

ANEXO AL CONVENIO DE COOPERACIÓN ENTRE LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA (URUGUAY) Y LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (ULL- ESPAÑA),

Suscrito el

CONTENIDOS ESPECÍFICOS ACORDADOS EN EL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA

Conforme al proyecto elaborado por los Profs. D. Carlos F. Zinola (UDELAR) y D^a Elena M. Pastor Tejera (ULL), que se reproduce a continuación.

Proyecto Titulo

Desarrollo de superficies catalizadoras modelo para el aumento de la eficiencia de procesos de interés tecnológico: eliminación de monóxido de carbono y nitrógeno.

A. Antecedentes y Fundamentación

La mayoría de los procesos industriales en generación de energía, purificación y transformación de sustancias que utilizan materiales catalizadores no se encuentran optimizados por falta de información adecuada de sus posibles intermedios reactivos. La maximización de la actividad y la selectividad en los procesos electrocatalíticos y de catálisis heterogénea en general, podrá establecer la minimización de los costos de arranque de la industria así como en los costos de reposición de los catalizadores soportados en materiales base [1]. Lamentablemente, la mayor parte de estos materiales forman parte de los llamados metales raros y metales nobles, incluidos rodio, iridio, platino y paladio [2].

Se ha encontrado a través de medidas en superficies monocristalinas y simulaciones computacionales que la actividad y selectividad de un (electro)catalizador para una reacción (oxidación o reducción) sensible a la estructura, que la misma es altamente dependiente del arreglo superficial atómico, su topografía y por ende, del tipo de planos, terrazas o bordes cristalinos expuestos en la interfase conductor electrónico/conductor iónico [3].

Por ejemplo, la reacción de electrorreducción de oxígeno en los planos cristalinos basales del platino muestra mayor actividad para la simetría rectangular (110) y en segundo lugar para la trigonal/hexagonal (111) [4]. Si bien poca atención se ha puesto en la relación entre esa estructura/forma de la nanopartícula con la actividad electrocatalítica, se conocen algunos aspectos que permiten inferir la necesidad de obtener superficies de topografía definida y crecimiento y estabilidad controladas [5]. Para esta reacción se sabe que, para los primeros estadios de oxidación de Pt(111) se forman diversas especies adsorbidas, como hidroxilo, oxígeno atómico superficial y sub-superficial, las cuales en conjunto con aniones adsorbidos permiten formar planos rectangulares hacia direcciones {110}, las cuales aumentan importantemente la actividad catalítica [6]. A pesar de ello, la superficie de planos enteramente [220] no resulta ser la más activa, y tampoco sus órdenes de multiplicidad [7], por lo que se deberá estudiar el efecto de la formación de facetas hacia polos <111> y <110> para lograr optimizar esta reacción, determinando además la existencia del intermediario peroxídico [O-O]_{ads} de mayor estabilidad por medio de electrodo de disco-anillo rotantes.

Por otro lado, la reacción de oxidación de amoníaco sobre platino es una reacción muy sensible a la orientación y la estructura de la superficie, ya que ocurre casi exclusivamente en planos (100) pero también depende del tamaño de esa terraza puesto que se ha demostrado que cuanto mayor sea la misma, más activo es el proceso (rugosidad atómica) [8]. También se ha demostrado [9] que la actividad en pequeñas terrazas (100) está relacionada con la naturaleza de la superficie escalonada, i.e. terraza (100) x escalón (111), la cual es más eficiente que la combinación: terraza (100) x escalón (110). En este caso, la especie adsorbida predominante es [NH₂]_{ads} pero se requieren dos unidades para formar primero hidracina, la cual es la directamente oxidada a nitrógeno [10]. No queda clara aún, la posibilidad de optimizar la presencia de los venenos catalíticos típicos de la formación de hidracina desde nitrito o nitrato, lo cual es la situación tecnológica de interés, en la superficie adecuada y que además ésta sea estable en las condiciones de trabajo de la electrosíntesis industrial.

Una reacción que resulta más interesante de estudiar aún por sus múltiples implicancias, sobre todo por ser el intermedio estable (pero no deseado) de reacciones de electrooxidación de especies mono y dicarbonadas, es la adsorción/oxidación de monóxido de carbono. Para el caso de nanocristales de platino, las conclusiones obtenidas de monocristales comunes no se pueden extrapolar, ya que se ven afectadas por la estructura superficial local y el tamaño y agregación de la nanocristalita. Una consecuencia de ello es la multiplicidad de picos obtenidos en el proceso de *stripping* oxidativo de monóxido de carbono [11], Mayrhofer et al. [12] han publicado un resumen de la actividad de la reacción en nanopartículas de platino, mostrando el efecto notable de la presencia de los defectos cristalinos en la actividad probándolo mediante espectroscopía infrarroja y electrodo de disco rotante. En ese sentido, la fuerte adsorción de la molécula, así como de los aniones del electrolito, establecen una reestructura superficial durante la reacción que establece un descontrol total en la misma. Eso se debe a la poca estabilidad de esas superficies sintetizadas mediante los métodos químicos redox de precursores

Exp: 240011-000853-17

metálicos [13]. Es, en ese sentido que se pretende en este proyecto obtener superficies nanocristalinas de platino con orientaciones adecuadas ya que el pre-pico de oxidación voltamétrico de monóxido de carbono, entre 0.35 y 0.55 V (asignado al *stripping* de islas con dominios (100) y (111)) se puede explicar en términos de una desorción oxidativa desde especies débilmente adsorbidas por la repulsión lateral entre especies CO-CO laterales [14]. Debido a ello, queda por definir en qué proporción se logra esa interacción. Además, el pico principal de oxidación voltamétrico desde 0.55 V a 0.74 V corresponde al fenómeno de *stripping* desde regiones (111) a bajos potenciales y de bajo índice de coordinación hacia el proceso a 0.76 V que establece el *stripping* desde zonas (100) [15]. Si bien ello está bien establecido, no se ha logrado la permanencia de la misma orientación cristalina y rugosidad luego del proceso por la poca estabilidad de la superficie sintetizada.

Por otro lado, es importante tener en cuenta la existencia del conocido efecto del *pulido digital electroquímico* descubierto por M. Soriaga [16] sobre la regeneración de una superficie monocristalina de Pd(111) luego de sucesivos ciclos de oxido/reducción voltamétrico por adsorción de yodo. Este fenómeno fue posteriormente encontrado en forma similar para monóxido de carbono, pero en menor proporción. Esa reconstrucción se basa en la formación de una capa de especies adsorbidas sumamente estables sobre el plano dañada que por desorción reductiva en yodo (u oxidativa en monóxido de carbono) permite recuperar la superficie ordenada. Esto se logra por la remoción superficial de las especies atómicas que se desordenaron en las esquinas y bordes. Este efecto de desorden también se logra por sucesivos actos de adsorción/desorción en las superficies nanoparticuladas y porque los arreglos nuevos no coinciden con los iniciales [17]. Es así, que en este proyecto se considerará la posibilidad del *pulido digital electroquímico* como posibilidad de reordenamiento superficial, y se evitará como tal para el caso de monóxido de carbono.

Por otro lado, el aglomerado de las nanopartículas establece un aumento de la reactividad a raíz de la mejor interacción entre hidroxilos y monóxido de carbono adsorbidos por la proximidad de varias nanopartículas que proveen grupos hidroxilo adicional para lograr una óptima geometría del *ensemble* $[OH-CO]_{ads}$. Se sabe en ese sentido, que el monóxido de carbono tiene preferencia de adsorberse en terrazas, mientras que el hidroxilo en escalones y bordes [18]. Además, se debe considerar que si la superficie no es estable durante el proceso, la difusión superficial de la especie adsorbida será inevitable, provocando una desestabilización del proceso. Esa difusión de monóxido de carbono adsorbido es menor en nanodominios (100) que en (111) y se vio que no ocurre la autodifusión desde los primeros sitios a los segundos, ya que los rincones y esquinas actúan de barrera al proceso de difusión [19, 20].

A. Descripción del Problema de Investigación

A pesar de todos estos avances indicados anteriormente no se ha podido lograr utilizar estas superficies nanocristalinas a nivel industrial en procesos de conversión de energía o electrosíntesis puesto que solo se utilizan electrodos con cristalitas de orientaciones preferenciales que, si bien son estables ante condiciones extremas, la combinación lograda de facetas cristalinas es poco eficiente. Esto se debe fundamentalmente al poco éxito que se ha tenido en la fabricación y estabilización de las mismas con métodos poco eficientes en el campo de los nanocristales. Este punto de síntesis se encuentra estanco dado que los nanocristales se fabrican utilizando sales metálicas que son reducidas con un agente químico finalizador "de remate" permitiendo poco margen de variación y alta contaminación en solución [21]. Aún así, según las condiciones experimentales se logran diferentes formas como esferas, cubos, octaedros, tetraedros, bipirámides, decahedros, icosaedros, etc [22]. Por ello en este proyecto se utilizarán las patentes del Responsable para poder iniciar la investigación y obtener superficies de orientación cristalina deseada pero estables a las condiciones tecnológicas [23, 24] sustituyendo ese agente finalizador, el cual solo permite alcanzar ciertas orientaciones cristalinas.

Dado que la Electroquímica de las Superficies es un campo de constante evolución y progreso [25] y considerando los avances en el campo de la Teoría de las Interfases Electroquímicas [26], se ha introducido en el año 2008 una aproximación relativamente contemporánea al comportamiento "redox" de las nanopartículas usando el concepto de termodinámica no-extensiva [27]. En este proyecto partiremos para la elaboración de la teoría general de interfaces "borrosas" los conceptos de Plieth [28] para los planos cristalinos encontrados que definen el mejor camino de reacción. Si bien la teoría se adapta a nanoesferas, se puede generalizar el mismo a la superficie de revolución alcanzada en este proyecto. En su teoría (para el caso de partículas esféricas de radio r) el potencial de una reacción de electrorreducción, E_{nano} , en una interfase electrificada conteniendo nanoesferas es menor que el potencial correspondiente a cristalitas comunes, E . Ese factor es calculable por medio de la ecuación de Gibbs-Thompson como el cociente entre el volumen molar de la nanopartícula, V^* , por el doble de la tensión interfacial, g , dividido la constante de Faraday (con el número de electrones) y el radio de la partícula.

$$E_{nano} = E - \frac{V^*}{nF} \frac{2g}{r} \quad (1)$$

Es evidente que cuanto más pequeña es la partícula el efecto es más notorio, ya que la tensión g es siempre positiva. Esos potenciales se calcularán mediante la metodología electroquímica explicitada en el **Apartado E**. En este sentido, los resultados de voltamperometría cíclica para sistemas modelo pueden servir de guía sobre la presencia de nanoesferas para poder avanzar posteriormente en las caracterizaciones físicas. Así, se espera aplicar diferentes métodos no químicos para

poder obtener esas geometrías y distribuciones cristalinas deseadas evitando procesos adicionales que encarecen el proceso global y además aportan impurezas para la nucleación y crecimiento de los mismos sobre las superficies en estudio.

Una vez alcanzada la metodología deseada se analizarán las reacciones electrocatalíticas más importantes que utilizan planos de orientación definida como ser la reducción de hidracina que involucra $[\text{NH}_2]_{\text{ads}}$ en terrazas dirigidas a polos $\langle 100 \rangle$, reducción de oxígeno molecular que involucra $[\text{O-O}]_{\text{ads}}$ en terrazas y bordes dirigidas a polos $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ y oxidación de $[\text{CO-CO}]_{\text{ads}}$ en dominios (100) y (111) a bajos potenciales y $[\text{OH-CO}]_{\text{ads}}$ en los mismos dominios pero con diferente arreglo atómico a altos potenciales.

C. Objetivo General y específicos

El objetivo general de este proyecto es encontrar y sintetizar electroquímicamente los planos cristalinos ordenados de una superficie de platino adecuados para las reacciones de electroreducción y oxidación más importantes; monóxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. En base a la caracterización física de estos planos se elaborará un mecanismo general para dichas reacciones que identifique el intermedio adsorbido estable con la ayuda de las técnicas DEMS y FTIRS nombradas anteriormente.

Objetivo específico 1. Modificación del método de síntesis de superficies con orientación cristalina preferencial (Patente No.24758) para evitar el uso de agentes químicos finalizadores de la reducción total de los precursores catiónicos de platino. Comparación de los resultados con el método patentado y con superficies monocristalinas verdaderas y electrofacetadas.

Objetivo específico 2. Caracterización de dichas superficies mediante técnicas electroquímicas convencionales, así como técnicas físicas (DRX) y microscópicas (SEM y/o TEM).

Objetivo específico 3. Estudio de las reacciones de electrooxidación de monóxido de carbono, peróxido adsorbidos y monóxido de nitrógeno generado por electroreducción de compuestos nitrogenados en las superficies sintetizadas.

Objetivo específico 4. Análisis de los productos de reacción obtenidos mediante DEMS *on-line* para monóxido de carbono adsorbido y monóxido de nitrógeno.

Objetivo específico 5. Análisis de los intermedios adsorbidos de reacción obtenidos en cada superficie mediante FTIRS *in-situ* para monóxido de carbono y peróxido adsorbidos y monóxido de nitrógeno electrogenerado por reducción de compuestos nitrogenados.

Objetivo específico 6. Diseño de un mecanismo general usando Patente No. 28779 para la explicación de las reacciones electrocatalíticas de oxidación de monóxido de carbono adsorbido y monóxido de nitrógeno involucrando los planos cristalinos encontrados en la síntesis de estas superficies. Se realizará el mismo estudio para el peróxido adsorbido.

D. Preguntas que busca responder el proyecto e hipótesis.

Este proyecto realmente constituye una generalización a nuestros estudios desde principios de los años 90 con respecto a los mecanismos de las reacciones electrocatalíticas de especial interés. En ese sentido muchas de las reacciones de aplicación industrial como la electrooxidación de metanol y monóxido de carbono y la electroreducción de amoníaco y oxígeno, transcurren a través de intermedios de reacción en planos cristalinos definidos. Es por eso que se propone aquí obtener la distribución más adecuada de planos cristalinos para cada una de estas reacciones para luego proponer un mecanismo general para ellas que explique la posibilidad de llevar todos los caminos de reacción hacia el de menor energía de activación, esto es, hacia los planos cristalinos y la rugosidad atómica adecuadas para la formación y rápida eliminación de dichos adsorbatos.

Además, quizás el otro punto de relevancia de este proyecto es la posibilidad de eliminar el uso de agentes químicos reductores (de finalización o "de remate") de formación de cristalitas de platino con dichos planos y rugosidades, formadas a partir de los precursores catiónicos del metal. La posibilidad de lograr ello permitiría ampliar enormemente de distribución de los planos y rugosidades atómicas que se puedan lograr y establecer así, las que sean más adecuadas y estables en las condiciones extremas de trabajo a nivel industrial. Esto constituiría una modificación a una de las patentes que posee el Responsable de este proyecto y constituiría un gran avance para la electrosíntesis de catalizadores de platino a nivel industrial con menor costo, menor contaminación y más rápida preparación.

E. Experimental y Metodología

El desarrollo de superficies adecuadas para su uso en conversión de energía de porte electroquímico requiere de estudios combinados con metodología electroquímica y espectroscópica y/o microscópica. Entre los primeros, la caracterización por medio de *voltamperometría cíclica* permite la obtención del perfil potenciodinámico de la interfase por medio de la aplicación de una onda triangular a velocidades de barrido medias entre dos límites de potencial correspondientes a la estabilidad del disolvente. Las curvas pseudocapacitivas (relación entre corriente eléctrica y velocidad de barrido) vs. potencial son equivalentes a una capacidad interfacial. Pero quizás lo más importante es el estudio de relaciones entre las corrientes de pico con la velocidad de barrido, ya que permite analizar el tipo de control cinético que ocurre en el proceso. Si la relación es lineal, el control es puramente por adsorción de especies reaccionantes, si en cambio la relación es con la raíz de la velocidad de barrido el control del proceso es difusional, y finalmente para una vinculación de la corriente con el logaritmo de la velocidad el control de la reacción es por la transferencia electrónica propiamente dicha.

El perfil obtenido para la interfase en un electrolito soporte representa su *espectro electroquímico*, pudiéndose obtener información sobre la reestructuración superficial y la co-adsorción con los aniones del electrolito soporte. Además, la comparación de estas curvas pseudocapacitivas con monocristales modelo de platino nos permitirán posteriormente a la caracterización física, evaluar el desarrollo y la evolución de los rearrreglos atómicos en presencia de dichos iones específicamente adsorbidos. Hemos elegido, además para comparar con datos bibliográficos, al sulfato (y bisulfato) como los específicos y al perclorato para la ausencia de ese proceso (ambos en calidad ultrapura). Es importante recalcar que para los parámetros característicos como energía libre de electrosorción, hemos confirmado que los mismos [29] son similares para Pt(110) y policristal, pero mayores que para el resto de monocristales de planos basales, demostrando que el ordenamiento de la superficie define los actos posteriores de reacción.

En el caso de este proyecto se pretende determinar, en primera instancia, la presencia de superficies de orientación y planos cristalinos generados convenientemente, los cuales serán verificados por medio de *difracción de Rayos X*, *microscopía de barrido electrónico* y eventualmente si lo permite el estado de agregación y dispersión la *microscopía de transmisión electrónica*. Estos planos cristalinos se diseñarán para lograr la optimización de reacciones electrocatalíticas de reducción óxidos de nitrógeno y oxidación de monóxido de carbono, contaminantes principales de los procesos que involucran combustibles de uso común. Por otro lado, se estudiará y seguirá para cada zona de potenciales el reordenamiento superficial y los posibles nuevos planos cristalinos inducidos por el barrido de potencial y/o por la adsorción específica de aniones. Para ello se estudiarán dichas reacciones en los planos cristalinos basales del platino, Pt(111), Pt(100) y Pt(110), y como no se puede realizar el estudio *in-situ* como por STM (Scanning Tunneling Microscopy) de los nuevos planos cristalinos generados por nuestro método por medio de métodos físicos, será realizado por estudio electroquímico. En ese sentido, se estableció contacto con las Empresas *Goodfellow* y *Metal Crystals & Oxides*, quienes están en condiciones de fabricar por encargo la(s) orientación(es) cristalina(s) encontrada(s) por nosotros en el laboratorio (en la misma geometría que la utilizada) cuando se produzca el reordenamiento superficial. Este rearrreglo atómico además, se verá modificado en el caso de cada reacción en estudio, ya sea, la electrorreducción de compuestos nitrogenados como la electrooxidación de monóxido de carbono.

Como los cristales de platino actúan como una red difractante de los haces de radiación electromagnética con longitud de onda equivalentes a las distancias interplanares, permite la distinción clara entre los diferentes monocristales y aun policristales. Esta difracción es un fenómeno de dispersión de los rayos X, que como los átomos mantienen cierta periodicidad, los Rayos X dispersados mantienen entre sí cierto desfase dado por la Ley de Bragg. La continuidad en la red cristalina también se manifiesta en la voltamperometría cíclica, ya que los átomos de hidrógeno y oxígeno pueden ordenarse perfectamente en cada plano formado, aún en el momento del rearrreglo superficial inducido por el ciclado potenciodinámico. El problema de la difracción disponible para analizar es que el procedimiento no puede realizarse *in-situ* y si se pudiese, el dominio de existencia y estabilidad de estos arreglos cristalinos es muy pequeño como para poder ser analizado. En ese sentido, la técnica de barrido potenciodinámico lineal o en general la voltamperometría cíclica permite el seguimiento *in-situ* de estos planos que tendrían actividad catalítica diferenciada y óptima.

Una vez obtenida la superficie de platino con las orientaciones cristalinas deseadas se realizará el estudio por medio del microscopio electrónico de barrido, la cual es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie utilizando las interacciones electrón-superficie de platino. En este caso el haz de electrones barre la superficie de la muestra a analizar, y son analizadas por los sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie. Es así que podemos obtener información acerca de la topografía de la superficie además de la cristalinidad. Asimismo, tomando el análisis de perfil de la superficie antes y luego del tratamiento electroquímico será posible determinar también el cambio de rugosidad (no a nivel atómico) por consideración comparativa con el área superficial calculada por integración del voltagrama cíclico en la zona de electrosorción de hidrógeno.

En el estudio de los fenómenos que ocurren en las interfaces electrificadas, las técnicas electroquímicas convencionales permiten estudiar solo su naturaleza pero no pueden acceder al estado microscópico de las mismas o las estructuras. Es así que se introdujeron otros métodos experimentales que confronten juntamente estos aspectos. Como muchas técnicas necesitan condiciones de ultra alto vacío, limitando su uso a condiciones *ex situ*, algunas han podido adaptarse para condiciones *in situ* de la interfase electroquímica, como *espectrometría de masas diferencial electroquímica* (DEMS) y *espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier* (FTIRS) [30-33].

FTIRS fue introducida por Pons *et al.* [34] posibilitando el estudio de reacciones faradaicas irreversibles. Al considerar la reflexión en una superficie plana metálica, el campo eléctrico complejo en la fase incidente es la suma vectorial de los vectores eléctricos asociados a ambos haces incidente y reflejado [35] dependientes del estado de polarización y ángulo de incidencia. El cambio de fase para la radiación perpendicular al plano de incidencia (luz polarizada *s*) es 180° para todo ángulo de incidencia, mientras que para la polarización paralela (luz polarizada *p*), el cambio de fase es dependiente de ese ángulo y varía entre 60° y 90° . La absorción de la radiación infrarroja por una submonocapa de un material adsorbido es el resultado de la interacción del campo eléctrico de la luz con los dipolos eléctricos de las moléculas adsorbidas y los electrones de la superficie. La luz polarizada *s* no interacciona con las moléculas adsorbidas siendo insensible a ellas y sólo será activa a las especies en disolución, mientras que la luz polarizada *p* será activa tanto a unas como a otras. Considerando que la interacción de la radiación únicamente ocurre con aquellos dipolos que presentan la misma dirección del campo incidente, podemos concluir que solamente los perpendiculares a la superficie van a ser activos en la espectroscopía (Regla de Selección). El

electrodo de trabajo consiste en un disco (monocristal), que se presiona contra la ventana durante la adquisición de los espectros para conseguir una capa delgada de disolución.

Las interacciones entre el platino y la especie adsorbida reaccionante, determinan tanto el mecanismo del proceso como los rendimientos para cada cristalita. La gran sensibilidad de estos métodos permite la detección de sustancias producidas al nivel de una monocapa y justifica ampliamente su empleo. Aquí usaremos la técnica FTIRS para dilucidar la diferencia en la naturaleza de los intermediarios adsorbidos en las diferentes superficies logradas, como se ha realizado anteriormente en superficies monocristalinas de platino para la electroreducción de anhídrido carbónico [36]. La interfase Pt(111) / perclórico saturada de anhídrido carbónico presenta un comportamiento muy diferente al de los otros dos planos Pt(100) y Pt(110). Estos últimos son activos para la reacción a través del hidrógeno co-adsorbido [37], mientras que el Pt(111) es inerte hacia esta reacción [36].

El uso de la técnica DEMS permitirá encontrar los diferentes productos de reacción obtenidos en cada cristalita obtenida para las reacciones en estudio, *i.e.* electroreducción de especies nitrogenadas y electrooxidación de monóxido de carbono. La identificación de los productos de una reacción conectando una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue sugerida por Bruckenstein y Gadde [38], concretada por Wolter y Heitbaum [39]. En la primera cámara se eliminan la mayoría de los gases que entran en el espectrómetro, y sólo una pequeña parte llega a la segunda donde está el analizador, a una presión de 10^{-5} mbar. De esta manera se puede realizar la espectrometría de masas diferencial, en la que se consigue no sólo que las sustancias lleguen rápidamente a la cámara de ionización del espectrómetro, sino que además, apenas se detecten, sean eliminadas del sistema con el fin de evitar la acumulación de productos que impediría su detección diferencial [39]. El análisis cuantitativo de las intensidades de masa obtenidas por medio de esta técnica, esto es, radicales catiónicos, $[\text{CO}_2]^+$ por ej., depende de las probabilidades de ionización y de fragmentación de las especies en el espectrómetro. En el caso de un proceso electroquímico sencillo, la intensidad de la señal de masa de una especie dada es proporcional a la carga medida durante su producción. Sin embargo, como el valor absoluto de la señal depende de la permeabilidad del electrodo y de parámetros propios del espectrómetro [39], la constante de proporcionalidad debe determinarse usando reacciones *modelo* con el fin de calibrar.

Las modificaciones más recientes tienden a simplificar el sistema de acoplamiento entre el espectrómetro y la celda utilizando una sola bomba turbomolecular en el sistema diferencial de vacío [40] o extendiendo los estudios para monocristales [41]. Un ejemplo del empleo de DEMS fue el seguimiento de la cantidad de producto formado durante la electrooxidación de metanol en platino y platino/rutenio soportados en carbono para su uso en celdas de combustible [42]. Se demostró que en presencia de peróxido de hidrógeno era posible oxidar al monóxido de carbono adsorbido a menores potenciales que en su ausencia, y que la remoción de ese compuesto considerado veneno catalítico puede alcanzar un 70 %. En otro trabajo [43] ya se había demostrado que el efecto del peróxido de hidrógeno es dependiente de la concentración en solución pues ello tiene que ver con el tiempo de contacto con los intermediarios adsorbidos de monóxido de carbono.

F. Beneficios esperados. Descripción de beneficios esperados de los resultados tanto en términos académicos como en términos sociales, económicos, productivos, etc. Si corresponde.

El crecimiento demográfico urbano y las expectativas de mayor confort doméstico han traído un mayor desarrollo utilizando, pese a los múltiples esfuerzos estatales, petróleo y derivados para proporcionar la energía requerida con resultados negativos hacia el medio ambiente. Los combustibles consumidos en la actualidad en los motores de combustión interna no se convierten totalmente en anhídrido carbónico. La combustión incompleta produce mayormente óxidos de carbono (distintos al anhídrido carbónico), óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y compuestos que contienen metales pesados. Se tiene conocimiento que algunos de esos compuestos experimentan una reacción fotoquímica con los óxidos de nitrógeno para producir un complejo de adición que es el origen de las nieblas densas conocidas como *smog*. La diversidad de sustancias que se dispersan en la atmósfera hace que incluso existan diferencias en el mismo *smog*, los que algunos según los compuestos adicionados son oxidantes y otros reductores. Debido a lo anterior es que se plantea en este Proyecto, la posibilidad de minimizar la formación de esos compuestos nitrogenados y monocarbonados, o en su defecto su rápida y fácil eliminación de las superficies catalizadoras.

Es así que diferentes productos de combustión derivados del petróleo seguirán contaminando el medio ambiente, sin embargo existe una forma de revertir paulatinamente este fenómeno como la sustitución de los motores de combustión térmica por celdas de combustibles utilizando hidrógeno. La celda de combustible hidrógeno/oxígeno se usa para varias potencias desde MegaWatt hasta microWatts y el *único producto* de esta generación de energía es *agua pura*. Sin embargo, este sistema no es perfecto cuando ese hidrógeno se obtiene de derivados del petróleo por las impurezas como monóxido de carbono o nitrógeno que se adsorben sobre la superficie electródica disminuyendo la producción de energía. El proyecto apunta a optimizar el funcionamiento definiendo que el mecanismo de oxidación de hidrógeno ocurra evitando el camino de adsorción de especies monocarbonadas y nitrogenadas y que el mecanismo de reducción de oxígeno evite la formación especies peroxídicas adsorbidas. Nos basaremos en encontrar las superficies con planos cristalinos adecuados para evitar la adsorción de monóxido de carbono y nitrógeno (y peróxido) para las reacciones indicadas según lo descrito en el Apartado de **Descripción del Problema**.

Las celdas de combustible ofrecen una solución alternativa no contaminante para la producción de energía a mediana escala. Ha sido reconocido por científicos que la celda de combustible de hidrógeno (más que las baterías de litio o Niquel-MH) es la fuente de potencia ideal para los vehículos eléctricos. Para ello es necesario en primera instancia sustituir esas unidades

vetustas de combustión incompleta por artefactos de mayor eficiencia. La realidad muestra que esa posibilidad seguirá ocurriendo hasta que lo definan realidades institucionales o de competencia. Por lo que igualmente este proyecto va a colaborar incluyendo en los reactores que utilizan derivados de petróleo superficies de catalizadores con adiciones de platino conteniendo caras cristalinas adecuadas que eviten la formación de especies $[CO]_{ads}$ y $[NO]_{ads}$ ya que el platino tiene mayor afinidad por esos compuestos que los catalizadores que se usan en la industria petroquímica.

G. Formación de Recursos Humanos

El proyecto que se presenta en esta convocatoria pretende complementar e impulsar el desarrollo de la línea de investigación relacionada con el estudio de la interfase electroquímica y la electrocatálisis en sistemas ultrapuros. Esta línea se deriva de los conocimientos básicos que se requieren para poder aplicarlos en nuevos desarrollos tecnológicos comenzados en los resultados y publicaciones del Grupo de Investigación de Ingeniería Electroquímica CSIC I+D. Estos proyectos permitieron adquirir la infraestructura necesaria para establecer con garantía las técnicas electroquímicas de síntesis y análisis de las superficies. Además, en función de colaboraciones con proyectos europeos se logró instalar en la década del 90 la técnica espectrometría de masas electroquímica DEMS en la Universidad de La Laguna. El primero de ellos fue concedido para el periodo 1995-96 y se titulaba: Espectrometría de masas aplicada a sistemas electroquímicos (proyecto No 95/959). El segundo de los proyectos titulado: Espectrometría de masas electroquímica: automatización y aplicación a estudios sobre estructura y reactividad en electrocatálisis (proyecto PI1997/007). El tercero se titula: Estudio de la adsorción y reactividad de moléculas orgánicas sobre electrodos metálicos (proyecto N° PB96-1038) en el que se incluye también la técnica de FTIRS in-situ que ha despertado un gran interés, y esto ha llevado a que en la actualidad la utilicen diversos grupos de investigadores de la comunidad científica que trabajan en distintos campos de aplicación de la electroquímica.

Las personas que se formaron en nuestro grupo en la temática han tomado diferentes caminos, sea hacia el área industrial o académica en otros temas en función de los dineros asignados u ganados en otros proyectos, por lo que se formará a un estudiante en estas técnicas y es por ello el llamado en el segundo año de ejecución de este proyecto. En forma similar a como se realizó anteriormente el Ayudante se formará en licenciatura de grado en esta especialidad en colaboración con dicha Universidad con apoyo del Convenio vigente entre ambas universidades. En esa colaboración se formará asimismo un licenciado pero a nivel de posgrado en esta temática y en el uso de las técnicas híbridas que se indican en el Proyecto. Esto le permitirá presentarse también a los apoyos económicos del Gobierno Autónomo de Canarias y los Programas Europeos de posgrados como Eurica-Erasmus, el Programa INTERCAMPUS. El ayudante solicitado en la Udelar (F. de Ciencias) se formará en Electrocatálisis y posteriormente trabajará en las técnicas híbridas, quien se espera que realice el posgrado más adelante en esas temáticas pero a nivel nacional.

H. Cronograma de ejecución, especificando los resultados que se espera obtener en cada etapa (siempre que corresponda).

Meses	Objetivo específico	Resultados esperados
1-3	Obj. 1. Modificación de la patente No.24758 para obtener superficies de orientación preferida sin agentes reductores químicos.	Se espera obtener por lo menos dos superficies de platino con orientación escalonada a polos $<111>$ y $>100>$.
3	Obj. 1. Comparación de las superficies obtenidas con los monocristales de planos basales sin rearrreglo superficial.	Se espera encontrar las orientaciones cristalinas con o sin reordenamiento superficial múltiplos de los planos (111) y (100).
4	Obj. 1. Comparación de las superficies obtenidas con las superficies obtenidas por electrofacetado en direcciones {111} y {100}.	Se espera encontrar las orientaciones cristalinas equivalentes a las obtenidas por el método de electrofacetado pero aplicando la modificación a la Patente No.24758 de los tres primeros meses.
5	Obj.2 Caracterización mediante difracción de Rayos X de las cristalitas obtenidas.	Se espera lograr aislar las cristalitas formadas en soportes adecuados para poder determinar las orientaciones cristalinas obtenidas mediante el nuevo procedimiento.
6-8	Obj.2 Caracterización mediante microscopías de barrido electrónico y/o de transmisión electrónica de las cristalitas obtenidas.	Se podrá determinar las microscopías de barrido y las de dispersión electrónica de las nuevas superficies. No se garantiza tener éxito en poder aislar las cristalitas en los soportes que se usan en transmisión electrónica.
9, 10	Obj.3 Estudio de la reacción de electrooxidación de monóxido de carbono sobre las nuevas superficies obtenidas.	Se caracterizarán los transitorios de corriente y las curvas de <i>stripping</i> anódico del monóxido adsorbido en cada superficie obtenida.
11, 12	Obj.3 Estudio de la reacción de electrorreducción de nitrito, nitrato, oxígeno y de la electrooxidación del monóxido de nitrógeno resultante sobre las	Se caracterizarán los transitorios de corriente y los voltogramas para la electrooxidación del monóxido de nitrógeno resultante de las reducciones de nitrito o nitrato y

	nuevas superficies obtenidas.	peróxido en cada superficie obtenida.
13-14	Obj.3 Estudio de la reacción de electrooxidación de monóxido de carbono y monóxido de nitrógeno resultante de las reducciones de nitrito o nitrato y oxígeno en los monocristales basales y los obtenidos durante el reordenamiento superficial.	Se espera obtener los perfiles electroquímicos de los adsorbatos de monóxido de carbono, nitrógeno y peróxido para comparación en los planos basales de platino (Pt(111), (110) y (100)) y los que resulten del reordenamiento superficial durante el proceso de electrooxidación completos.
15-18	Obj. 4 Análisis de los productos de electrooxidación directa (y la comparación con los obtenidos por una primera electrorreducción) mediante DEMS <i>on-line</i> para monóxido de carbono adsorbido y nitrato y nitrito sobre los monocristales que resulten del reordenamiento superficial en el curso de los procesos de electrooxidación completos.	Se detectarán los productos de oxidación barriendo el potencial sobre las superficies de nuevas orientaciones cristalinas, las cuales se compararán con las obtenidas en los planos basales de platino (Pt(111), (110) y (100)).
19-22	Obj. 5 Análisis de los intermedios adsorbidos mediante FTIRS <i>in-situ</i> para peróxido, monóxido de carbono y monóxido de nitrógeno sobre los monocristales que resulten del reordenamiento superficial en el curso de los procesos de electrooxidación completos.	Se esperan obtener las configuraciones adsorbidas on-top, puente y/o multicoordinadas para cada potencial de interés para monóxido de carbono y monóxido de nitrógeno sobre los monocristales resultantes en el reordenamiento superficial. Para el caso de peróxido se estudiará la adsorción puente y lineal sobre uno o dos átomos.
23	Obj. 6 Diseño de un mecanismo general para las reacciones electrooxidación de monóxido de carbono y monóxido de nitrógeno involucrando los planos cristalinos encontrados en la síntesis de estas nuevas superficies.	Lograr obtener un esquema que involucre participativamente los planos cristalinos encontrados durante la síntesis de las cristalitas y las encontradas por el reordenamiento superficial.
24	Obj 6. Escritura de informes, trabajos científicos y patentes a presentar en la Union Europea en conjunto con Uruguay.	Se presentarán informes y se divulgará en el caso que se pueda los resultados obtenidos. En caso contrario, se patentarán los resultados para el nuevo procedimiento en conjunto con España, que han apoyado esta investigación desde hace tiempo.

El presente Anexo Específico entra en vigor con la firma de las partes.

En prueba de absoluta conformidad, se firma el presente documento

En Montevideo, a **08 MAR. 2018**

En La Laguna, a 10 de enero de 2018

Por la Universidad de La República]
EL RECTOR

Por la Universidad de La Laguna
EL RECTOR




Fdo.: Dr. Roberto Markarian




Fdo.: Dr. Antonio Martínón Cejas