentes

Celdas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEMFC)

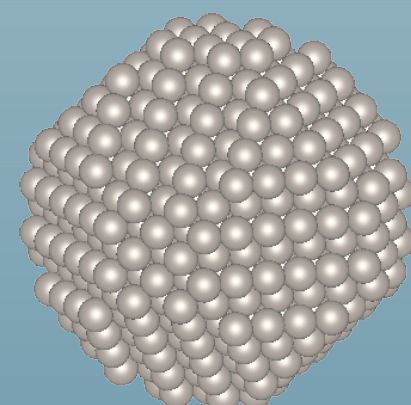
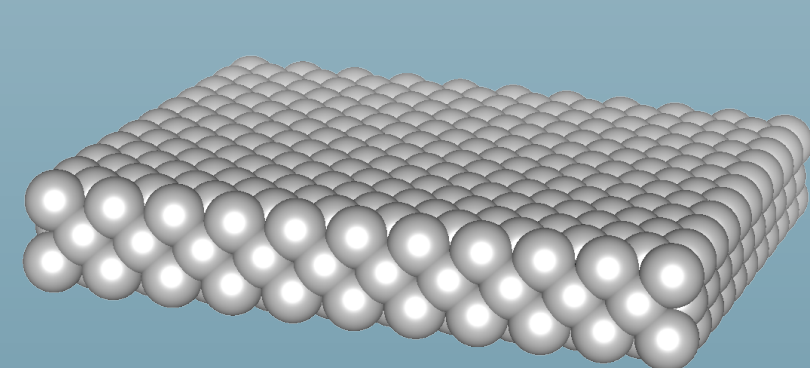
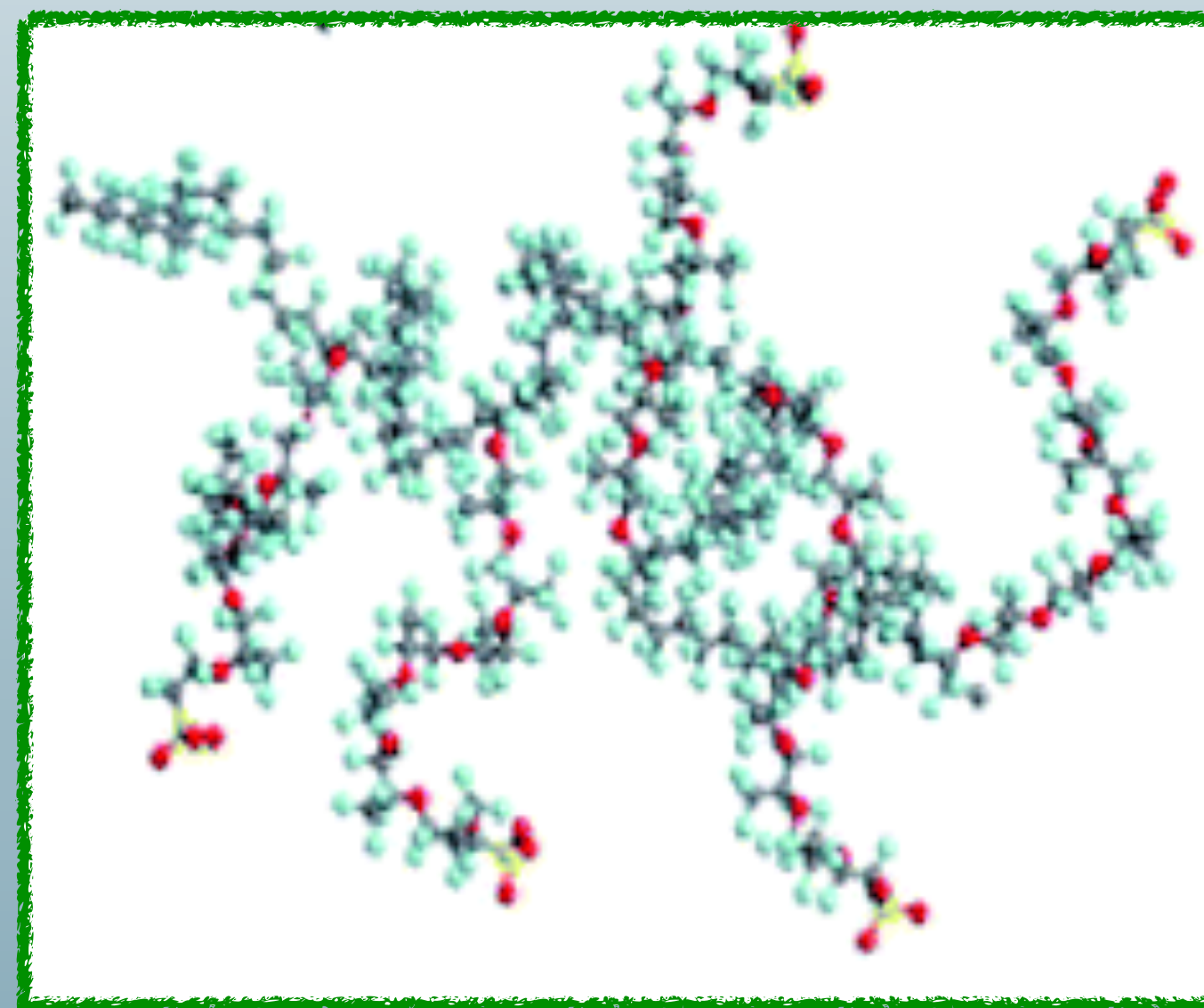


Energía eléctrica a partir de H₂



Elemento clave:

Membrana de electrolito polimérico



Conduce los H⁺ generados en el ánodo → al cátodo (donde se consumen)

Separación de gases H₂ y O₂.

Aplicaciones

Estacionarias



Transporte



Portables



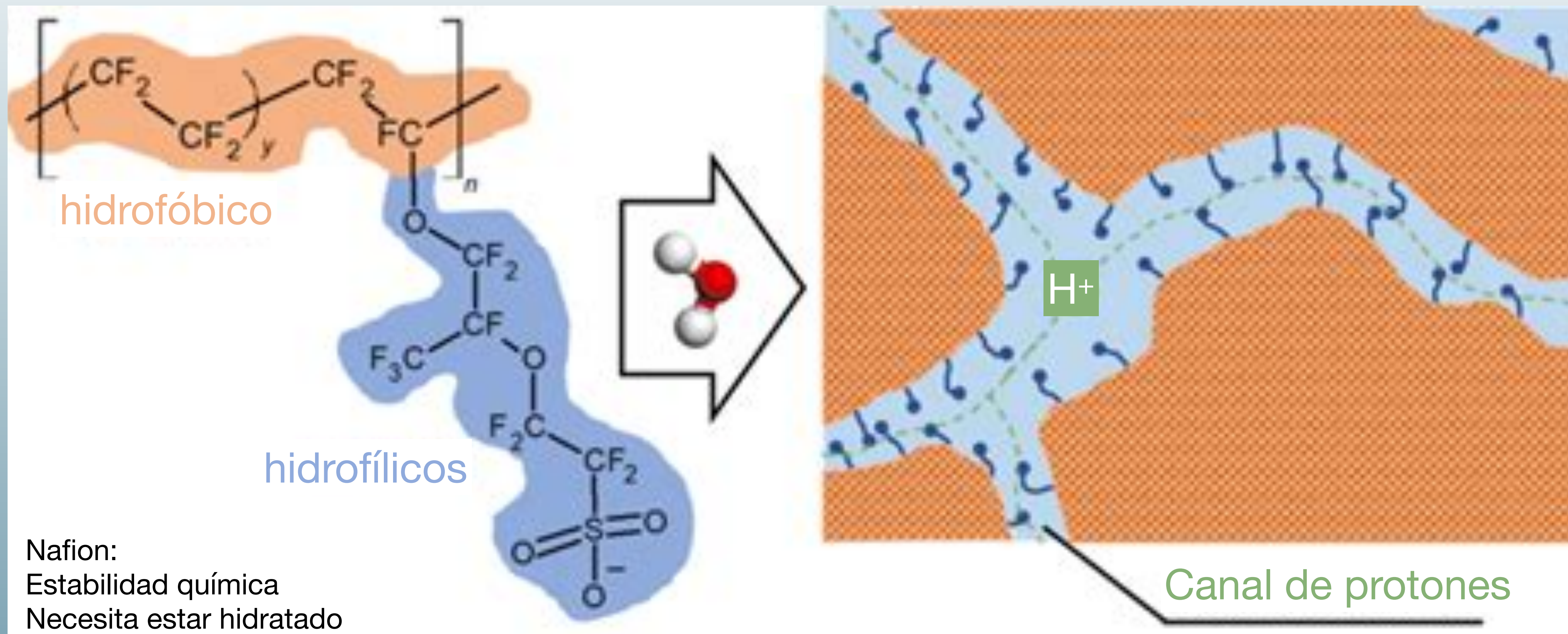
Militares



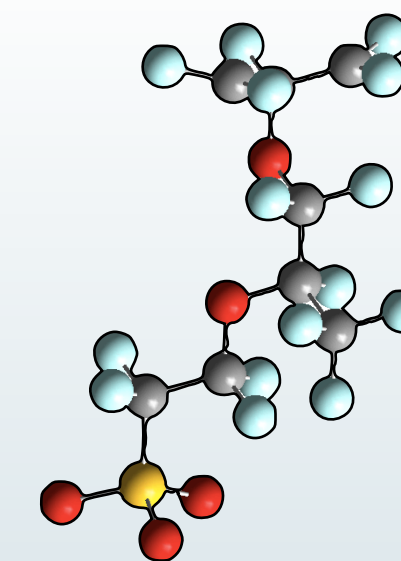
Antecedentes

Membranas basadas en $C_nF(2n+1)SO_3H$ (PFSA) → Nafion

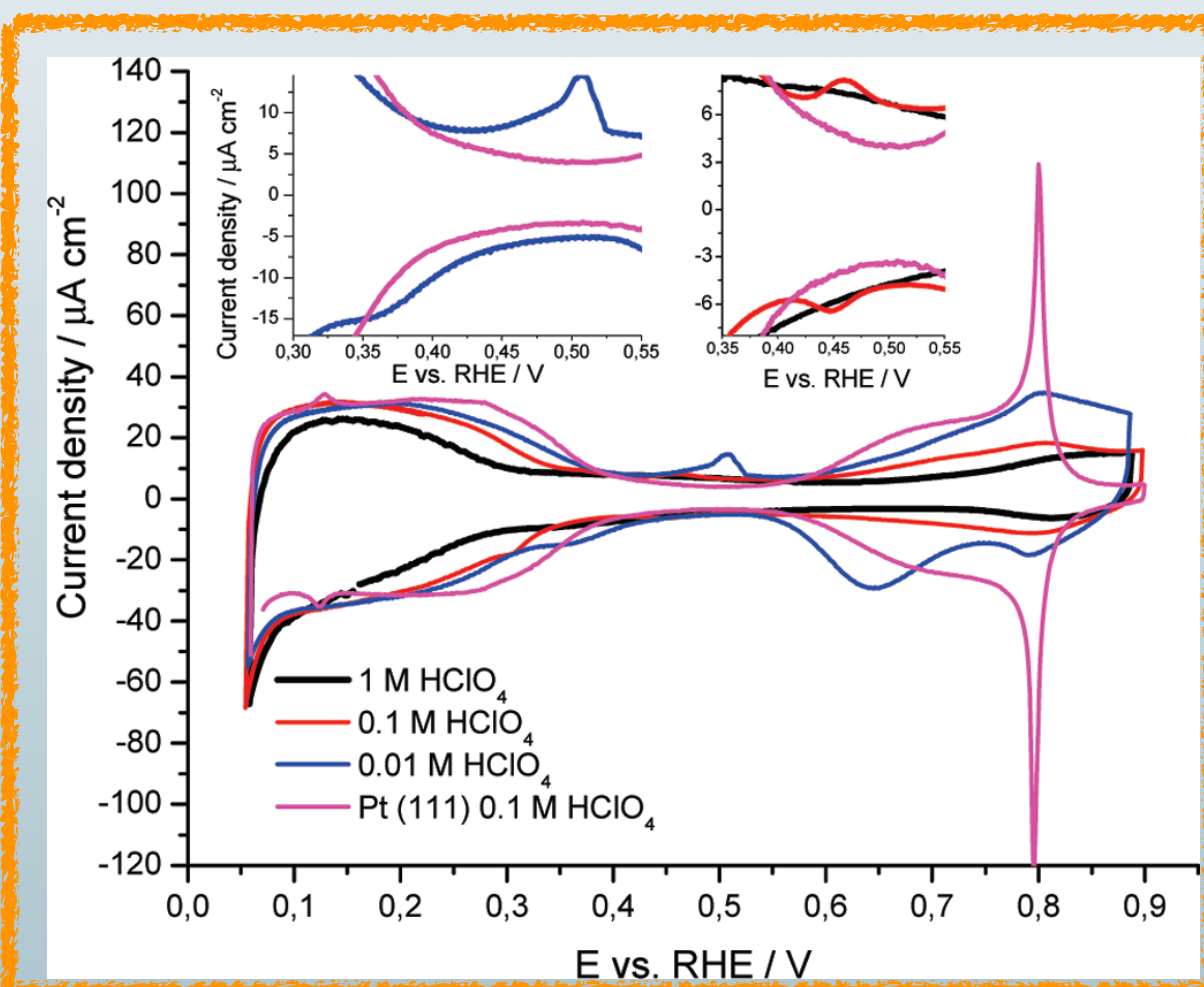
El transporte de H^+ se acopla al movimiento de moléculas de agua



Estudiar este comportamiento mediante el pH local de la superficie metálica



Antecedentes

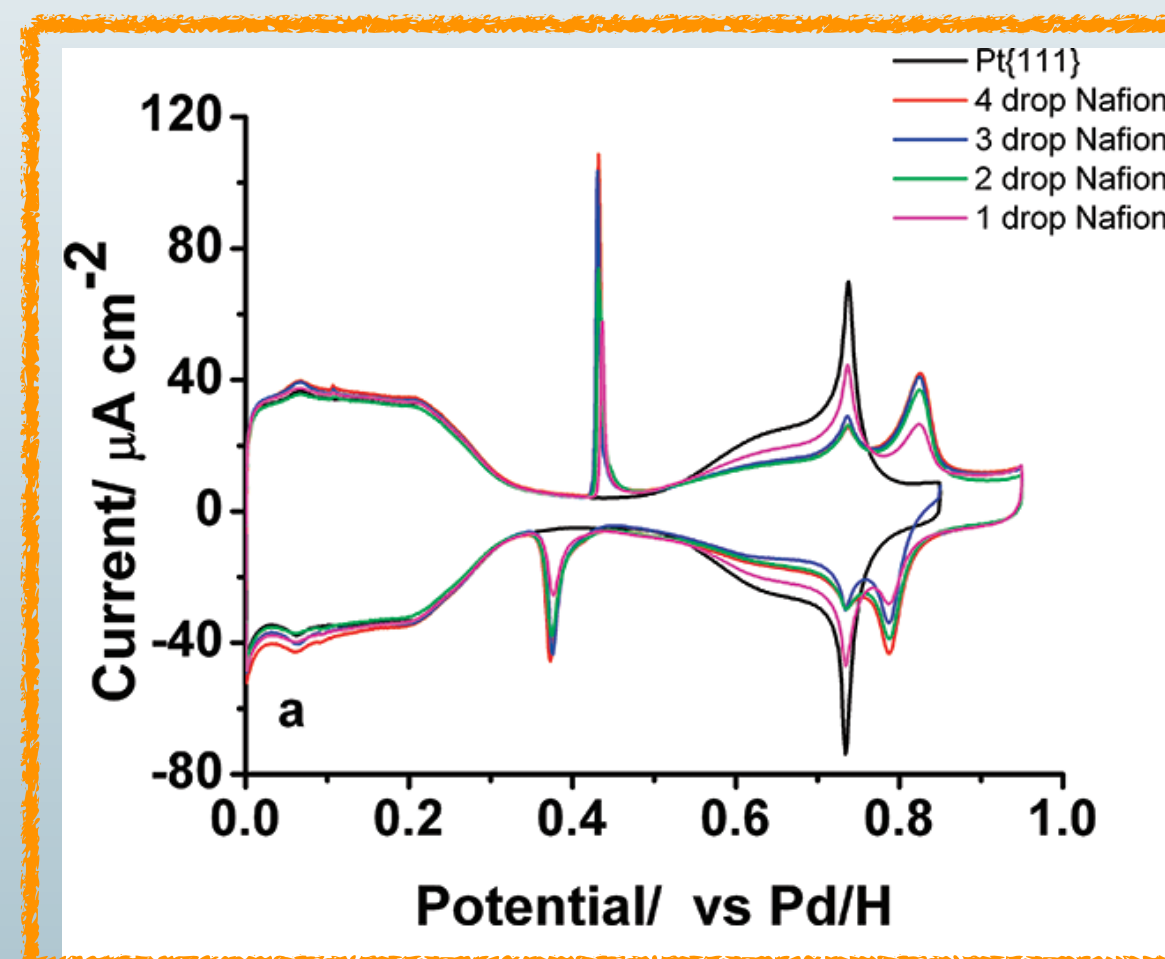


Diluir 1000 veces la sol de Nafion 5 % (w/w).

Nafion se extiende uniformemente sobre Pt por spin-coating a 750 rpm en una atmósfera de Ar.

Tiempo de secado entre 15 y 30 min.

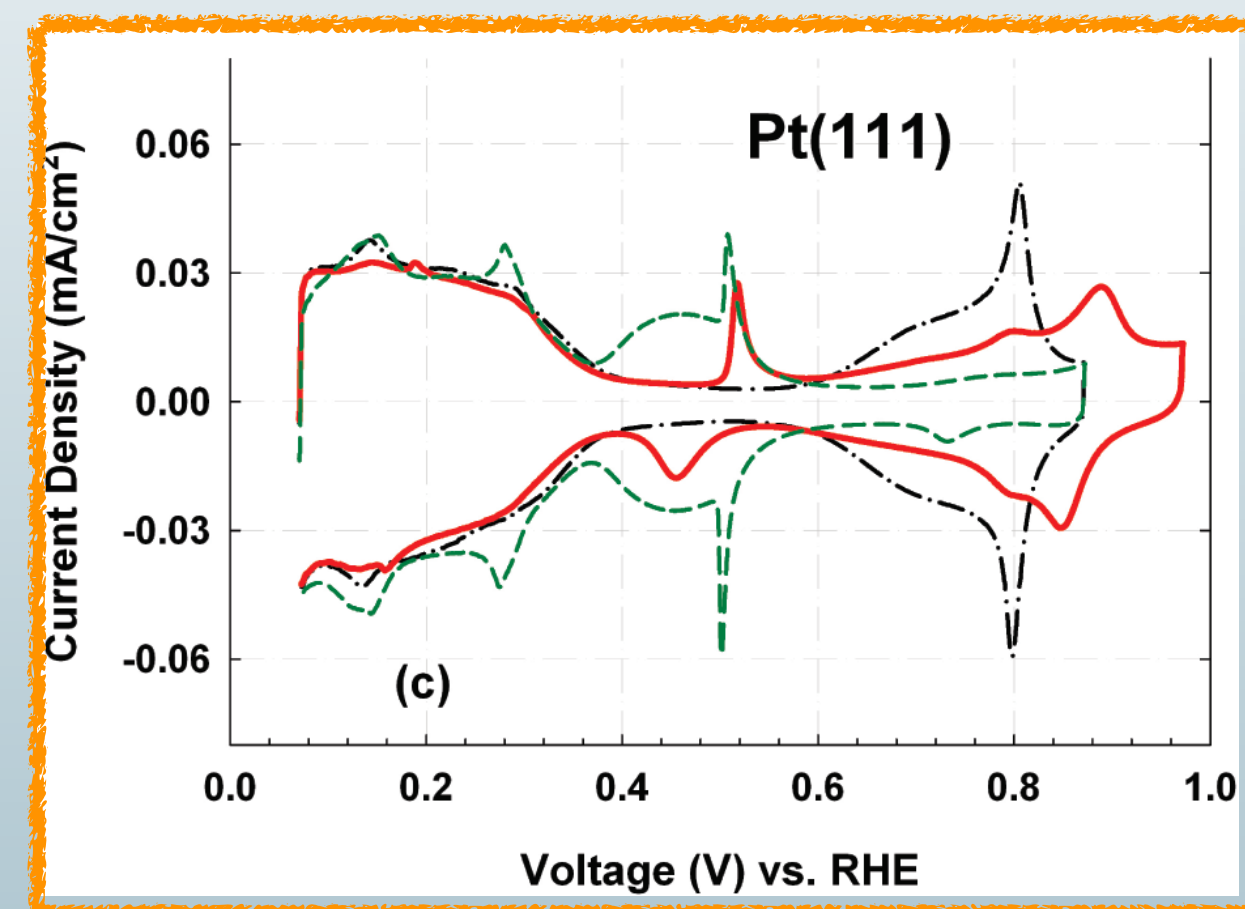
El electrodo se curó a 135-+5 °C durante 1 h.



Diluir 1000 veces la sol de Nafion 5 % (w/w).

Pt se enjuagar y se sumergir en 10-3 M de KBr para -> monocapa de adatoms de Br

Enjuagar, añadir una gota hemisférica de la sol de Nafion calentar a ~145 °C (tocando el tallo del electrodo) con aire caliente por 5 min

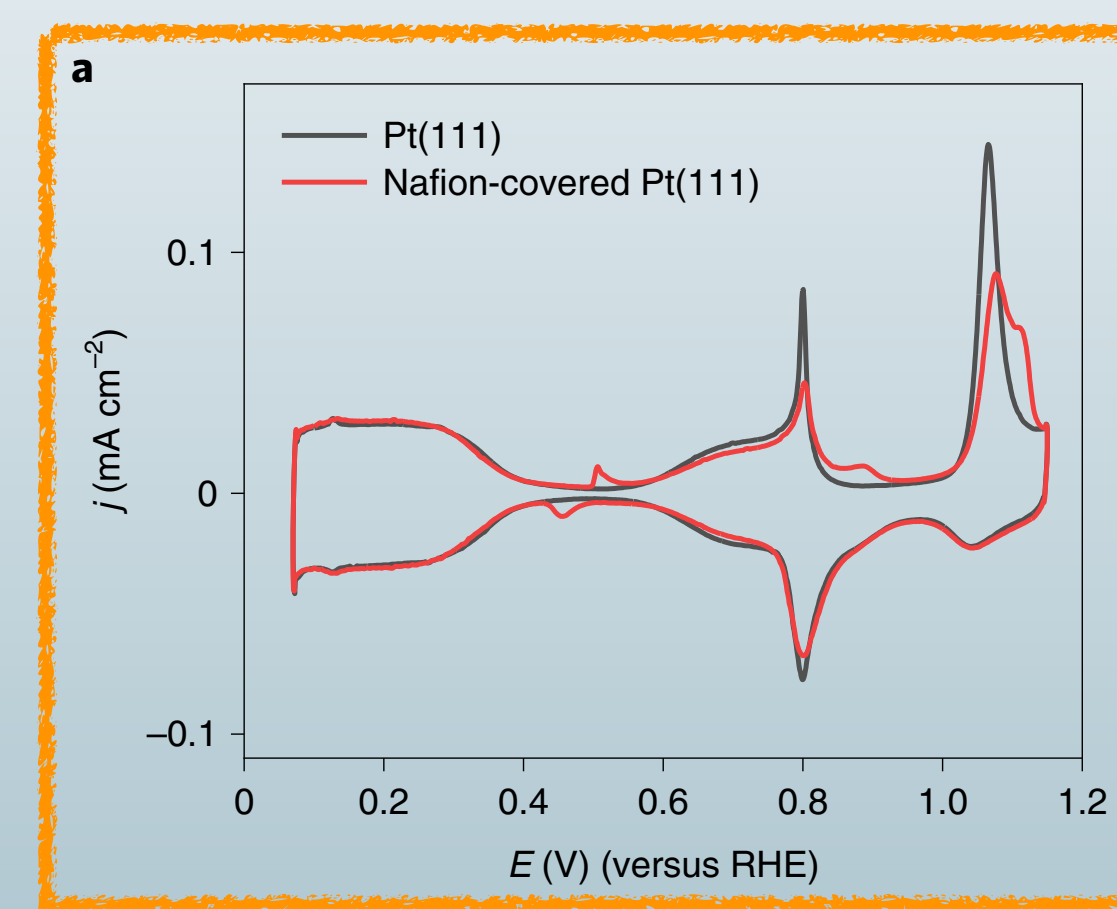


Pt se enjuaga después de los vc iniciales

Se protege la superficie con una gota de agua

Se añade a la gota solución de Nafion con y sin DMF, se transfiriere a una placa caliente a 115 °C en Ar.

tiempos de secado entre 15 y 30 min.



La solución de Nafion diluye 1000 veces.

se añadió Nafion (10 μl) a la gota de agua protectora de Pt(111)

se seca en un flujo de Ar antes de las pruebas electroquímicas.

Ana Ma. Gómez-Marín J. Phys. Chem. C 2010, 114, 20130–20140

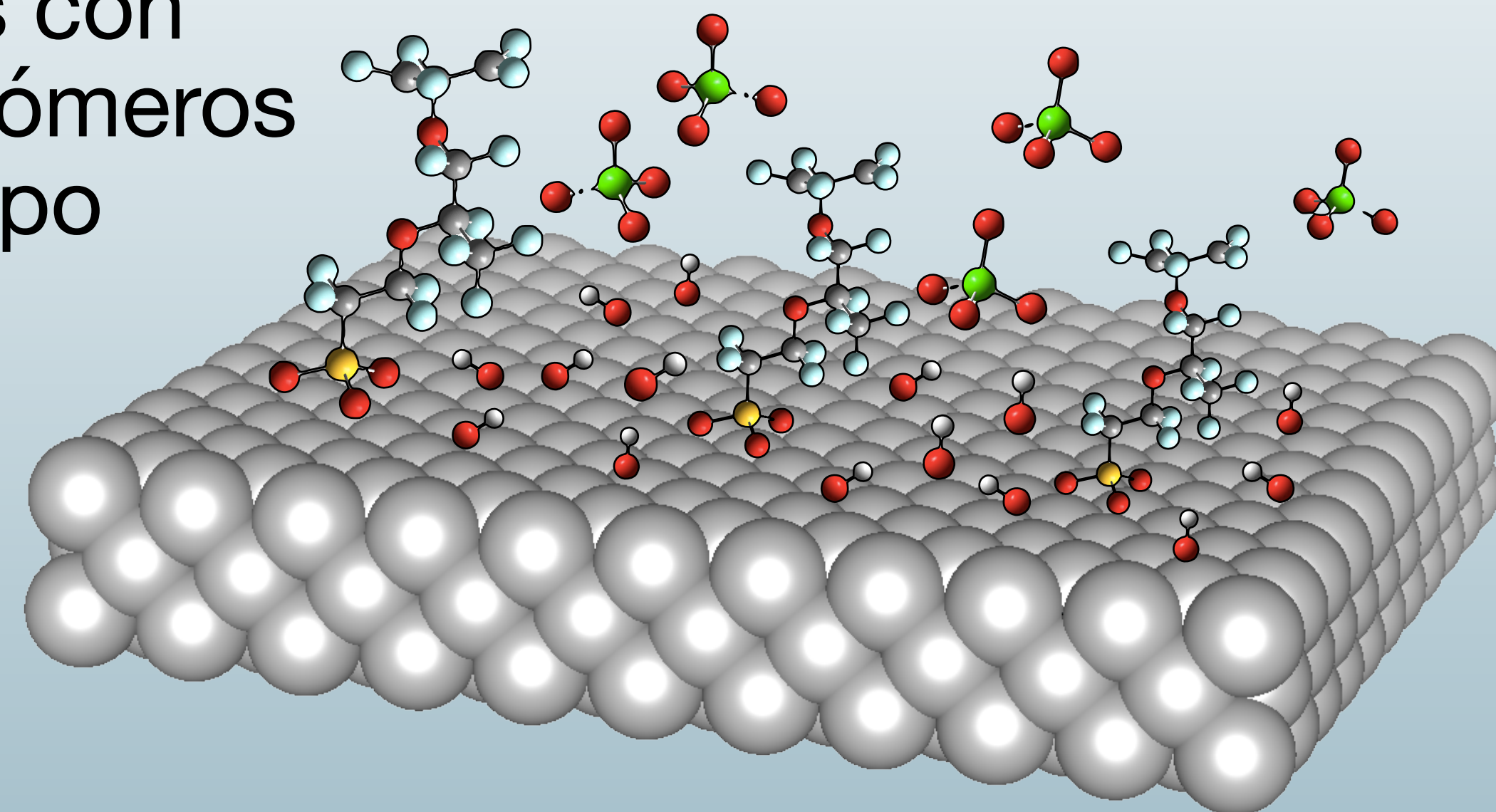
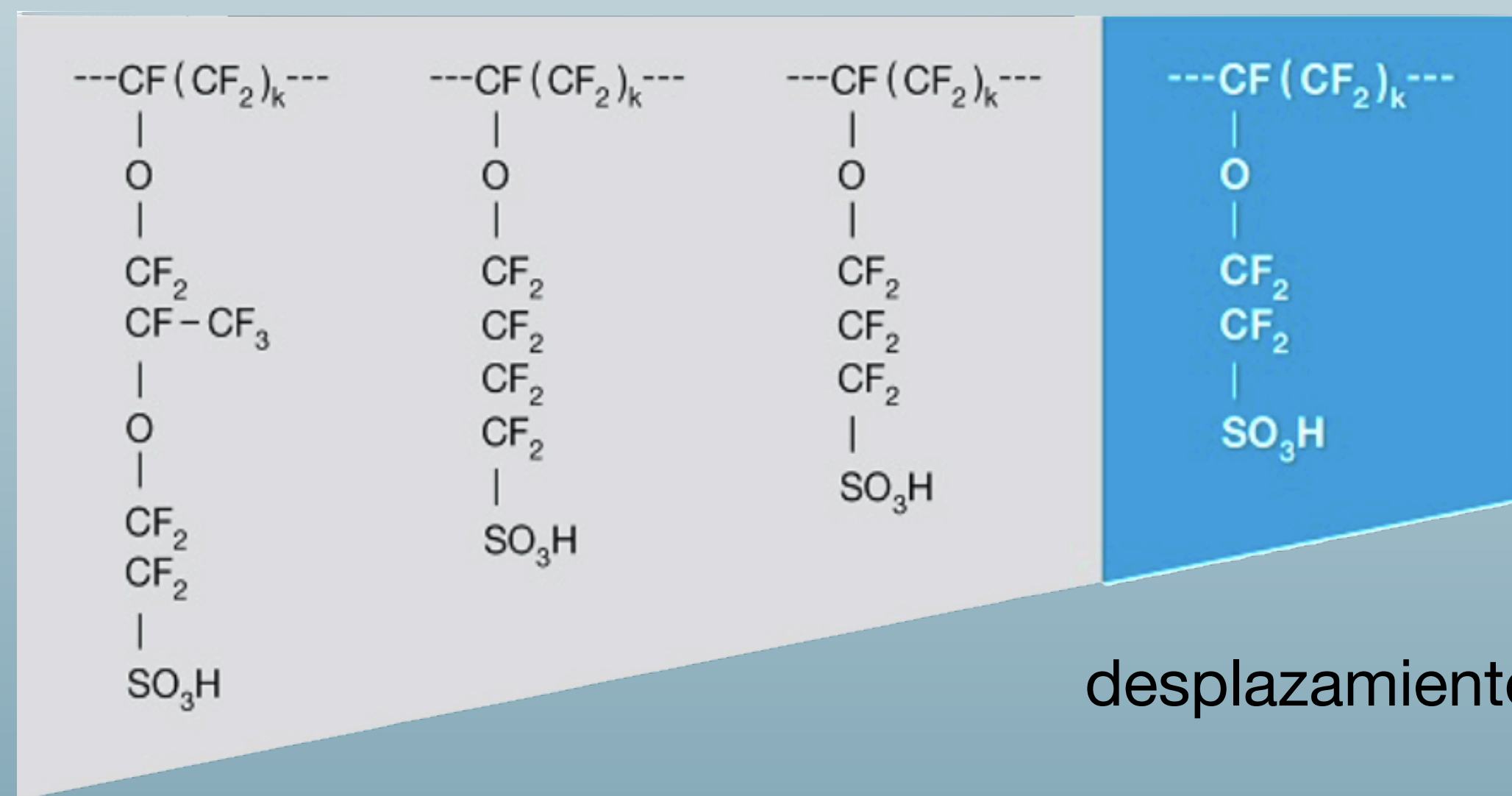
Gary Anthony Attard J. Phys. Chem. C 2011, 115, 17020–17027

R. Subbaraman, D. Strmcnik, V. Stamenkovic, and N. M. Markovic. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 8414–8422

M. Luo and Marc T. M. Koper Nature Catalysis, 5, 2022, 615–623

Estrategia:

recubrir la superficie 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



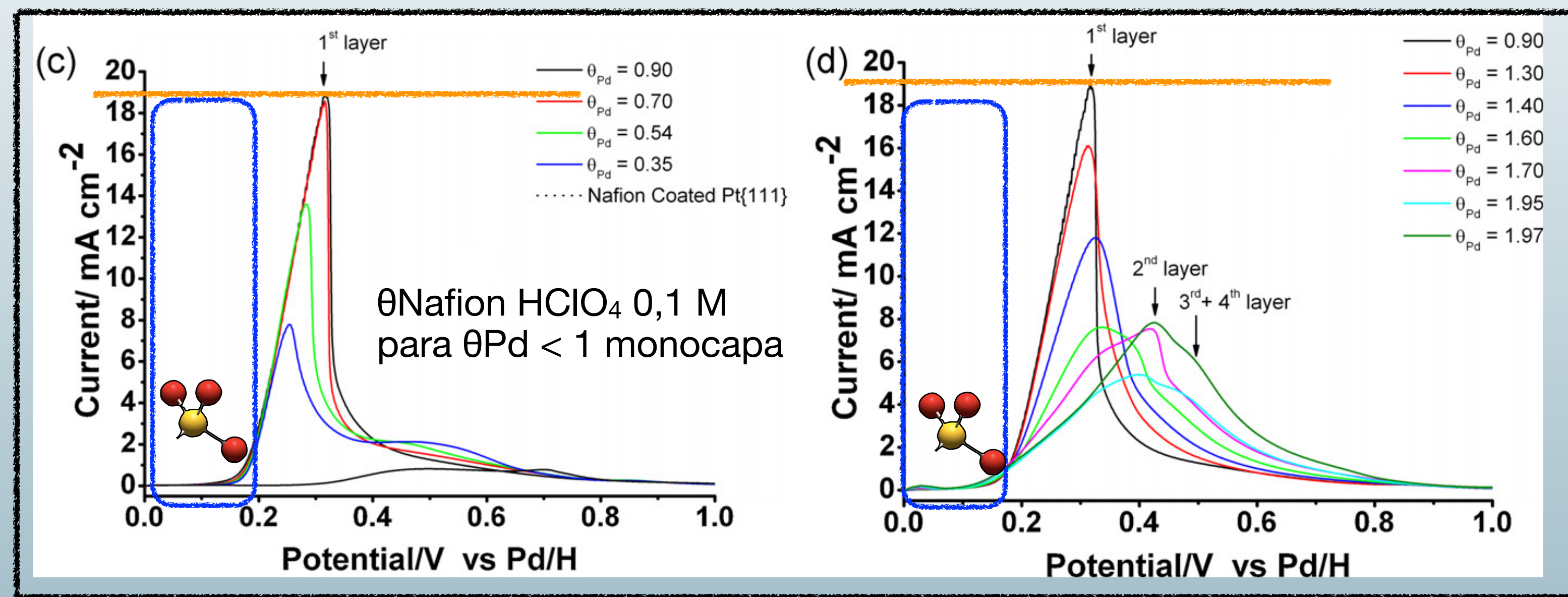
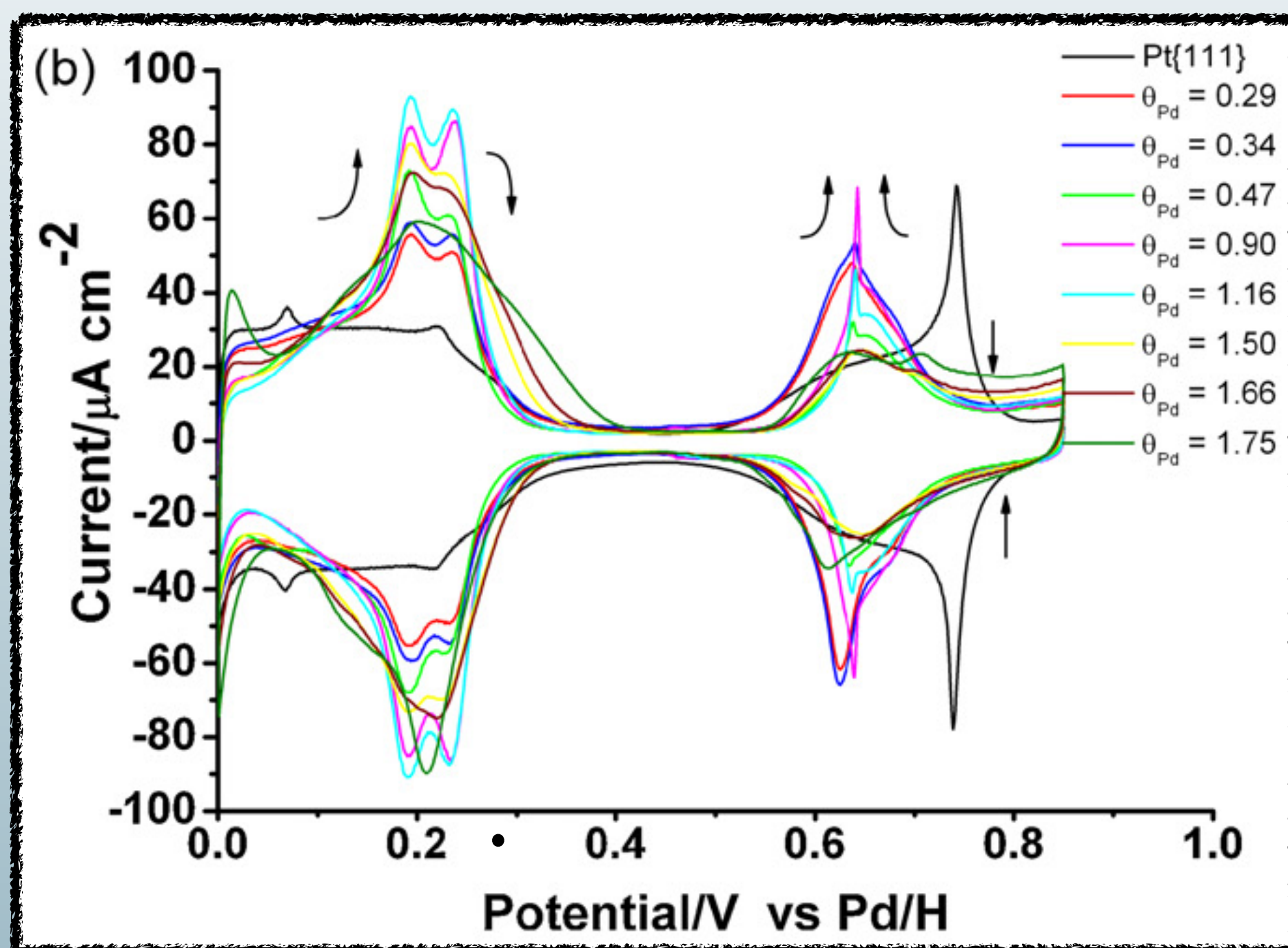
cómo enfriar la superficie?
cómo se protege de la atmósfera?
región de Hads constante?

desplazamiento de OH adsorbidos por aniones SO_3 fuertemente adsorbidos?

adsorción de aniones SO_3 limitada a la DL?

la corriente de pico depende del potencial inferior y el espesor del recubrimiento?

Antecedentes Electrooxidación de HCOOH 0.1 M



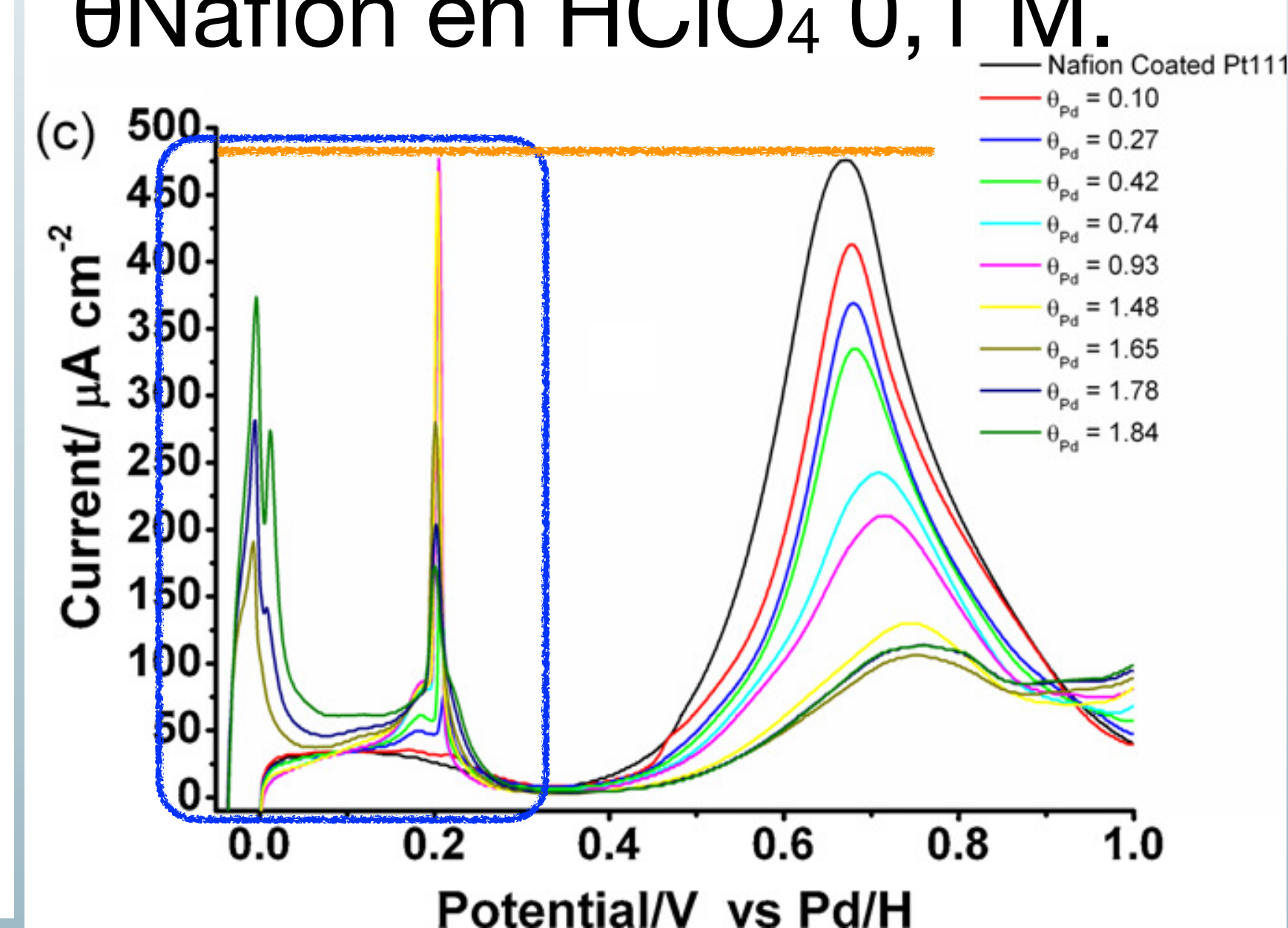
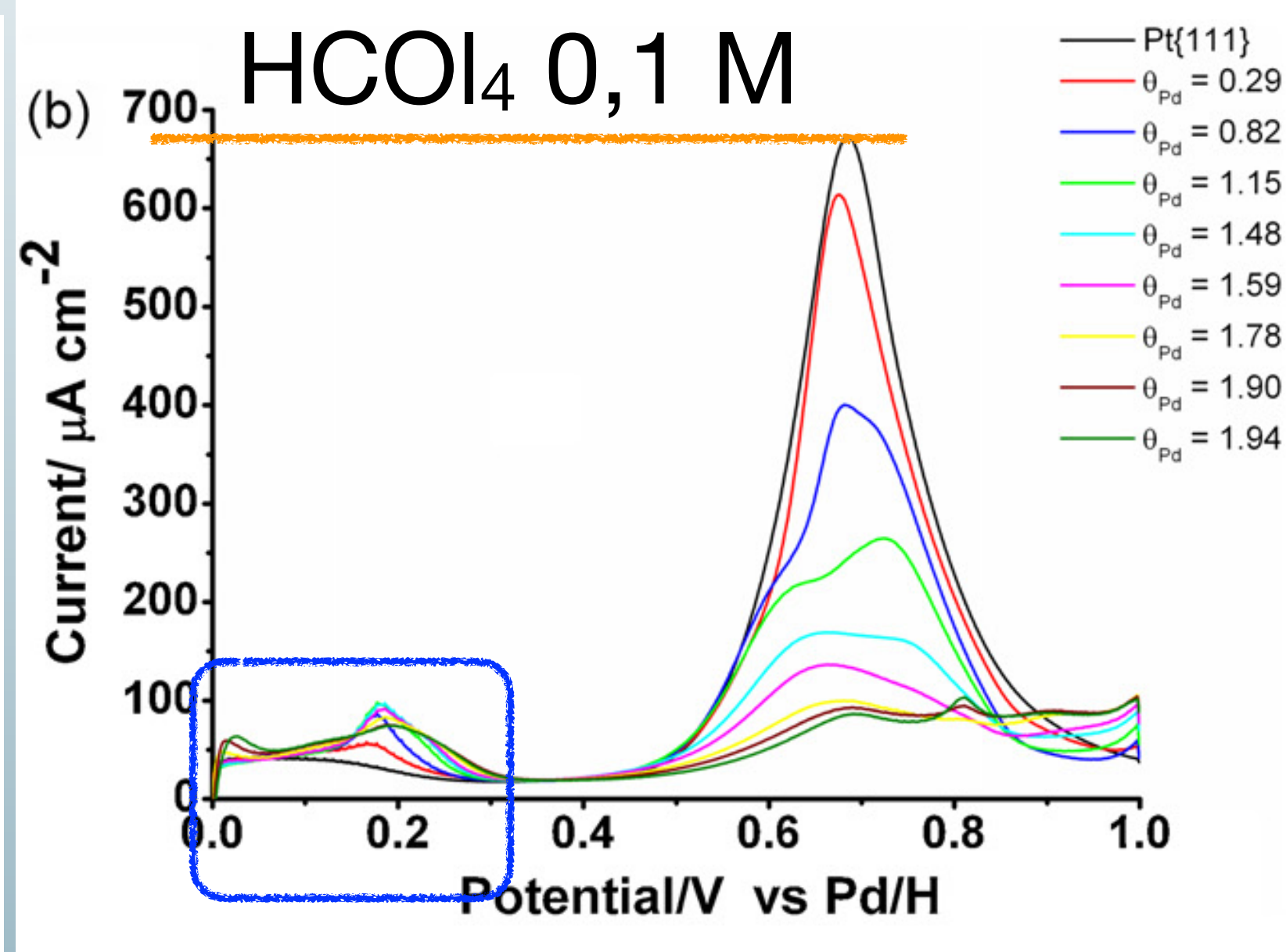
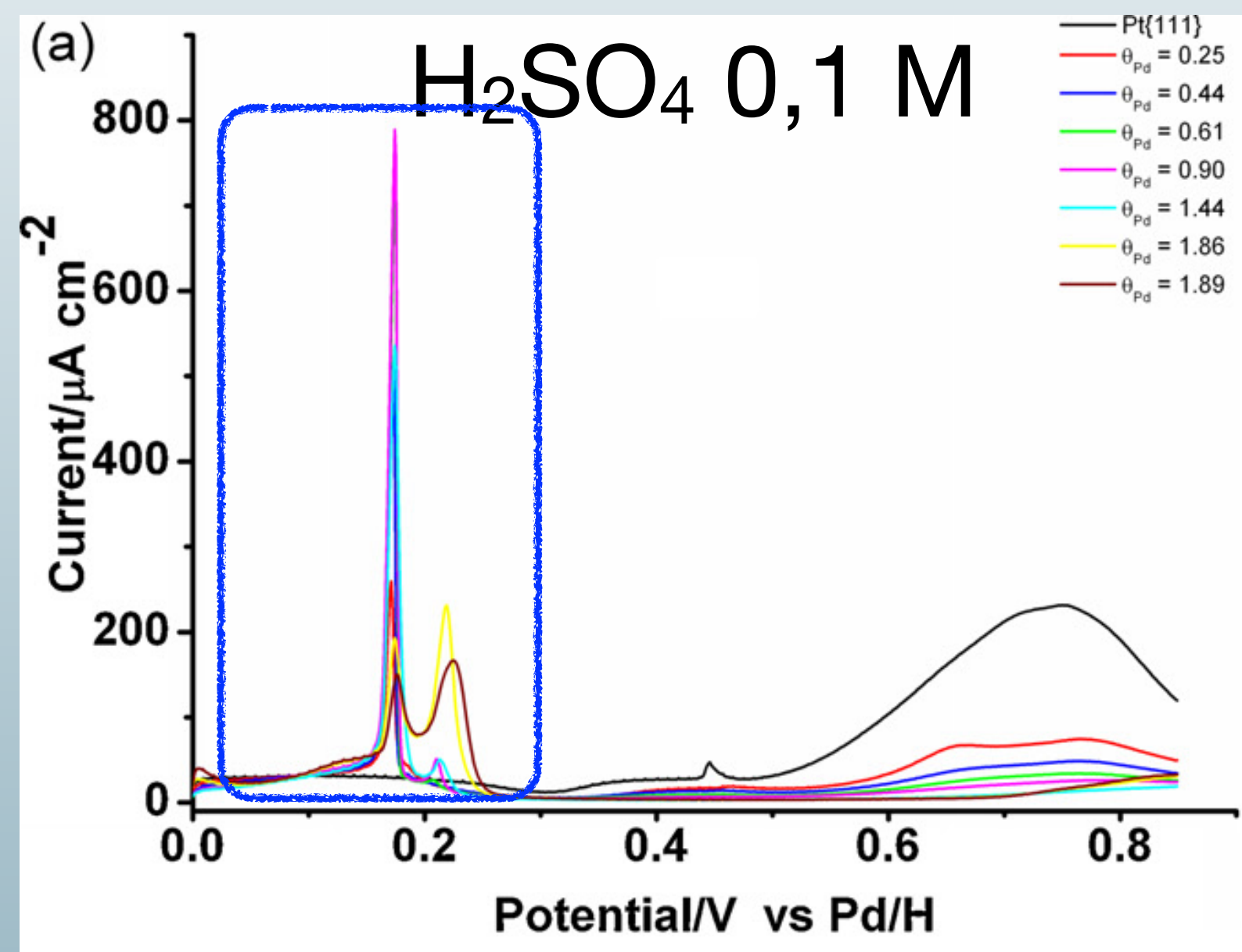
HClO₄ 0,1 M
 $\theta_{\text{Pd}} > 1$ monocapa.

Ads específica del anión SO₃ no interfiere con la adsorción y la posterior descomposición del ácido fórmico en los electrodos de Pd/Pt{111}.

Antecedentes

Electrooxidación de CH_3OH 0.1 M

θ_{Nafion} en HClO_4 0,1 M.



La electrooxidación del CH_3OH se inhibe
La competencia entre de $-\text{SO}_3$ ads y el CH_3OH por los sitios superficiales es importante para determinar la actividad del electrodo.

Objetivos

General:

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

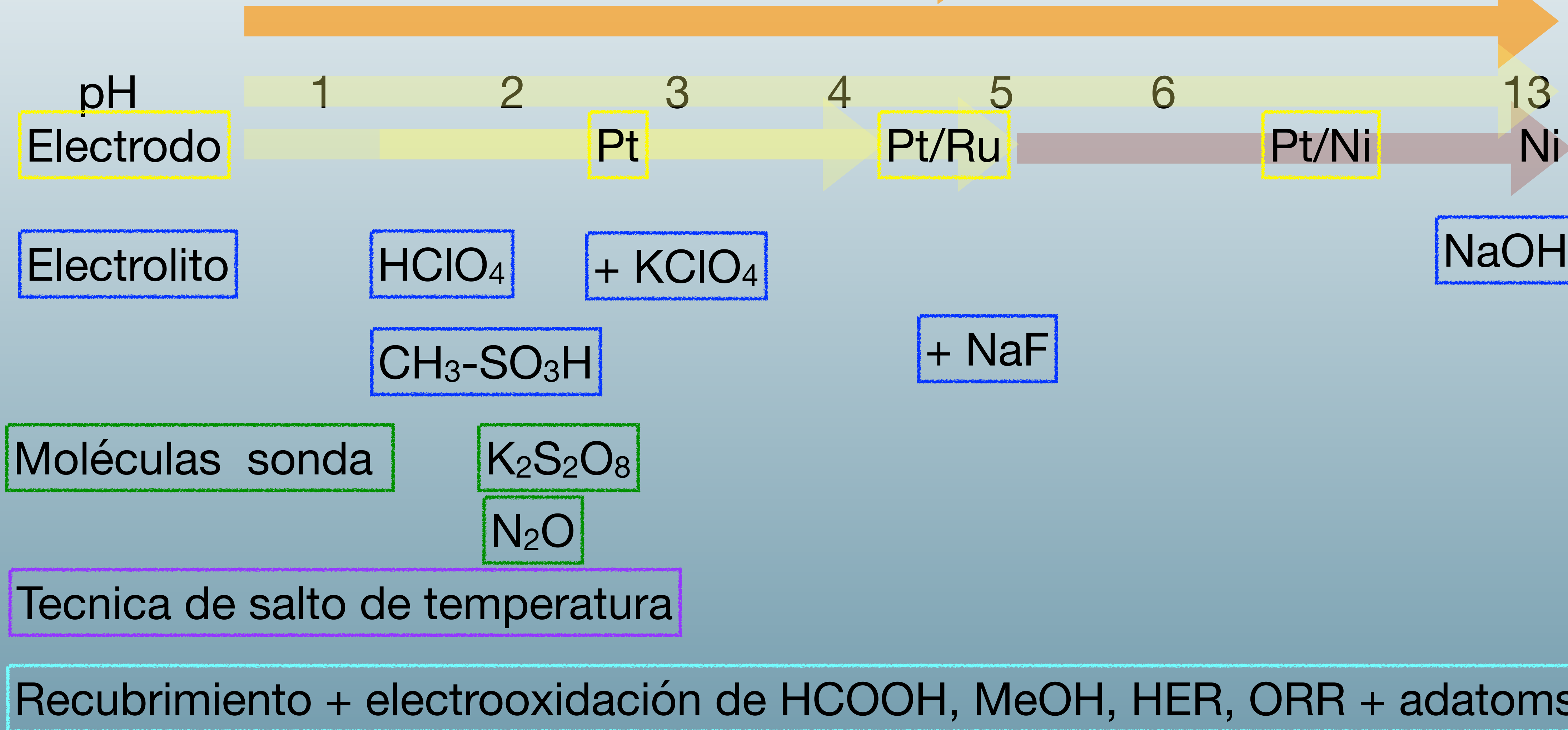
Específicos:

1. Conseguir θ (de Nafion u otros ionómeros) estables y reproducibles. Estudiar la topografía de los recubrimientos mediante AFM. FTIR
2. Determinar el potencial de carga cero mediante VC y diferentes estrategias,
 - 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 VC para investigar el comportamiento de la adsorción del anión SO_3 en diferentes electrolitos, estudiar la variación del pH, la concentración de los ionómeros y la su longitud de cadena fluorada.
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 observar su desempeño con adatoms en la superficie,(Fe,Co,Ni) o (Bi, As, Ge).

Metodología

1. Recubrimiento estable y reproducible
Diferentes concentraciones de ionómero

Microscopía AFM y/o FTIR



Planificación temporal

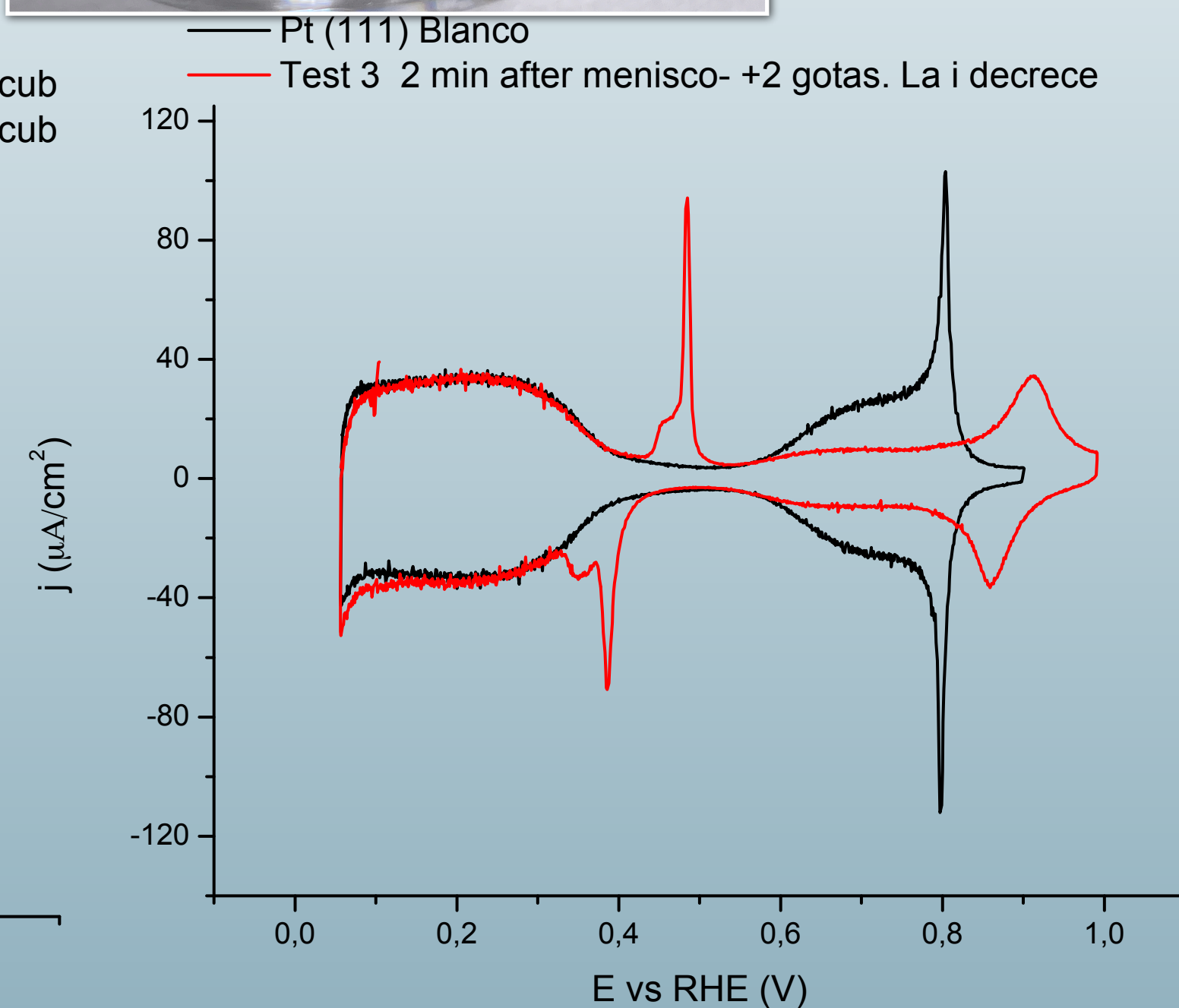
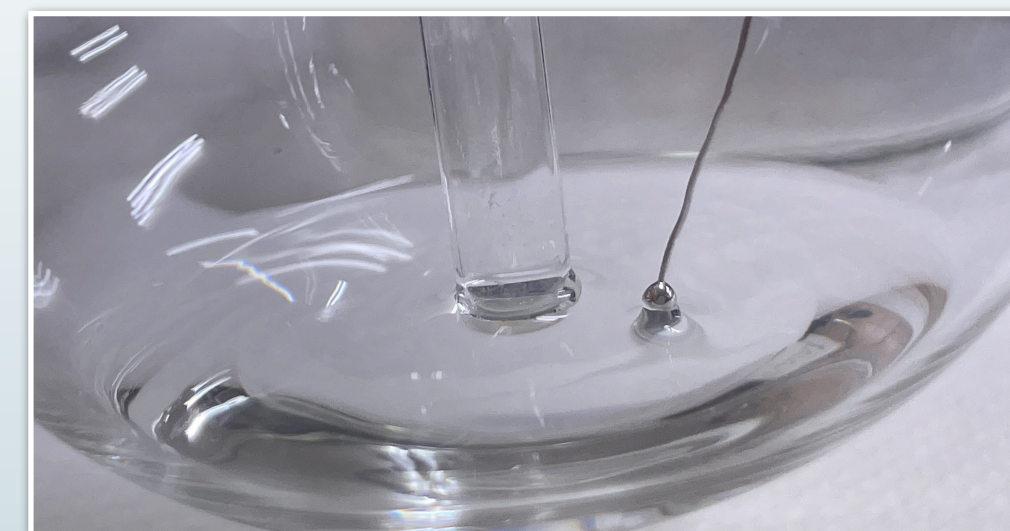
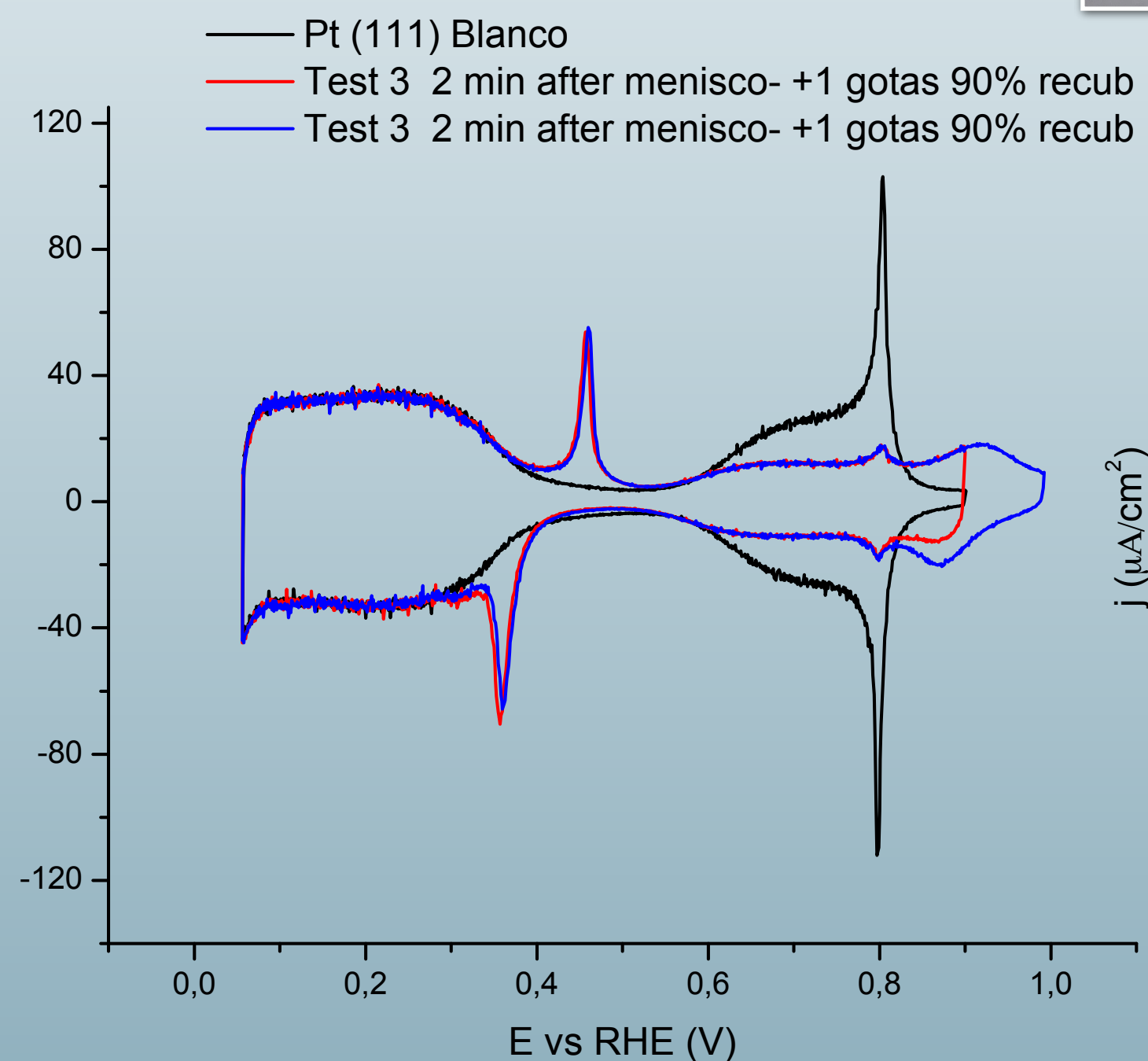
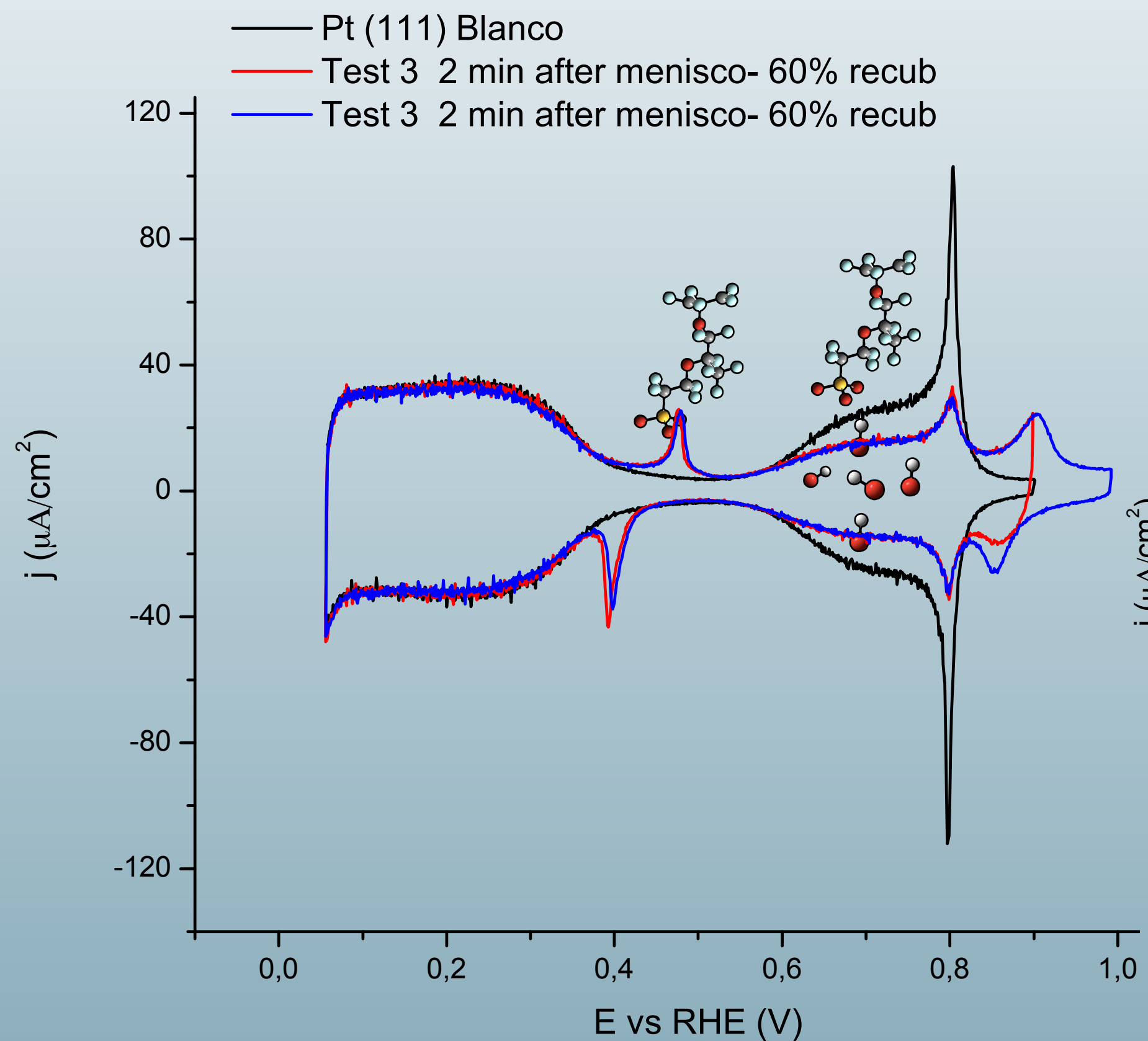
2023	Ene	Feb	Abr	May	Jun	Jul	Sept	Oct	Nov	Dic
Revisión de bibliografía										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt/Pd										
Preparar y caracterizar los electrodos Pt/Ru										
Preparar y caracterizar los electrodos Ni										
Establecer la estrategia para realizar los recubrimientos de ionómeros sobre los electrodos										
Caracterizar los recubrimientos con AFM y/o TFIR										
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 y/o 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										

Planificación temporal

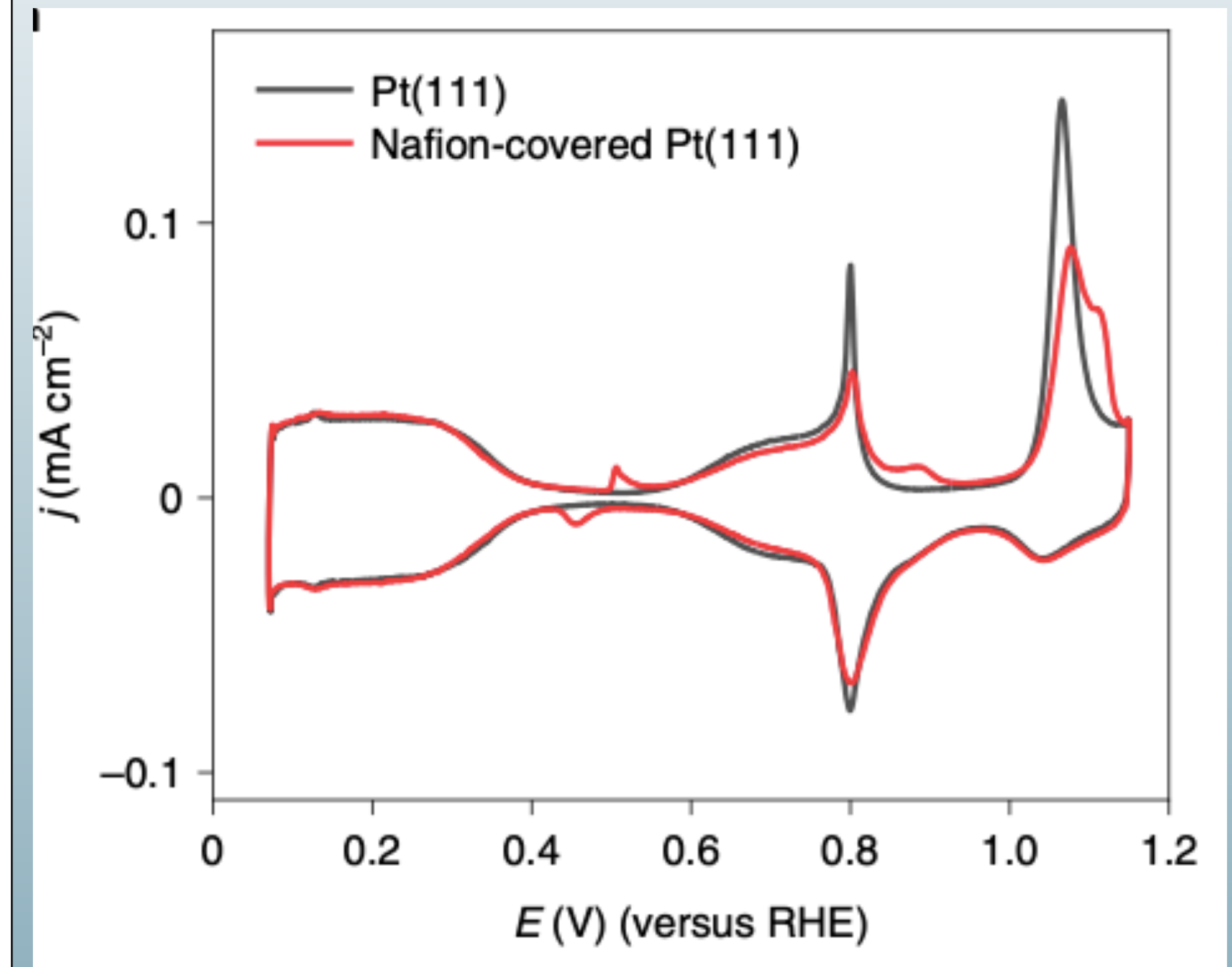
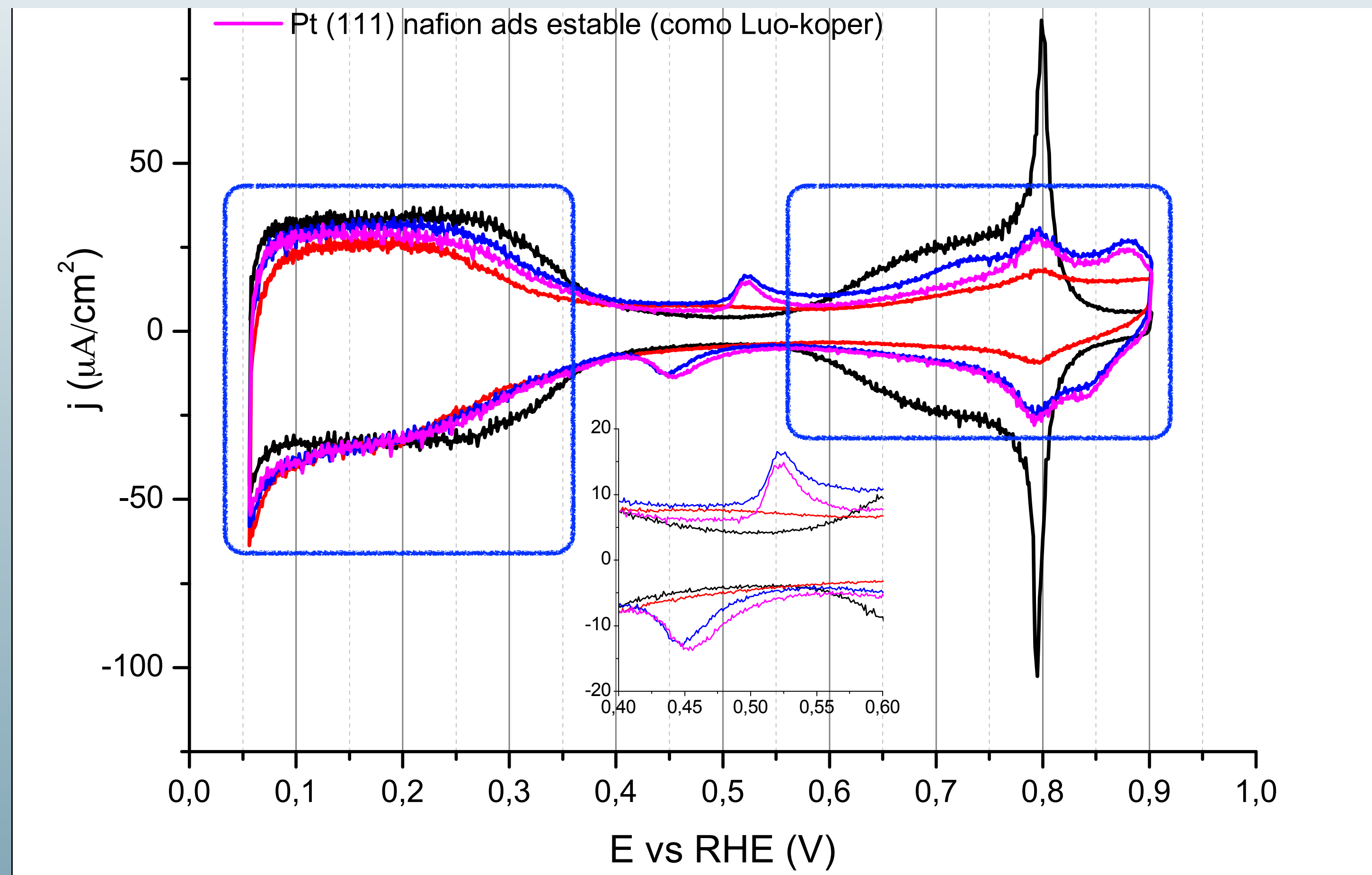
2025	Ene	Feb	Abr	May	Jun	Jul	Sept	Oct	Nov	Dic
Revisión de bibliografía										
Realizar los recubrimientos en diferentes electrodos monocristalinos con y si adatamos, llevar a cabo procesos redox de reacciones de interés en las PEMFC										
Redacción de Tesis										
Redacción de las publicaciones										



Algunos resultados preliminares



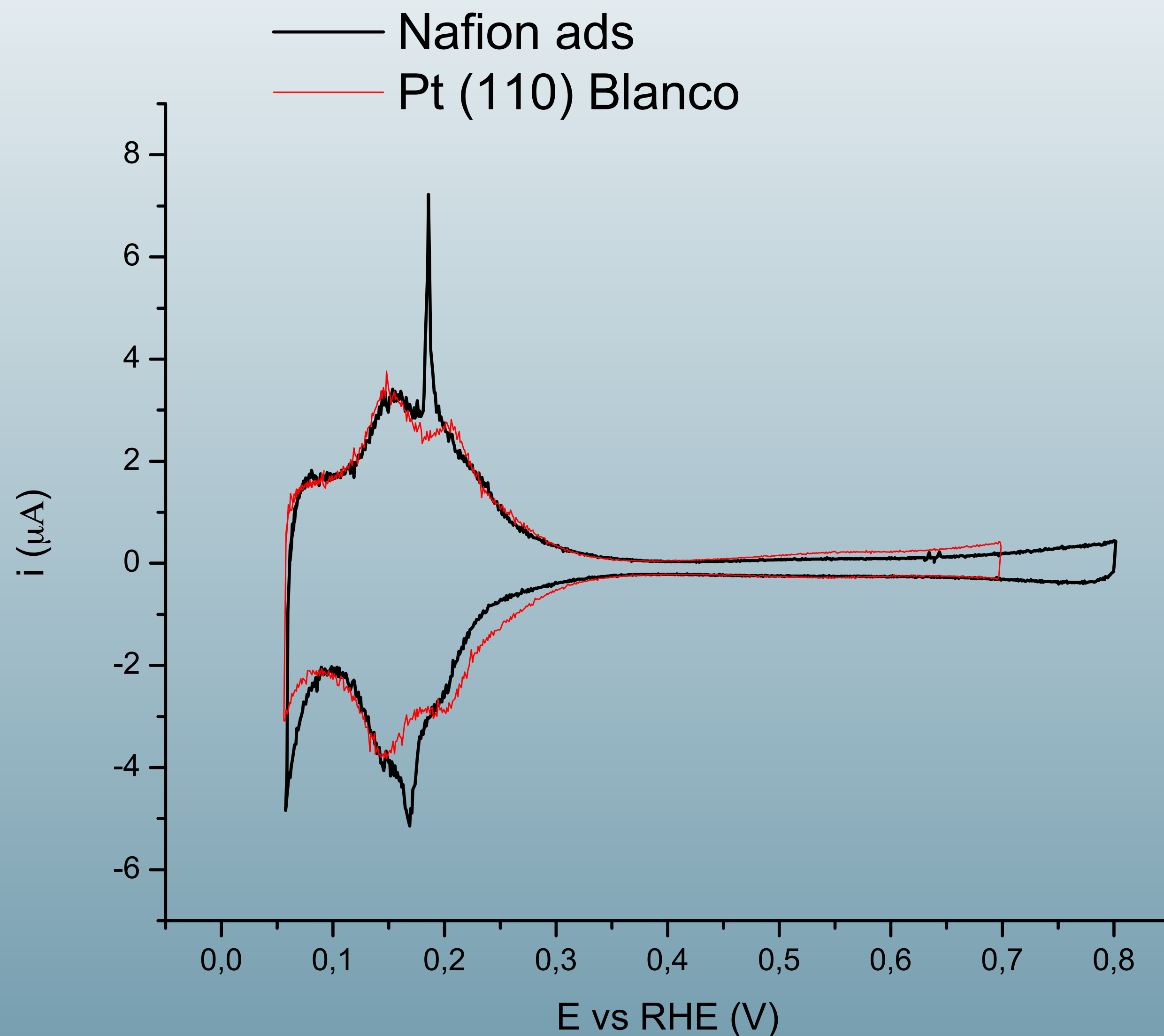
Algunos resultados preliminares



M. Luo and Marc T. M. Koper Nature Catalysis, 5, 2022, 615–623



Algunos resultados preliminares





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA. CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (3-5 Julio 2023)

Plan de Investigación:

Estudio de la adsorción de ionómeros en superficies monocristalinas y su efecto en reacciones asociadas a celdas de combustible



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

Gracias por su atención