



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis y caracterización de electrocatalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura núcleo-corteza para pilas de combustible de electrolito polimérico

Griselda Maruja Caballero de Sánchez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de Doctorado: Electroquímica. Ciencia y Tecnología

**Síntesis y caracterización de electrocatalizadores
polimetálicos basados en Pt con estructura
núcleo-corteza para pilas de combustible de
electrolito polimérico**

Tesis que presenta

GRISELDA MARUJA CABALLERO DE SÁNCHEZ
para optar al título de Doctor por la Universitat de Barcelona

Director de tesis

Dr. Pere Lluís Cabot Julià
Catedrático de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, septiembre de 2015

Facultad de Química

Departamento de Química Física

Laboratori d' Electroquímica de Materials i del Medi Ambient



Síntesis y caracterización de electrocatalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura núcleo-corteza para pilas de combustible de electrolito polimérico

Griselda Maruja Caballero de Sánchez
Tesis Doctoral

Director de Tesis

Dr. Pere Lluís Cabot Julià

Catedrático de Química Física

Universitat de Barcelona

Tutor de Tesis

Dr. Enric Brillas Coso

Catedrático de Química Física

Universitat de Barcelona

Para mí no hay emoción comparable a la que produce la actividad creadora, tanto en la ciencia como en el arte, literatura u otras. Mi mensaje dirigido sobre todo a la juventud es que si sienten inclinación por la ciencia o las ocupaciones del intelecto humano sigan adelante pues no dejará de proporcionarles satisfacciones inigualables. Ciertamente es que abundan los momentos de desaliento y frustración, pero estos se olvidan pronto, mientras que las satisfacciones no se olvidan jamás.

Severo Ochoa- Premio Nobel de Química

AGRADECIMIENTOS

Hace aproximadamente cuatro años que partí de mi pequeño Panamá, en un vuelo que cruzaba el Atlántico, con dos maletas y una carga muy grande de emociones encontradas. Por una parte, grandes ilusiones por iniciar una etapa de aprendizaje científico arduo conducente a un doctorado, en un campo de investigación que siempre anhelé realizar. Más por la otra, dejaba en mi querido suelo y por un largo tiempo, lo que ha significado siempre el centro de mi existencia: mí amada familia. Definitivamente nunca imaginé lo difícil que sería vivir lejos de ellos. Pero Gracias a Dios todopoderoso y omnipresente en mi vida, al apoyo de mi familia, amigos, compañeros de trabajo, en fin a la colaboración de un gran número de personas e instituciones se ha hecho posible la culminación de este gran proyecto denominado la tesis doctoral.

Este trabajo ha sido posible gracias al financiamiento de la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) de la República de Panamá, mediante la concesión de una beca del Programa de Excelencia Profesional SENACYT- IFARHU, dirigido a fortalecer la planta docente y profesional de universidades oficiales, centros de investigación y laboratorios de interés nacional y a la Universidad de Panamá quien concedió la licencia por estudios. Mi agradecimiento a todo el personal de estas instituciones por su gestión.

Muchas personas han intervenido en la consecución de mis objetivos de trabajo. En primer lugar debo mencionar al director de esta tesis doctoral **Dr. Pere Lluís Cabot Juliá**, que desde el primer contacto mediante correo electrónico, se mostró anuente a colaborar con la información requerida para todos los trámites previos a la inscripción. Ha sido una persona clave en la clarificación de todo el entramado de información obtenida a través de los ensayos experimentales. Siempre que solicité su apoyo, aun en medio de sus múltiples ocupaciones en la Universitat de Barcelona, estuvo presente para echar adelante el proyecto. Agradecida estoy del tiempo dedicado a esta investigación, de su trato amable y respetuoso, y por la confianza depositada en mi criterio para realizar el trabajo. Gracias por sus alentadoras palabras en momentos difíciles, ante todo, su conocida frase “no te agobies Griselda”, que tantas veces contribuyó a disminuir mi natural nerviosismo. De igual manera, agradezco al **Dr. Enric Brillas Coso**, director del Laboratorio de Electroquímica de Materiales y del Medio Ambiente (LEMMA) y tutor de este trabajo, por todo su aporte a la realización del mismo. Su trato personal y la acogida brindada para integrarme al grupo de investigación. Sus conversaciones llenas de sabiduría y buen humor, capacidad de trabajo, tolerancia y buen trato con todos los investigadores son dignas de admirar. La existencia del LEMMA no puede concebirse sin la presencia de personas de la talla de los doctores: **Conchita Arias, José Antonio Garrido, Rosa**

María Rodríguez e Ignacio Sirés y Francesc Centellas. De manera muy particular agradezco a **Conchita** y a **Rosa María**, todo su interés en que me estancia en el grupo fuese agradable desde el primer momento. **Rosa María**, mil gracias por tu interés en que no faltase ningún material, reactivo o equipo, pero aún más importante, por tu apoyo moral y emocional en momentos difíciles. Sin duda, tus palabras alentadoras y consejos me infundieron confianza y tranquilidad. **Ignacio (Nacho)**, siempre dispuesto a apoyar en los asuntos del laboratorio, investigador incansable y talentoso. Agradezco tu compañía en tantas noches de experimentación y el intercambio de ideas en temas diversos tanto de ciencia como culturales.

A la **Dra. Elvira Gómez**, coordinadora del Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología de la Universidad de Barcelona, agradezco su apoyo y preocupación en todos los aspectos administrativos y docentes del programa. También a la **Dra. Elisa Vallés**, del Grupo Electrodeposición y Corrosión, por su contribución en diversas consultas sobre el tema de investigación. Mi agradecimiento al personal del Centro Científico y Tecnológico (CCiT) de la UB por su aporte en el trabajo de caracterización de las muestras estudiadas, en especial a **Joan Mendoza y Lorenzo Calvo**. A los administrativos, **Ramón y Lydia** en lo referente a todas las solicitudes de reactivos y material de laboratorio, gracias por su esmero y amabilidad.

A mis compañeros de trabajo del Departamento de Química Física de la Universidad de Panamá, en particular Segundo Vásquez, Tidiam Santamaría, Yira Araúz y al **Dr. Juan Antonio Jaén**, gracias por su apoyo durante este periodo. Imposible dejar de mencionar a mis compañeros de laboratorio, doctorandos en algún momento, y ahora doctores: **Amado Velázquez-Palenzuela**, mi mentor en el trabajo de laboratorio inicial, gracias por tus enseñanzas y sabios consejos, la formalidad de tus acciones y los conocimientos compartidos inspiraron gran parte de mi trabajo. Siempre tendrás mi respeto y admiración. **Sergi García Segura**, investigador inteligente y dispuesto, gracias por tu amistad, tu preocupación por hacerme reír a carcajadas con tus consabidas preguntas, los videos, las películas, lecturas recomendadas y consejos sobre sitios turísticos. A mis cercanos compañeros de laboratorio, **Abdellatif El Ghenymy y Abdoulaye Thiam**, agradezco los buenos momentos compartidos durante estos años que me han permitido valorar sus profundas convicciones de vida y compromiso de trabajo incansable. Amigo Laye, tienes la inmensa capacidad de escuchar y respetar las ideas de todos tratando de conciliar las diferencias. Gracias por tu sincera amistad. A las más recientes compañeras doctorandas **Nelly Flores**, gracias por tu colaboración en asuntos informáticos y por tu presencia durante las horas de trabajo. **Carlota Ridruejo**, gracias por el cariño, alegría y solidaridad que ofreces cada día.

El LEMMA ha sido lugar de acogida de investigadores de diversas latitudes para estancias de investigación. Con todos ellos compartí momentos de trabajo, convivencia, opiniones en la sobremesa, asistencia a congresos y excursiones que contribuyeron a un valioso intercambio cultural: **Alexa, Brenda, Alejandro, Ruth, Jennifer, Orlando (de México), Claudio (Chile), Francisca (Portugal), Eugenio (Italia), Immad Nadeem (University of Warwick)**. Mis queridos amigos brasileños: **Aline, Eliane, Angelo, Vanessa, Fabio**. No cabe duda que las personas dedicadas a la investigación, sobrepasando las barreras sociales, religiosas o políticas, nos identificamos con metas comunes en beneficio del desarrollo de la ciencia, la tecnología y nuestra sociedad. A nivel personal, en la etapa más difícil de adaptación, conté con la compañía y amistad de una panameña muy especial y solidaria, **Maritza**. Gracias amiga, por estar presente cuando más lo necesité, fuese para escuchar o compartir una oración. Igualmente a mis amistades panameñas que siempre se mantuvieron en contacto animándome. Durante estos años también conocí personas muy especiales con quienes compartí residencia, **Astrid y Dany, María, Adriana, Santi y Mariela**, gracias por estar allí. Mariela, gracias por haberme hecho sentir como en mi casa en esta última etapa de la tesis y por tu sincera amistad.

Agradecer y dedicar este trabajo a quienes me dieron la vida y me criaron con inmenso amor, es algo que me llena de orgullo. Mis padres **Nicolás de J. Caballero** (q.e.p.d) y **Griselda Manrique**, me forjaron en la humildad de una familia numerosa, con dificultades que se convirtieron en retos, con valores que cimentaron nuestro carácter. Gracias madre por cada oración rezada pidiendo por mi salud y sabiduría como tantas veces me has repetido vía telefónica. Gracias padre, que desde el cielo me bendices desde tu partida hace cinco años. Te dedico esta tesis, porque se lo feliz que hubieses sido al verme regresar con esta meta cumplida. Gracias a todos mis hermanos, en especial Betzaida y Sandra, mis mejores amigas y confidentes. Por estar en la pantalla de Skype cada fin de semana, poniéndome al día de las noticias del país y los acontecimientos familiares. Israel, siempre sonriente y positivo, buscando hacerme reír. Jacob, Gracián, Juan y Lucas, sus buenos deseos siempre me han acompañado. A mí querida sobrina mayor Ruth, su esposo George e hijos, por todo el cariño compartido siempre y esas inolvidables vacaciones en Yorshire. A todos mis sobrinos y familiares, que son muchos, mil gracias por mantenerme al tanto de sus vidas y alegrarme a través de las fotos y videos compartidos en facebook.

Para finalizar quiero dedicar este trabajo con todo mi amor a mi esposo **Modesto**, mi compañero de vida. Por todos los momentos compartidos, por confiar en mí y apoyarme en la consecución de mis metas profesionales. Gracias por estar allí aún en la distancia, soportando tanto tiempo de ausencia; con tu amor, tu fortaleza, cuando mis fuerzas desmayaban, tu optimismo cuando más lo necesité, tus palabras que han sido aliciente en todo momento.

Gracias a mi queridísima hija **Griselda María**, mi diseñadora gráfica personal, creadora del diseño de la portada del libro, a su esposo **Christopher** y mi pequeño nieto **Christopher Jesús** por todo su amor y apoyo durante mi ausencia. Mi familia ha sido siempre lo más importante, sin ustedes la culminación de este gran proyecto no hubiese sido posible.

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell.</i> Celda de Combustible Alcalina
BE	<i>Binding Energy.</i> Energía de Enlace
BioFC	<i>Biological Fuel Cell.</i> Celda de Combustible Biológica
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Alcohol Directo
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Metanol Directo
DRX	Difracción de Rayos X
ECSA	<i>Electrochemical Active Area.</i> Área Electroquímicamente Activa
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.</i> Espectroscopía Electrónica Para Análisis Químico
EDS	<i>Energy-Dispersive Spectroscopy.</i> Espectroscopía de Energía Dispersiva
EDX	Energía Dispersiva de Rayos – X
Ep	Potencial de corriente máxima
ERH	Electrodo Reversible de Hidrógeno
FFT	<i>Fast Fourier Transform.</i> Transformada Rápida de Fourier
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy.</i> Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC	<i>Glassy Carbon.</i> Carbón Vítreo
GDE	<i>Gas Diffusion Electrode.</i> Electrodo de Difusión de Gas
GDL	<i>Gas Diffusion Layer.</i> Capa de Difusión de Gas
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography.</i> Cromatografía Líquida de Alta Resolución
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy.</i> Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HOR	<i>Hydrogen Oxidation Reaction.</i> Reacción de Oxidación de Hidrogeno
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly.</i> Conjunto Membrana Polimérica– Electrodo
MFC	<i>Microbiological Fuel Cell.</i> Celda de Combustible Microbiológica
MOR	<i>Methanol Oxidation Reaction.</i> Reacción de Oxidación de Metanol
OPD	<i>Overpotential Deposition.</i> Deposición a sobrepotencial
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction.</i> Reacción de Reducción de Oxígeno
RDE	<i>Rotating Disk Electrode.</i> Electrodo de Disco Rotatorio
RHE	<i>Reference Hydrogen Electrode.</i> Electrodo de Referencia de Hidrógeno
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Ácido Fosfórico
PEFC	<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Electrolito Polimérico
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell.</i> Celda de Combustible de Óxidos Sólidos
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy.</i> Microscopía Electrónica de Transmisión
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy.</i> Espectroscopía de fotoelectrones excitados por Rayos X.
UPD	<i>Underpotential Deposition.</i> Deposición a subpotencial

ABSTRACT

The synthesis and characterization of Pt(Cu) and Pt–Ru(Cu) nanoparticles on Vulcan XC72R carbon support has been studied in this thesis for their possible application as anode catalysts in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and direct methanol fuel cells (DMFC). They were obtained on the glassy carbon (GC) of the rotating disk electrode (RDE) in the following sequence: *i*) Cu electrodeposition; *ii*) galvanic exchange with PtCl_6^{2-} ; and *iii*) spontaneous deposition of Ru species. The Pt(Cu)/C and the Pt–Ru(Cu)/C catalysts were obtained after the steps *ii* and *iii*, respectively. The different variables studied in the synthesis process were the oxidation potential of carbon, the electrodeposition potential of Cu, the Cu load on carbon, the times for the galvanic exchange with Pt and for the spontaneous deposition of the Ru species, and the stirring rate, commanded through the rotation rate of the RDE. The catalysts were electrochemically tested by chronoamperometry, linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry, thus allowing obtaining the current efficiency for the Cu electrodeposition, the electrochemical active area (ECSA), and the characteristic potentials for the CO and the methanol oxidation. The best catalysts were studied by means of transmission electron microscopy (TEM), high resolution TEM (HRTEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), electron diffraction, fast Fourier transform (FFT), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The application of these techniques allowed optimizing the preparation conditions of the catalysts when applied to the CO and methanol oxidation, with nanoparticle size about 3–4 nm. The oxidation potentials of CO and methanol were about 0.05–0.1 V lower than those measured on Pt/C and Pt–Ru/C, thus indicating their higher activity, due to the effect of the Cu core on the structure of the Pt shell. In addition, a Pt economy of about 40–50% was achieved when using the synthesized Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C catalysts.

RESUMEN

Las pilas de combustible están ya entrando en el mercado de consumo como fuentes de energía de dispositivos móviles y estacionarios. Son de especial interés las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) y de metanol directo (DMFC), aplicables a vehículos de transporte y a pequeña instrumentación, en las que el combustible preferido es el hidrógeno y el metanol, respectivamente. El hidrógeno se produce de forma económica mediante reformado, con lo que dicho combustible resulta acompañado de CO residual capaz de envenenar el platino que típicamente se usa como electrodo en las PEMFC. Se elimina parcialmente, pero su eliminación completa no es viable económicamente. Por otra parte, como resultado de la oxidación del metanol en las pilas DMFC, se produce CO como intermedio. El uso de catalizadores polimetálicos reduce el problema del envenenamiento del platino por CO y el del coste del platino, aunque normalmente con pérdida de prestaciones. De especial interés son los de estructura núcleo-corteza, en los que el núcleo es un metal de sacrificio que queda recubierto por una corteza de platino.

En esta tesis se ha investigado en la síntesis y caracterización de nanopartículas de Pt(Cu) y de Pt–Ru(Cu) sobre carbón soporte Vulcan XC72R, uno de los carbones más comúnmente utilizados en las pilas PEMFC y DMFC. Para ello se procede a una electrodeposición de cobre sobre dicho carbón bajo diferentes condiciones, buscando que los núcleos de cobre sean de tamaño nanométrico. A continuación se realiza un intercambio galvánico del cobre por el platino por inmersión controlada en una disolución de PtCl_6^{2-} , consiguiendo así el catalizador Pt(Cu)/C. Sobre este último se realiza la deposición espontánea de especies de rutenio por inmersión en una disolución de sales de rutenio envejecidas, con el resultado de un recubrimiento parcial de la corteza de platino. Variables objeto de estudio han sido el potencial de oxidación del carbón, el potencial de la electrodeposición del cobre, la carga de cobre sobre el carbón, el tiempo de intercambio galvánico con el complejo de platino, el tiempo de deposición espontánea de las especies de rutenio y la velocidad de agitación de la disolución, esta última controlada mediante un electrodo de disco rotatorio (RDE). Para estudiar las prestaciones de los electrodos obtenidos se procedió a su caracterización electroquímica mediante las técnicas de la cronoamperometría, la voltamperometría lineal y la voltamperometría cíclica, las cuales permitieron obtener el rendimiento de la deposición del cobre, el área electroquímicamente activa (ECSA) y los potenciales característicos

de la oxidación del CO y del metanol. Se estudiaron los mejores catalizadores mediante técnicas de caracterización estructurales. De esta forma, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el TEM de alta resolución (HRTEM) permitieron obtener la distribución de tamaños de las nanopartículas así como su estructura, cuya naturaleza fue identificada por la transformada de Fourier (FFT) de las imágenes obtenidas. La composición química fue determinada mediante microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) así como por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La aplicación de todas estas técnicas ha permitido optimizar las condiciones de preparación de los catalizadores de Pt(Cu)/C y de Pt–Ru(Cu)/C para sus mejores prestaciones cuando se aplican a la oxidación del CO y del metanol, con nanopartículas de catalizador de 3-4 nm. Se ha encontrado que los potenciales de oxidación del CO y del metanol son inferiores a los encontrados para los catalizadores de Pt/C y Pt–Ru/C, indicando su mayor reactividad, la cual se ha interpretado que se halla debida al efecto del núcleo de cobre sobre la estructura de la corteza de platino. Por otra parte, los microanálisis efectuados han puesto de manifiesto las mayores densidades de corriente específicas, referidas a la unidad de peso de platino, que se obtienen con los catalizadores estudiados. Ello supone un ahorro de entre un 40-50% de platino en dichos catalizadores.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Celdas de combustible. Generalidades	1
1.1.1. Definición de celda de combustible.....	1
1.1.2. Breve reseña histórica del desarrollo de las celdas de combustible	3
1.1.3. Reacciones básicas de los electrodos de una celda de combustible	4
1.1.4. Clasificación de las pilas de combustible	5
1.2. Aspectos termodinámicos de las reacciones químicas de las celdas de combustible.....	8
1.2.1. Cambio de Energía de Gibbs de una reacción química.....	8
1.2.2. Relación entre el cambio de Energía de Gibbs y el potencial de una celda	10
1.2.3. Relación entre temperatura, presión y los potenciales de celda reversible.	11
1.3. Aspectos cinéticos de las celdas de combustible	12
1.4. Celdas de combustible de electrolito polimérico (PEFCs)	15
1.4.1. Definición de PEFCs	15
1.4.2. Componentes de las PEFCs y sus características	17
1.4.3. Pilas de combustible de metanol directo	19
1.5. Reacciones electródicas en las PEFCs y DMFCs.....	21
1.5.1. Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR) en medio ácido	21
1.5.2. Reacción de Oxidación de metanol en medio ácido (MOR).....	38
1.6. Electrocatalizadores basados en Pt pata PEFCs y DMFCs.....	44
1.6.1. Soportes de carbono usados en la preparación de catalizadores basados en Platino	44
1.7. Estado del arte sobre catalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura <i>core-shell</i>	46
1.7.1. Preparación de estructuras <i>core-shell</i> de PtRu(Nu)/C mediante electrodeposición de un núcleo, intercambio galvánico y deposición espontánea. 47	
2. OBJETIVOS.....	53
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	57
3.1. Reactivos.....	57
3.2. Instrumentación electroquímica.....	58

3.3.	Metodología utilizada para la de síntesis de los catalizadores <i>core-shell</i> de PtRu(Nu)/C	60
3.3.1.	Acondicionamiento del electrodo	60
3.3.2.	Preparación del soporte de carbón.....	60
3.3.3.	Electrodeposición potenciostática del núcleo de metal no noble	61
3.3.4.	Intercambio galvánico del metal por platino	62
3.3.5.	Deposición espontánea de especies de rutenio	63
3.3.6.	Estudio de la oxidación electroquímica del soporte de carbón en la síntesis de catalizadores de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C.....	64
3.3.7.	Optimización de la síntesis de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C.....	64
3.3.8.	Optimización de la síntesis de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C.....	66
3.4.	Técnicas de caracterización electroquímica.....	67
3.4.1.	Voltamperometría cíclica	67
3.4.2.	Stripping de monóxido de carbono.....	71
3.4.3.	Cronoamperometría	72
3.5.	Metodología utilizada para la caracterización estructural	73
3.5.1.	Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y del análisis por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).....	73
3.5.2.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	77
4.	Resultados y Discusión	83
4.1.	Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt (Cu)/C y PtRu (Cu)/C para la oxidación de CO y metanol. Estudio de la deposición del núcleo de Cu	83
4.2.	Estudio de la oxidación electroquímica del soporte de carbón en la síntesis de catalizadores de Pt(Cu) y PtRu(Cu).....	97
4.3.	Optimización de la síntesis y caracterización de catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C y aplicación en las reacciones de oxidación de CO y metanol	115
4.4.	Estudio preliminar de la síntesis de catalizadores de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C para su aplicación en la oxidación de CO	150
5.	Conclusiones	155
6.	Referencias	161
7.	Anexos	179

1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Celdas de combustible. Generalidades

La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles, en conjunción con los problemas ambientales ocasionados por su combustión ha despertado el interés de científicos y tecnólogos a nivel mundial hacia la investigación de nuevas alternativas energéticas. En tal sentido, las celdas de combustible se presentan como una de las alternativas tecnológicas más eficientes y limpias, por lo tanto, ecológicamente amigables para la generación de electricidad. Las celdas de combustible se han convertido en una alternativa que ofrece una amplia variedad de aplicaciones que van desde la generación de energía eléctrica de residencias y edificios comerciales, transporte, generación de electricidad en naves espaciales, hasta su aplicación como fuente energética en sistemas de menor tamaño como ordenadores personales, teléfonos móviles y equipos electrónicos para aplicaciones médicas.

1.1.1. Definición de celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que puede convertir continuamente la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica mediante un proceso que involucra un sistema de electrodo-electrolito esencialmente invariante [1-3]. Los principios básicos de las celdas de combustible son los mismos que los de las baterías comunes. Las celdas de combustible generan energía a partir de reacciones espontáneas de oxidación-reducción. Constan de dos electrodos, separados por una membrana conductora de iones. En el electrodo negativo (ánodo), ocurre la reacción de oxidación y en el positivo (cátodo) la de reducción. En un sistema modelo, el hidrógeno o un combustible rico en hidrógeno es alimentado en el ánodo y el oxígeno (o aire) en el cátodo, para generar electricidad. La barrera de energía de activación para la separación de los átomos de hidrógeno en protones (H^+) y electrones (e^-) se reduce forma sustancial gracias a la utilización de los catalizadores, siendo cinéticamente viable a temperaturas inferiores a $80^\circ C$ [4]. El catalizador reduce la barrera de activación para las reacciones químicas y aumenta la velocidad a la que se producen. Los electrones generados son transportados a través de un circuito externo, lo cual crea un flujo de electrones (electricidad). Con el fin de completar el balance de cargas

requerida en las reacciones redox, los protones migran a través del electrolito hacia el cátodo, donde reaccionan con oxígeno y los electrones para producir agua y calor. La **Figura1.1** muestra el esquema general de una celda de combustible [3]. En la celda de combustible es de esperar que mientras el combustible (hidrógeno) y el oxidante (oxígeno) sean suministrados se produce electricidad. A diferencia de las baterías comunes, en que la energía química está almacenada en sustancias dentro de ellas, de manera que al transformarse en energía eléctrica, la batería se agota y debe descartarse (batería primaria) o debe ser recargada (batería secundaria), en una celda de combustible, la energía química es suministrada por un combustible y un oxidante almacenado fuera de la celda en la que tienen lugar las reacciones químicas. Mientras que estas sustancias sean suministradas, podrá obtenerse energía eléctrica de forma continua, a menos que se presenten procesos de degradación o mal funcionamiento de los electrodos.

Al conjunto de celdas individuales conectadas en serie, se le denomina comúnmente “pila de combustible”, aunque en este trabajo nos referiremos a ellas como celdas de combustible. Por otra parte se denomina “stack” al apilamiento de varias celdas de combustible, que en dependencia de su número, generará una mayor o menor potencia. Las características más importantes de las celdas de combustibles, que demuestran la necesidad de investigación en profundidad para mejorar su funcionamiento y hacerlas más viables en aplicaciones reales, son las siguientes:

- Alta eficiencia energética, debido a que no existen las limitaciones termodinámicas del Ciclo de Carnot; ofrecen eficiencias de conversión aproximadamente el doble de las que se consiguen con otros generadores térmicos convencionales [1,3,6].
- Se crea la electricidad electroquímicamente en lugar de procesos de combustión basados en combustibles fósiles, por lo que son menos contaminantes, considerándose una fuente de energía renovable que contribuye a la sostenibilidad del medioambiente.
- Además, al no poseer partes móviles, resultan silenciosas [6], evitando con ello las molestias producidas por contaminación acústica.
- Tienen la ventaja de ser modulares y por ende se pueden construir apilando celdas en una amplia gama de requerimientos de potencia que van desde cientos hasta millones de Watts [1-4].

1.1.2. Breve reseña histórica del desarrollo de las celdas de combustible

El interés por generar energía a partir de celdas de combustible ha sido un proceso largo con muchos altibajos que se inició con los experimentos de Sir William Grove en 1839, quien demostró que la electrolisis del agua en medio ácido es un proceso reversible que genera electricidad a partir de la reacción entre los gases hidrógeno y oxígeno. Posteriormente Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) presentó las ecuaciones básicas termodinámicas que demostraron las ventajas definitivas de la oxidación electroquímica a baja temperatura sobre la combustión a alta temperatura, lo cual incentivó la investigación en este campo. Puede considerarse a Grove como el inventor de la pila de

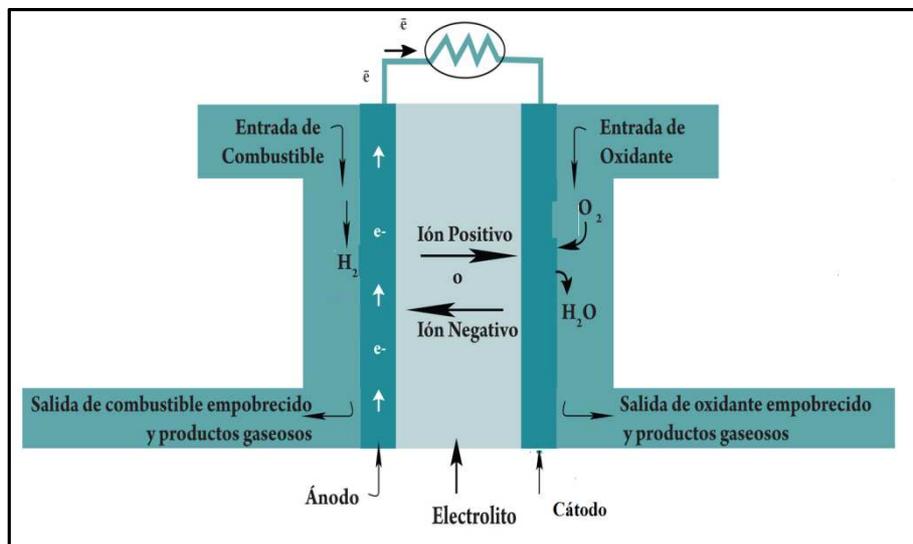


Figura 1.1. Esquema general de una celda de combustible.

combustible porque fue capaz de aumentar el voltaje producido mediante la unión de varios de estos dispositivos en serie, aunque los denominó “batería de gas”. En 1889, dos químicos, Ludwig Mond y Charles Langer usaron el término “*fuel cell*” para designar el invento de Grove e intentaron construir un dispositivo de aplicación práctica utilizando aire y gas de carbón industrial[1,4]. Hacia finales del siglo XIX, el rápido desarrollo de los motores de combustión interna y la explotación generalizada de combustibles fósiles conllevaron a que el invento de la celda de combustible de Grove fuese considerado como una mera curiosidad. Por más de medio siglo no se desarrollaron nuevas investigaciones en celdas de combustible hasta que en 1932 el Dr. Francis Thomas Bacon, profesor de ingeniería de la Universidad de Cambridge en Inglaterra, retomó la idea de la pila de combustible desarrollada en 1889 por Mond y

Langer, implementando varias modificaciones al diseño original. No obstante, pasaron 27 años hasta que en 1959, Francis T. Bacon pudo producir una batería de celdas de combustible viable capaz de producir 5 kW de potencia. Aproximadamente al mismo tiempo, Harry Karl Ihrig demostró el primer vehículo propulsado por celdas de combustible, un tractor agrícola de la compañía Allis Chalmers de los Estados Unidos. La pila contenía más de mil celdas individuales y era capaz de suministrar energía al tractor de 20 caballos de fuerza. Posteriormente, Allis-Chalmers, en colaboración con la Fuerza Aérea de Estados Unidos, desarrolló una serie de vehículos de pila de combustible propulsados incluyendo una carretilla elevadora, un carrito de golf y una nave sumergible.

El sistema de pila de combustible alcalina desarrollado por Francis T. Bacon fue el modelo para lograr el primer prototipo de pila de combustible que utilizó la NASA en sus programas Apolo y Gemini, que permitió el vuelo espacial a la Luna en 1968. A partir de 1970, la tecnología de celdas de combustible ha ido cambiando enormemente, desarrollándose muchos tipos diferentes de celdas [1- 4].

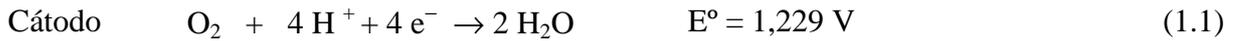
En la actualidad, con el aumento del costo de los combustibles fósiles y la gran demanda energética a nivel mundial, las celdas de combustible siguen siendo consideradas como una opción hacia una economía basada en el hidrógeno. Los temas más investigados siguen siendo su forma de almacenamiento y la obtención de materiales más económicos en la preparación de los catalizadores, membranas de intercambio iónico y otros componentes con el objeto de hacer viables las celdas de combustible en múltiples aplicaciones, desde su empleo en microceldas para teléfonos móviles hasta la generación de energía en fuentes estacionarias o en vehículos eléctricos híbridos [5].

1.1.3. Reacciones básicas de los electrodos de una celda de combustible

Las celdas de combustible de mayor uso y significación son las celdas de H_2-O_2 , fundamentalmente las alcalinas, que fueron usadas en el transbordador espacial y las de ácido fosfórico, que se han utilizado en sistemas de cogeneración de energía [1,2,4,6]. En una celda electroquímica que hace uso de reactivos gaseosos, los mismos se introducen en sus respectivas cámaras y una capa de electrolito se encuentra entre los dos electrodos. La reacción de media celda en el ánodo produce electrones, los cuales se

transportan a través del circuito externo y llegan al cátodo. Estos electrones se transfieren entonces a los reactivos catódicos. El circuito se completa por el transporte de iones desde un electrodo al otro a través del electrolito. Las reacciones de electrodo de una celda de hidrógeno–oxígeno, en medio ácido como en alcalino se presentan a continuación:

En electrolito ácido:



En electrolito alcalino:



1.1.4. Clasificación de las pilas de combustible

Las celdas de combustible han sido clasificadas en función del tipo de combustible, la temperatura de operación, el tipo de electrolito utilizado y su aplicación. De acuerdo con su aplicación se conocen como: de automoción, estacionarias, residenciales, de copia de seguridad de emergencia (*Emergency Backup Power*) y portátiles. De acuerdo con su temperatura se clasifican como celdas de combustible de baja o alta temperatura. Entre las de baja temperatura encontramos las acuosas como las celdas de combustible alcalinas, conocidas como AFCs (por las siglas en inglés de *Alkaline Fuel Cells*), celdas de metanol directo (*Direct Methanol Fuel Cells*, DMFCs), las celdas de combustible de electrolito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cells*, PEFCs) y las celdas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*, PAFCs). Por otra parte, las que trabajan a altas temperaturas son las celdas de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*, MCFCs) y las de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*, SOFCs). Los electrolitos utilizados pueden ser acuosos, fundidos o sólidos. Los acuosos son utilizados a bajas temperaturas, los fundidos se emplean a temperaturas

elevadas y los electrolitos sólidos, formados por mezclas de óxidos, se usan a temperaturas mayores.

La producción de electricidad mediante organismos microbianos, conocida desde el siglo pasado, representa un nuevo enfoque: el de la utilización de bacterias para obtener bioelectricidad mediante la oxidación de residuos orgánicos y biomasa renovable. Con el nombre de celdas de combustible biológicas o microbiológicas (*Biological Fuel Cells*, BioFCs o MFCs), estas celdas de combustible se han descrito como "biorreactores que convierten la energía de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos en energía eléctrica a través de la actividad catalítica de microorganismos en condiciones anaerobias" [7].

Los microorganismos pueden llevar a cabo la doble tarea de degradar efluentes y de generar energía. Las MFCs son actualmente objeto de una seria consideración como dispositivos para producir energía eléctrica durante el tratamiento de aguas residuales industriales, agrícolas y municipales. Cuando los microorganismos oxidan compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales, se liberan electrones produciendo una fuente constante de corriente eléctrica. Si se consigue aumentar la generación de energía en estos sistemas, una MFC puede proporcionar un nuevo método para compensar los costes de operación de plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que el tratamiento avanzado de aguas residuales se haría más asequible tanto en las naciones en desarrollo como en las industrializadas [8].

La **Tabla 1.1** presenta las reacciones electroquímicas típicas de las diferentes celdas de combustible [1,3], mientras que en la **Tabla 1.2** se resumen los principales tipos de pilas de combustible y sus características más importantes [1, 2,4-6].

Tabla 1.1 Reacciones electroquímicas en diferentes celdas de combustible.

Tipo de celda	Reacción Anódica	Ion en el electrolito	Reacción Catódica
AFC	$H_2 + 2 (OH)^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$(OH)^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 (OH)^-$
PEFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	H^+	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	H^+	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + (CO_3)^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$(CO_3)^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow (CO_3)^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$	O^{2-}	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$

Tabla 1.2. Tipos de pilas de combustible.

Tipo	AFC	PEFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	KOH/NaOH	Membrana polimérica	H ₂ SO ₄ , membrana polimérica	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	cerámica, óxido sólido, ZrO ₂ con Y ₂ O ₃
Combustible	H ₂	H ₂ reformado	CH ₃ OH	H ₂ reformado	H ₂ /CO ref.	H ₂ o CH ₄ ref.
Oxidante	O ₂ / aire	O ₂ / aire	O ₂	O ₂ / aire	CO ₂ /O ₂ / aire	O ₂ / aire
Material de electrodo	Metal o carbón	Pt en carbón	Pt en carbón	Pt en carbón	Ni + Cr	Ni / Y ₂ O ₃ /ZrO ₂
T°C	50-200	50-110	50-110	150-210	600-800	500- 1000
Potencia (kW)	10-100	0,01-1000	0,001-100	100- 5000	1000-100000	100-100000
Eficiencia práctica	60	60	60	55	55-65	60-65
Aplicaciones	H ₂ SO ₄ , membrana de ácido sulfónico	Transporte, fuentes de alimentación y equipos portátiles.	Equipos portátiles, electrónica de consumo.	Cogeneración eléctrica y térmica (CHP), fuentes de alimentación.	Energía estacionaria a gran escala	Cogeneración eléctrica y térmica (CHP), transporte.

La ecuación de Nernst provee la relación entre el potencial estándar (E^0) para la reacción de celda y el potencial de equilibrio (E) para diferentes temperaturas y presiones parciales o actividades de los reactivos y productos [1,9-11].

Reacción de la celda

Ecuación de Nernst

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln P_{O_2}^{1/2} \quad (1.7)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_{2(c)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)} \quad E = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} (P_{CO_2}) \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln [P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})]_{(c)} \quad (1.8)$$

en donde (a) = ánodo, (c) = cátodo, E = potencial de equilibrio en V, E^o = potencial estándar en V, P = presión de gas, R = 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹ constante universal de los gases y T= temperatura en K.

De acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de equilibrio de celda a una temperatura dada puede aumentarse operando a presiones más altas de reactivos para

lograr mejores rendimientos de las celdas de combustible, aunque a mayores presiones se disminuye el tiempo de vida de las celdas.

1.2. Aspectos termodinámicos de las reacciones químicas de las celdas de combustible.

Se hace necesario el conocimiento de los conceptos de la termodinámica de las celdas de combustible para correlacionar sus prestaciones con los cambios en las diferentes variables: temperatura, concentración de electrolitos y presión de los gases que intervienen como componentes de una pila de combustible. Los cambios en estas variables condicionan y afectan las propiedades de las pilas de combustible cuando se ponen en funcionamiento en condiciones reales.

1.2.1. Cambio de la energía de Gibbs de una reacción química

En vista de que es más práctico llevar a cabo las reacciones a temperatura y presión constantes, resulta útil usar el cambio en la energía de Gibbs como una medida del máximo trabajo neto obtenido a partir de una reacción [1-3]. Dada la reacción hipotética:



el cambio de energía de Gibbs, en realidad más propiamente $(\partial G/\partial \zeta)_{P,T}$, en donde ζ es el grado de avance de la reacción, puede expresarse por la ecuación

$$\Delta G = c \mu_C + d \mu_D - a \mu_A - b \mu_B \quad (1.10)$$

donde μ_i es el potencial químico ($\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P, n_{j \neq i}}$) de las especies indicadas.

El cambio en la energía de Gibbs, a temperatura constante, será igual al cambio de entalpía, únicamente si el cambio de entropía es cero, tal como lo expresa la ecuación siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.11)$$

De aquí se deduce que si el número de moles de productos gaseosos y reactivos es igual, el cambio de entropía de esa reacción es cero. Pero si el número de moles de productos gaseosos excede al de los reactivos, el cambio de entropía de la reacción es positivo como resultado de un incremento en los modos de energía traslacional.

Para una reacción de este tipo, se desprende de la ecuación (1.11) que el cambio de la energía de Gibbs es más negativo que el cambio de la entalpía de la reacción. Las reacciones que más comúnmente ocurren poseen número de moles de reactivos gaseosos que superan a las de los productos, en cuyo caso el cambio de entropía es negativo y el cambio de la energía de Gibbs es menos negativo que el cambio de entalpía, siendo éste el caso de la reacción en una celda de combustible.

Por otra parte, el potencial químico de cualquier sustancia puede expresarse por la ecuación:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1.12)$$

Siendo a la actividad de la sustancia y μ equivale a μ^0 cuando la actividad es la unidad.

Si se reemplazan los potenciales químicos en la ecuación (1.10) para cada uno de los reactivos y productos, dados por la ecuación (1.12), se obtiene la ecuación que relaciona el cambio de energía de Gibbs con las actividades:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.13)$$

A temperatura y presión constante, cuando se alcanza el equilibrio, el cambio de la energía de Gibbs es cero y se obtiene la ecuación que relaciona las actividades en el equilibrio [1,3,9,11] con la constante de equilibrio K :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{C,e}^c a_{D,e}^d}{a_{A,e}^a a_{B,e}^b} = -RT \ln K \quad (1.14)$$

La importancia de conocer el valor de ΔG^0 es que permite calcular ΔG para cualquiera composición de mezclas de reacción. Conociendo ΔG se puede saber si la reacción será espontánea, $\Delta G < 0$, o no $\Delta G > 0$.

1.2.2. Relación entre el cambio de la energía de Gibbs y el potencial de una celda

La variación de la entalpía de una reacción a presión constante puede expresarse como:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q - W + P\Delta V \quad (1.15)$$

Donde ΔU , Q y W son la energía interna, el calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema. Si la reacción se lleva a cabo electroquímicamente, el trabajo en la ecuación (1.15) no es solamente el trabajo de expansión de los gases producidos, sino que es también el trabajo eléctrico involucrado en el transporte de cargas a través del circuito del ánodo al cátodo, donde los potenciales se escriben respectivamente como $V_{rev,a}$ y $V_{rev,c}$ [1]. El trabajo eléctrico (W'_{el}) que se puede realizar mediante la reacción global llevada a cabo en una celda, reacción en la que se transfieren n , electrones se puede escribir de la siguiente forma:

$$W'_{el} = n e (V_{rev,c} - V_{rev,a}) \quad (1.16)$$

Para convertir a cantidades molares se multiplica la expresión (1.16) por el número de Avogadro N y como el producto de la carga electrónica, e y el número de Avogadro es el Faraday, entonces se obtiene la ecuación:

$$W_{el} = nF(V_{rev,c} - V_{rev,a}) \quad (1.17)$$

Teniendo en cuenta que las únicas formas de trabajo involucrados en la operación de una celda son el trabajo eléctrico y el trabajo de expansión y el calor $Q = T \Delta S$, debido a que el proceso se lleva a cabo de forma reversible, podemos sustituir en la ecuación (1.15) la ecuación (1.17) para obtener la expresión del cambio de entalpía:

$$\Delta H = T\Delta S - nF(V_{rev,c} - V_{rev,a}) \quad (1.18)$$

Al relacionar este cambio de entalpía (ΔH) con el cambio de energía de Gibbs expresado en la ecuación (1.11), válida para un proceso isotérmico, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nF(V_{rev,c} - V_{rev,a}) \quad (1.19)$$

Considerando que $(V_{rev,c} - V_{rev,a}) = E$, donde E se define como la fuerza electromotriz de una celda, se obtiene la relación entre la energía de Gibbs y la fuerza electromotriz de una celda:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.20)$$

Esta expresión, en el caso de que todos los reactivos y productos se encuentren en condiciones estándar, siendo E^0 la fuerza electromotriz estándar, se escribe como:

$$\Delta G^0 = -nF E^0 \quad (1.21)$$

1.2.3. Relación entre temperatura, presión y los potenciales de celda reversible.

El potencial de una celda reversible depende de la temperatura, de manera que puede obtenerse la variación de E con la temperatura, a presión constante partir de la expresión siguiente [1,9,11]:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = - \Delta S \quad (1.22)$$

Relacionando las ecuaciones (1.18), (1.20) y (1.22) se obtiene la ecuación:

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (1.23)$$

En la expresión anterior puede verse que el segundo término está relacionado con el cambio de entropía de la reacción de la celda

$$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta S \quad (1.24)$$

Integrando esta ecuación se obtiene una expresión más sencilla que relaciona la variación del potencial con la temperatura, siempre que la variación de entropía sea constante en ese intervalo de temperatura:

$$(V_{rev,2} - V_{rev,1}) = \frac{\Delta S}{nF} (T_2 - T_1) \quad (1.25)$$

Para obtener una expresión de ΔG con la presión de los gases, partimos de la ecuación:

$$\Delta G_{P_2} = \Delta G_{P_1} + \Delta n \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (1.26)$$

De la expresión matemática anterior y relacionando con la ecuación (1.20) puede obtenerse el potencial de celda termodinámica reversible en función de la presión:

$$E_P = E_{P_0} - \Delta n \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.27)$$

En esta expresión E_P y E_{P_0} son los potenciales de celda a la presión total P y P_0 respectivamente, Δn es el cambio en el número de moles de gases en la reacción, asumiendo que los gases son ideales.

Una expresión más general para el potencial de celda reversible en función de la presión es el siguiente:

$$E_P = E_{P_0} - \frac{1}{nF} \int_{P_0}^P \Delta V dP \quad (1.28)$$

En esta expresión ΔV es el cambio de volumen en la reacción, de la cual se puede deducir que el efecto de la presión en los potenciales de celda termodinámica reversible es muy pequeño en aquellas reacciones que involucran líquidos o sólidos [1,3]. No obstante, en el caso de que los reactivos y productos sean gases, y si el cambio de volumen es significativo, como es el caso de una celda de H_2-O_2 , el efecto de la presión debe tomarse en consideración. En una celda como ésta, un cambio de presión de 1 a 10 atm produce un cambio en el potencial de celda de 45 mV [1].

1.3. Aspectos cinéticos de las celdas de combustible

Tal como se ha detallado previamente, el potencial termodinámico reversible de una celda de combustible (E_{rev}), corresponde al potencial de equilibrio del sistema. Este potencial es el máximo teórico alcanzable en ausencia de paso de corriente y es dependiente de las condiciones de operación: temperatura, presión y concentración de los reactivos. Sin embargo, en condiciones reales de operación las celdas de combustible trabajan lejos de su potencial reversible, también denominado el potencial

de equilibrio, por lo que el potencial de la celda está condicionado por una serie de factores diferentes. Las pérdidas en las condiciones de operación están determinadas por la cinética de las reacciones en los electrodos, por la estructura física (geometría de la celda, la cual depende de la forma de los electrodos) y por el tipo de electrolito utilizado [1,3,12]. El tipo de electrolito incide en la movilidad iónica, por la condición del transporte de masa en las estructuras porosas. Estas pérdidas se denominan comúnmente polarización y se relacionan con el sobrepotencial de la pila.

El sobrepotencial (η) es la diferencia entre el potencial real del sistema E , que es medido entre los terminales de la pila cuando circula una corriente eléctrica, y el potencial reversible (E_{rev}), que coincide con el potencial en circuito abierto (E_{ocv}) si la pila es reversible. El potencial en circuito abierto suele ser inferior al potencial termodinámico reversible de la celda. Hay varias fuentes que contribuyen a las pérdidas irreversibles en una pila de combustible en condiciones prácticas. Estas pérdidas pueden observarse en la curva de polarización de una celda de combustible, como se presenta en la **Figura 1.2**. Los diversos sobrepotenciales se definen a continuación:

- a. Sobrepotencial de activación: se usa para designar la pérdida de potencial ocasionado por el hecho de que el transporte o transferencia de carga en cualquier material es un proceso que tiene lugar a una velocidad limitada. Es más pronunciado en la región de bajas densidades de corriente. En la curva de polarización, la zona correspondiente a este sobrepotencial se conoce como la región cinética o de activación. La temperatura y la energía de activación de los catalizadores, así como la microestructura del catalizador tienen gran influencia en este tipo de contribución [12]. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) = b \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (1.29)$$

Esta expresión es una forma de la ecuación de Tafel, en donde j es la densidad de corriente (definida como corriente por unidad de área), j_0 es la densidad de corriente de intercambio, α es el coeficiente de transferencia, R es la constante general de los gases, b es la pendiente de Tafel, T es la temperatura absoluta y F la constante de Faraday.

- b. Sobrepotencial óhmico o de resistencia: no está relacionado con procesos químicos sino con caídas de potencial causadas por la resistencia iónica en el

electrolito y los electrodos, los colectores de corriente e interconexiones. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la selección de los materiales, de la geometría de la pila y de la temperatura [1,11,12]. En la curva de polarización de una pila de combustible se ubica la región óhmica a valores intermedios en el tramo lineal de la curva. Este sobrepotencial se expresa :

$$\eta_{ohm} = jR_i \quad (1.30)$$

en donde R_i es la resistencia interna del sistema debida al electrolito, la capa activa, a los electrodos y los contactos eléctricos

- c. Sobrepotencial de concentración: se origina por procesos de difusión causados por cambios en la concentración de los reactivos, gases o líquidos. La demora en llegar a condiciones estables o la ausencia de condiciones de equilibrio como resultado del flujo de corriente empleado en la generación de productos son también fuentes de diferencias de concentración. Otros parámetros como la porosidad de los materiales o la permeabilidad de las membranas también inciden [3,12]. El fenómeno ocurre a densidades de corriente elevadas debido a que el sistema se encuentra fuertemente influido por el transporte del reactivo hasta la superficie del electrodo. Se expresa como:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (1.31)$$

en donde j_L es la densidad de corriente límite. Para contribuir a la reducción de este sobrepotencial se propone el aumento de la concentración de reactivos, la disminución del espesor de los electrodos y el uso de catalizadores de elevada área superficial.

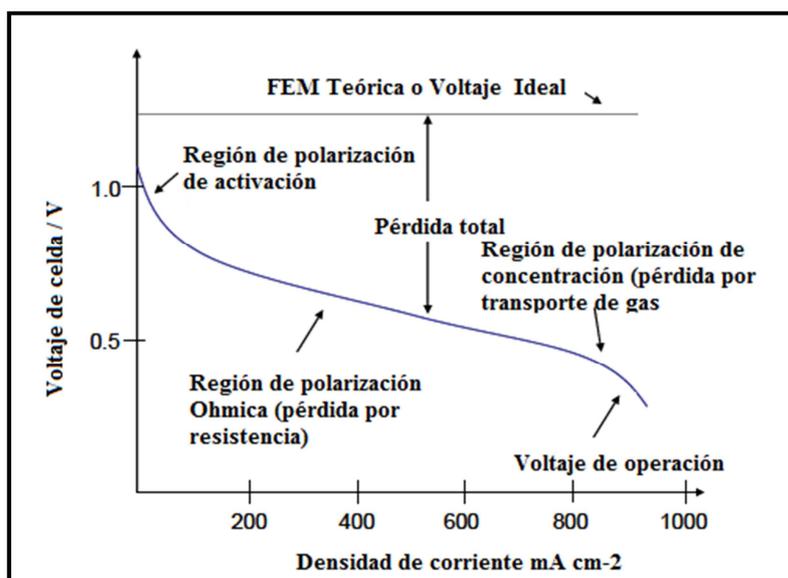


Figura 1.2. Curva de polarización característica de una pila de combustible [3,12].

1.4. Celdas de combustible de electrolito polimérico (PEFCs)

1.4.1. Definición de PEFCs

En la literatura científica se utilizan los términos celda de combustible de electrolito polimérico (PEFCs) o celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs), para referirse al tipo de celda caracterizada por contener como electrolito una membrana para el transporte iónico, llamada de intercambio protónico en las PEMFCs. En este trabajo nos referiremos a ellas como celdas de combustible de electrolito polimérico (PEFCs). La membrana que las constituye tiene la propiedad de ser un aislante eléctrico, pero es un excelente conductor de iones hidrógeno. Los materiales utilizados en su fabricación consisten de una cadena principal de polímero fluorocarbonado, similar al teflón, a lo largo de la cual se unen los grupos de ácido sulfónico. La membrana más conocida comercialmente es el Nafion[®], marca registrada de DuPont [1,3,14,15]. Las moléculas de ácido se hallan fijadas al polímero, pero los protones de estos grupos ácidos son libres de migrar a través de la membrana. Una de las características más destacadas de las PEFCs es que pueden trabajar a bajas temperaturas, usualmente menores de 100 °C. Un subgrupo de PEFCs son las celdas de

combustible de metanol directo (DMFC) que emplean el mismo oxidante, pero metanol como combustible.

Las celdas PEFCs, específicamente las que operan con H_2-O_2 , tienen una operación básica muy similar, con leves cambios debido al tipo de combustible y al medio en que operan, sea este ácido o alcalino. La reacción en el ánodo es la oxidación del hidrógeno (HOR, del inglés *Hydrogen Oxidation Reaction*), mientras que en el cátodo la reacción es la de reducción de oxígeno (ORR, del inglés *Oxygen Reduction Reaction*), las cuales se hallan formuladas en la Tabla 1.1. En la **Figura 1.3** se presenta un esquema de celda de combustible PEFC del tipo DMFC.

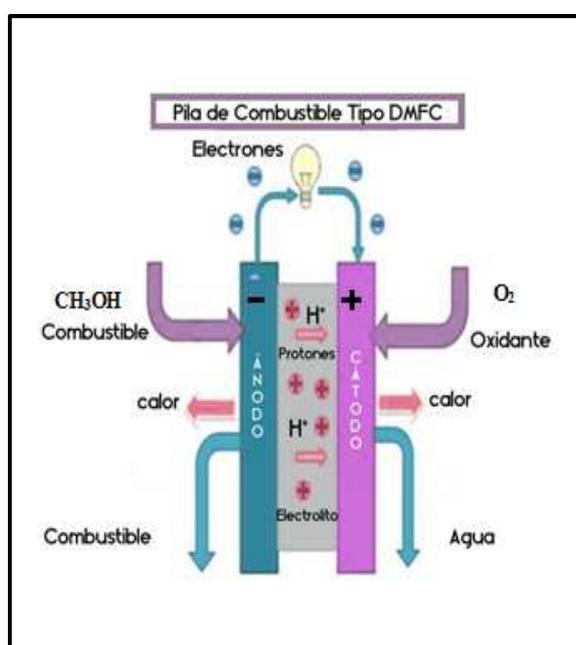


Figura 1.3. Esquema de una pila de combustible de metanol directo.

Las pilas de combustible PEFCs se encuentran a la vanguardia entre los diferentes tipos de pilas de combustible debido a sus conocidas ventajas como son: la ausencia de líquido, su fabricación simple, capacidad de soportar grandes diferencias de presión, capacidad de generar una elevada densidad de potencia y larga vida comparada con otros tipos de celdas de combustible. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes que han impedido su comercialización a gran escala: el electrolito polimérico tiene un coste elevado; el manejo del agua en la membrana es un factor crítico para la operación eficiente de la PEFC; su utilización a bajas temperaturas y en medio ácido requiere de catalizadores basados en Pt en ambos electrodos, elemento escaso y de precio elevado; el ánodo de Pt puede envenenarse por el CO, que acompaña al hidrógeno si éste se ha

producido por *reforming*, o bien el que se forma como intermedio de la reacción durante la oxidación del metanol [13-16].

Existen en la actualidad tres principales campos de aplicación para las PEFCs: medios de transporte, aplicaciones estacionarias para la generación eléctrica y aplicaciones portátiles. La dirección del desarrollo de estas tecnologías va muy ligada al entorno social e industrial y a la estructura de la oferta y demanda de energía. En este sentido, Estados Unidos y Japón han concentrado sus esfuerzos en su aplicación a vehículos de transporte [5, 13-15]. En Estados Unidos el interés se dirige a autobuses y trenes, mientras que en Japón y China, por coches, bicicletas y automóviles ligeros. La aplicación de las DMFCs en equipos portátiles, como ordenadores, teléfonos móviles y equipos médicos pequeños también se presenta muy prometedora [13-16].

1.4.2. Componentes de las PEFCs y sus características

Los componentes típicos de una celda PEFC son: (a) las placas terminales, (b) las placas bipolares (c) la capa de difusión de gas (*Gas Diffusion Layer*, GDL) y (d) el conjunto membrana polimérica–electrodo, abreviado MEA, por su nombre en inglés (*Membrane Electrode Assembly*). La celda más simple tiene solamente una MEA, pero en los apilamientos se separan las MEAs con sus capas de difusión de gas mediante placas bipolares. En todo caso el conjunto se halla presionado entre dos placas terminales electrónicamente conductoras, a través de las cuales circularán los gases de alimentación del sistema, entrando en contacto con la capa difusora de la MEA para llegar a la capa activa, en donde se encuentra el catalizador, responsable de la activación de las reacciones electroquímicas de la celda. Una imagen esquemática de los componentes de una PEFCs se muestra en la **Figura 1.4**

Las placas terminales de las PEFCs son el componente más externo y se encargan de compactar las distintas MEAs con sus capas de difusión de gas y sus placas bipolares, separadas por juntas aislantes, **Figura 1.5**. Las placas bipolares presentan una red de canales de dimensiones milimétricas o incluso menores que son los encargados de distribuir los reactivos hacia el área activa del electrodo, cumpliendo también el rol de colectores de corriente [2-4, 15,16] .

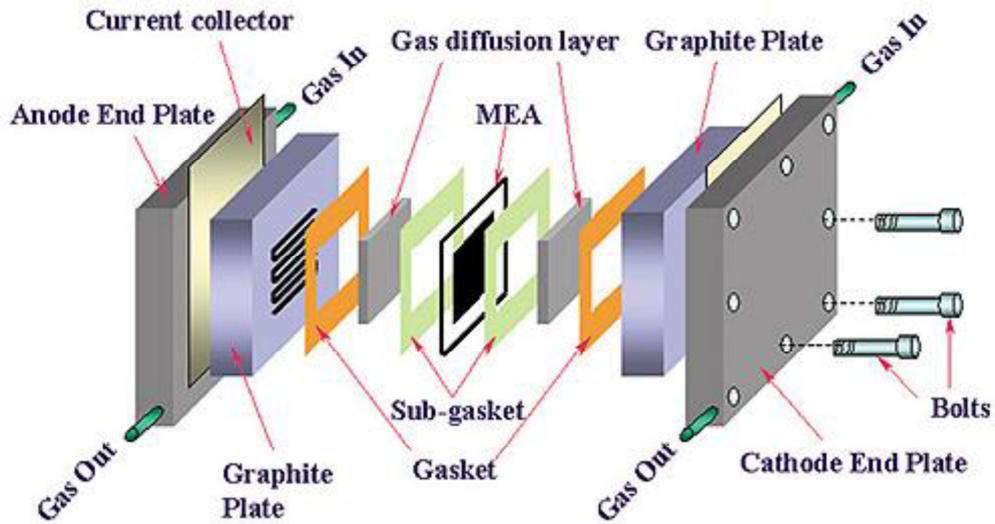


Figura 1.4. Componentes de la PEFCs [17].

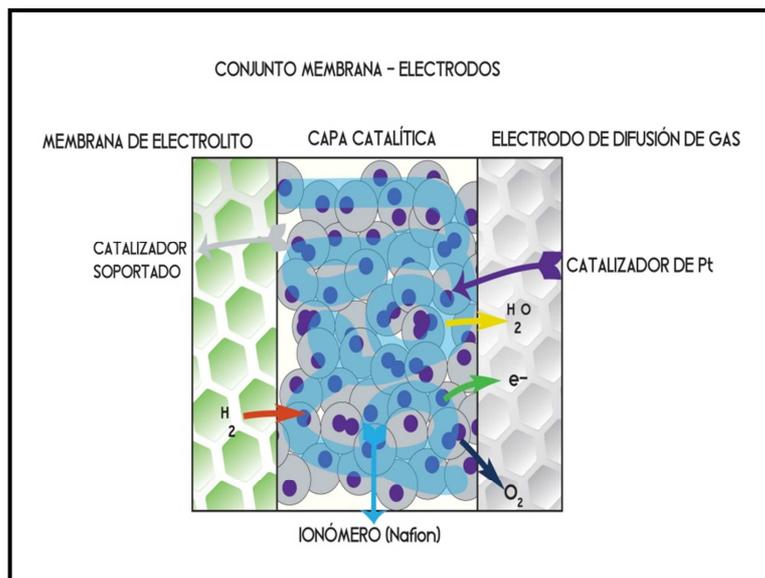


Figura 1.5. Diagrama esquemático de una MEA. [18]

Las placas bipolares son generalmente de grafito, placas porosas de grafito o materiales metálicos o composites de carbón con polímero. Actualmente se estudian diversas alternativas de composición de materiales para fabricar dichas placas [17-19], de manera que puedan cumplir sus funciones incluso a mayores temperaturas que las utilizadas normalmente en las PEFCs, manteniendo un coste adecuado.

El conjunto de la capa catalítica con la GDL se denomina electrodo de difusión de gas (GDE, *Gas Diffusion Electrode*), siendo por tanto la MEA una combinación de dos GDE separados por el electrolito. La GDL debe tener un mínimo impedimento para el transporte de masa para el acceso de reactivos o la salida de productos [1-3,20]. El material usado para su fabricación generalmente es un carbono poroso, de gran área superficial, con órdenes de magnitud mayores que su área geométrica. Estos sustratos son generalmente de tejido o papel de carbón macroporoso, cuyo rango de espesor puede variar entre 100 y 300 μm . Cualquier problema en el balance hídrico de la celda puede provocar el encharcamiento de los poros, lo cual impediría la entrada de los gases y la salida de agua del sistema [1,20-22]. Por ello se añaden al material carbonoso cantidades muy reguladas de politetrafluoroetileno (PTFE), conocido comercialmente como Teflón, que le confiere cierta hidrofobicidad.

La membrana de la MEA, aparte de tener las funciones de electrolito, es un separador de gas y un aislante electrónico. La característica más importante es su conductividad protónica una vez hidratada, la cual debe estar en el rango de 0,05–0,1 Scm^{-1} con un espesor variable según su aplicación. Es crucial el contenido de agua de la membrana para el transporte protónico. Esta funcionalidad ácida del polímero, en las PEFCs que funcionan a temperaturas menores de 90 °C, se introduce generalmente por sulfonación [16-19,20- 22]. En la actualidad, la membrana más implementada sigue siendo el Nafion[®], la cual presenta buena estabilidad química en estas condiciones [23].

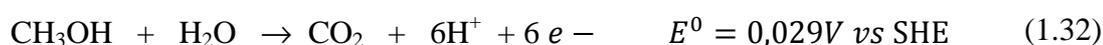
La capa catalítica contiene el electrocatalizador, que para ambas reacciones está basado en nanopartículas de Pt o aleaciones de éste con tamaños de partícula de 2–5 nm, soportado sobre carbones activos, de los cuales el más usado es el Vulcan XC72R. El uso de carbones activos está refrendado por su elevada superficie específica, de 200–1500 m^2g^{-1} y su alta conductividad [24]. Más adelante nos referiremos con más detalle a las características que deben poseer los catalizadores basados en Pt y los soportes más utilizados en las PEFCs.

1.4.3. Pilas de combustible de metanol directo

Las DMFCs han adquirido popularidad ante la expectativa de su utilización a temperaturas menores de 100°C en aplicaciones como fuente de energía estacionaria y

en vehículos de menor tamaño, así como en condiciones ambientales como fuente de energía portátil [1,16,25].

El metanol como combustible presenta reconocidas ventajas. Es un líquido, abundante, y barato, además de que puede ser transportado a presión y temperatura ambiente. Siendo líquido, se puede almacenar y dispensar fácilmente dentro de los sistemas existentes de la red de combustible. Además, utiliza ácido sulfúrico como electrolito que contribuye a eliminar el CO₂ producido durante la electrooxidación de metanol. En un medio ácido, la reacción de oxidación de metanol se escribe como sigue:



La reacción anterior muestra claramente que se pueden generar 6 electrones por cada molécula de metanol que se oxida, consiguiéndose con ello altas densidades de corriente. El metanol es un combustible de alta energía cuyo contenido energético teórico es de aproximadamente 6.000 Whkg⁻¹ [3,26], mientras que el almacenamiento con H₂ ofrece un contenido energético cercano a la mitad de esta valor, de unos 3.200 Whkg⁻¹. El potencial de celda teórico ideal de una DMFC es de 1,21V. A pesar de estas relevantes ventajas, las DMFCs siguen siendo poco desarrolladas en comparación con otras celdas de combustible debido a diversos problemas. Uno de ellos es el complejo mecanismo de la reacción de oxidación del metanol y la dificultad de identificación de las especies intermedias que se forman, lo que está estrechamente relacionado con el tipo de catalizador empleado [14-16,19-20]. Adicionalmente, el electrolito ácido provoca algunos problemas de corrosión que conducen a una lenta cinética de la ORR en el cátodo. Como se ha mencionado previamente, los electrocatalizadores basados en platino se utilizan tanto en el ánodo como en el cátodo, lo cual conlleva el problema del potencial mixto, que conduce a una disminución de la eficiencia de la celda. Particularmente, la tendencia del metanol a la migración a través de la membrana de intercambio de protones, fenómeno conocido como *crossover*, reduce el rendimiento de la celda debido a un potencial mixto en el cátodo [19-25]. Por otra parte, la reacción en el ánodo es muy lenta cerca del potencial termodinámico, al menos en los catalizadores mayormente utilizados, lo cual conduce a una gran pérdida de sobrepotencial [1,3,12]. Otra de las limitaciones prácticas de las DMFCs proviene del envenenamiento del Pt

empleado como catalizador anódico por parte del CO formado como intermedio de reacción, el cual se adsorbe fuertemente sobre el Pt, disminuyendo su actividad catalítica. [24-27,30].

Las cuestiones discutidas aquí sobre las DMFCs suponen los retos más importantes a corto y largo plazo para su aplicación práctica a gran escala. Una de las líneas de investigación es el desarrollo de electrocatalizadores basados en aleaciones de platino tolerantes al CO así como la disminución del contenido de Pt para disminuir su coste.

1.5. Reacciones electrónicas en las PEFCs y DMFCs

1.5.1. Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR) en medio ácido

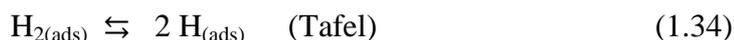
La reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en una celda de combustible de tipo PEFC es relativamente la de menor dificultad de interpretación además de ser la que se produce con mayor rapidez. La reacción anódica global en medio ácido se expresa de acuerdo con la ecuación (1.2) y se puede explicar mediante las siguientes tres etapas: adsorción, ionización y desorción [1,12,28,29,31].

Durante la adsorción, la molécula de hidrógeno desde la fase gaseosa o el electrolito es transportada al electrodo y adsorbida sobre la superficie del catalizador:

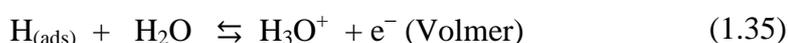


Luego se produce la hidratación e ionización del hidrógeno adsorbido, con posibilidad de dos etapas: a) Tafel-Volmer y b) Heyrovsky-Volmer

a) Disociación del hidrógeno molecular:



seguido de la reacción de Volmer (ionización e hidratación en puntos discretos de la superficie del electrodo):



b) La hidratación y la ionización proceden en un solo paso:



La desorción de los productos (H_3O^+) y su transporte hacia la membrana de electrolito es la última etapa de la HOR. A continuación veremos brevemente las ecuaciones cinéticas de las etapas anteriores.

La expresión de Volmer

Si partimos de la ecuación de Volmer expresada anteriormente como (1.37), se deduce que la corriente neta será la diferencia entre las corrientes generadas [12,28,29,31] en la reacción directa (anódica) y la inversa (catódica):

$$j = j_a - j_c \quad (1.38)$$

$$j_v = k_a[\text{H}]\exp\left(\frac{\alpha_V FE}{RT}\right) - k_c[\text{H}^+]\exp\left(-\frac{(1-\alpha_V) FE}{RT}\right) \quad (1.39)$$

Donde k_a y k_c son las constantes de velocidad correspondientes, α_V es el coeficiente de transferencia de carga de la reacción de Volmer, $[\text{H}]$ es la concentración de H atómico superficial que es proporcional al grado de recubrimiento superficial (θ) por los átomos de H adsorbidos. Asumiendo que los átomos de H adsorbidos siguen la isoterma de Langmuir y que las reacciones ocurren en una superficie homogénea [11-12,31,32], se puede emplear este modelo para describir el comportamiento superficial del H en pequeñas y elevadas áreas recubiertas, pudiendo sustituir el parámetro $[\text{H}]$ por el grado de recubrimiento (θ), así:

$$j_v = k_a\theta\exp\left(\frac{\alpha_V FE}{RT}\right) - k_c[\text{H}^+](1-\theta)\exp\left(-\frac{(1-\alpha_V) FE}{RT}\right) \quad (1.40)$$

En la ecuación (1.40) se asume que la reacción inversa ocurre en puntos de la superficie donde no hay átomos de H adsorbidos y por ello se multiplica por el factor $(1-\theta)$. Para el

caso de que se alcance el estado de equilibrio en la reacción, las densidades de corriente de las reacciones directa e inversa se igualan, y se adiciona el término densidad de corriente de intercambio j_0 en la expresión anterior:

$$j_0 = k_a \theta \exp\left(\frac{\alpha_V FE_{eq}}{RT}\right) = k_c [H^+] (1-\theta) \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V) FE_{eq}}{RT}\right) \quad (1.41)$$

Al sustituir en la ecuación (1.41) el sobrepotencial, definido como ($\eta = E - E_{eq}$) se obtiene la ecuación siguiente:

$$j_V = j_{0,V} \left[\frac{\theta}{\theta_0} \right] \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_V) F \eta}{RT}\right) \quad (1.42)$$

En donde θ_0 se refiere al recubrimiento superficial de átomos de H en el potencial de equilibrio.

La expresión de Tafel

Partiendo de la ecuación de Tafel (1.34) de disociación del hidrógeno molecular, que es una etapa puramente química, si esta etapa resulta ser la limitante en el proceso de oxidación de hidrógeno, se expresaría un sobrepotencial de reacción η_r , en la forma siguiente:

$$\eta_r = \frac{vRT}{mF} \ln \left(1 - \frac{j_T}{j_L} \right) \quad (1.43)$$

Donde j_T es la densidad de corriente neta de Tafel, j_L es la densidad de corriente limitante de la reacción, m es el orden de reacción y v se refiere al signo del sobrepotencial (positivo para la oxidación y negativo en el sentido de la reducción).

Para el caso de la reacción anódica, en este caso la disociación, tendremos que el orden de reacción es $m = 2$ y si el sobrepotencial es elevado, entonces $|j_T| \gg j_L$ y la expresión de Tafel toma la forma:

$$\eta = -\frac{RT}{2F} \ln j_r + \frac{RT}{2F} \ln |j_T| \quad (1.44)$$

Y para la reacción catódica, correspondiente a la recombinación $v = 1$, el potencial catódico se expresa:

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln j_L - \frac{RT}{2F} \ln |j_T| \quad (1.45)$$

La densidad de corriente límite de la reacción anódica $j_{L,a}$ es aproximadamente igual a la velocidad de disociación de la molécula de hidrógeno en átomos $j_{L,c}$. Así mismo, la densidad de corriente límite catódica se corresponde con la velocidad de recombinación de los átomos de H sobre la superficie del electrodo. Esta densidad de corriente catódica ocurre cuando el grado de recubrimiento superficial alcanza el valor máximo $\theta = 1$. De allí que la densidad de corriente neta de Tafel j_T correspondiente a la disociación de moléculas de hidrógeno o a la recombinación de átomos de hidrógeno adsorbidos H_{ad} se puede expresar de la siguiente forma:

$$j_T = -F \frac{\partial[H]}{\partial t} = -Q_H \frac{\partial\theta}{\partial t} = (1 - \theta)^2 - k_c \theta^2 \quad (1.46)$$

En esta expresión Q_H ($C\ cm^{-2}$) se refiere a la carga necesaria para la formación de una monocapa de H sobre la superficie de un electrodo.

Dado que para un sistema en equilibrio, $j = 0$, la ecuación que relaciona el sobrepotencial de la reacción de oxidación de hidrógeno con respecto al grado de recubrimiento (θ) se puede escribir en la forma siguiente:

$$\eta_r = -\frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{\theta}{\theta_0} \right) \left(\frac{1-\theta_0}{1-\theta} \right) \right] \quad (1.47)$$

Cuando la reacción está en equilibrio, las densidades de corriente anódica y catódica se igualan, de modo que, la densidad de corriente de intercambio de Tafel se puede expresar:

$$j_{0,T} = j_{L,c} = j_{L,a} (1-\theta)^2 = k_c (\theta)^2 \quad (1.48)$$

Considerando la relación que existe entre el sobrepotencial de la reacción anódica y la densidad de corriente de Tafel, se obtiene la expresión entre la densidad total de corriente de Tafel y el grado de recubrimiento superficial:

$$j_T = j_{0,T} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right] \quad (1.49)$$

La expresión de Heyrovsky

La reacción de Heyrovsky expresada en la ecuación (1.36) corresponde a una transferencia de carga en la cual la velocidad de reacción en sentido inverso (catódico) es proporcional al grado de recubrimiento total de los átomos de H (θ) y a la concentración de protones en el sistema. Sin embargo la reacción directa (anódica) depende de la concentración de H_2 molecular y de la superficie libre de átomos de H, es decir $(1-\theta)$, de allí que partiendo de la ecuación de Volmer, se obtiene la expresión de la densidad de corriente de Heyrovsky:

$$j_H = k_a [H_2] (1-\theta) \exp\left(\frac{(\alpha_H) FE}{RT}\right) - k_c [H^+] \theta \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) FE}{RT}\right) \quad (1.50)$$

En el equilibrio, el grado de recubrimiento será θ_0 , de allí que, la relación entre la densidad de corriente de Heyrovsky y el sobrepotencial se expresan como[28,29,31]:

$$j_H = j_{0,H} \left[\exp\left(\frac{(\alpha_H) F\eta}{RT}\right) \right] - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H) F\eta}{RT}\right) \quad (1.51)$$

en donde F es la constante de Faraday (96.485 Cmol^{-1}), R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura en K.

La existencia de un fenómeno de electrocatálisis puede concluirse del efecto del material y/o estructura del electrodo sobre la velocidad de reacción. Si este fenómeno existe podremos decir que los electrodos utilizados actúan como electrocatalizadores con distinta eficiencia. De allí que, al comparar el comportamiento de distintos electrodos debe recordarse que la velocidad de las reacciones electrónicas depende del potencial, según la ecuación de Butler-Volmer, que para un proceso multielectrónico puede expresarse [12,33]:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F\eta}{RT}\right) - j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c F\eta}{RT}\right) \quad (1.52)$$

donde α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódico y catódico. Por ello pueden compararse tanto velocidades de reacción (densidades de corriente) a un potencial (sobrepotencial) determinado o comparar el sobrepotencial necesario para obtener un determinado valor de corriente.

En la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) los parámetros cinéticos más importantes para determinar la actividad catalítica de un material electródico

(electrocatalizador) son la densidad de corriente de intercambio j_0 así como la pendiente de Tafel (b), los cuales se pueden calcular a partir de la ecuación de Tafel, que relaciona la densidad de corriente con el sobrepotencial:

$$\eta = b \exp\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (1.53)$$

El valor de la pendiente $b = \frac{RT}{\alpha n F}$ depende de la temperatura.

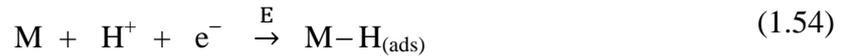
De la expresión de Tafel se deduce que, cuanto menor sea el valor de la pendiente de Tafel y mayor la densidad de corriente de intercambio, menor será el sobrepotencial y por lo tanto, más rápida será la velocidad de la reacción electroquímica. En la HOR el valor del coeficiente de transferencia de carga tiene un valor de 0,5 y se considera independiente de la temperatura [29,31].

1.5.1.1. Electrocatalizadores basados en Pt para la oxidación de H₂

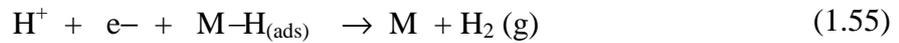
En una pila de combustible a base de hidrógeno el proceso se produce con especies de H adsorbido que actúan como intermedios de la reacción electroquímica, como lo demuestran los mecanismos discutidos previamente. Los estados químicos y electrónicos del H electroadsorbido afectan tanto al mecanismo como a la cinética de la reacción, dando así lugar a una densidad de corriente de intercambio específico y una pendiente de Tafel que son características del material del electrodo.

Para comprender el proceso de electroadsorción de H sobre catalizadores metálicos, es necesario explorar un poco los conceptos que lo fundamentan. En principio, la electroadsorción de hidrógeno puede llevarse a cabo ya sea desde soluciones ácidas o básicas, así como a partir de soluciones no acuosas capaces de disolver ácidos que contienen H, que sirven como fuente de protones o de disolventes que al autodisociarse conducen a la formación de protones. Como el protón (H⁺) no puede existir por sí mismo en solución acuosa ácida, este se combina con agua para formar iones H₃O⁺. El enlace H⁺-H₂O es un enlace fuerte con una entalpía de formación de -754 kJmol⁻¹, al cual se le debe añadir una entalpía de estabilización adicional, porque cada ion se rodea de 4 moléculas de H₂O, con un valor de -356 kJmol⁻¹, que incluye la estabilización de las interacciones ion dipolo-disolvente y la de polarización de las moléculas de agua

[32-33]. El campo eléctrico aplicado externamente impulsa el transporte de los cationes y aniones dentro del electrolito y es responsable de que se establezca una diferencia de potencial a través de las interfases ánodo/electrolito o cátodo/electrolito. Cuando el ion H_3O^+ (que escribiremos en su forma abreviada H^+) se encuentra con la proximidad del electrodo (la doble capa), se descarga con formación de H electroadsorbido (H_{ads}), de acuerdo a la siguiente ecuación para el proceso:



donde M representa un átomo de la superficie del sustrato de metal y E representa el potencial de electroadsorción. La especie H_{ads} puede sufrir las siguientes reacciones consecutivas:



Las ecuaciones (1.55) y (1.56), que siguen la etapa (1.54), son las etapas alternativas de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y son similares para la HOR a bajos sobrepotenciales, es decir, las reacciones (1.54) - (1.55) representan la vía Heyrovsky-Volmer, mientras que las reacciones (1.54) - (1.56) son aplicables para el mecanismo de Tafel-Volmer. El proceso expresado en la reacción (1.57) se refiere a la transferencia interfacial de H y ocurre solamente en metales y aleaciones metálicas que son capaces de absorber H. Debe recalcar que este último proceso se produce simultáneamente (en una forma acoplada) con la HER, compitiendo así con ella [31-34]. Únicamente en el caso del Pd, tanto las especies H_{ads} , a saber, H_{upd} y H_{opd} , puede sufrir transferencia interfacial del estado adsorbido al estado absorbido, y los respectivos procesos tienen lugar en diferentes intervalos de potencial. En el caso de otros metales capaces de absorber H, el proceso se produce sólo a potenciales negativos con respecto al potencial reversible termodinámico del HER, E_{HER}^0 . El potencial químico del H electroadsorbido está directamente relacionado con el potencial eléctrico aplicado ya que este último determina el intervalo de potencial en el que se produce el proceso.

Tal como se ha mencionado, la adsorción de H está íntimamente relacionada con el tipo de superficie del electrodo. Se ha demostrado mediante estudios electroquímicos

basados en la termodinámica y cinética de las reacciones anteriores que existen dos principales fenómenos de adsorción en átomos de H: la deposición a bajo potencial, H_{upd} (*underpotential deposition*, UPD) y la deposición a sobrepotencial, H_{opd} , (*overpotential deposition*, OPD). El H_{upd} tiene lugar por encima del potencial termodinámico reversible de HER, E_{HER}^0 , y se produce sobre algunos electrodos de metales nobles como Pt, Rh, Pd e Ir. Los estudios confirman que los átomos más fuertemente adsorbidos son los que se adsorben a valores más positivos del potencial de Nernst (UPD), mientras que las adsorciones más débiles corresponden a los átomos adsorbidos a valores más negativos que el potencial de Nernst (OPD). El origen del proceso es puramente termodinámico en el sentido de que en otros metales de transición, la H_{upd} no tiene lugar en las mismas u otras regiones de potencial debido a que la electroadsorción de especies que contienen oxígeno, tales como óxidos o hidróxidos, está energéticamente favorecida [31-34].

Esta observación se representa mediante las siguientes desigualdades:

$$\Delta G_{ads}^0 (O_{ads}) < \Delta G_{ads}^0 (H_{upd}) \quad (1.58)$$

$$\Delta G_{ads}^0 (OH_{ads}) < \Delta G_{ads}^0 (H_{upd}) \quad (1.59)$$

En donde $\Delta G_{ads}^0 (H_{upd})$, $\Delta G_{ads}^0 (OH_{ads})$ y $\Delta G_{ads}^0 (O_{ads})$ son las energías de Gibbs estándar de adsorción de H_{upd} , OH_{ads} y O_{ads} respectivamente. La existencia de H_{upd} puede ser detectada en los voltamogramas cíclicos. La integración de los respectivos barridos revela que una monocapa de H se adsorbe sobre la superficie de los metales Pt, Rh, Pd e Ir antes de la aparición de la evolución catódica de hidrógeno. También se ha demostrado en diversas investigaciones [33,34,37] que la H_{upd} a menudo coincide con la adsorción de aniones y las densidades de carga de estos se pueden resolver por medidas de voltperimetría cíclica si no se producen los dos procesos en el mismo rango de potencial, ver **Figura 1.6**, como lo es el caso de Pt(111) en solución diluida de H_2SO_4 [33]. El hecho de que la adsorción de aniones y la de H_{upd} ocurra a potenciales similares se explica en función de que los procesos poseen similares energías de Gibbs de adsorción.

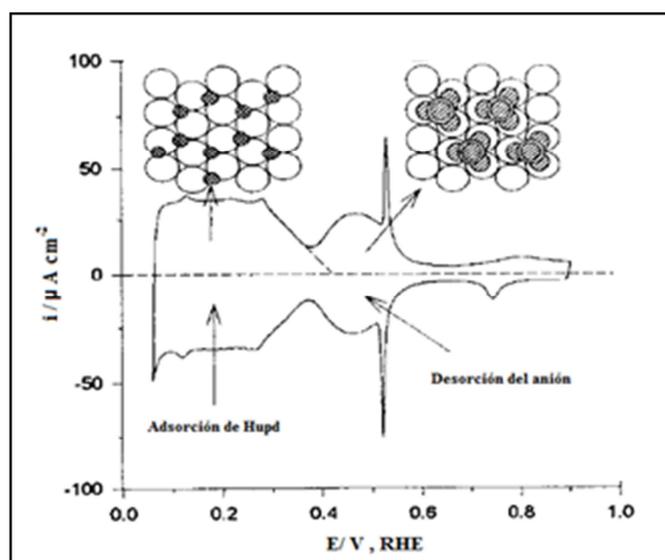


Figura 1.6. Voltamograma cíclico de Pt (111) en 0,05 M H₂SO₄ mostrando las regiones de la adsorción de H_{upd} y la adsorción/desorción de aniones y representación esquemática de sus estructuras. Velocidad de barrido $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ [33].

Muchos estudios fundamentales se han realizado con el objetivo de determinar las relaciones entre la cristalografía de superficie del Pt y las tendencias electrocatalíticas. Los estudios sobre la HER en la interfase Pt(hkl)-electrolito a diferentes temperaturas [28,29,31-32,36] han demostrado que a diferencia de las soluciones ácidas, en las soluciones alcalinas la actividad catalítica depende en gran medida de la temperatura del electrolito. Mientras que a 275 K, la actividad aumenta en la secuencia de Pt (111) <Pt (100) << Pt (110), a temperaturas más altas se ha mostrado que la superficie Pt (100) es la menos activa, siguiendo la secuencia Pt (100) <Pt (111) << Pt (110). A partir de los valores de cambio en la densidad de corriente de intercambio con la temperatura se han podido determinar las energías de activación aparente, encontrándose dos características importantes de la reacción de hidrógeno: (i) las energías de activación aumentan en el mismo orden que la actividad catalítica, y (ii) las densidades de corriente de intercambio son marcadamente menores a mayor pH de la solución, produciendo energías de activación en soluciones alcalinas que se duplican en relación con los valores obtenidos en soluciones ácidas. Algunas investigaciones han indicado que la cinética de la HER en soluciones ácidas es insensible a la cristalografía de superficie [33]. No obstante, más recientemente, se ha demostrado claramente que la cinética de la HER / HOR sobre Pt (hkl) varía con la cara cristalina, dependiendo del electrolito [36-38]. Esta sensibilidad

estructural se produce principalmente debido a la adsorción de iones sensibles a la estructura como H_{upd} , OH_{ad} , $(HSO_4)^{1-}_{\text{ad}}$, Bi_{ad} , y Cu_{upd} [35-40].

1.5.1.2. Oxidación de H_2 en presencia de CO

Las fuentes más comunes de obtención de hidrógeno en grandes cantidades son los combustibles fósiles como el gas natural y el petróleo crudo. También se puede producir a partir de la electrolisis de disoluciones acuosas, con un alto grado de pureza y altos rendimientos, pero a un coste elevado. Además deberán añadirse a su producción los costes de almacenamiento y transporte. También puede producirse in situ, en la pila de combustible, por ello, la mayoría de estudios para la producción de hidrógeno se basan en dos tipos de compuestos [3, 14,16]. Una forma de obtención es a partir de compuestos que contienen oxígeno: metanol, etanol, glicerol etc. La otra opción es hidrocarburos como el gas natural, gasolina y diésel. De todos ellos, el metanol es el combustible más atractivo, debido a su alta relación H / C, baja temperatura de reformado y buena miscibilidad con agua. Además, el metanol es producido prácticamente libre de azufre, eliminando las preocupaciones con el catalizador o el envenenamiento por azufre del electrodo [41]. Adicionalmente, la ausencia de enlaces (C-C) en el metanol reduce comparativamente el riesgo de generación de coque, comparado con otros combustibles como la gasolina o diésel. Existen diferentes procesos de reformado de metanol: reformado de metanol con vapor (SRM), oxidación parcial de metanol (POM) y reformado oxidativo del metanol (OMR). Estos diversos procesos son cada vez más eficientes, debido a los avances en la producción de los materiales usados como catalizadores y a la construcción de reactores con mejores características [42]. De estos, el proceso SRM es el de mayor utilización debido a que puede realizarse a temperaturas entre 200-300 °C, mediante la reacción química del metanol con vapor de agua en presencia de óxidos metálicos para producir gas hidrógeno. Las etapas de la reacción se describen a continuación:



La reacción (1.60) es la reacción principal del proceso de reformado que muestra la estequiometría de conversión de metanol en hidrógeno, mientras que (1.61), es una etapa intermedia de descomposición del metanol a CO y H₂ y la (1.62) es la reacción de desplazamiento CO con el vapor de agua para generar los productos de interés del proceso global. Tal como se observa en esta secuencia de reacciones, sus cinéticas relativas son las que determinan la cantidad de CO como producto intermedio en el proceso. Luego de realizarse las reacciones (1.60) y (1.61) el efluente gaseoso puede contener un 3-10% de CO, que debe ser reducido mediante la etapa (1.62) hasta obtener una mezcla gaseosa de H₂ (40-75%), H₂O (15-30%), CO₂ (15-25%), N₂ (0-25%) y CO (0,5 a 1%)[41]. Cuando se produce H₂ mediante SRM, se hace necesaria una purificación adicional, ya sea por separación física usando adsorción a alta presión o mediante oxidación catalítica preferencial de CO (PrOx), con la cual se han podido alcanzar concentraciones finales de CO del orden de 10-50 ppm. [41- 44]. De lo anteriormente expuesto se deduce que un control apropiado de la estequiometría de los reactivos alimentados (metanol y agua), así como también de las condiciones de temperatura y presión, contribuyen a minimizar la cantidad de CO generada en el proceso. Su presencia interfiere en la reacción, reduciendo la tasa de producción de H₂ y además actúa como veneno para el catalizador de Pt en las celdas de combustible.

La adsorción de CO sobre metales, especialmente el Pt, tiene un efecto negativo en electrocatalisis debido a que se adsorbe sobre la superficie metálica, bloqueando los centros activos. El conocimiento de los diferentes aspectos en torno a este tema es de suma importancia por el interés en desarrollar pilas de combustible que sean eficientes y económicamente competitivas.

El CO se adsorbe sobre todos los metales de transición. El enlace metal-monóxido de carbono es un enlace sinérgico y ocurre según el mecanismo dador-aceptor del modelo desarrollado por Blyholder [45]. Según este modelo, el CO cede un par de electrones de su orbital molecular ocupado de más energía, HOMO ($5\sigma^*$), (*Highest Occupied Molecular Orbital*) a los niveles electrónicos vacíos de la banda *d* del metal. A su vez, el metal retrozona densidad electrónica desde los niveles electrónicos llenos de su banda *d* al orbital molecular no ocupado de más baja energía, LUMO ($2\pi^*$), (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) que tiene carácter antienlazante. El enlace Metal-CO se puede describir como un híbrido de dos estructuras:



Cuanto más electrones son transferidos al orbital $2\pi^*$, más electrones pueden ser donados del orbital $5\sigma^*$ del CO al metal. Quitar electrones del orbital $5\sigma^*$ fortalece el enlace M–CO, mientras que introducir electrones en el orbital $2\pi^*$ lo debilita. Por tanto, cuanto mayor retrodonación haya hacia los orbitales $2\pi^*$, el enlace M-CO se asemejará más a la forma resonante $M=C=O$. Esto implica que cuanto más fuerte sea el enlace metal-carbono, más débil será el enlace carbono-oxígeno y su longitud aumentará, llegando en algunos casos a producirse la ruptura del enlace C–O y, en consecuencia, la adsorción disociativa de C y O. Los elementos de transición en la tabla periódica se han dividido en función del tipo de adsorción de la molécula de CO. De allí que los situados a la derecha del Fe (Co, Ni, Cu), del Tc (Ru, Rh, Pd, Ag) y del W (Re, Os, Ir, Pt, Au) adsorben CO molecularmente, y aquéllos situados a la izquierda lo hacen de forma disociativa [45-46].

La disminución de la fortaleza del enlace C-O se puede determinar experimentalmente por espectroscopía infrarroja como una disminución de su frecuencia de vibración. El monóxido de carbono presenta tres modos normales de enlace a la superficie del metal: lineal o vertical, puente y múltiple, denotadas como CO_L , CO_B y CO_M respectivamente, según esté enlazado a uno, dos o varios átomos metálicos. Cada uno de ellos aparece en una región de frecuencias de vibración característica. En el caso de CO libre la frecuencia es de 2143 cm^{-1} , CO_L es entre 2120-1850, CO_B es entre 1850 y 1750 y CO_M entre 1730-1620 cm^{-1} [47-49].

La **Figura 1.7** ilustra los tres modos de enlace del CO a átomos de Pt. La estructura de la especie Pt–CO es determinante en electrocatálisis. Una configuración de adsorción lineal o vertical (Pt–CO) facilitará la posterior oxidación de la especie cuando la comparamos con una en puente (Pt_2 –CO) o triplemente coordinada (Pt_3 –CO), que estabilizaría la estructura de la especie y consecuentemente produciría un bloqueo de los centros activos superficiales [47-51]. De la contribución de estas formas de unión depende el grado de recubrimiento de la superficie (θ_{CO}). La configuración de tipo puente predomina a bajos potenciales y la lineal a elevados recubrimientos. De esta forma, la presencia de CO adsorbido produce una modificación del mecanismo de la reacción de HOR.

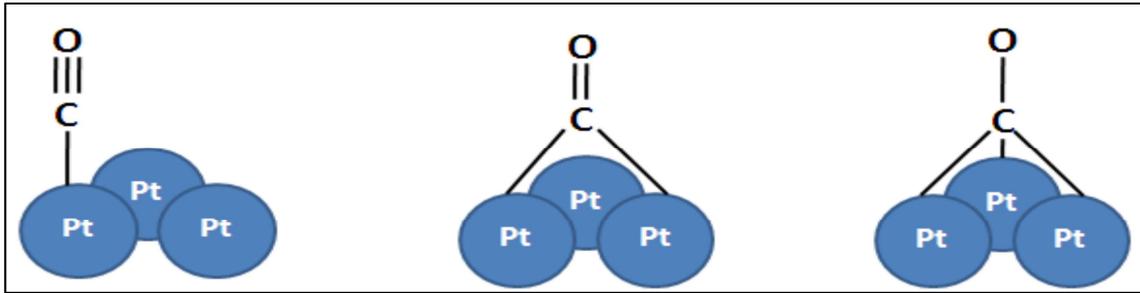


Figura 1.7. Modos de enlace de CO a átomos de Pt, (a) lineal: CO_L , b) puente: CO_B y c) múltiple: CO_M

1.5.1.3. Catalizadores propuestos para aumentar la tolerancia al CO

El platino sigue siendo el material estándar usado como catalizador de la electrooxidación de hidrógeno en celdas de combustible por sus características de bajo sobrepotencial de oxidación y alta estabilidad en medio ácido. Es el metal elegido como catalizador anódico en PEFCs. Sin embargo, el Pt solo no es suficientemente activo para ser usado en las DMFCs comerciales, puesto que se inactiva severamente con el CO adsorbido en su superficie en las condiciones normales de operación de las pilas, en la que dicho CO aparece como intermedio de la oxidación del metanol. Muchos estudios efectuados utilizando la técnica de *stripping* de CO, revelan que la oxidación de CO sobre Pt policristalino no se inicia hasta alcanzar un potencial aproximado de 0,6 V vs. RHE [27,52-53], valor que es muy superior al potencial del ánodo de una celda de combustible. En el caso de celdas de combustible de metanol en medio ácido, el CO formado durante la adsorción disociativa en Pt puro cubre una parte considerable de la superficie del electrodo en pocos segundos y la reacción no puede prosperar a potenciales por debajo de 0,4 V vs. RHE debido a la imposibilidad del Pt de formar grupos OH que intervienen en su posterior oxidación. Por tal razón, se investigan materiales que sean capaces de adsorber químicamente al metanol y oxidar los intermedios de reacción como el CO. Estos materiales deben ser capaces de combinarse con el Pt proporcionando oxígeno en alguna forma activa para facilitar la oxidación del CO quimisorbido. Los estudios de oxidación de CO mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría sugieren que la reacción entre el CO_{ads} y el OH_{ads} procede a través de un mecanismo de nucleación. Las especies hidroxiladas son fundamentales en la

electrooxidación de CO sobre superficies metálicas, en particular sobre Pt. Éstas se originan de la descarga de H₂O sobre la superficie catalítica, la cual se puede expresar para el caso de Pt puro mediante las siguientes reacciones [47,51, 54]:



La reacción 1.64 se ve favorecida a potenciales superiores a 0,50-0,60 V vs. RHE en medio ácido, lo cual explica que el inicio de la oxidación se presenta a potenciales similares. La cinética de la oxidación de CO depende de varios factores, que pueden explicarse partiendo de conceptos termodinámicos.

Markovic [5-53] ha sugerido que para analizar la electroquímica del sistema Pt(hkl) – CO_{ads} pueden usarse los valores de las funciones termodinámicas que se obtienen a partir de mediciones de ultra alto vacío (UHV) y comprobarlas con pruebas electroquímicas. El proceso es bastante más complejo al considerar que el calor de adsorción de CO_{ads} sobre Pt(hkl) en UHV es dependiente del grado de recubrimiento (θ). No obstante, asumiendo que el calor de adsorción de CO_{ads} sobre Pt(hkl) en la interfase con el gas es la mejor aproximación para determinar el calor de adsorción en el Pt(hkl) en la interfase líquida, se ha estimado que la entalpía de adsorción de CO disminuye desde $140 \pm 15 \text{ kJmol}^{-1}$ con $\theta_{\text{CO}} = 0 \text{ ML}$ (ML= monocapa) hasta $45 \pm 15 \text{ kJmol}^{-1}$ con $\theta_{\text{CO}} = 0,75 \text{ ML}$. De este modo, en analogía con los estados de CO en UHV, Markovic sugiere que pueden distinguirse dos formas de especies de CO_{ads} en Pt (111): (i) CO_{ads} con un bajo calor de adsorción que se caracteriza por ser un débil estado adsorbido (CO_{ads,w}), y (ii) CO_{ads} con relativamente alta entalpía de adsorción, caracterizado por ser un estado fuertemente adsorbido. En la comprensión de estos tipos de especies adsorbidas está la clave para entender los estados de CO_{ads} en la interfase Pt (111) - líquido bajo diferentes condiciones.

Mediante voltamperometría de *stripping* de CO se demuestra que haciendo un barrido de potencial en sentido positivo desde 0,075 V vs. RHE, el inicio de la oxidación del estado débilmente adsorbido (CO_{ads,w}), comienza en 0,3 V, lo cual se identifica como una preonda en la región de potencial de 0,3 a 0,6V, que es seguida por una oxidación rápida del estado de CO “fuertemente adsorbido” caracterizado por un pico afilado a 0,73 V, ver **Figura 1.8**.

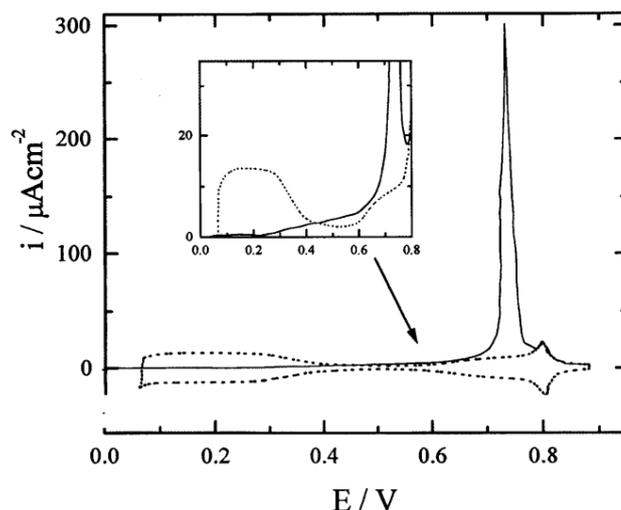


Figura 1.8. Voltamperometría de *stripping* de CO en Pt (111)-(1x1) en 0,1 M HClO₄ a 298 K (curva sólida). El primer barrido negativo después del *stripping* de CO_{ads} (curva discontinua). La imagen inserida representa un aumento de la región de preoxidación para el barrido positivo. La velocidad de barrido fue 20 mVs⁻¹ [51].

Desde un punto de vista termodinámico, el estado de CO débilmente adsorbido se refiere a un alto estado de recubrimiento en el que la energía de adsorción se reduce debido a las interacciones repulsivas entre CO_{ads}-CO_{ads}, de manera que cuando disminuye el recubrimiento por oxidación y se reduce la interacción repulsiva correspondiente, las moléculas de CO_{ads} remanentes se acomodan a un empaquetamiento menos compacto, que favorece un estado fuertemente adsorbido. El estado débilmente adsorbido es más reactivo y por lo tanto, se oxida en superficie a un potencial menor. Cabe destacar que la energía del enlace Pt-CO_{ads} no es el único factor determinante de la velocidad de electrooxidación de CO. La reacción que procede entre CO_{ads} y OH_{ads} obedece a un mecanismo de tipo Langmuir- Hinshelwood expresado según la reacción:

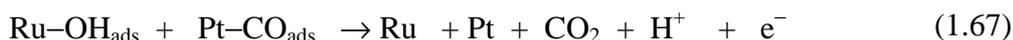


La cinética de esta reacción no sólo depende de la concentración superficial de las especies de CO_{ads} y OH_{ads}. También se ve afectada por un delicado balance entre el grado de recubrimiento de CO_{ads}, OH_{ads} y aniones presentes en el electrolito soporte, los cuales tiene un fuerte efecto en la adsorción de especies OH_{ads}, puesto que bloquean su adsorción e impiden que proceda la oxidación de las especies de CO_{ads} [50]. La adsorción de CO también varía según la cara cristalina, cuya actividad aumenta en el orden Pt (111) ≪ Pt (100) ≪ Pt (110)-(1x2). La máxima tasa de remoción oxidativa de

CO_{ads} en todos los Pt (hkl) ocurre cuando la superficie está libre de aniones adsorbidos y la mitad cubierta por especies electroactivas $\theta_{\text{COads}} = \theta_{\text{OHads}} = 0,5$.

Otro metal que se ha investigado como posible promotor de la oxidación de CO es el Ru. Los estudios voltamperométricos realizados con electrodos policristalinos de Ru han demostrado una mayor actividad electrocatalítica para la eliminación de CO por oxidación en comparación con los electrodos de Pt puro. Esta oxidación se inicia a potenciales más bajos, aproximadamente 0,25 V vs. RHE [32]. El mecanismo de oxidación es similar al explicado previamente sobre Pt, el cual está ligado a la intervención de especies hidroxiladas en el proceso. La descarga de agua sobre la superficie metálica del Ru forma especies hidroxiladas ($\text{Ru-OH}_{\text{ads}}$) y la subsiguiente etapa de interacción de las especies de CO adsorbido también sobre Ru ($\text{Ru-CO}_{\text{ads}}$) con las especies de rutenio hidroxiladas para formar CO_2 , Ru libre, iones hidrógeno y electrones, completándose así la oxidación de CO. La reacción es similar a la (1.65), pero a sobrepotenciales de oxidación de CO mucho menores que sobre Pt.

Para aplicaciones en celdas de combustible de tipo PEFC o DMFC, los esfuerzos en la investigación de catalizadores anódicos que mitiguen el envenenamiento por CO se han concentrado en la adición de co-catalizadores tales como Ru, Mo, Sn, W y Ni al platino [55-65]. De las muchas posibilidades, el sistema binario de Pt-Ru sigue siendo reconocido como el candidato más prometedor [43,64, 66-71]. Se han presentado dos mecanismos para explicar la mayor tolerancia al CO de los catalizadores de PtRu. El primero, propuesto por Watanabe y Motoo[72], se ha denominado mecanismo bifuncional, destaca la influencia del Ru sobre el Pt en promover la oxidación de CO. Según este mecanismo, el papel del rutenio es suministrar las especies hidroxiladas provenientes de la reacción con el H_2O , las cuales a su vez oxidan las especies adyacentes que contienen carbon, como el CO adsorbido sobre Pt, de acuerdo con la reacción siguiente [53, 64]:



Muchas investigaciones han encontrado evidencias que confirman este mecanismo bifuncional. Herrero et al. [73], utilizando Pt cristalino modificado con Ru, identificado como Pt(110)/Ru, demostraron mediante voltamperometría, un pico debido a la

adsorción de OH sobre Ru, el cual se identificó como el causante del aumento de la reactividad cuando es comparado con la superficie de Pt (110) limpia.

El segundo mecanismo, denominado efecto ligando o electrónico, plantea que el Ru adsorbido o en la red cristalina del Pt modifica la estructura electrónica de los átomos de Pt cercanos, contribuyendo al debilitamiento del enlace de Pt-CO_{ads}. Debido a ello, la adsorción de CO sobre centros activos de Pt adyacentes a Ru se debilita si se compara con Pt puro. De esta forma disminuiría la capacidad de adsorción del CO sobre el Pt cuando éste se halla expuesto a trazas del gas provenientes del reformado del combustible en PEFCs, así como también facilitaría la eliminación oxidativa del CO. Sin embargo, este debilitamiento de la adsorción de CO también puede crear una barrera a la difusión desde dominios de Pt puro hacia islas de Ru que puede así mismo impedir la oxidación de CO y metanol sobre superficies de PtRu, ocasionando un efecto contrario al esperado [64].

Existe un consenso respecto a la observación de que la adición de Ru al Pt en catalizadores anódicos para oxidar CO y metanol contribuye a mejorar las prestaciones del electrodo en celdas de combustible. Los mecanismos que explican la promoción de la oxidación de CO siguen siendo objeto de debate, aunque existe un amplio acuerdo en que el mecanismo bifuncional parece ser más importante que cualquier efecto ligando.

Respecto a la aplicación práctica de catalizadores de PtRu en PEFCs, cabe destacar que la tolerancia al CO de catalizadores anódicos de PtRu está restringida por el rango de temperatura de funcionamiento de la PEFC. En función de los parámetros del sistema como el grado de purga de aire, temperatura de la celda y carga de metal precioso, los ánodos de PEFCs pueden tolerar cerca de 100 ppm de CO sin purga de aire y usando catalizadores de alta dispersión y hasta 300 ppm con 3 % de purga de aire, sin perder más de 20 mV a una densidad de corriente de 500-600 mAcm⁻² [43].

Concentraciones de CO superiores a este nivel requieren cambios básicos en los conceptos de PEFCs tales como las pilas de combustible de alta temperatura basadas en membranas especiales (T > 100 °C) o los llamados electrodos bifuncionales que combinan electrocatalizadores anódicos y tratamiento de gas por oxidación preferencial (PrOx) para eliminar una mayor cantidad de CO que permita el buen funcionamiento de la PEFC [3,43-44].

Los catalizadores de PtRu altamente dispersados soportados en negro de carbón continúan siendo el material estándar anódico para las PEFCs operadas con gas

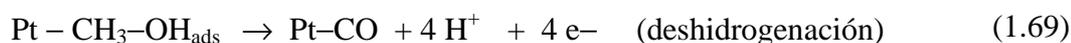
obtenido de reformado, es decir, H₂ conteniendo trazas de CO. Para lograr una mayor electrooxidación de H₂ en presencia de CO, el catalizador debe ser específicamente diseñado de acuerdo con las condiciones de operación del sistema [66]. Esto incluye: la carga total de metal precioso en el catalizador, la relación de platino a rutenio, la distribución de las nanopartículas de PtRu, así como también los estados de oxidación de los metales en la superficie. Con respecto a los estados de oxidación de Ru muchos estudios han identificado al Ru metálico como el promotor más activo [74], mientras que otros atribuyen el aumento de la actividad catalítica a las formas oxidadas de Ru [56,75-76],siendo menos activas para la promoción de CO las especies de Ru con estados de oxidación mayores [64].

1.5.2. Reacción de Oxidación de metanol en medio ácido (MOR)

Tal como hemos indicado previamente en la ecuación (1.32), la electrooxidación de metanol en medio ácido genera CO₂, 6 moles de iones H⁺ y 6 moles de electrones por cada mol de metanol. Para dicha reacción, los catalizadores de base Pt siguen siendo la mejor elección, a pesar de que su cinética sigue siendo menor en varios órdenes de magnitud al compararla con la de HOR, particularmente en DMFCs de bajas temperaturas [49, 77]. Teniendo en cuenta el renovado interés en las DMFCs a nivel mundial, las opciones de mejorar los catalizadores basados en Pt para la MOR siguen siendo objeto de continua investigación y debate. Para entender un poco más a fondo los aspectos que deben tomarse en cuenta al preparar nuevos catalizadores basados en Pt para la MOR, describiremos en primer lugar los mecanismos que se han propuesto para esta reacción sobre Pt puro y a continuación sobre catalizadores de PtRu.

1.5.2.1. Oxidación de metanol sobre electrocatalizadores de Pt

Se ha planteado que la MOR sobre Pt puro ocurre de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:





La secuencia de reacciones presentadas de (1.68) a (1.70), constituye realmente una forma simplificada de la transferencia electrónica global. En realidad la presencia de otras especies intermedias, como derivados del ácido fórmico y formaldehído, tal como se muestra en la **Figura 1.9**, han sido detectadas mediante técnicas espectroscópicas como: FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) y DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*), así como también por técnicas cromatográficas como HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) [27,47,64,78,79,].

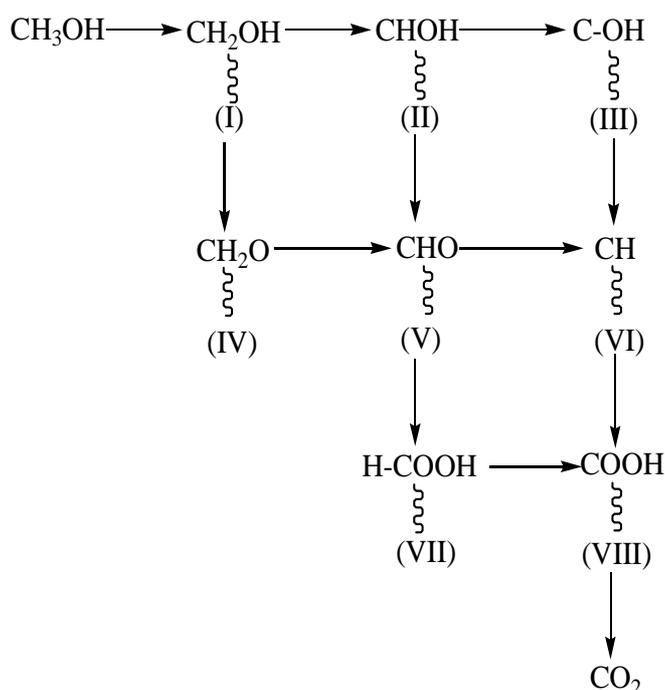


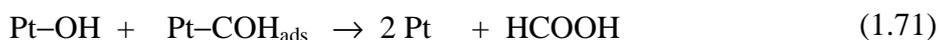
Fig. 1.9. Esquema de las etapas de la MOR mostrando los posibles intermedios producidos en el proceso de adsorción y deshidrogenación de metanol sobre superficie de Pt. El símbolo \sim representa la superficie del catalizador.

También se conoce que tales sustancias pueden formar CO adsorbido en superficies de Pt. De esta forma, un catalizador para la oxidación de metanol debe ser capaz tanto de disociar el enlace C-H, cuya energía de enlace es 414 kJmol^{-1} , así como facilitar la

reacción del residuo resultante con especies conteniendo enlaces H–O (energía de enlace de 464 kJmol^{-1}) o C–O para formar finalmente CO_2 [27, 49].

La menor velocidad de la reacción de electrooxidación de metanol sobre Pt puro es comprensible debido a que es un buen catalizador para disociar el enlace C–H pero el otro tipo de ruptura (especies con –O) requerida para completar la reacción ocurre en diferentes regiones de potencial. La adsorción de metanol requiere varios centros activos vecinos sobre la superficie de Pt y, debido al hecho de que el metanol no es capaz de desplazar los átomos de H adsorbidos, la adsorción puede únicamente comenzar a potenciales donde suficientes centros activos de Pt comiencen a estar libres de H, es decir cercano a 0,2 V vs. RHE para un electrodo de Pt policristalino. El segundo tipo de ruptura requiere la disociación de H_2O , la cual es donadora de O de la reacción, a potenciales mayores, en los cuales la competición entre la molécula de metanol y de agua es importante. Cuando el electrodo es de Pt puro la interacción del agua con el catalizador sólo es posible de modo eficiente a potenciales por encima de 0,4-0,45 V vs. RHE. Por tal razón no se puede iniciar la oxidación de metanol a CO_2 sobre Pt puro por debajo de 0,45V. Sin embargo, la capa de adsorbato no presenta una buena reactividad debajo de al menos 0,7 V vs. RHE, es decir, a potenciales que no son de interés tecnológico [27, 41,49]. Gasteiger et al.[53] han sugerido que la remoción oxidativa del CO generado como especie intermedia conduce a una situación similar a la que se ha descrito para la reacción HOR en presencia de CO, es decir inhibiendo la actividad del electrocatalizador para la MOR. Por lo tanto es la etapa determinante de la velocidad de la reacción (rds) en la región de menor potencial. No obstante, a mayores potenciales, cerca de 0,7 V, la adsorción de metanol se convierte en responsable de la rds nuevamente y en esta región la velocidad de reacción pasa por un máximo y luego decae.

Con respecto a la eliminación de CO de la superficie de Pt, tal como hemos visto anteriormente, es de suma importancia la presencia de especies de Pt–OH. Se ha descrito que la interacción del intermedio de reacción CH_xO con los radicales hidroxilo es responsable de la generación de ácido fórmico HCOOH [27,78,80], de acuerdo con la siguiente ecuación:



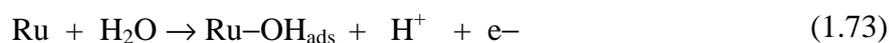
También se ha planteado que la etapa determinante de la rds de la MOR es la ruptura del primer H del grupo metilo, expresada mediante la reacción:



Uno de los factores que inciden en la complejidad de las reacciones de adsorción y de oxidación de metanol es la fuerte dependencia de la MOR con respecto a la estructura de Pt expuesta. Muchos estudios realizados por voltamperometría cíclica y corroborados mediante FTIR han demostrado la sensibilidad de la reacción a la estructura de la superficie cristalográfica [51,73, 76,83]. Experimentos realizados con Pt en contacto con metanol a 0,05 V, potencial en que la adsorción de metanol no es significativa, demostraron que de las tres superficies, solamente Pt(100) presentó una curva bien definida para la adsorción disociativa de metanol. Este proceso se observó como un pico bien definido a 0,35 V, que se sobrepone sobre el de la corriente de desorción de H. El proceso de adsorción causa el bloqueo de la superficie del electrodo en Pt (100) y además casi no se observa ninguna actividad de oxidación hasta cerca de 0,72 V vs. RHE [27, 80]. En contraste con este comportamiento, en el caso de Pt(111) no se observa ninguna indicación de adsorción disociativa o bloqueo superficial. En el caso de Pt(110), se observa una menor corriente en la región de adsorción de H, lo cual indica un boqueo parcial al inicio del barrido de potencial. En el rango de potencial entre 0,45 y 0,65 V, se observa que el Pt (111) presenta la mayor corriente de oxidación, seguido por Pt(110) y Pt(100). Adicionalmente, se ha debatido ampliamente la influencia del electrolito soporte (aniones presentes) sobre la velocidad de la reacción de MOR. En particular, algunos aniones pueden actuar como barrera para la adsorción de metanol. Los dos electrolitos usados más comúnmente, HClO₄ y H₂SO₄ han sido objeto de estudio, destacándose que los iones perclorato no se adsorben específicamente sobre Pt, mientras que la adsorción de aniones sulfato ha sido bien establecida mediante análisis FTIR. El sulfato se adsorbe más fuertemente sobre Pt(111) que sobre Pt(100). Se detecta esta adsorción sobre Pt(111) en H₂SO₄ 0,5 M a potenciales entre 0,35 y 0,5 V vs. RHE, lo cual es indicativo de que los aniones sulfato impiden parcialmente la MOR para la deshidrogenación y posterior transferencia electrónica[27,64, 78, 80].

1.5.2.2. Oxidación de metanol sobre electrocatalizadores de PtRu

Se han propuesto diversos catalizadores binarios y ternarios basados en Pt para la oxidación de metanol en las últimas décadas[61, 62, 65,81-83]. El metal promotor debe cumplir con el requisito de formar especies que contengan oxígeno a bajos potenciales sobre la superficie con el objetivo de incrementar la actividad catalítica del Pt hacia la oxidación de metanol. En vista de que muchos de los metales con capacidad de adsorber oxígeno, tales como Sn, Bi, Mo, Re y Ru, también pueden producir efectos negativos como inhibir la adsorción de metanol o no resultan suficientemente estables para su uso a tiempos prolongados, como es requerido en las celdas de combustible, los resultados más prometedores los presenta la combinación de PtRu [27,63,65,76, 82,84]. Con respecto al Ru puro se ha demostrado mediante estudios electroquímicos que la adsorción y electrooxidación de metanol sobre electrodos policristalinos de Ru es prácticamente nula a temperatura ambiente (25 °C) en el intervalo de potencial de interés de las celdas de tipo PEFCs, aunque se observa una mejora en la actividad a temperaturas mayores de 60 °C [27]. Se ha referenciado ampliamente en la literatura una mejora producida por la adición de Ru sobre superficies de Pt en la electrooxidación de metanol, enfatizándose en el mecanismo bifuncional, que sugiere un efecto sinérgico en la actividad producido por ambos metales, el Pt en adsorber y disociar al metanol y el Ru en lograr la oxidación de los residuos adsorbidos, en particular el CO y -CHO [27, 47,49]. La etapa más importante sobre Ru es la disociación del H₂O para formar especies hidroxiladas de Ru, de manera similar a lo que ocurre sobre Pt, lo que puede representarse, según la ecuación:



Posteriormente el CO_{ads} sobre Pt reacciona con las especies de Ru hidroxiladas para producir CO₂, como se ha presentado en la ecuación (1.67).

Muchas investigaciones enfatizan que el efecto catalítico de PtRu depende del método de preparación, entre los que destacan: electrodeposición [85], deposición en fase vapor, adsorción de Ru sobre superficies de Pt cristalinas, Pt(hkl), deposición espontánea [56,58,64], deposición forzada [86] y microemulsión [87], entre otras. La mejora depende en gran medida del potencial de electrodo y de la relación de composición superficial Ru:Pt [53,80,88].

En lo que respecta a la composición de PtRu óptima para la electrooxidación de metanol, no existe un consenso, lo cual puede entenderse tomando en cuenta la complejidad del proceso, puesto que si bien los átomos de Ru presentan actividad para la adsorción/oxidación del CO generado como intermedio de la reacción, la electrooxidación de metanol es prácticamente nula sobre este metal a bajas temperaturas. Adicionalmente, la adsorción de metanol requiere de varios átomos de Pt, de 3 a 4, tomando en cuenta la disposición horizontal que adopta la molécula de CO sobre la superficie. De aquí que el efecto de bloqueo originado por Ru en la superficie implica lograr una composición límite en la fracción de Ru requerida para mejorar la reacción en el ánodo. Investigaciones conducidas por Gasteiger et al. [88] puntualizan que el contenido óptimo de Ru en la superficie varía con la temperatura de la MOR, incrementando de un 10 at% a 25 °C hasta un valor cercano a 30 at% a 60 °C. Proponen que la actividad de Ru hacia la adsorción disociativa de metanol está fuertemente influida por la temperatura a un potencial de 0,4 V vs. RHE. Encontraron que para composiciones de 33 a 46 % de Ru, la energía de activación fue de 60 kJmol⁻¹, lo cual refleja la activación de la adsorción disociativa de metanol, mientras a 10 % es de 30 kJmol⁻¹, indicando la hipótesis de que la migración de los residuos de CO_{ads} es la etapa determinante de la velocidad a temperaturas altas. La oxidación de metanol sobre PtRu electrodepositado sobre carbón vítreo fue investigada por Sieben et al. [85], en el rango de composición de 0 a 20% en Ru en soluciones de metanol entre 0,1 y 2 M y temperaturas entre 23 y 50 °C, encontrando que las pendientes de Tafel dependían de la composición de Ru, variando entre 120 y 140 mV/dec en las aleaciones, mientras que con Pt estuvieron en el rango de 100 a 120 mV/dec. La energía de activación calculada a partir de curvas de Arrhenius mostraron el valor más bajo de 30 kJmol⁻¹ en las aleaciones de PtRu, mientras que para Pt calcularon un valor más alto de aproximadamente 58,8 kJmol⁻¹, destacando con ello la importante contribución de Ru sobre Pt en la activación de la MOR. Las investigaciones de Aricó et al. [84], analizando la MOR sobre catalizadores nanoparticulados de PtRu no soportados, encontraron que a bajos sobrepotenciales anódicos y altas temperaturas, se observa un incremento en la actividad específica con el aumento de la composición de Ru, siendo máxima en los electrocatalizadores preparados con 50 % de Ru.

Los resultados concernientes al efecto de la composición de Ru en catalizadores de PtRu, demuestran una amplia disparidad que también ha sido explicada en función del tipo de especies de Ru presentes en la superficie [55, 75,89]. En tal sentido, se sabe que

el Ru puede aparecer en forma metálica, óxido de rutenio (RuO_2) u óxido hidratado de rutenio (RuO_xH_y). También es posible que las diferentes especies de Ru puedan estar implicadas en el efecto promocional para la oxidación de metanol y de los residuos de CO intermedios de la MOR [75].

Los trabajos realizados hasta el momento con PtRu ponen de relieve la importancia de investigar nuevas formas de preparación de estos catalizadores que permitan optimizar el contenido de PtRu, además de otras características, con el objetivo de mejorar la actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol con aplicaciones a DMFCs.

1.6. Electrocatalizadores basados en Pt para PEFCs y DMFCs

1.6.1. Soportes de carbono usados en la preparación de catalizadores basados en Platino

Diferentes formas alotrópicas de carbono se han sido utilizado como sustratos para sintetizar catalizadores basados en Pt mediante diversos métodos entre los que destacan: la reducción especies de Pt (IV) y Ru (III) o a partir de complejos de carbonilo en etilenglicol o soluciones de formiato [69,71], utilizando también en algunos casos el método de microemulsiones en aceite-de agua [87], la radiación de microondas [90] o el intercambio galvánico [91-95]. Sin embargo, los negros de carbón y los carbones activos han sido los soportes más utilizados para pilas de combustible de baja temperatura debido a sus características únicas de gran área superficial, conductividad eléctrica, la porosidad, la estabilidad y el bajo coste [59,68,87, 96-99]. La morfología y distribución de tamaño de las partículas de los negros de carbón depende de la materia prima y del proceso de descomposición térmica. Los carbones Vulcan XC-72 y XC-72R [100], son negros de carbón obtenidos a partir de la pirólisis de las fracciones de gas natural o petróleo, que pueden considerarse formas amorfas de carbón grafítico con forma esférica de aproximadamente 50 nm de diámetro que pueden formar agregados en esférulas de alrededor 250 nm de tamaño [99,101]. El Vulcan XC-72R tiene un área superficial de $218 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un volumen de poro de $0,41 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, un volumen de mesoporos de $0,37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, un volumen de microporos de $0,036 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y una área de microporo de $65,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [62,99,102].

Se ha observado que los negros de carbón tienen un gran número de defectos estructurales que afectan a su reproducibilidad como sustratos [62,96,103-104]. Por esta razón, estos carbonos deben ser normalmente funcionalizados por medio de tratamientos de oxidación superficial para crear grupos orgánicos oxigenados que pueden servir como puntos de nucleación para los precursores metálicos. Los grupos oxigenados ayudan a disminuir la hidrofobicidad de carbono, favoreciendo de este modo la accesibilidad de los precursores metálicos acuosos, mientras que los grupos menos ácidos aumentan la interacción entre el precursor de metal y el soporte de carbono, evitando así la tendencia a la sinterización del metal en el carbón. [96, 105].

La funcionalización de la superficie de los carbonos puede realizarse por diversas formas, entre ellas, el tratamiento con ácidos fuertes oxidantes tales como nítrico, sulfúrico, fosfórico, sulfónico y sus mezclas, o por medio de hidróxido de sodio, amoníaco y peróxido de hidrógeno [98, 101,105-109]. Los gases tales como oxígeno o de mezclas de oxígeno con nitrógeno, oxidación térmica [100, 104,106], y la oxidación electroquímica mediante pulsos de corriente o potencial, a potencial constante o ciclados de potencial, también se han aplicado [108,110-113]. Generalmente se ha confirmado el efecto positivo de la introducción de compuestos oxigenados superficiales, debido a la formación consecutiva de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo por medio de oxidaciones sucesivas [109].

Por otro lado, los grupos hidroquinona $C_6H_4(OH)_2$ (HQ) presentes en los carbonos, que pueden ser oxidados a grupos quinona $C_6H_4O_2$ (Q), puede mejorar las propiedades electrocatalíticas y la estabilidad de los catalizadores en las condiciones de operación de las pilas de combustible [62,99,106, 111-116].

Sin embargo, las condiciones oxidantes extremas como la elevada temperatura, humedad y bajos pH pueden afectar negativamente el rendimiento y la durabilidad de los ánodos PEM porque el carbono puede ser oxidado a CO y CO₂[62].

En lo mejor de nuestro conocimiento, poca atención se ha dedicado a estudiar el efecto de la generación de grupos funcionales de oxígeno en la deposición de cobre sobre soportes de carbono. Li et al. ha reportan el aumento de los núcleos de Cu en el proceso de electrodeposición Cu al aumentar la cantidad de grupos carbonilo en fibras de carbono mediante el incremento de la temperatura en los tratamientos térmicos [108]. Por tal razón, se incluyó en esta tesis el estudio en profundidad de la oxidación por

vías electroquímicas del carbón Vulcan XC72R previo a la síntesis de los catalizadores *core-shell* de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C .

1.7. Estado del arte sobre catalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura *core-shell*.

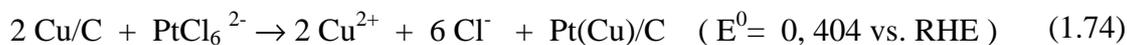
La comercialización de las pilas de combustible se enfrenta a diversos retos que deberán ser afrontados con base a la investigación científica. El alto coste del Pt y su escasez en la tierra ponen en evidencia la necesidad de investigar métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de catalizadores con propiedades óptimas de tamaño y distribución de las partículas así como también el uso de soportes que contribuyan a su dispersión homogénea. Un paso más en la economía de Pt ha sido la reducción de su contenido mediante la síntesis de nanopartículas *core-shell* en las que el Pt está en la superficie de un núcleo de metal de sacrificio. En este sentido, Shao et al. [117] han sintetizado nanopartículas *core-shell* de Pd (Co) cubiertas por una monocapa de Pt. En este caso, una envoltura (*shell*) de Pd cubre un núcleo Co después de un intercambio galvánico entre la superficie de las nanopartículas de Co y los iones de Pd^{2+} en solución y, después, se deposita una monocapa de Pt por intercambio galvánico con una monocapa de Cu depositada previamente a bajo potencial sobre esta estructura *core-shell*. De esta forma, el metal de sacrificio del núcleo queda protegido por la capa exterior de metal noble, evitando así su disolución en el electrolito. Por otro lado, la técnica ha sido utilizada por el grupo de Tegou y colaboradores [91] sobre sustratos de carbono vítreo (GC) para la electrodeposición de cobre en la síntesis de depósitos de Pt–Au y Pt–Cu por intercambio galvánico, obteniendo partículas con tamaños de unos pocos cientos de nanómetros, que mostraron las típicas características superficiales electroquímicas de Pt y Au para su utilización en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Este procedimiento fue ampliado por Papadimitriou et al. [92] para obtener recubrimientos de Pt y Au sobre depósitos de Cu, Fe, Co y Ni soportados sobre sustratos de GC que se aplicaron para la (HOR), con resultados satisfactorios. El intercambio galvánico también fue utilizado por Mohl y colaboradores para preparar nanotubos bimetálicos de CuPd y CuPt partiendo de nanotubos monocristalinos de cobre [7, 93] y en la síntesis de varillas nanoporosas de Au, Pt y Pd partiendo de nanovarillas de Ni como una plantilla de sacrificio, para aplicaciones catalíticas. Estas

estructuras nanoporosas proporcionan una nueva forma de catalizadores no-soportados que contrastan con los soportados que se usan normalmente, pudiendo sintetizarse en tamaños uniformes y separados de la mezcla de reacción sin agregación de las partículas [94]. Aparte de una cobertura completa de la plantilla (*template*) de sacrificio, se han comprobado cambios significativos en las propiedades estructurales del catalizador, principalmente interacciones metálicas entre el metal no-noble y el noble, lo que conlleva a estrés superficial y cambios en las propiedades electrónicas de la monocapa de metal noble , y en términos generales a la mejora de las propiedades catalíticas con respecto a las nanopartículas del metal puro, como se ha demostrado en diversas investigaciones [59,66,67, 91-94 , 117].

1.7.1. Preparación de estructuras *core-shell* de PtRu(Nu)/C mediante electrodeposición de un núcleo, intercambio galvánico y deposición espontánea.

Esta investigación doctoral ha trabajado en la síntesis de electrocatalizadores con estructura *core-shell* del tipo PtRu(Nu)/C, en un proceso de tres etapas, mediante la deposición potencioestática de un núcleo de metal no noble, que representamos como (Nu), experimentando con el Cu y Ni, el cual es intercambiado total o parcialmente por Pt usando intercambio galvánico, técnica conocida también como transmetalación redox, y posteriormente la deposición de especies de Ru.

De acuerdo con la serie electromotriz, el Cu metálico puede ser intercambiado galvánicamente por Pt [91,92,118-120], de acuerdo con la siguiente reacción:



En esta reacción existe una marcada diferencia entre el potencial estándar (E^0) del par $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ (+0,744 V vs. RHE) y la del par Cu^{2+}/Cu (0,34 V vs. RHE) de 0,404 V. De forma similar pueden obtenerse depósitos de Pt sobre Ni, de acuerdo con la reacción de intercambio galvánico que sigue:



La diferencia entre el valor del potencial estándar (E^0) de $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ (+0,744 V vs. RHE) y Ni^{2+}/Ni (-0,257 V vs. RHE) es de 1,001 V. Por tanto es adecuada para la reacción de desplazamiento por ser termodinámica y cinéticamente favorable. De esta forma se pueden obtener nanopartículas de $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ o de $\text{Pt}(\text{Ni})/\text{C}$ a partir de un núcleo nanoparticulado del metal no noble [91,92,117, 119-120]. Una de las ventajas del Cu es su abundancia y bajo coste, siendo un elemento comúnmente usado para muchas aplicaciones industriales. Adicionalmente, la electrodeposición de Cu sobre diferentes sustratos es muy conocida [120-122]. Por lo tanto, la preparación de catalizadores soportados sobre carbón con núcleo de Cu resulta más barata que la de catalizadores que contienen solamente Pt, con la posibilidad de ser aún más activos. En lo mejor de nuestro conocimiento, catalizadores con nanopartículas de $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ y de $\text{Pt}(\text{Ni})/\text{C}$ con estructura *core-shell* y tamaño controlado no han sido todavía elaborados sobre soportes típicos de carbono, como el carbon Vulcan XC72R, utilizados para aplicaciones como ánodo en celdas de combustible.

El proceso de electrodeposición de Cu está fundamentado en trabajos previos de Grujicic y Pesic [U,V] que han demostrado el efecto positivo de utilizar pH bajos, electrólito soporte y baja concentración de iones Cu^{2+} en la producción de nanopartículas de Cu bien dispersadas sobre carbón vítreo (GC) en medios sulfatados.

Otro de los metales de aleación que se presenta prometedor en la síntesis de catalizadores para las reacciones de DMFC es el níquel. El mismo se ha utilizado como electrocatalizador para la conversión de moléculas orgánicas pequeñas en medio básico debido a la formación de hidróxidos de níquel. También se ha utilizado aleado al Pt para catalizar la reacción de reducción de oxígeno en PEFCs. Adicionalmente, presenta las ventajas, al igual que el Cu, de su abundancia en la naturaleza y su relativamente bajo coste. Los recubrimientos son muy utilizados en diversas aplicaciones y se conocen bastante bien los aspectos electroquímicos para su electrodeposición en diferentes sustratos, siendo muy completos los estudios sobre los mecanismos de nucleación de níquel realizados sobre carbón vítreo en diferentes electrolitos y condiciones [123-124].

Tegou et al. [105], prepararon catalizadores mixtos con PtAu por intercambio galvánico parcial de capas de níquel que depositaron en sustratos de carbón vítreo. Este proceso implicó la sustitución espontánea de átomos de Ni por Pt y Au por inmersión en soluciones de ácido cloroplatínico y cloroáurico mixtos equimolares.

La caracterización de los depósitos de PtAu(Ni) / GC, realizada por SEM / EDS, XRD, AES y técnicas electroquímicas demostró que tanto Pt como Au coexisten en el *shell* con mínimas cantidades de Ni en el núcleo mostrando que la superficie presenta una *shell* con las características electroquímicas típicas de la superficie de Pt y Au. Estudiaron además la reacción de oxidación de borohidruro en medio básico por voltamperometría de RDE, demostrando que a sobrepotenciales bajos los catalizadores presentaron actividad catalítica similar al platino puro. Mohl et al. [94] han preparado nanovarillas porosas de Au, Pt, Pd respectivamente, producidas por la exposición de nanovarillas de Ni a soluciones acuosas de sales de los metal correspondientes. Se demostró que éstas eran estables en condiciones ambientales y presentaron alta superficie específica. Utilizadas para la reacción de hidrogenación de etileno mostraron actividad comparable a la de nanopartículas de Pt o Pd soportadas. Tarruz et al. [126] evaluaron materiales bimetálicos de Ni-Co electrodepositados sobre sustratos de Si/Ti/Ni para la oxidación de metanol en medios alcalinos. La preparación potencioestática de la muestras de CoNi se realizó seleccionando las condiciones adecuadas para lograr la relación de Co:Ni deseada. Posteriormente depositaron Pt sobre los depósitos de CoNi que fueron evaluados en la reacción de oxidación de metanol en medio alcalino, concluyendo que este material favorece la oxidación de MeOH pero no impide el daño producido por la alta concentración de NaOH. Zhao et al. [82] han desarrollado un método electroquímico de tres etapas para depositar estructuras (3D) de platino-rutenio (PtRu) y platino-rutenio-níquel PtRuNi en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). La estructura y composición elemental de los catalizadores fue caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), EDX y XRD y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). De los datos obtenidos mediante XPS se dedujo la presencia de Pt(O), Ru(O), Ni(O), Ni(OH)₂, NiOOH, RuO₂ y NiO. En comparación con el Pt/ MWCNTs, observaron una mejoría en la actividad de electrodos de PtNi/MWCNTs y PtRu/MWCNTs y una apreciable mejor resistencia al envenenamiento por CO se observó para el electrodo PtRuNi/MWCNTs.

A la luz de la revisión bibliográfica, hemos percibido la carencia de estudios sobre la electrodeposición de Ni en carbón Vulcan y nuevas formas de carbón utilizadas en aplicaciones para celdas de combustible, lo cual justifica nuestro interés en investigar la posible aplicación de electrodepositos nanoparticulados de Ni como núcleo de estructuras core-shell de Pt y PtRu para su uso en PEMFCs y DMFCs.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales de esta tesis doctoral están enfocados a la síntesis y caracterización electroquímica, estructural y morfológica de catalizadores polimetálicos basados en platino con estructura núcleo-corteza (*core-shell*) que pudieran ser utilizados en celdas de combustible de electrolito polimérico, de tipo PEMFC y DMFC, actuando como material anódico, en las reacciones de la celda. El estudio experimental se centra en la utilización de núcleos de metales no nobles, electrodepositados potencioestáticamente sobre carbón Vulcan XC72R, haciendo un estudio exhaustivo con un núcleo de Cu y otro estudio inicial con núcleo de Ni. Se pretende conseguir la estructura núcleo-corteza por sustitución parcial o total de los átomos del núcleo metálico por átomos de Pt, utilizando la técnica de intercambio galvánico (transmetalación redox) y posteriormente la modificación de la estructura de la envoltura de Pt mediante la incorporación de especies de Ru por deposición espontánea.

Teniendo como objetivo final encontrar las mejores condiciones de síntesis que permitieran preparar electrocatalizadores disminuyendo el contenido de Pt para disminuir su coste, pero manteniendo propiedades capaces de usarlos de manera eficiente en las reacciones de oxidación de CO y de metanol, se plantearon los objetivos específicos que se detallan a continuación:

- Identificación de las variables que inciden en el proceso de síntesis de los catalizadores Pt(Cu) y Pt–Ru(Cu) soportados sobre carbón Vulcan XC72R que permitan usarlos como estructura *core-shell*: potencial de deposición del Cu, la carga de Cu, el tiempo de reacción de intercambio galvánico con Pt, el tiempo de deposición espontánea de las especies de Ru y las condiciones hidrodinámicas de dichas deposiciones.
- Evaluación electroquímica de la influencia de estas variables sobre la actividad de los electrocatalizadores, haciendo uso de técnicas como cronoamperometría y voltamperometría cíclica con electrodo de disco rotatorio, en particular para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono y de metanol.
- Evaluación del efecto de diferentes tratamientos de oxidación electroquímica del carbón Vulcan XC72R previo a la síntesis de los catalizadores *core-shell* de

Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C mediante técnicas electroquímicas y caracterizando muestras relevantes mediante XPS del soporte de carbón, TEM-EDX, HRTEM y FFT.

- Caracterización morfológica y estructural de los catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C, en particular de los que conduzcan a las mejores prestaciones para las reacciones de oxidación de CO y metanol en medio 0,5 M H₂SO₄, una vez realizados los ensayos de optimización de la síntesis. Esta caracterización se efectuará mediante TEM, EDX, HRTEM y FFT.
- Síntesis de catalizadores de Pt(Ni)/C y de Pt–Ru(Ni)/C por intercambio galvánico del Ni con el Pt y posterior deposición espontánea de especies de Ru. Estudio inicial comparativo con los electrocatalizadores de núcleo de Cu y análisis de la oxidación de CO y metanol en medio ácido en los electrocatalizadores de Pt–Ru(Ni)/C.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

El material soporte de los catalizadores fue carbón Vulcan XC72R adquirido en E-TEK con tamaño de partícula y área superficial de aproximadamente 30 nm y 250 m² g⁻¹, respectivamente [99]. Una suspensión de α -alumina y γ -alumina (Al₂O₃), 0,3 y 0,05 μ m de Buehler Micropolish II desaglomerada y un paño de fieltro de pulido Buehler PSA se utilizaron para el pulido de las superficies de carbón vítreo. El H₂SO₄ grado analítico 96 % en peso de Acros Organics y HClO₄ suministrado por Merck se utilizaron para preparar las disoluciones 0,5 M de H₂SO₄ usada como electrolito soporte en los experimentos voltamperométricos y las de HClO₄ usada en las disoluciones. Se utilizó RuCl₃.xH₂O y H₂PtCl₆, obtenidos de Merck para preparar las disoluciones de RuCl₃ 8,0 mM en HClO₄ 0,1 M (solución de Ru(III) y 1 mM de H₂PtCl₆ en 0,1M de HClO₄ (solución de Pt(IV)) utilizadas en los experimentos de deposición espontánea de especies de Ru y de intercambio galvánico. Se utilizó CuSO₄.5H₂O de Panreac para preparar la solución de CuSO₄ 1mM en Na₂SO₄ 0,1 M en medio H₂SO₄ 0,5 M para los experimentos de deposición de cobre. Metanol al 99,9% de Panreac se utilizó para preparar la solución de 1M en metanol usada en los experimentos de oxidación de metanol. Todas las soluciones se prepararon con agua de alta pureza obtenida de Millipore Milli Q Systems (resistividad > 18 M Ω cm). Se utilizó N₂, con una pureza del 99,999% (Linde 5.0) como el gas inerte para desoxigenar las disoluciones de las celdas. El monóxido de carbono, CO con pureza del 99,9% (Linde 3,0) se utilizó en los ensayos de oxidación de CO (*stripping de CO*).

Se utilizaron: Ni(SO₃NH₂)₂. xH₂O (sulfamato de níquel (II), cristalino); NiCl₂.6H₂O al 99,95% y H₃BO₃, granular al 99,99% de Alfa Aesar (Johnson Matthey Company) para preparar las soluciones 10 mM, 5 mM y 1,0 mM de Ni(II) usadas en la deposición de núcleos de Ni.

3.2. Instrumentación electroquímica

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda termostatzada cilíndrica convencional de tres electrodos de pared doble de vidrio Metrohm de 200 mL de capacidad. Se utilizó como electrodo de referencia (RE) uno de plata-cloruro de plata de doble unión Ag | AgCl | KCl (sat), con potencial de 0,199 V a 25°C de Metrohm. Este electrodo se preparó llenando con cloruro de potasio saturado el compartimento interno, mientras que en el compartimento exterior del electrodo se colocó la disolución de trabajo correspondiente a cada experimento, estando en contacto ambas fases líquidas a través de un diafragma. El electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) consistió en una barra de platino insertada en un adaptador de polipropileno (PP) con área geométrica expuesta de 3,78 cm². La disposición de los electrodos en la celda y el electrodo de disco rotatorio (RDE) con electrodo de carbon vítreo (GC) se muestran en la **Figura 3.1**.



Fig.3.1. Disposición de los electrodos en la celda termostatzada: electrodo de trabajo (W) depositado sobre un RDE, referencia (RE) y contraelectrodo (CE).

El electrodo de trabajo en los experimentos se preparó usando un disco de carbon vítreo (GC, *glassy carbon*) de sección de $0,071\text{cm}^2$ de Metrohm. Estos discos de GC fueron insertados en soportes cilíndricos de base poliéter-éter-cetona (PEEK) con un diámetro basal de 10 mm y disponían de un orificio en su parte posterior para su acoplamiento a un sistema de disco rotatorio (RDE) controlador de la velocidad de rotación (ω), suministrado por Echochemie Autolab. El mismo permitía la variación de ω entre 100 y 10 000 rpm con una precisión de ± 1 rpm.

Los potenciales presentados en este trabajo se dan con referencia al electrodo de Ag/AgCl/KCl (sat) con un potencial de 0,199V a 25°C. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura constante de $25,0 \pm 0,1$ °C por circulación de agua a través de la doble pared de la celda utilizando un termostato Julabo MP-5.

Las mediciones electroquímicas se efectuaron con un potenciostato-galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT100, controlado mediante el software NOVA 1.10 de Metrohm Autolab (Utrecht, The Netherlands), cuya imagen se muestra en la **Figura 3.2**

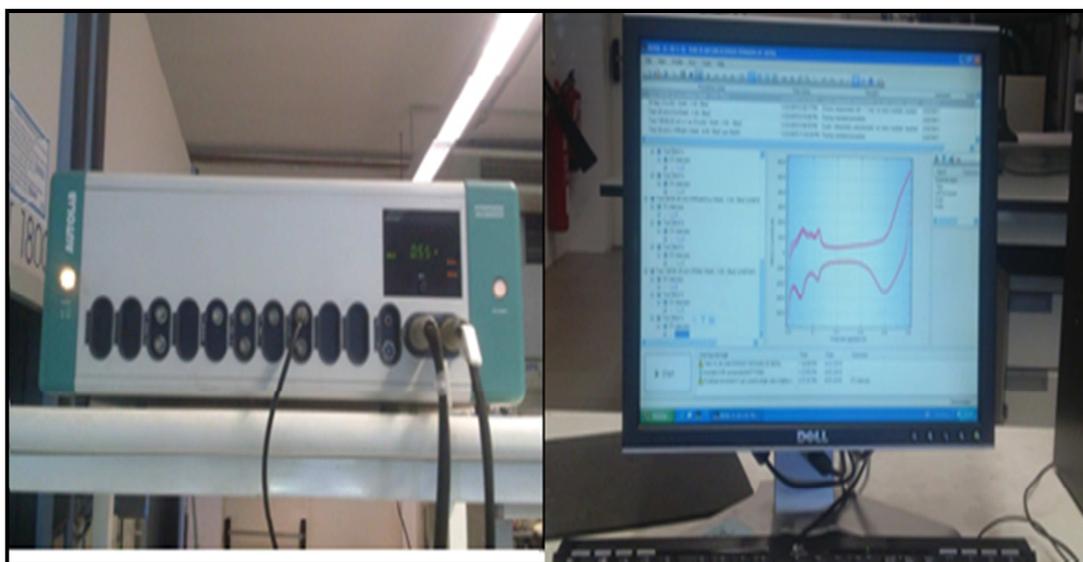


Fig.3.2. Potenciostato - galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT100 y software NOVA 1.10 utilizados en las mediciones electroquímicas.

3.3. Metodología utilizada para la de síntesis de los catalizadores *core-shell* de PtRu(Nu)/C

3.3.1. Acondicionamiento del electrodo

El electrodo de GC se pulió previamente sobre un paño Buehler PSA impregnado de suspensión de Al₂O₃ de 0,3 y 0,05 μm, en forma consecutiva, hasta conseguir un brillo especular. Entre cada etapa de pulido se enjuagó con agua Milli-Q contenida en un vial en un baño de ultrasonidos y se secó bajo una lámpara de 40 W.

3.3.2. Preparación del soporte de carbón

Se preparó la tinta pesando en un vial cuidadosamente 4 mg de carbón vulcan XC72R con una exactitud de ± 0,01 mg utilizando una balanza analítica AG 245 Mettler-Toledo. Se adicionaron 4 mL de agua Milli-Q con micropipeta Witopet de Witeg para obtener una dispersión de concentración 1,0 mg mL⁻¹ que se colocó en un baño de ultrasonidos durante aproximadamente 45 minutos hasta su dispersión completa. Posteriormente, usando micropipeta se depositó un volumen de 20 μL (0,28 mg cm⁻²) de tinta en porciones de 4 μL, sobre el electrodo de GC. Entre una porción y otra de tinta depositada se dejó secar utilizando una lámpara de 40 W y luego se mantuvo a temperatura ambiente en un recipiente tapado para evitar contaminación **Figura 3.3.**

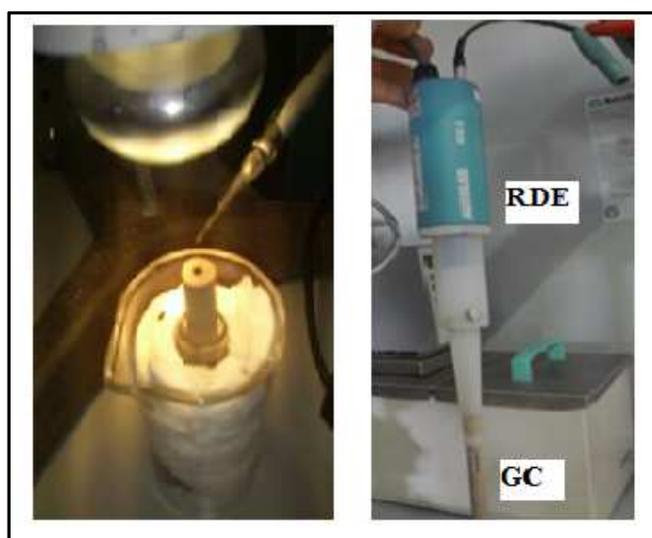


Fig.3.3. Preparación del soporte de carbón Vulcan XC72R sobre el electrodo de GC y su acoplamiento en el RDE para su utilización como electrodo de trabajo.

Cada electrodo de GC cubierto con una tinta de carbón (C/GC), se acopló a un RDE Ecochemie Autolab para ser utilizado como el electrodo de trabajo. Para realizar una limpieza de la superficie, se registraron voltamperogramas cíclicos en H_2SO_4 0,5 M entre -0,2 y 0,8 V con velocidades de barrido de 100, 50 y 20 mVs^{-1} realizando 10, 5 y 3 ciclos sucesivamente, utilizando un potenciostato-galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT100 con control computarizado mediante el software NOVA 1.10. Para estas mediciones, el electrolito se desaireaba previamente por burbujeo de N_2 durante 30 min y un flujo de N_2 se mantuvo sobre él durante los ciclos de potencial. Se aplicó el mismo protocolo de limpieza para los diferentes electrodos antes de la oxidación del CO y de metanol. Tales voltamperogramas cíclicos fueron en general prácticamente estacionarios después del segundo barrido, confirmando la estabilidad de la preparación y la limpieza del electrodo.

3.3.3. Electrodeposición potenciostática del núcleo de metal no noble

Para realizar la electrodeposición de Cu a los diferentes potenciales ensayados entre -0,2 y -0,8 V se colocaba el electrodo de C/GC acoplado a un RDE Ecochemie Autolab en la disolución de electrolito CuSO_4 1,0 mM + H_2SO_4 0,01 M + Na_2SO_4 0,1 M, denominada solución de Cu (II) en la segunda celda (Celda 2). Se desaireaba la solución por burbujeo de N_2 durante 30 minutos manteniendo un flujo de N_2 sobre la misma durante la medición. El electrodo RDE se ponía a 100 rpm en cada uno de los experimentos y se procedía a determinar el tiempo requerido para que al pasar una corriente constante se obtuviera la carga determinada. En los experimentos realizados para determinar la influencia del potencial de deposición de Cu, esta carga se mantuvo en un valor constante de 40mC. La eficiencia del proceso fue determinada por *stripping* de Cu en la misma solución, es decir, mediante la integración de la carga del pico de disolución de Cu realizando el barrido del potencial entre -0,2 a 0,8 V a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , sin rotación del electrodo y pasando N_2 por encima de la disolución. A continuación se repitió el proceso de electrodeposición de cobre en idénticas condiciones. Ver **Figura 3.4**.

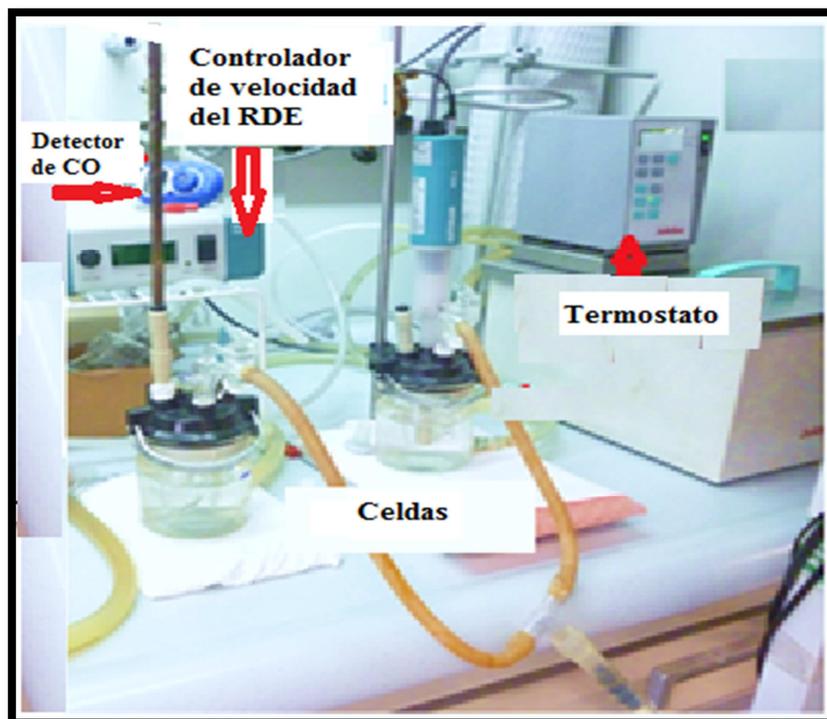


Fig. 3.4. Imagen de las celdas, termostato, controlador de velocidad del RDE y detector de CO utilizados en las pruebas electroquímicas.

3.3.4. Intercambio galvánico del metal por platino

Teniendo el electrodo recubierto de Cu (o Ni según el caso), se procedía a sacarlo de la celda y lavarlo cuidadosamente con agua sumergiéndolo inmediatamente en una tercera celda (Celda 3), donde se realizaba la deposición de nanopartículas de Pt en una disolución de ácido hexacloroplatínico (1,0 mM de H_2PtCl_6 en 0,1 M de HClO_4), que denominamos solución de Pt(IV), la cual fue previamente desaireada pasando N_2 durante 30 minutos. Luego de introducir el electrodo en la disolución se mantenía su rotación a 100 rpm por un tiempo de 30 minutos para realizar la reacción de intercambio galvánico de Cu por Pt (transmetalación redox). Posterior a esta etapa el electrodo recubierto de platino, que designamos como Pt(Cu)/C, se lavó cuidadosamente en agua e inmediatamente se realizó la voltamperometría cíclica (CV) de caracterización en H_2SO_4 0,5 M en la celda correspondiente (Celda 1), previamente desaireada. El electrodo así preparado estuvo listo para comprobar su tolerancia al CO mediante la prueba de *stripping* de CO. Seguidamente se realizó otra CV de control (post-

stripping) consistente en dos barridos de potencial a 20 mV s^{-1} para comprobar la integridad del electrodo.

3.3.5. Deposición espontánea de especies de rutenio

Los electrodos de Pt-Ru(Cu)/C se prepararon de manera similar, colocando el electrodo de Pt(Cu)/C sintetizado previamente dentro de la Celda-4, **Figura 3.5**, que contenía disolución de Ru(III) ($8,0 \text{ mM RuCl}_3$ en $0,1 \text{ M HClO}_4$), la cual había sido previamente desaireada. Manteniendo el RDE sin rotación, se mantuvo en la disolución por 30 minutos, dejando pasar N_2 encima de la misma.

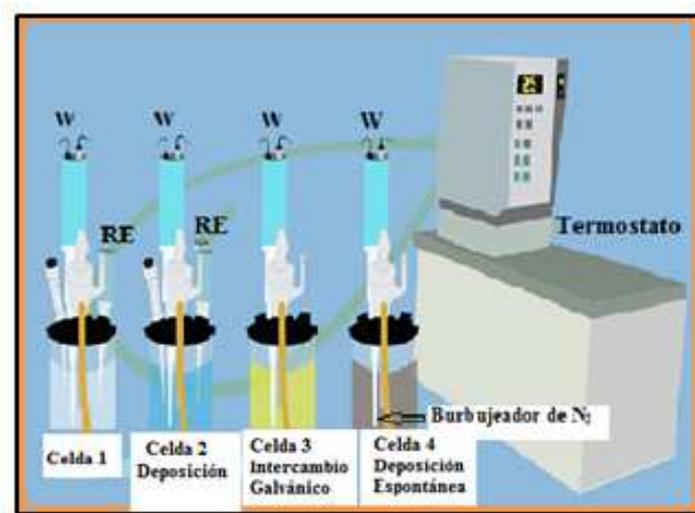


Fig. 3.5. Esquema general de la distribución de las celdas usadas en el procedimiento de preparación de los electrocatalizadores de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C. La misma distribución se usó para preparar los de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C.

En un primer estudio publicado [113] por nosotros, se investigó la influencia del potencial de deposición de Cu en las propiedades de los catalizadores de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C seleccionando el tiempo de 30 min debido a que en experimentos preliminares de nuestro grupo de investigación realizados sobre catalizadores comerciales de Pt/C se obtuvieron grados de recubrimiento (θ) de las nanopartículas de Pt de valores intermedios, que fueron adecuados para la oxidación de CO [127, 128].

Cabe señalar que todos los electrolitos utilizados en las celdas fueron recién preparados, excepto la solución de Ru (III) porque, de acuerdo con la literatura consultada y nuestra experiencia previa, la deposición espontánea de las especies de Ru sobre Pt tenía mejor

comportamiento cuando se utilizan soluciones envejecidas de Ru (III) por lo menos una semana antes de su utilización para garantizar la formación de complejos estables de Ru [128,129]. Estas soluciones fueron reutilizadas al menos durante 10 experimentos y posteriormente se descartaban para utilizar otra.

3.3.6. Estudio de la oxidación electroquímica del soporte de carbón en la síntesis de catalizadores de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C

Otra parte de la investigación de esta tesis doctoral se enfocó en el estudio de la oxidación electroquímica del soporte de carbón Vulcan XC72R previo a la deposición de Cu durante la síntesis de la estructura core-shell de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C usando el mismo procedimiento de tres etapas descrito previamente.

Después de realizar la limpieza del electrodo de carbón en la solución desaireada de H₂SO₄ 0,5 M mediante voltamperometría cíclica entre -0,2 y 0,80 V a 100, 50, y 20 mV s⁻¹ durante 10, 5 y 3 ciclos, respectivamente, en la misma celda y electrolito, se aplicaron tres procedimientos de activación diferentes:

- (i) Oxidación potencioestática del carbono durante 100 s, 200 s, 300 s entre 1,4 y 2,0 V (vs Ag/AgCl (sat));
- (ii) 10 ciclos consecutivos de 10 mV s⁻¹ entre -0,2 V y distintos límites anódicos hasta 2,0 V y
- (iii) Oxidación potencioestática durante 300 s a diferentes potenciales de hasta 2,0 V seguido de un barrido potenciodinámico a 10 mV s⁻¹ hasta el límite catódico de 0,0 V. Después de todos estos tratamientos de activación, se aplicó siempre el protocolo de limpieza y se realizó la preparación de los catalizadores core-shell Pt (Cu) / C y Pt-Ru (Cu) /C tal como se ha señalado en el procedimiento general de tres etapas de síntesis.

3.3.7. Optimización de la síntesis de Pt(Cu)/C y PtRu(Cu)/C

En esta parte del estudio, los electrodos de trabajo con estructura core-shell de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C se prepararon con un procedimiento similar al descrito previamente, realizando diferentes modificaciones con el fin de optimizar las condiciones involucradas en el proceso de síntesis. Brevemente, el procedimiento comprendió las

siguientes etapas consecutivas descritas previamente de 3.3.3 a 3.3.5, como se describe en el esquema presentado en la **Figura 3.5**. Para la deposición potenciostática de núcleos de Cu se decidió usar un potencial constante de -0,3 V porque las propiedades de los electrocatalizadores fueron mejores cuando se utilizó tal potencial. La velocidad de rotación del RDE se mantuvo a 100 rpm en la solución de Cu (II). Posteriormente se determinó la eficiencia de deposición de este electrodo de Cu/C a través de la oxidación de Cu en la misma solución después de barrer el potencial desde -0,2 hasta 0,8 V a 10 mV s⁻¹ y se procedía a recubrir el electrodo de carbón nuevamente con el cobre.

Las modificaciones introducidas fueron:

i) Variación en la carga de Cu electrodepositada a -0.3 V, entre 20 y 50 mC, a velocidad de rotación de 100 rpm del RDE en solución de Cu(II). Los parámetros de deposición sucesiva de las especies de Pt y Ru se mantuvieron constantes como se indica: el intercambio galvánico con Pt durante 30 minutos a 100 rpm y la deposición espontánea de las especies de Ru durante 30 minutos sin rotación.

ii) Variación del tiempo de deposición en el electrolito de Pt(IV) por intercambio galvánico, entre 10 y 60 minutos. Los otros parámetros se mantuvieron constantes: la electrodeposición de Cu de 40 mC, a -0.3 V y 100 rpm y deposición espontánea de especies de Ru durante 30 minutos sin rotación.

iii) Variación en el tiempo de la deposición espontánea de las especies de rutenio, entre 10 y 60 minutos sin rotación. Los otros parámetros se mantuvieron constantes: la electrodeposición de Cu de 40 mC, a -0.3V y el intercambio galvánico con Pt durante 30 minutos con rotación de 100 rpm.

iv) Variación de la velocidad de rotación del RDE durante la deposición espontánea de las especies de rutenio. Los demás parámetros se mantuvieron constantes: la electrodeposición de Cu de 40 mC, en -0.3V; el intercambio galvánico con Pt durante 30 minutos a 100 rpm y deposición espontánea de las especies de rutenio durante 30 minutos.

3.3.8. Optimización de la síntesis de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C

Se estudiaron las variables que afectan la electrodeposición de Ni sobre soporte de carbon Vulcan XC72R con el objetivo de encontrar las mejores condiciones para la formación de nanopartículas de níquel que pudiesen utilizarse como posible núcleo en la síntesis de electrocatalizadores de estructura núcleo – corteza (*core-shell*) basadas en Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C. Las variables objeto de investigación en esta etapa fueron: el potencial de deposición de Ni a partir de soluciones de sulfamato de Ni(II) en medio levemente ácido (p.H =5). En estos experimentos se estudió la deposición de Ni variando el potencial entre -0,70V y -1,10V manteniendo constante una carga de 40 mC. Posteriormente se estudió el efecto de la concentración de la solución de Ni(II) a tres diferentes concentraciones: 10, 5 y 1,0 mM depositando una carga constante de níquel de 40 mC.

Con base en los mejores resultados de potencial de deposición y concentración de Ni(II) y carga de Ni, se prepararon electrodos de Ni/C que fueron utilizados como núcleo para la síntesis de electrocatalizadores de Pt(Ni)/C mediante intercambio galvánico. Se utilizó voltamperometría cíclica para identificar cualitativamente la presencia de Pt y/o Ni en los catalizadores preparados.

Posteriormente se probaron los mejores electrocatalizadores de Pt(Ni)/C como ánodos en las reacciones de oxidación de CO y de metanol en medio ácido (H_2SO_4 0.5M), para su posible utilización en Celdas de Combustible del tipo DMFCs. Utilizando la técnica de stripping de CO se analizaron tanto la carga como el potencial de pico de stripping de CO sobre estos catalizadores y mediante voltamperometría cíclica se probaron los mismos en la reacción de oxidación de metanol en medio ácido.

Finalmente se realizó una evaluación de electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C preparados por deposición espontánea de especies de rutenio a partir de Pt(Ni)/C en muestras que presentaron mejores características para la oxidación de CO. Se analizó la oxidación de metanol en medio ácido en los electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C seleccionados.

3.4. Técnicas de caracterización electroquímica

3.4.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es la técnica electroquímica fundamental más utilizada para la exploración inicial de un sistema electrodo-electrolito, la cual aporta como mínimo información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas que tienen lugar. Esta técnica tiene la capacidad de proporcionar rápidamente información considerable sobre la termodinámica de los procesos redox, la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y las reacciones químicas acopladas o procesos de adsorción [10]. Por ello, generalmente se usa la voltamperometría cíclica como primer experimento en los estudios electroanalíticos. En particular, ofrece una rápida localización de los potenciales redox de las especies electroactivas, y la evaluación conveniente del efecto del medio (electrolito) en el proceso redox, por lo cual se utiliza como criterio para el diagnóstico cualitativo de los procesos que ocurren en la interfase, como es el caso de propiedades electrocatalíticas.

La voltamperometría cíclica se fundamenta en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f . En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como velocidad de barrido. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y la técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario [11, 130]. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor del potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza en un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (I_{pa}) y corriente de pico catódico

(I_{pc}), respectivamente, así como también los valores de los potenciales de pico anódico y catódico (E_{pa}) y (E_{pc}), los cuales se relacionan con propiedades termodinámicas del sistema [9-11].

En esta investigación se utilizó la voltamperometría cíclica como la herramienta más útil, de manera general para analizar el estado superficial de los electrocatalizadores y su estabilización inicial, así como para la evaluación de la actividad catalítica de los diferentes procesos electroquímicos (adsorción/desorción de hidrógeno monoatómico ($H_{ads/des}$), oxidación de CO y oxidación de metanol. Previo a cada uno de los análisis de caracterización electroquímica, se comenzó con la desoxigenación de la disolución de trabajo (H_2SO_4 0,5 M), mediante el paso de nitrógeno durante 30 min. Posteriormente, el flujo de gas inerte se mantuvo por encima de la disolución y se efectuaron ciclos de potencial a diferentes velocidades de barrido de manera consecutiva (100, 50 y 20 $mV s^{-1}$, entre 3 y 15 ciclos), entre los límites de potencial seleccionados de -0,2 y 0,80 V (entre 0,0 y 1,0 V vs. RHE). Los voltamperogramas cíclicos eran prácticamente estacionarios a partir del segundo ciclo, indicando que el barrido de potencial efectuado inicialmente conseguía eliminar las impurezas electroactivas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador a causa de su exposición ambiental o procedente de la disolución por cualquier tipo de contaminación de los reactivos.

3.4.1.1. Cálculo del área electroquímicamente activa (ECSA)

Uno de los parámetros más importantes en electrocatalisis es el área real o área activa del electrodo o catalizador, que determina su actividad electrocatalítica. El mecanismo electrocatalítico se basa en la transferencia de carga que se produce entre la superficie del electrodo y las especies que son quimisorbidas en él. Por lo tanto, la velocidad de reacción estudiada, y por consiguiente la corriente, es proporcional al área de superficie donde ocurren estas transferencias electrónicas. A esta área se le conoce como “área electroquímicamente activa”, abreviada ECSA, por sus siglas en inglés (*Electrochemical Surface Area*).

En esta investigación se determinó el área superficial real del electrodo de platino policristalino mediante la integración de la corriente de adsorción/desorción de hidrógeno, en el rango potencial desde E_1 a E_2 , en nuestro caso de -0,2 a 0,20 V (vs. $Ag/AgCl_{sat}$), equivalente a 0,0 a 0,40 V (vs. RHE), respectivamente, obtenida a partir

del voltamperograma cíclico en una solución de H₂SO₄ 0,5 M y restando la contribución de la doble capa, mediante la expresión:

$$Q_H = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} (j - j_{dl}) dE \quad (3.1)$$

En donde ν = velocidad de barrido, que fue 20 mVs⁻¹.

La integración de la corriente en el barrido anódico nos da la cantidad de H desorbido y en el barrido catódico, la cantidad de H adsorbido. En el caso de Pt policristalino se puede asumir que la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbida en el rango de potencial mencionado anteriormente corresponde a una carga total de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$, correspondiente a la carga de una monocapa de hidrógeno en una superficie de Pt(100) (1x1) [51,131]. De manera que, dividiendo la carga obtenida Q_H , por la carga total (210 $\mu\text{C cm}^{-2}$) y la carga del electrodo expresada en ($g_{Pt} \text{ cm}^{-2}$) se obtiene el valor de ECSA ($\text{cm}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$) según la ecuación [101]:

$$ECSA (\text{cm}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}) = \frac{Q_H (\mu\text{C cm}^{-2})}{210 (\mu\text{C cm}^{-2}) \times \text{carga de electrodo} (g_{Pt} \text{ cm}^{-2})} \quad (3.2)$$

La masa en gramos de Pt depositado en el electrodo se calculó a partir del intercambio galvánico, tomando en cuenta la eficiencia del proceso de deposición de Cu o Ni (% efic.), la ley de Faraday, así como el contenido de Pt y metal (at%) obtenido mediante el análisis TEM-EDS, de donde se deducen las siguientes ecuaciones:

$$\text{mol de Cu} = Q_{Cu \text{ dep}} \left(\frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } \bar{e} \text{ Cu}}{2 \text{ mol de Cu}} \right) \times (\% \text{ eficiencia}) \quad (3.3)$$

$$\text{mol de Pt} = \text{mol de Cu} \times f_{\text{est}} \quad (3.4)$$

Donde f_{est} es un factor estequiométrico que depende del contenido de Pt y del metal núcleo obtenido por análisis EDS.

La **Figura 3.6** muestra un voltamperograma cíclico donde se observan la región de picos de adsorción/desorción de H sobre Pt seleccionada para los cálculos de ECSA.

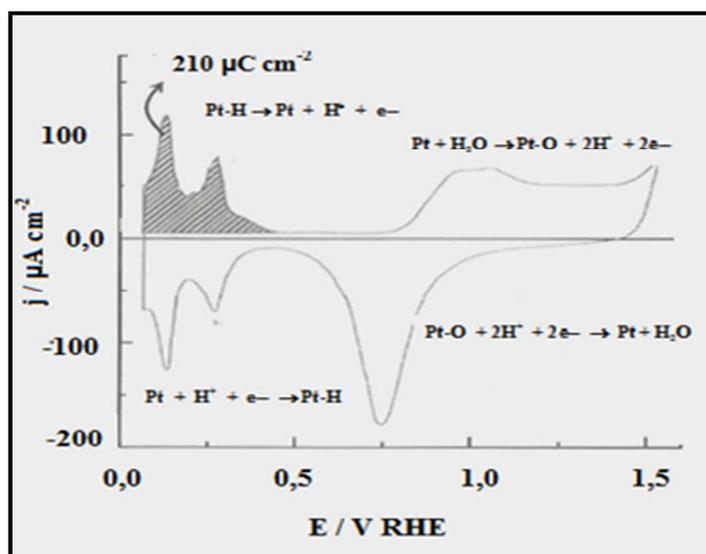


Fig. 3.6. Voltamperograma cíclico de Pt policristalino en solución de H_2SO_4 0,5 M mostrando en color resaltado la región de la carga de la oxidación de hidrógeno (Q_H), utilizada para los cálculos de ECSA de desorción de hidrógeno.

3.4.1.2. Prueba de Oxidación de metanol en medio ácido

En el caso de la reacción de oxidación de metanol (MOR), dichos procesos se evaluaron en la disolución ácida, una vez realizada la estabilización del electrocatalizador de PtRu(Cu)/C o PtRu(Ni)/C mediante barrido de potencial entre -0,2 y 0,50 V a 20 mV s^{-1} durante tres ciclos, de los cuales se escogió el segundo ciclo para analizar el comportamiento en sentido de oxidación. Debido a que dichos análisis implicaban el cambio de disolución de trabajo, una vez realizada la operación de acondicionamiento electroquímico, el electrodo era extraído de la celda, lavado cuidadosamente con agua ultrapura y secado cuidadosamente con papel absorbente. Posteriormente, el electrodo se introducía en una segunda celda de tres electrodos donde se evaluó la actividad para la oxidación de metanol en 1,0 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 . Durante una serie de experimentos la prueba de oxidación de metanol era la última en realizarse, luego de lo cual se descartaba el material catalítico para iniciar un nuevo experimento.

3.4.2. *Stripping* de monóxido de carbono

La técnica de *stripping* de CO es un tipo especial de voltamperometría cíclica, aunque también puede realizarse por voltamperometría lineal, en la que la especie electroactiva (CO) se encuentra únicamente adsorbida sobre la superficie catalítica y está ausente en el seno de la disolución. En esta investigación los experimentos de stripping de CO comprendían las siguientes etapas de operación, realizadas una vez alcanzada la estabilización del electrodo de trabajo:

- i. Burbujeo de CO a través de la disolución durante un tiempo de 15 min.
- ii. Burbujeo de N₂ a través de la disolución durante un tiempo de 30 min.
- iii. Adquisición del voltamperograma de stripping, entre -0,2 y 0,80 V a 20 mV s⁻¹

El burbujeo de gas CO se realizó bajo control potencioestático a -0,10 V, debido a que a dicho potencial la superficie de Pt se encuentra recubierta de hidrógeno monoatómico [131,132], y por lo tanto la adsorción de CO origina el intercambio entre la especie adsorbida (H_{ads}) y la que se encuentra en disolución (CO), tal como se expresa en la ecuación:



La adsorción de CO se pudo monitorizar sobre el electrocatalizador mediante cronoamperometría, observando inicialmente una señal anódica, debida a la reacción de adsorción (1.80) que luego se estabilizaba en un valor de corriente constante del orden de 1,0 μA. Luego de eliminar el CO mediante el paso de N₂, se efectuó el correspondiente voltamperograma cíclico, así como dos ciclos de potencial adicionales que permitían visualizar la recuperación de la actividad catalítica para la H_{ads/des}. La ejecución incorrecta de la prueba de stripping de CO podría ser el resultado de un incompleto recubrimiento de la superficie con CO o de la remanencia del adsorbato en disolución pese al burbujeo de N₂. Ambos problemas eran detectados durante los barridos de potencial posterior al stripping, que mostraron una total recuperación de la superficie al estado previo a la realización de esta prueba. Por ello se recomienda realizar un control preciso del flujo de los gases y de los tiempos de burbujeo para asegurar que la prueba resulte exitosa.

Por otro lado, la carga total de oxidación de CO, empleada en la determinación del área superficial electroquímicamente activa del electrocatalizador (ECSA), se calculó

mediante integración de la curva de intensidad-potencial y substrayendo la fracción correspondiente a la actividad de la doble capa electroquímica, tal y como se muestra en la **Figura 3.7**.

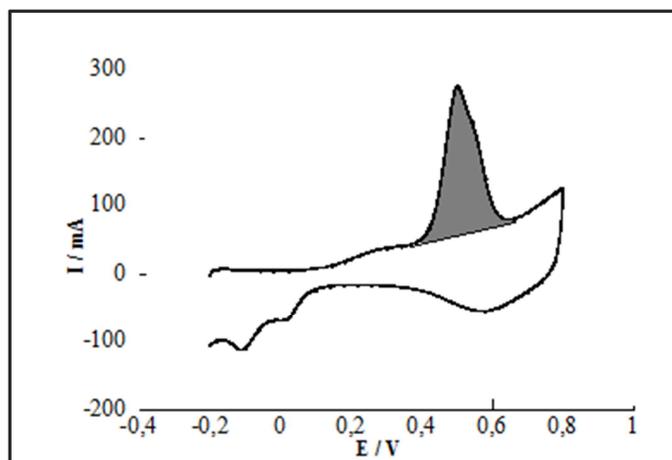


Fig. 3.7. Voltamperograma de stripping de CO en electrocatalizador de Pt(Cu)/C en solución de 0,5 M H₂SO₄ obtenido a 20 mVs⁻¹, que muestra en color resaltado la carga de la oxidación de CO (Q_{OCO}), utilizada para los cálculos de ECSA.

3.4.3. Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la aplicación de una corriente eléctrica a un sistema manteniendo un potencial controlado fijo y midiendo la respuesta de corriente durante un tiempo suficiente para que haya una reducción completa o una oxidación del compuesto objeto de estudio [10, 11,130].

Esta técnica fue utilizada en la deposición de los núcleos de la estructura core-shell, la cual se realizó mediante cronoamperometría a un potencial fijado y se observó la variación de corriente a través del tiempo hasta alcanzar una carga de deposición definida previamente en los ensayos.

También se aplicó cronoamperometría a un potencial constante de -0,10 V durante la adsorción de CO en la superficie de los catalizadores de Pt(Nu)/C y PtRu(Nu)/C (donde Nu= Cu o Ni) para luego probar su capacidad de oxidación mediante la prueba de stripping de CO, tal como se explicó previamente. En los experimentos de modificación oxidativa del soporte de carbon Vulcan XC72R también se utilizó cronoamperometría para oxidar la superficie aplicando diferentes potenciales y tiempos.

3.5. Metodología utilizada para la caracterización estructural

3.5.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y del análisis por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM: *Transmission Electron Microscope*) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones emitidos por un filamento de W o LaB₆ suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. El haz de electrones tiene densidad de corriente uniforme, cuya energía se encuentra dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen se puede ampliar aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la amplificación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara digital [133]. Esta imagen final puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. Un microscopio electrónico de transmisión tiene un poder de resolución de 0,2 nm a 200 kV. Es posible analizar la señal de los electrones incidentes, los electrones dispersados y los electrones difractados, permitiendo trabajar con diversas técnicas y obtener información en imagen y/o análisis elemental. En modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) se puede obtener la composición, tamaño de partícula y morfología con resolución de 1 nm. La técnica STEM acompañada del detector de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX: Energy-Dispersive X-ray) permite obtener el microanálisis EDX, en el cual el área puede ser hasta de 1 nm², con resolución energética de mayor a 136 eV permite la determinación de elementos con números atómicos superiores a 4 [134].

En la **Figura 3.8** se presenta un esquema general de un microscopio TEM y sus partes [135].

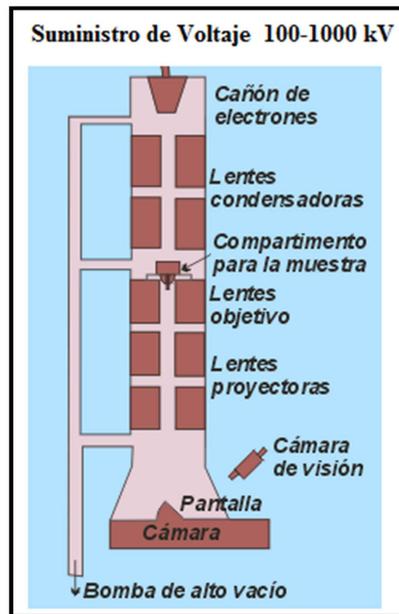


Fig. 3.8. Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión TEM.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

- **Cañón de electrones**, el cual emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen o muestra creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas**, que sirven para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- **Sistema de vacío**, parte muy importante del microscopio electrónico, debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. El TEM debe operar a presiones típicamente del orden de 10^{-4} a 10^{-8} Pa.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente**, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, generalmente un ordenador.

La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la ley de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un

punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes. El microscopio electrónico lleva incorporado un sistema de microanálisis por Espectroscopía de Dispersión de Energía, (EDS: *Energy-Dispersive Spectroscopy*).

El análisis EDS se fundamenta en que al colisionar un haz de electrones con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, saca un electrón de su sitio, creando una vacante; ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas.

La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K y sus correspondientes subdivisiones de acuerdo a los subniveles de energía. Si la transición ocurre desde las capas más externas hasta la capa interna, se llama transición L, M, N, etc. y tienen las mismas subdivisiones de K. Para que se originen todas estas transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones.

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra con tamaños tan pequeños como algunos micrómetros cúbicos. El detector de rayos X de dispersión de energías recoge un único espectro emitido por todos los elementos de la muestra a la vez; pero genera un impulso eléctrico para cada fotón de rayos X incidente, cuya altura es equivalente a la energía del fotón. Cada impulso eléctrico generado es separado y almacenado de acuerdo con su valor mediante un analizador multicanal de alturas de impulsos. Generalmente se realizan análisis cualitativos de los constituyentes mayoritarios de las áreas de interés de la muestra (1 mm²). Sin embargo, es posible hacer análisis cuantitativos de muestras pulidas, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida, con una precisión de $\pm 2\%$, con límites de detección de 100 ppm aproximadamente en análisis rutinarios.

3.5.1.1. Procedimiento utilizado en el análisis microscópico mediante TEM, EDS, HRTEM y FFT.

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión, TEM, para obtener las imágenes de muestras seleccionadas de los electrocatalizadores en diversas etapas de esta investigación doctoral. Tales imágenes se obtuvieron por medio de un microscopio

electrónico de transmisión Hitachi H-800 MT, que también permitió realizar los microanálisis, puesto que el microscopio lleva integrado un sistema de microanálisis EDS modelo Inca Energy 250 EDS System LK-IE250 de Oxford, con un detector de silicio para elementos ligeros y resolución de 138 eV. Una imagen del microscopio electrónico de transmisión utilizado en los Centros Científicos y Tecnológicos (CCiT) de la Universidad de Barcelona para realizar los análisis de esta investigación se muestra en la **Figura 3.9**.

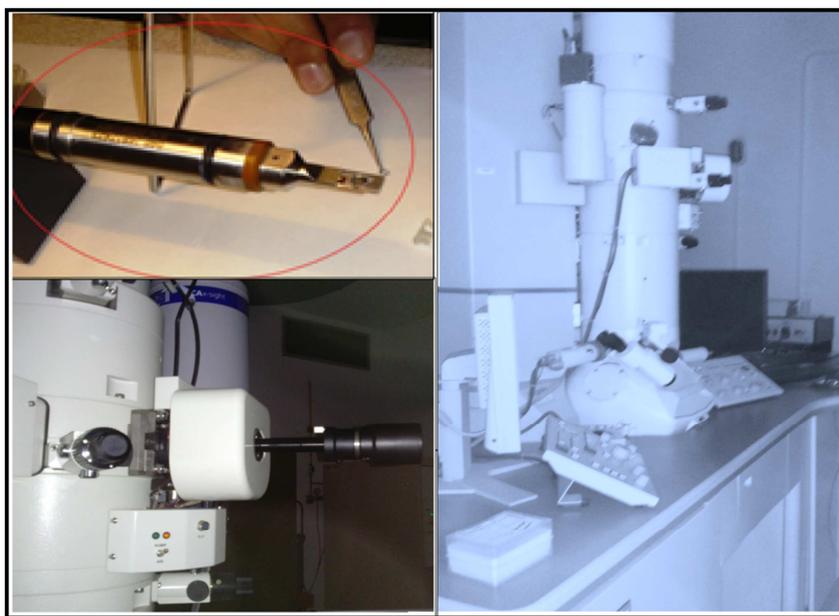


Fig. 3.9. Preparación de la muestra para análisis TEM. La imagen superior izquierda muestra la preparación de la muestra en la rejilla de holley carbon, la parte inferior la colocación del porta muestra y del lado derecho se presenta una imagen del microscopio electrónico de Transmisión, TEM, utilizado en el análisis de los electrocatalizadores.

La distribución de tamaño, dispersión de nanopartículas, y las fases cristalográficas se determinaron por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un JEOL JEM 200 kV 2.100 F, que también permitió la obtención de la difracción de electrones correspondiente. Las muestras se prepararon colocando una gota de una suspensión obtenida por dispersión ultrasónica del electrocatalizador en 3 ml de n-hexano durante 10 min, a través de una rejilla de holley-carbon Ni (de tal manera que no hubiese una contribución adicional, tomando en cuenta que los catalizadores contenían Cu). Luego se evaporó el disolvente hasta secado total bajo iluminación con una lámpara de 40 W durante 5 min. Las imágenes de TEM y HRTEM

se registraron con una cámara Gatan MultiScan 794 CCD (dispositivo de carga acoplada). El software Gatan Digital Micrografía 3.7.0 se utilizó para el tratamiento digital de imágenes y análisis de las áreas de interés seleccionadas por FFT. Los datos cristalográficos obtenidos de difracción de electrones y por Transformada Rápida de Fourier (FFT: *Fast Fourier Transform*) se contrastaron con la base de datos MinCryst [136].

3.5.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, abreviada XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), también llamada Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) es un método de caracterización de superficies con múltiples aplicaciones. La técnica XPS puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una muestra, excepto H y He a concentraciones mayores de 0,1 %. Además puede dar información detallada sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados. También informa sobre la morfología de la superficie, pues es capaz de analizar con perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros [137].

Adicionalmente la técnica proporciona información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc. Tiene la capacidad de generar información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$. Otra característica es que puede informar sobre los grupos orgánicos presentes en la muestra utilizando reacciones de derivatización [137].

Los espectros XPS se obtienen por irradiación de un material con un haz de rayos-X mientras se mide simultáneamente la energía cinética y número de electrones que se escapan de la parte superior, entre 0 a 10 nm del material que se analiza. Las mediciones mediante XPS requiere uso de alto vacío ($P \sim 10^{-8}$ milibares) o condiciones de ultra alto vacío (UHV, $p < 10^{-9}$ milibares).

La técnica XPS está fundamentada en el efecto fotoeléctrico, puesto que sobre la superficie del sólido incide un haz de rayos X, monocromático, el cual es capaz de ionizar algún nivel interno de los átomos del material, emitiendo un electrón. La sensibilidad a la superficie de XPS queda establecida puesto que el electrón fotoemitido

de un átomo particular deberá recorrer la trayectoria libre media entre colisiones inelásticas, electrón-electrón (**e-e**), dentro del sólido, para poder ser detectado con su energía característica. Así, a pesar de que los rayos X incidentes pueden penetrar miles de angstroms dentro del sólido, los electrones emitidos con la energía característica sólo pueden provenir de una profundidad dada por su energía cinética y, como ya se conoce, esta distancia de escape se encuentra entre 5 y 20 Å, para electrones con energías entre 50 y 1000 eV [138]. Las fuentes de rayos X más utilizadas tienen energías conocidas, son las líneas K_{α} de Mg ($E_{\text{fotón}} = 1253.6$ eV) y la K_{α} de Al ($E_{\text{fotón}} = 1486.6$ eV). De allí que la energía cinética (E_c) de cada uno de los electrones fotoemitidos quedará determinada por la relación de Einstein del efecto fotoeléctrico:

$$E_B = E_f - (E_k + \phi) \quad (1.81)$$

Donde E_B es la energía de enlace (BE) del electrón, $E_{\text{fotón}}$ es la energía de los fotones de rayos X que se utiliza, E_k es la energía cinética del electrón tal como se mide por el instrumento y ϕ es la función de trabajo que depende tanto del espectrómetro como del material.

Esta ecuación es esencialmente una ecuación de conservación de la energía. El término función de trabajo es un factor de corrección instrumental ajustable que da cuenta de los pocos eV de energía cinética dada por los fotoelectrones, ya que es absorbido por el detector del instrumento. Es una constante que rara vez necesita ser ajustada en la práctica. La **Figura 3.10** presenta un esquema del fundamento de la técnica XPS y un modelo de espectro general en el análisis de Cu puro.

En esta investigación los análisis mediante XPS, se realizaron con un espectrómetro Physical Electronics PHI 5500 Multitechnique System, constituido por una fuente de rayos X monocromática (línea Al K_{α} de 1486.6 eV, impulsada a 350 W). Esta fuente de rayos X se colocó perpendicular al eje del analizador. La energía se calibró usando la línea de $3d_{5/2}$ de Ag con una amplitud de altura media (FWHM) de 0,8 eV. En esta investigación se utilizó el análisis XPS para determinar las características de los soportes de carbon vulcan XC72R utilizados para sintetizar los catalizadores de Pt(Cu) y PtRu(Cu) antes y después de los tratamientos oxidativos experimentados. Los carbones oxidados, preparados sobre un electrodo de carbón vítreo, como se ha indicado en la sección de tratamientos oxidativos (3.3.3.1), fueron colocados en un soporte

pequeño con tapa luego de ser lavados varias veces con gotas de agua ultrapura y secados bajo una lámpara de 40. La sección para los análisis de superficie era un área circular de 0,8 mm de diámetro.

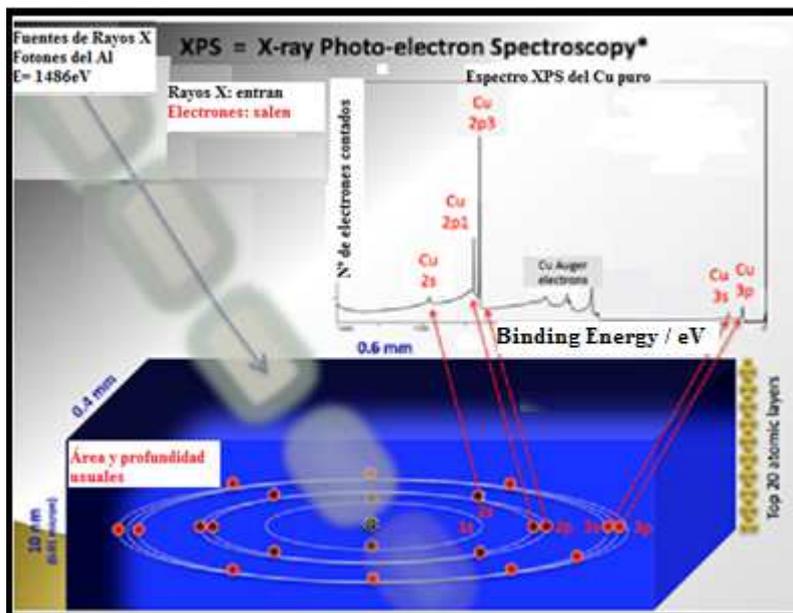


Fig. 3.10. Esquema general del fundamento del análisis XPS mostrando en la parte superior un modelo de espectro general del Cu puro.

Se obtuvo primero un espectro general (187,85 eV de Energía y 0,8 eV / paso) y, después, los espectros de alta resolución (23,5 eV de energía y 0,1 eV / paso). Una fuente de electrones de baja energía de menos de 10 eV se utilizó con el fin de cumplir con la superficie cuando fue necesario. Todas las mediciones se realizaron en una cámara de presión ultra-alto vacío (UHV: *Ultra High Vacuum*) en el rango de $5,0 \times 10^{-9}$ - $2,0 \times 10^{-8}$ torr. Los espectros XPS resultantes se analizaron usando el software Ulvacphi MULTIPAK V8.2B.

En este trabajo se utilizó la técnica XPS para analizar el efecto de la oxidación electroquímica del carbón en la síntesis de los electrocatalizadores core-shell Pt(Cu) y Pt-Ru(Cu). El carbón Vulcan XC-72R se oxidó electroquímicamente bajo diferentes condiciones, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de oxidación del soporte que permitieran aumentar la cantidad de grupos oxigenados de carbono para luego sintetizar sobre éste los catalizadores core-shell.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt (Cu)/C y PtRu (Cu)/C para la oxidación de CO y metanol. Estudio de la deposición del núcleo de Cu.

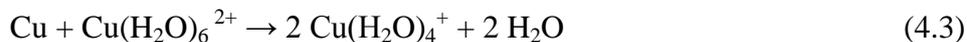
Se probó la electrodeposición del cobre sobre carbón Vulcan XC72R mediante voltamperometría cíclica entre 0,8 V y diferentes potenciales entre -0,3 y -1,0 V en disolución CuSO_4 1.0 mM + Na_2SO_4 0,1 M + H_2SO_4 0.01 M **Fig. 4.1.1a y b**. Se puede observar que se han representado dos ciclos consecutivos en la **Fig. 4.1.1a**. La superposición de los mismos indica la reproducibilidad de la reducción del cobre. En medio ácido, el hombro catódico I_c y el pico II_c se pueden asignar a la formación de especies de Cu(I) y a cobre metálico, respectivamente [121, 122]. La reacción principal a los potenciales del pico II_c es por tanto la reducción del complejo acuoso de cobre a cobre metálico:



El pico anódico I_a debería corresponder a la formación del complejo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ según la inversa de la reacción (4.1), mientras que el pequeño pico anódico II_a , a la oxidación de las especies de Cu(I) de acuerdo con la reacción(4.2):



las cuales se habrían formado por la reacción de dismutación (4.3):



Dicho pico II_a aumenta su carga conforme el límite catódico del voltamperograma se hace más negativo, **Fig. 4.1.1b**. Por lo tanto, es claro que el pico anódico que empieza aproximadamente a 0,08 V durante el barrido anódico muestra la oxidación del cobre electrodepositado durante el barrido catódico.

Es también evidente el aumento del desprendimiento de hidrógeno durante el barrido catódico hasta -1,0 V, por el burbujeo sobre la superficie del electrodo y por la forma exponencial del crecimiento de la corriente catódica a potenciales entre -0,5 y -1,0 V.

La **Fig. 4.1.1b** incluye el voltamperograma cíclico para carbón vítreo (GC) sin recubrimiento por el carbón Vulcan XC72R (curva *a*), realizado en las mismas condiciones que para este último (curva *b*). Se observa que los picos I_{II_a} y I_c tienen menor intensidad de corriente y no son tan definidos sobre GC en comparación con el carbón Vulcan XC72R, lo cual puede explicarse por su menor área activa. Además, la estructura del carbón Vulcan parece propiciar la reacción electroquímica correspondiente al pico I_{II_a} .

Teniendo en cuenta estos resultados, se procedió a la reducción potenciales de la disolución de $Cu(H_2O)_6^{2+}$ a potenciales entre -0,2 y -0,8 V. La carga elegida fue de 40 mC, teniendo en cuenta el los trabajos previos de la literatura [91,122]. La carga máxima de Cu sería de 186 mg cm^{-2} (referida a la sección del GC). Teniendo en cuenta que la superficie activa del carbón Vulcan empleado es de $218,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [141], el espesor de la capa de Cu sobre el carbon sería de 0,34 nm. Este dato es indicativo de que se deben formar núcleos nanométricos en lugar de una capa tan fina de Cu. En el caso improbable de que todo el Cu fuera substituido por Pt en el intercambio galvánico, la carga de Pt sería de 285 mg cm^{-2} , también referida a la sección del GC.

Como se ha indicado en la parte experimental, la eficiencia de la reducción del Cu se determinó a partir de la carga de reoxidación del Cu electrodepositado. La **Figura 4.1.2** muestra dichas reoxidaciones en dos electrolitos diferentes: en el propio de la electrodeposición (curva *a*) y en H_2SO_4 0,5 M (curva *b*). La reducción del cobre se realizó a -0,3 V. Las cargas son de 39 y 38 mC, respectivamente, indicando una eficiencia próxima al 100% en estas condiciones.

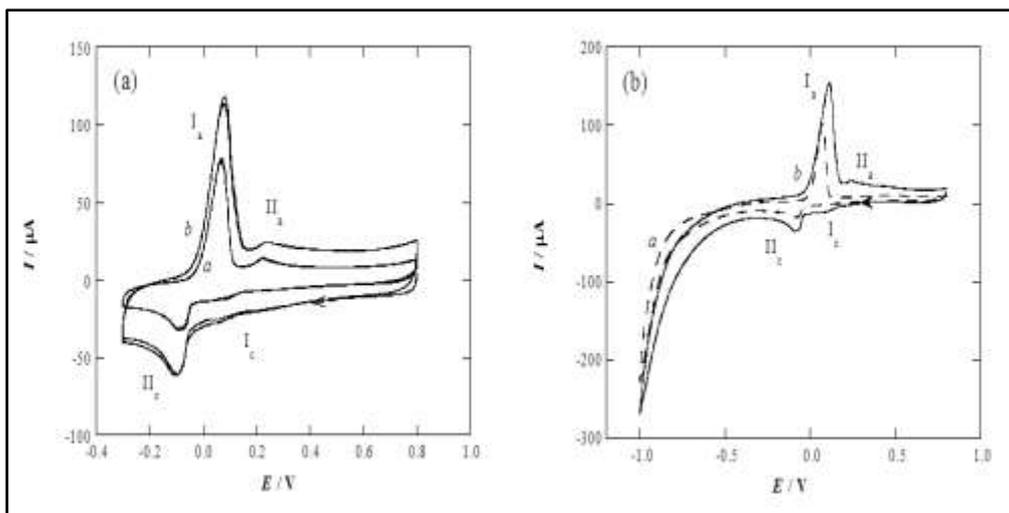


Fig. 4.1.1. Voltamperogramas cíclicos a partir de 0,8 V obtenidos en 1,0mM de CuSO_4 + 0,01 M de H_2SO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 con diferentes soportes de carbón, velocidades de barrido y límites catódicos. La Figura (a) corresponde al sustrato de carbón Vulcan XC72R, donde la curva *a* se halla realizada a 20 mVs^{-1} y la curva *b* a 50 mVs^{-1} y límite catódico de -0,3 V. Se muestra dos ciclos consecutivos para ambas curvas. En la Figura (b), la curva *a* corresponde a carbón vítreo y la curva *b* a carbón Vulcan, velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} y límite catódico de -1,0 V.

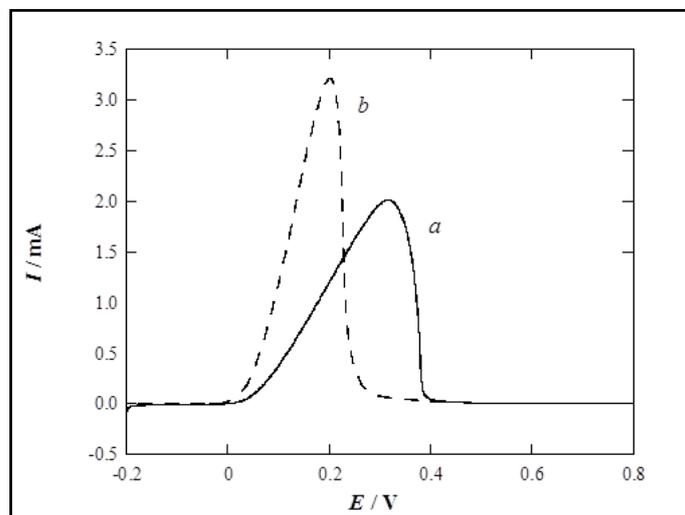


Fig. 4.1.2. Voltamperograma de barrido anódico a partir de -0,2V en diferentes electrolitos después de la electrodeposición potenciales de 40 mC de Cu en carbón Vulcan en 1,0 mM de CuSO_4 + 0,01M de H_2SO_4 + 0,1M de Na_2SO_4 a -0,3V. El electrolito en la curva *a* fue el mismo que se usa para la electrodeposición de Cu y el electrolito en la curva *b* fue H_2SO_4 0,5 M. Velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

La **Figura 4.1.3** muestra la eficiencia de la electrodeposición Cu en el sustrato de carbono después de diferentes experimentos de deposición potenciostática con una carga constante de 40 mC. Claramente se pone de manifiesto en esta figura que el rendimiento de la corriente era más de 99% en el rango de potenciales estudiado de -0,2 a -0,4 V. A potenciales más negativos, la eficiencia de corriente disminuyó considerablemente, debido a la creciente evolución de H₂. Cuando el potencial de la deposición de Cu disminuyó a valores inferiores a -0,5 V, la formación y crecimiento de burbujas de hidrógeno adherentes en la superficie del carbón era un problema para obtener depósitos de cobre reproducibles y para la estabilidad del propio soporte de carbon y, por lo tanto, estos potenciales no se consideraron buenas condiciones para la formación núcleos de Cu adecuados.

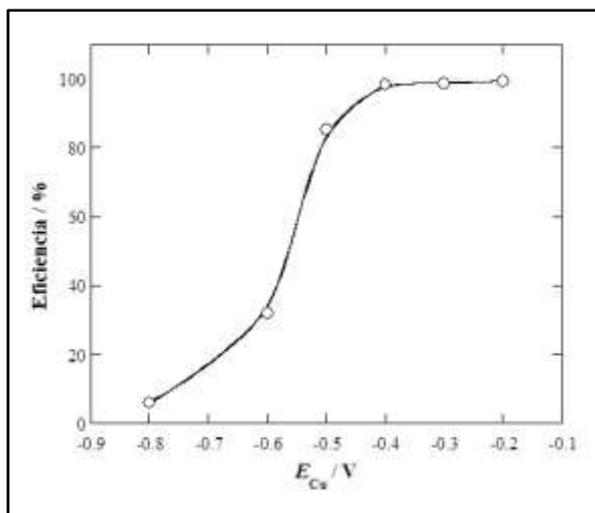


Fig.4.1.3 Eficiencia de corriente de electrodeposición potenciostática de Cu en 1,0 mM de CuSO₄ + 0,01M de H₂SO₄ + 0,1M de Na₂SO₄ a diferentes potenciales y carga de deposición de 40 mC.

Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt (Cu)/C

Tras el intercambio galvánico entre Cu y Pt, los catalizadores obtenidos se ensayaron mediante experimentos de voltamperometría cíclica (CV) en 0,5 M H₂SO₄. Algunos ejemplos de los voltamperogramas de Pt(Cu)/C pueden verse en la **Fig. 4.1.4 a**. Debe destacarse que estos voltamperogramas cíclicos eran cuasi-estacionarios desde el primer ciclo fue de prácticamente repetitivos y no se encontró evidencia de la disolución de

cobre. El perfil de I vs E en la región de potencial de $-0,2$ a $0,1$ V, correspondiente a la región de potenciales de adsorción / desorción de hidrógeno, es una clara evidencia de deposición del Pt sobre el cobre con una cobertura completa de este último. La curva a corresponde a Pt intercambiado con Cu depositado a $-0,3$ V y se parece al perfil I vs E para Pt(110) de bordes y esquinas ($-0,08$ V) y Pt (100) átomos de terraza (hasta aproximadamente $0,2$ V), aunque estos picos distan mucho de ser tan bien definidos como en el caso de las nanopartículas cubo-octaédricas de Pt [66,97,139,142]. El perfil pareció estar menos definido a medida que los potenciales de electrodeposición de Cu E_{Cu} se hicieron más negativos, con cargas de adsorción / desorción de hidrógeno más pequeño, debido a la disminución en la eficiencia de corriente para electrodeposición de Cu en la misma dirección véase **Fig. 4.1.3**. La oxidación del Pt también se puede identificar en el barrido anódico a partir de un potencial de aproximadamente $0,45$ V, con el correspondiente pico de reducción a aproximadamente $0,6$ V. Las corrientes anódicas y catódicas para la formación de óxido y su reducción disminuyeron cuando el potencial de electrodeposición del Cu se desplazó en sentido negativo de acuerdo con la menor cantidad esperada de Pt sobre el catalizador. Sin embargo, puede notarse que a partir del potencial de oxidación de aproximadamente $0,45$ V en la **Fig.4.1.4a** es más pequeña que la encontrada para las nanopartículas cubo-octaédricas de Pt (alrededor $0,6$ V) [66,97]. Esto sugiere que las nanopartículas de Pt producidas durante el intercambio galvánico con Cu son más defectuosas que las encontradas en el Pt cristalino y por lo tanto, son más activas.

En la **Fig. 4.1.4b** se muestran algunos experimentos de *stripping* de CO en los mismos catalizadores de Pt (Cu)/C. Al inicio del barrido anódico a $-0,2$ V, la corriente anódica era insignificante en la región de desorción de hidrógeno y comenzó a aumentar cerca de $0,2$ V. Se identifica un hombro antes del pico anódico a $0,5$ V, que está en el intervalo de $0,2$ a $0,4$ V, al menos para las curvas a y b, relacionado con potenciales de electrodeposición de Cu entre $-0,3$ y $-0,5$ V, respectivamente.

Debe considerarse que el *stripping* de CO en nanopartículas de Pt cubo-octaédricas comienza a aproximadamente a $0,5$ V [91, 97,143], que es un potencial más anódico que el mostrado en la **Fig. 4.1.4b**. También hay una significativa diferencia entre los potenciales de pico de *stripping* de ambos especímenes, que es aproximadamente $0,6$ V para el Pt cubo-octaédrico asignado a sitios de terraza del Pt(100) y del Pt (111) [30] y alrededor de $0,5$ V para los catalizadores experimentados en esta parte del estudio,

como se puede observar en la curva *a* de la **Fig.4.1.5a**. Todos estos resultados indican claramente que la estructura de la corteza de Pt creada sobre Cu por intercambio galvánico es más activa, no sólo para la oxidación del Pt, también lo es para el *stripping* de CO, indicando así una mejor tolerancia al CO del catalizador.

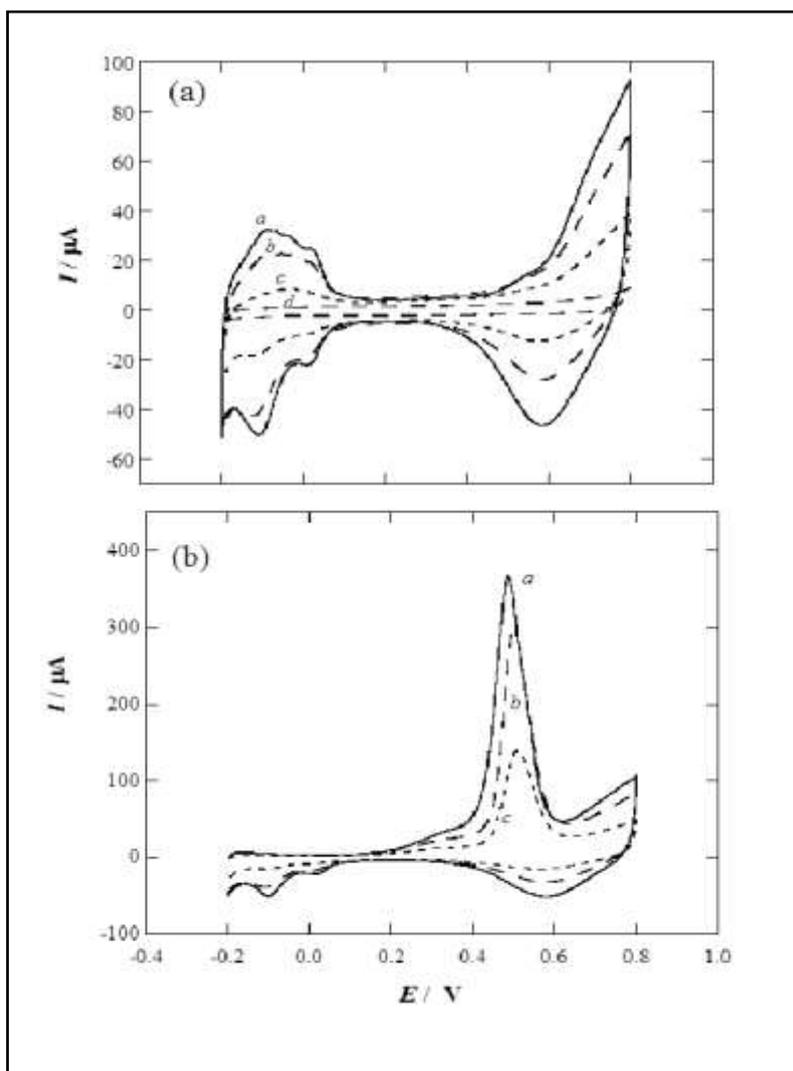


Fig. 4.1.4. (a) Voltamperogramas cíclicos registrados para Pt(Cu)/C obtenidos después de la deposición potencioestática de Cu, (curva *a*) a -0,3V, (curva *b*) -0,5V y (curva *c*) -0,6V. Se comparan con la curva obtenida en ausencia de Cu depositado (curva *d*). En la Fig. (b) se muestran los voltamperogramas de *stripping* de CO en las mismas condiciones de potencial de deposición de Cu. El electrolito fue H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

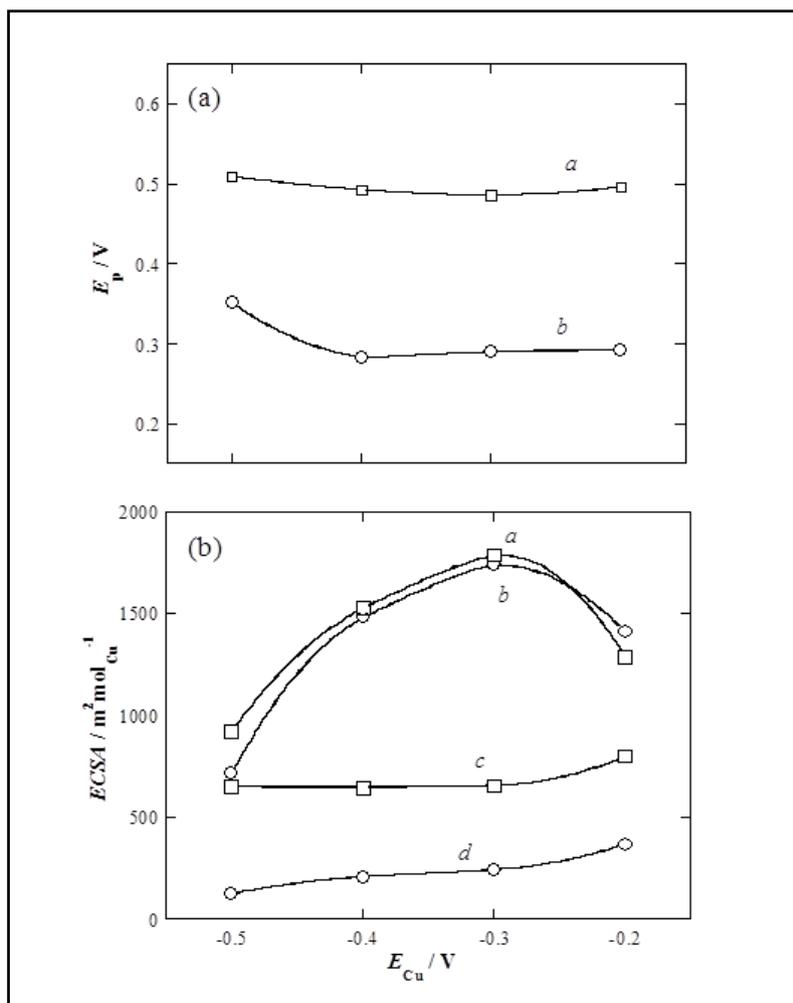


Fig. 4.1.5. (a) Potenciales de pico de *stripping* de CO (curva *a*) catalizadores de Pt(Cu)/C y (curva *b*) Pt-Ru(Cu)/C. (b) son la áreas electroquímicamente activas, obtenidas a partir de *stripping* de CO y a partir de adsorción/desorción de hidrógeno para el Pt(Cu)/C (curvas *a* y *c*, respectivamente), y Pt-Ru(Cu)/C (curvas *b* y *d*, respectivamente), que corresponden a diferentes potenciales de electrodeposición de Cu.

Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt-Ru(Cu)/C

Se representan en la **Fig. 4.1.6a y 4.1.6b** las curvas representativas correspondientes a los voltamperogramas cíclicos obtenidos antes y después de los experimentos de *stripping* de CO en 0,5 M H₂SO₄, respectivamente, para los catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C sintetizados. Las curvas representadas en la **Fig. 4.1.6a** aún muestran corrientes significativas debido a la adsorción y desorción atómica de hidrógeno entre -0,2 y 0,2 V. Sin embargo, las corrientes anódicas y catódicas en esta región de potencial

eran más pequeñas que las que se encuentran para los catalizadores de Pt(Cu)/C preparados previamente, ver Fig. 4.1.5.a.

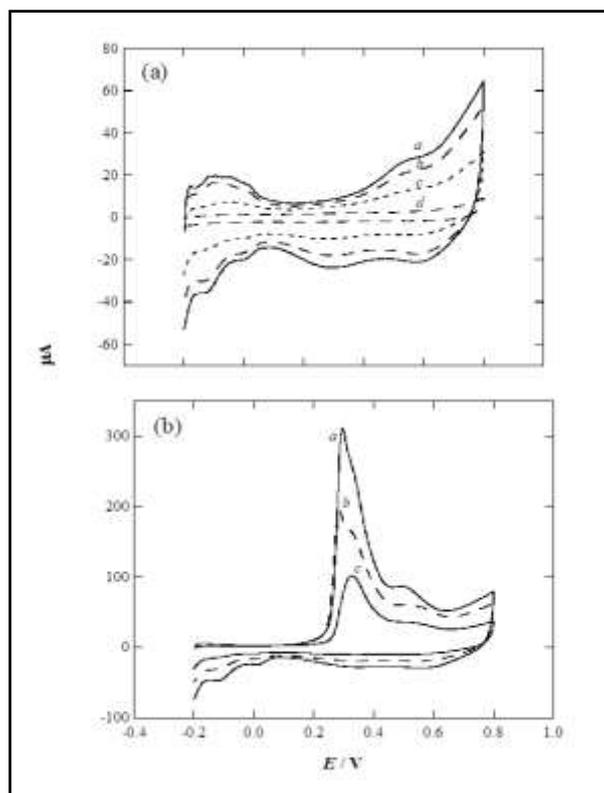


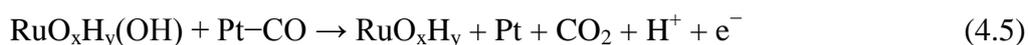
Fig. 4.1.6. (a) Voltamperogramas cíclicos registrados para Pt–Ru(Cu)/C obtenidos después de la deposición potencioestática de Cu, (curva *a*) a -0,2V, (curva *b*) a -0,4V y (curva *c*) a -0,6V. Se comparan con la curva obtenida en ausencia de Cu depositado (curva *d*). En la Fig. (b) se muestran los voltamperogramas de stripping en las mismas condiciones de potencial de deposición de Cu. El electrolito fue H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Como el hidrógeno atómico no se adsorbe en las especies de Ru [43], tal disminución de la corriente indica claramente la deposición eficaz de las especies de Ru en el catalizador de Pt(Cu)/C preparado. Cabe señalar que la cobertura de Pt por estas especies de Ru no es completa porque los voltamperogramas cíclicos en la Fig.4.1.6a todavía muestran una región de adsorción / desorción de hidrógeno atómico.

Hay además un cambio significativo en la forma de los voltamogramas cíclicos en la **Fig. 4.1.6a** con respecto a la forma de los de la **Fig. 4.1.4a** en la región de potencial entre 0,1 y 0,6 V. Las densidades de corriente tanto en el barrido anódico como en el catódico son mayores en la **Fig.4.1.6a** que en la **Fig. 4.1.4a**, como se puede esperar debido a la formación de especies de Ru oxidadas durante el barrido anódico y su correspondiente reducción durante el catódico [31, 66, 67, 128,143]. De acuerdo con nuestros resultados de análisis XPS anteriores [128], RuO₂ y los óxidos hidratados Ru (RuO_xH_y) son las principales especies depositadas bajo las condiciones de deposición espontánea del presente trabajo. Esta última especie se oxida en este rango de potenciales durante el barrido anódico de acuerdo con la reacción siguiente [24,32-34]:



Los correspondientes voltamperogramas de *stripping* de CO se muestran en la **Fig. 4.1.6b**, donde aparece un pico principal desde aproximadamente 0,15 V, con potenciales de pico alrededor de 0,3 V. Los valores de los diferentes potenciales se representan en la curva *b* de la **Fig. 4.1.5a**, que eran aproximadamente 0,2 V más pequeños que los de la curva *a* (véase también Fig. 4.1.5b), debido al efecto de activación en la oxidación de CO por las especies hidroxiladas RuO_xH_y(OH) formadas a partir de la reacción anterior, que dan lugar a una más fácil desorción de CO del Pt de acuerdo con el mecanismo bifuncional expresado en la ecuación siguiente [33-35]:



También vale la pena mencionar que los potenciales de pico para el stripping de CO obtenidos después de la deposición espontánea de especies de Ru en las mismas condiciones que las del presente trabajo, pero en catalizadores de Pt/C comerciales, estuvieron en el rango 0,45-0,55 V [35]. Estos potenciales son significativamente más positivos que los obtenidos en el presente trabajo, lo que indica que la oxidación de CO se facilita en los catalizadores de Pt-Ru (Cu)/C que, en consecuencia, debería tener una mejor tolerancia al CO. Los potenciales de pico cercanos a 0,3 V de los presentes catalizadores son aún más negativos que los obtenidos para los catalizadores aleados

comerciales Pt–Ru/C, que son alrededor de 0,35 V [24], lo que indica un importante efecto estructural inducido por el núcleo de Cu.

El área electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C a partir de la carga de oxidación de CO y también para el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno (tomando el valor promedio para la adsorción y desorción) se compararon con respecto al E_{Cu} teniendo en cuenta que la oxidación de una monocapa de CO adsorbido y la del hidrógeno atómico adsorbido sobre Pt policristalino requiere 420 y 210 mC cm⁻², respectivamente [25,27,36]. Las curvas correspondientes se representan en la **Fig. 4.1.5b**, que hace referencia a la unidad de masa de Cu electrodepositado tomando en cuenta la eficiencia de deposición de Cu. Puede observarse que los valores ECSA de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C son similares al comparar las curvas del stripping de CO (curvas *a* y *b*), pero son significativamente superiores a las obtenidas para la adsorción/desorción de hidrógeno (curvas *c* y *d*). Este último permite la estimación del recubrimiento de Pt por las especies de Ru depositado, que se determina a partir de la ecuación (4.6), dado que el hidrógeno no se adsorbe sobre rutenio [20,37]:

$$\theta = \frac{Q_{H,0} - Q_{H,1}}{Q_{H,0}} \quad (4.6)$$

donde $Q_{H,0}$ y $Q_{H,1}$ son las cargas promedio que participan en los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno (después de restar la contribución de doble capa), antes y después de la deposición de las especies de Ru, respectivamente. Los resultados respecto al potencial de deposición de Cu, E_{Cu} , de - 0,2, - 0,3, -0,4, y - 0,5 V fueron 0,54, 0,63, 0,68, y 0,81V, respectivamente. Esta tendencia creciente en el recubrimiento puede explicarse por la pérdida en la eficiencia de la electrodeposición de Cu (véase **Fig. 4.1.3**). Teniendo en cuenta que el valor de ECSA absoluto para la adsorción/desorción de hidrógeno ha disminuido de 350 μ C a - 0,2 V a 250 μ C a -0,5V y que las especies de Ru fueron depositadas durante el mismo tiempo en todas las muestras, se espera que la misma cantidad de especies de Ru sea depositada sobre una menor cantidad de Pt(Cu), debido a su vez a una menor cantidad de Cu. En ausencia de especies Ru, el ECSA para la adsorción/desorción de hidrógeno es similar para todas las muestras porque se hace referencia a la unidad de masa de Cu electrodepositado, a

excepción de -0,2 V, el único caso en el que la eficiencia de corriente fue 100% y el ECSA es algo mayor probablemente debido a un tamaño medio más pequeño de las partículas.

Para que los valores ECSA sean comparables deberían obtenerse valores similares a partir del stripping de CO y de la adsorción/desorción de hidrógeno, tanto para Pt(Cu)/C como para Pt-Ru(Cu)/C. De hecho, se obtuvieron valores comparables de 73 y 69 cm² g⁻¹_{Pt} en otros trabajos de nuestro grupo de investigación para la oxidación de CO y para la adsorción/desorción de hidrógeno atómico cuando se usaron catalizadores comerciales de Pt/C con nanopartículas cubo-octaédricas [97]. En esta parte del estudio, los valores de ECSA para Pt(Cu)/C fueron muy diferentes. Este es un resultado sorprendente en que el núcleo Cu podría desempeñar un papel importante. El cobre es sin duda capaz de cambiar las propiedades electrónicas de Pt, y por lo tanto probablemente de cambiar el comportamiento de adsorción de hidrógeno y CO. Debe destacarse que los potenciales de pico de stripping de CO fueron mucho más bajos que los encontrados para los catalizadores de Pt/C, como se ha discutido anteriormente en relación a la **Fig. 4.1.5a**. A la inversa, los valores ECSA similares para el stripping de CO de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C no son tan sorprendentes. En un trabajo previo usando deposición espontánea [56] y la deposición forzada de especies de Ru [20] sobre nanopartículas de Pt de un catalizador comercial de Pt/C, se encontró que los valores de ECSA para stripping de CO podría ser aún mayores después de la deposición de las especies de Ru. Esto fue interpretado por la formación de especies de óxido de Ru reducibles durante el proceso de deposición [20, 24,35], que se reducirían a Ru metálico durante el proceso de adsorción de CO a potencial constante. Las moléculas de CO podrían entonces ser adsorbidas en los átomos de nanopartículas de Pt y Ru, aumentando así el número de centros activos de adsorción de CO [3]. En el presente trabajo, sin embargo, los valores de ECSA para el stripping de CO en catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C son similares porque los átomos de Ru metálico producidos compensan aproximadamente la pérdida de superficie de Pt.

Análisis microscópico

La Fig. **4.1.7a** y **c** muestra las micrografías TEM del Cu electrodepositado a -0,3 V (40 mC) y del Pt–Ru(Cu)/C sobre carbón Vulcan XC72R. Como puede observarse en la Fig. 4.1.7^a, las nanopartículas de Cu se encuentran dispersas y con un tamaño medio de 3,9 nm. El análisis FFT de las nanopartículas de Cu permite determinar una distancia interplanar de 0,219 nm, que se aproxima razonablemente a la de 0,209 de los planos Cu(111), con un error de asignación de < 5% [136]. Tal vez la breve exposición al aire pueda haber oxidado parcialmente el Cu, ya que la distancia interplanar del CuOH es de 0,226 nm [136].

Por otra parte, la distribución del tamaño de partículas del catalizador Pt-Ru(Cu)/C de la **Fig. 4.1.7d**, es de 3,6 nm, comparable con el tamaño medio de las partículas de Cu. Por lo tanto, se obtienen valores adecuados de tamaño de partícula de aplicación a las pilas de combustible tipo PEMFC y DMFC. La micrografía HRTEM del catalizador Pt-Ru(Cu)/C y su análisis FFT de la Fig. 4.1.8 pone de manifiesto la presencia de cristales de Pt con distancia interplanar de 0,2197 nm, próximo al de 0,2265 nm de los planos de Pt(111) (error de asignación de un 3%) [136]. Esta diferencia puede explicarse por la presencia del núcleo de Cu. La composición de dichas nanopartículas, medidas por EDS, fue de 61,2, 38,5 y 0,3 at. % de Pt, Cu y Ru, respectivamente. De acuerdo con la reacción (1.74), se puede calcular que se producen 0,38 mol de Pt por mol de Cu electrodepositado. Por lo tanto, se calcula en unos 25 m²g⁻¹ el valor de ECSA para la oxidación del CO sobre Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C, a considerar para una futura optimización.

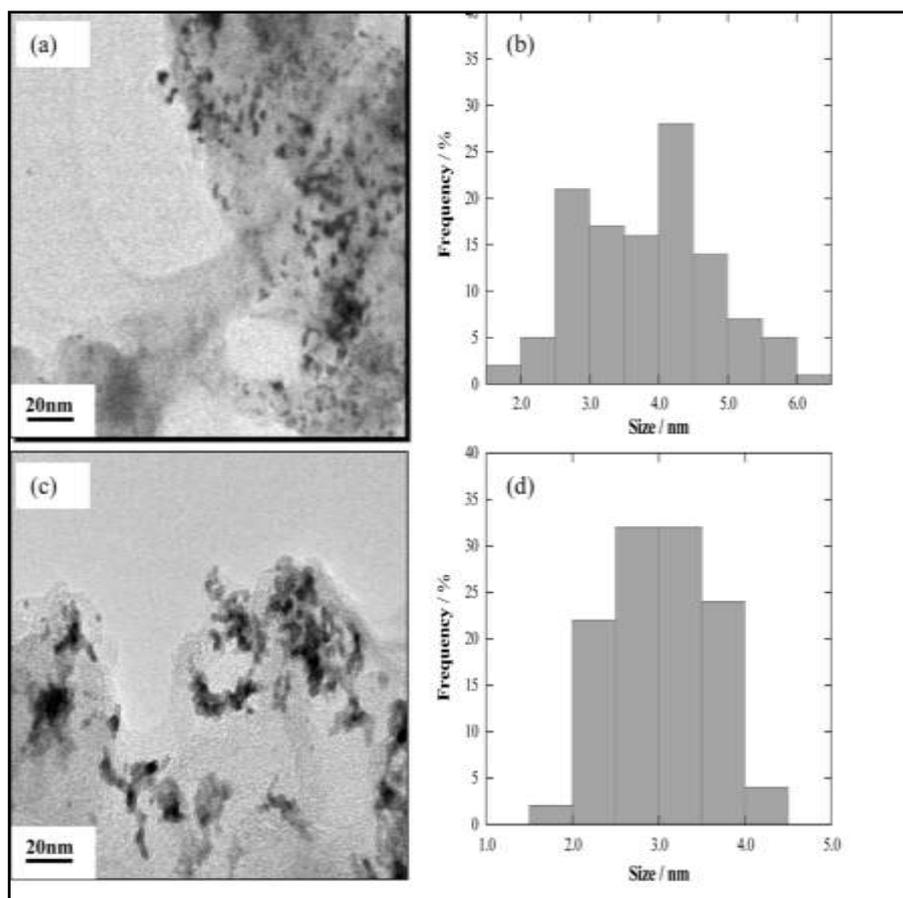


Fig. 4.1.7 (a) Imagen TEM y (b) distribución de tamaño de nanopartículas del depósito de Cu/C obtenido por electrodeposición de Cu a -0,3V. Esta preparación permitió preparar el catalizador de Pt-Ru(Cu)/C con la imagen TEM y la distribución de tamaño mostrada en (c) y (d) respectivamente.

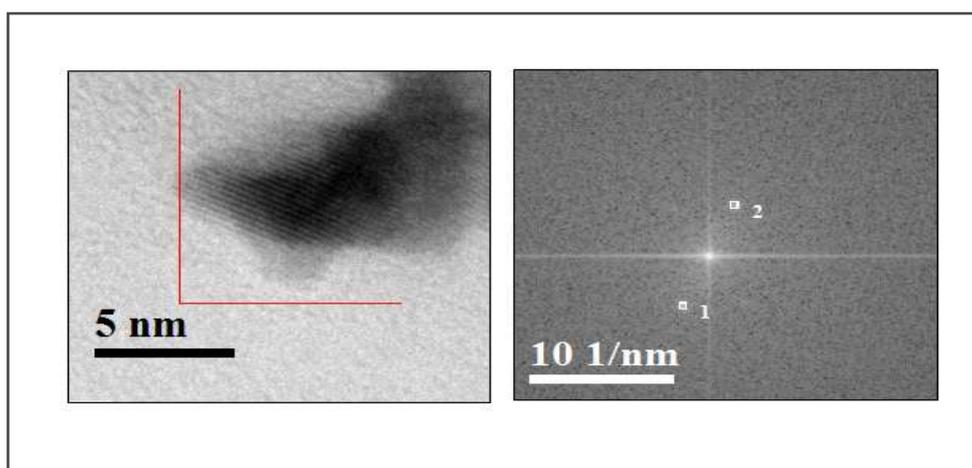


Fig. 4.1.8. Imagen HRTEM de una nanopartícula de Pt-Ru(Cu)/C y su correspondiente imagen FFT.

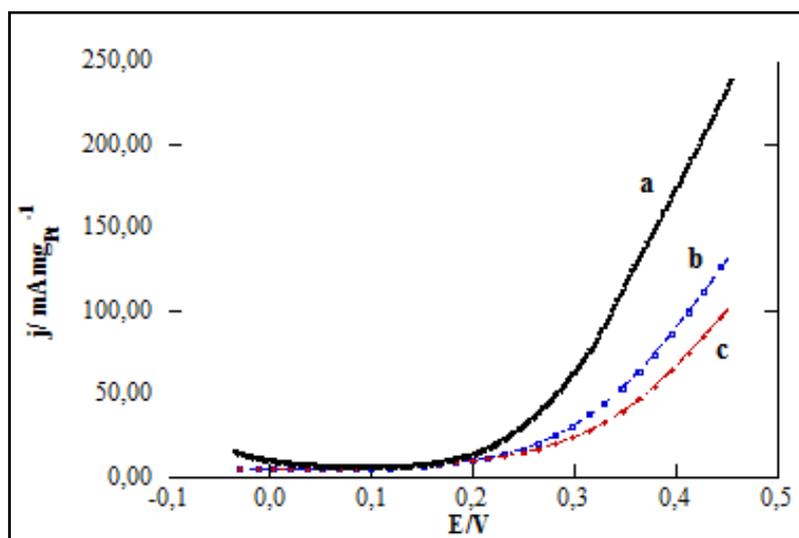


Fig.4.1.9. Voltamperogramas lineales de oxidación de metanol en solución 1,0 M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ obtenidos a 25°C, en catalizadores soportados sobre carbón y decorados por deposición espontánea de especies de rutenio con diferentes grados de recubrimiento: (curva *a*) Pt–Ru(Cu)/C , $\theta = 0,60$; (curva *b*) Pt–Ru(Cu)/C, $\theta = 0,40$; y (curva *c*) Pt–Ru/C con $\theta = 0,62$. La curva *a* representa al mejor catalizador de este estudio y las curvas *b* y *c* fueron obtenidas a partir de Pt/C comercial, véase Ref. [56].

Test de oxidación del metanol

Para probar las ventajas del uso de la estructura núcleo-corteza se procedió a realizar un test de oxidación del metanol sobre el catalizador Pt-Ru(Cu)/C y compararlo con resultados previos obtenidos por los autores [56]. Los resultados correspondientes se muestran en la Fig. 4.1.9, en donde la curva *a* corresponde al catalizador Pt-Ru(Cu)/C obtenido en el presente trabajo y las curvas *b* y *c* corresponden a catalizadores comerciales de Pt/C decorados por deposición espontánea de especies de Ru. Para mostrar la economía del Pt, los resultados se hallan referidos a la unidad de masa de Pt. Como puede observarse, para un mismo recubrimiento de 0,6, la corriente específica para el catalizador Pt-Ru(Cu)/C es mucho mayor, debido a un uso más eficiente del Pt. Además, las partículas del catalizador Pt-Ru(Cu)/C son mayores que las del catalizador de Pt/C comercial, de 2,5 nm de tamaño medio [97] y a pesar de ello la corriente dobla su valor al de este último, indicando su mejor actividad catalítica.

4.2. Estudio de la oxidación electroquímica del soporte de carbón en la síntesis de catalizadores de Pt(Cu) y PtRu(Cu).

Análisis mediante XPS y oxidación electroquímica del soporte de carbón.

Los voltamperogramas cíclicos del carbón Vulcan XC72R obtenidos en 0,5 M de H_2SO_4 entre 0,0 V vs. **RHE** y diferentes límites anódicos hasta 2,2 V se realizaron para comprobar su comportamiento frente a la activación electroquímica. La **Fig.4.2.1** presenta solamente dos curvas representativas, que destacan que la corriente anódica en el barrido de potencial anódico aumentó significativamente desde aproximadamente 0,9 V y experimentó un máximo sobre 2,0 V (curva *a*). Considerando este comportamiento, se seleccionó tentativamente los potenciales siguientes: 1,6, 1,8, 2,0 y 2,2 V como potenciales característicos para el tratamiento anódico del carbón. En esta parte del estudio todos los potenciales serán expresados con respecto a RHE.

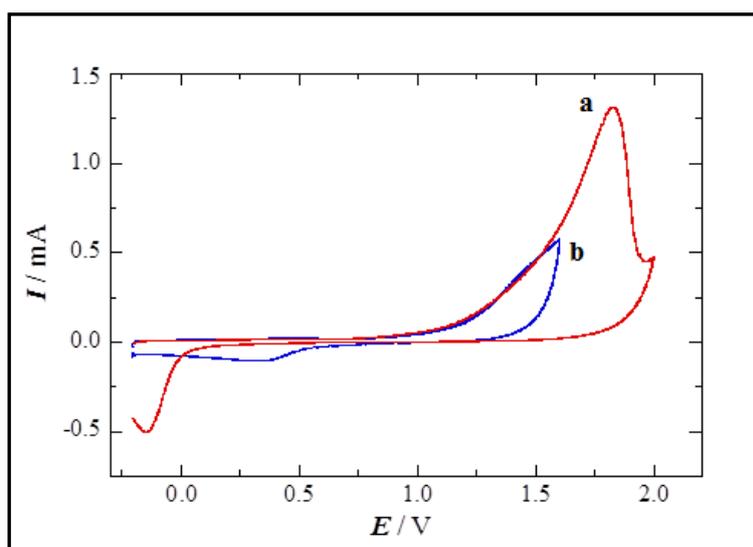


Fig.4.2.1. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la oxidación de carbón Vulcan XC72R a 10 mV s^{-1} en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. El potencial inicial fue de $0,0\text{V}$ y el límite anódico de (a) $2,2 \text{ V}$ y (b) $1,8 \text{ V}$.

La **Figura 4.2.1** también demuestra que el perfil catódico depende del límite anódico. Para el límite anódico de $1,8 \text{ V}$ (curva *b*), la corriente en el barrido catódico comenzó a aumentar desde aproximadamente $0,7 \text{ V}$, alcanzando un gran pico plano catódico entre $0,4$ y $0,6 \text{ V}$. Cuando el límite anódico era de $2,2 \text{ V}$, el pico catódico estaba cerca de $0,1\text{V}$. Estas curvas muestran que la oxidación del carbón es función del límite anódico.

Nótese que en ambos casos, la carga del barrido anódico fue muy superior a la carga invertida en la reducción de las especies generadas, indicando por tanto la irreversibilidad del proceso de oxidación. La naturaleza irreversible del proceso se confirmó posteriormente mediante la realización de voltamperogramas cíclicos consecutivos, en los que se observó una significativa disminución de la corriente después de cada ciclo. Según la bibliografía consultada, el pico de corriente catódica en el intervalo 0,4-0,6 V se debe a la reducción de grupos fenólicos de quinona a hidroquinona, pues estos grupos funcionales están presentes en el carbón [98, 106,110, ,111,115,116,141,145]. Cuando los límites anódicos y catódicos se limitaron al intervalo 0,4-0,7 V, la transformación de los grupos quinona a hidroquinona parecía ser reversible. Sin embargo, cuando el potencial anódico excedió 0,7 V en la dirección positiva, se observó un aumento progresivo de la oxidación de carbón, como es de esperar, junto con la producción de aldehídos y ácidos carboxílicos, terminando, finalmente, en el desprendimiento de CO₂. Para un límite anódico de 2,2 V, la corriente catódica medida en el rango de potencial de 0,4 a 0,6 V fue insignificante, indicando la posibilidad de que la reacción de oxidación de los grupos fenólicos de la quinona sea irreversible.

Los análisis XPS de los carbones oxidados se realizaron con el objetivo de precisar la naturaleza de los procesos que estaban teniendo lugar a los diferentes potenciales. El espectro general de los diferentes carbones, incluyendo el no oxidado, mostraba únicamente la presencia de carbón y oxígeno, así como bajas cantidades de S and Cl en el caso del carbono no oxidado. La principal diferencia entre éste último y los carbones oxidados era el contenido de oxígeno. La relación O:C fue 0,62, 22,8, 22,0 y 22,3 at. % para el carbón no oxidado y para carbón oxidado durante 300 s a 1,8, 2,0 y 2,2 V, respectivamente. La región de la energía de enlace del C1s y del O1s del espectro XPS se muestra en la **Figura 4.2.2a y b**, respectivamente

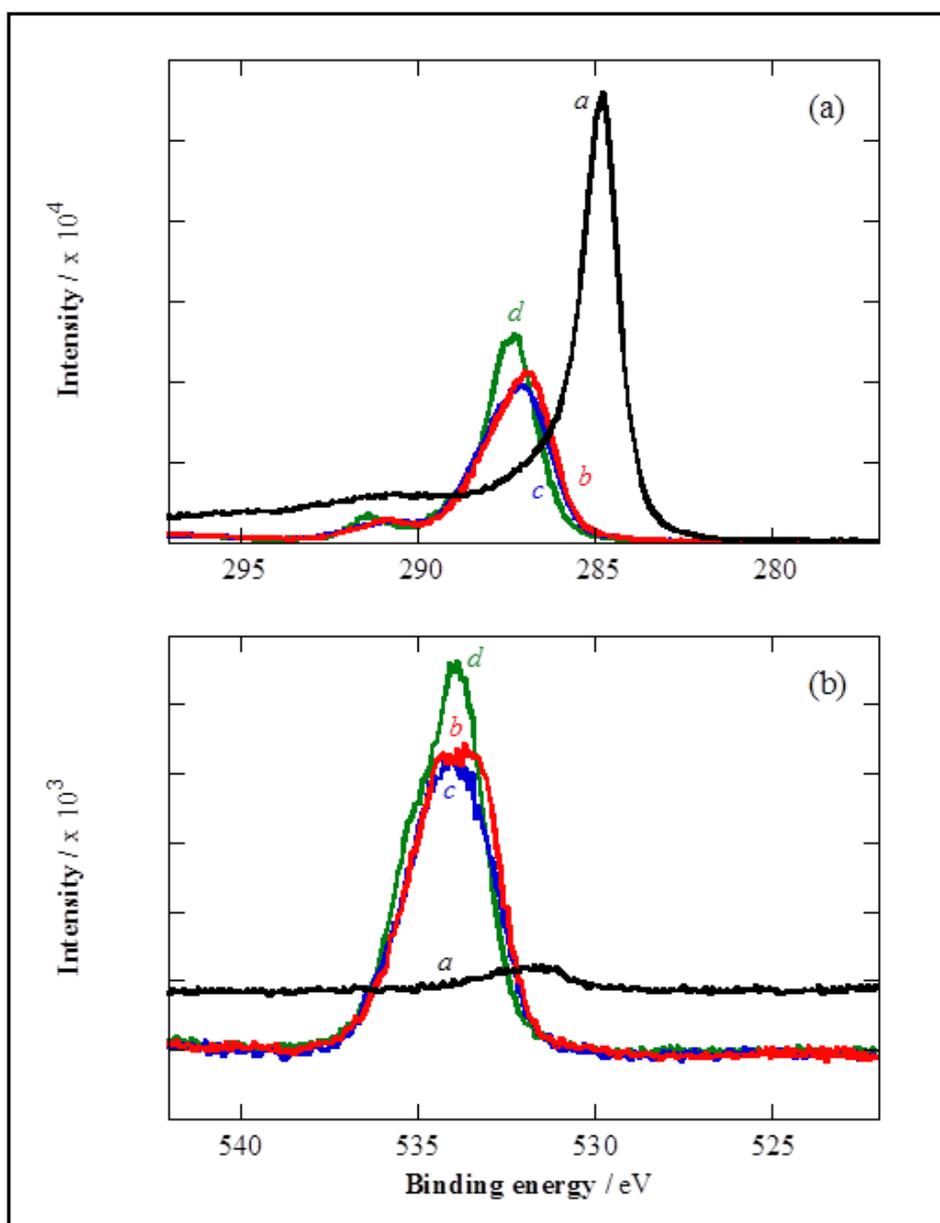


Fig.4.2.2. Espectros XPS registrados en la región de energías de enlace de (a) C1s y (b) O1s para las siguientes muestras de carbón Vulcan XC72R: no oxidado (a) y para los carbonos oxidados a 1.8 (b), 2.0 (c), y 2.2 V (d).

En la región de la energía de enlace del C1s (**Figura 4.2.2a**), es evidente que la superficie del carbón aparece formada por enlaces carbono-carbono (284,5 eV) [141, 146,148] para el carbón no oxidado (curva a) mientras que para los carbonos oxidados, las energías de enlace corresponden con los estados C-O (286,0 eV), C=O (287,8 eV) and O-C=O (290,2 eV) [141, 148,149]. Toda la superficie del carbón parece estar oxidada. Los estados químicos de O1s (**Figura 4.2.2b**) corresponden a C-OH (531,8

eV) para el carbón no oxidado (curva *a*), mientras que para los carbones oxidados, O1s está fundamentalmente en los estados O-C-O (532,2 eV) y O-C=O (534,3 eV) [141, 148,149]. Nótese que cuando el potencial de oxidación del carbono aumenta, aumenta progresivamente las energías de enlace, indicando por tanto que se aproxima la oxidación hasta CO₂. Además, la banda localizada en el intervalo 290-292 eV se debe a los electrones π de los anillos aromáticos, lo que está de acuerdo con la presencia de estructuras como la quinona y la hidroquinona [150].

Los diferentes tratamientos para la activación del carbón descritos en la parte experimental se ilustran en las **Fig. 4.2.3a y b**. La **Fig. 4.2.3a** corresponde al **tratamiento (i)**, mientras que el tratamiento que consiste en el correspondiente a la **Fig.4.2.3a** seguida por el indicado en la **Fig. 4.2.3b**, a **tratamiento (iii)**. Finalmente, 10 ciclos consecutivos a continuación del primero, mostrados en la **Fig. 4.2.1**, al **tratamiento (ii)**.

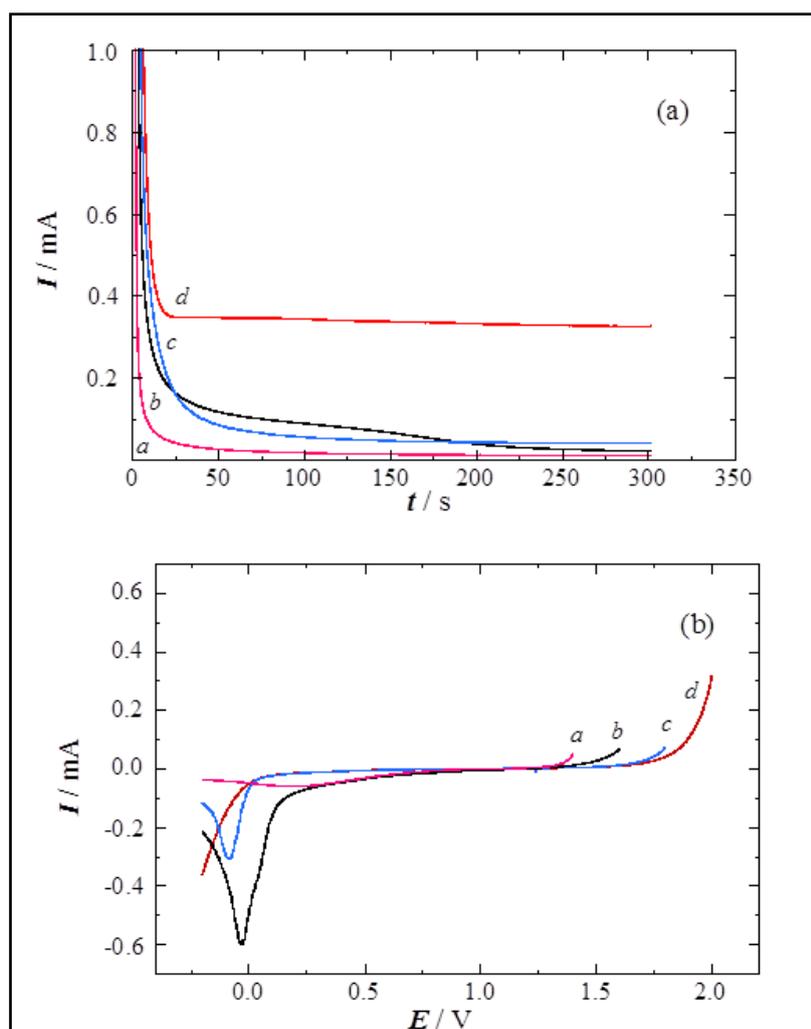


Fig.4.2.3. (a) Cronoamperogramas obtenidos para la oxidación de carbón Vulcan XC72R en 0,5 M H_2SO_4 a potenciales (a) 1,6V, (b) 1,8V, (c) 2,0V y (d) 2,2V; (b) Voltamperograma de barrido catódico a 10 mVs^{-1} desde 0,0 V después de la oxidación potencioestática del carbón por 300s a (a) 1,6V, (b) 1,8V, (c) 2,0V y (d) 2,2V.

La **Fig.4.2.4** muestra el voltamperograma cíclico del carbón oxidado en la región de potencial de 0,0-1,0 V que es la región de interés para analizar el rendimiento de los catalizadores preparados en este trabajo. El principal punto mostrado en las curvas de la **Fig. 4.2.4** es el par redox Q/HQ (oxidación y reducción en el rango 0,5-0,7 V y 0,4-0,6 V, respectivamente), lo cual no se aprecia en la **curva a** para el carbón no oxidado. La simetría de los picos y carga de los perfiles anódicos y catódicos corrobora la reversibilidad del par redox Q/HQ entre 0,0 y 1,0 V. Los ciclos fueron repetitivos, mostrando así la estabilidad del carbono obtenido en estas condiciones. Como se puede

observar en la **Fig.4.2.4a**, la carga anódica y catódica de los voltamperogramas cíclicos aumentaron cuando el carbón se oxidó según el **tratamiento (i)** (curvas **b-d**). Las correspondientes corrientes aumentaron cuando se varió el potencial desde 1,6 hasta 2,0 V (curvas **b** and **c**, respectivamente). Sin embargo, la corriente disminuyó cuando el potencial aplicado fue de 2,2 V (curva **d**), probablemente debido a una degradación del carbón más intensa, favoreciendo su pérdida a este potencial. Las corrientes anódicas y catódicas después del tratamiento (iii) fueron similares a aquellas obtenidas después del tratamiento (i). Cualitativamente, el mismo comportamiento se observó para el tratamiento (ii) (**Figura 4.2.4b**), donde las corrientes aumentaron con el límite anódico (curvas **b** and **c**). En este caso, las corrientes para un límite anódico de 2,2 V fueron superiores a aquellas obtenidas para el tratamiento (i) al mismo potencial (curva **d** en la **Figura 4.2.4a**). Este hecho se puede explicar asumiendo que la aplicación de 2,2 V durante 300 s produjo mayor oxidación de carbono que 10 ciclos potenciodinámicos hasta el mismo potencial. La formación de una mayor cantidad de carbono en alto estado de oxidación, incluso con desprendimiento de CO₂, implica una pérdida de carbón y una disminución en el contenido de grupos quinona, lo cual explicaría la disminución de corriente de la curva **d** de la **Fig. 4.2.4a** con respecto a la curva **c** en la **Fig. 4.2.4b**. Nótese que la mayor intensidad de corriente de pico alcanzado en los voltamperogramas cíclicos después de la oxidación fue alrededor de 65 μ A.

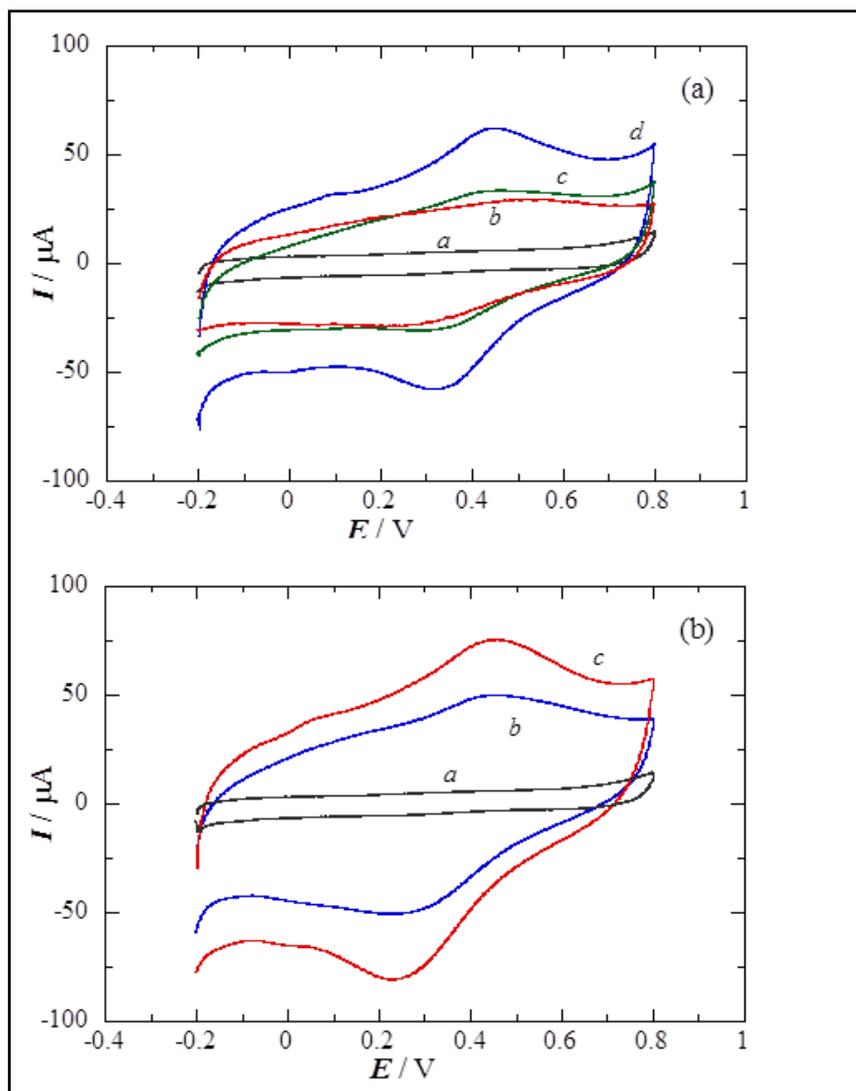


Fig.4.2.4. Voltamperogramas cíclicos de carbón Vulcan XC72R en solución desaerada 0,5M H₂SO₄ a 20 mVs⁻¹ después de los diferentes tratamientos oxidativos. (a) Tratamiento (i), 300s a (b) 1,6V, (c) 2,0 V y (d) 2,2V; (b) Tratamiento (ii), límite anódico de (b) 1,8V y (c) 2,2 V. Las curvas indicadas con letra *a* en ambas gráficas son los voltamperogramas de XC72R sin tratamiento oxidativo.

Electrodeposición de cobre en el carbón oxidado

Después de los diferentes tratamientos de activación del carbono, se electrodepositaron 40 mC de cobre a $-0,3\text{V}$, como se explicó en la parte experimental, y este fue reoxidado en el mismo electrolito para determinar la eficiencia de la electrodeposición de cobre. Los correspondientes voltamperogramas que se obtuvieron se muestran en la **Fig. 4.2.5**, donde se puede observar que los perfiles de oxidación de cobre dependían de la oxidación previa de carbono. Los voltamperogramas de oxidación de cobre sobre carbones tratados presentaron picos anódicos más anchos y con menos pico de corriente en comparación con la curva *a* para el carbón no oxidado. Tratamientos (i) (curvas *b* y *c*) y (iii) (curvas *d* y *e*) condujeron a la obtención de similares perfiles de oxidación de cobre, con un pico y un hombro a valores de $0,5\text{ V}$ y $0,65\text{ V}$, respectivamente. Para el tratamiento (ii) (curvas *f* y *g*), los voltamperogramas obtenidos eran incluso más deprimidos, con aún significativas corrientes anódicas a $1,0\text{ V}$. Este comportamiento era más pronunciado a mayores límites anódicos. Por lo tanto, el tratamiento (ii) se desestimó para futuras pruebas por considerarse no apropiado.

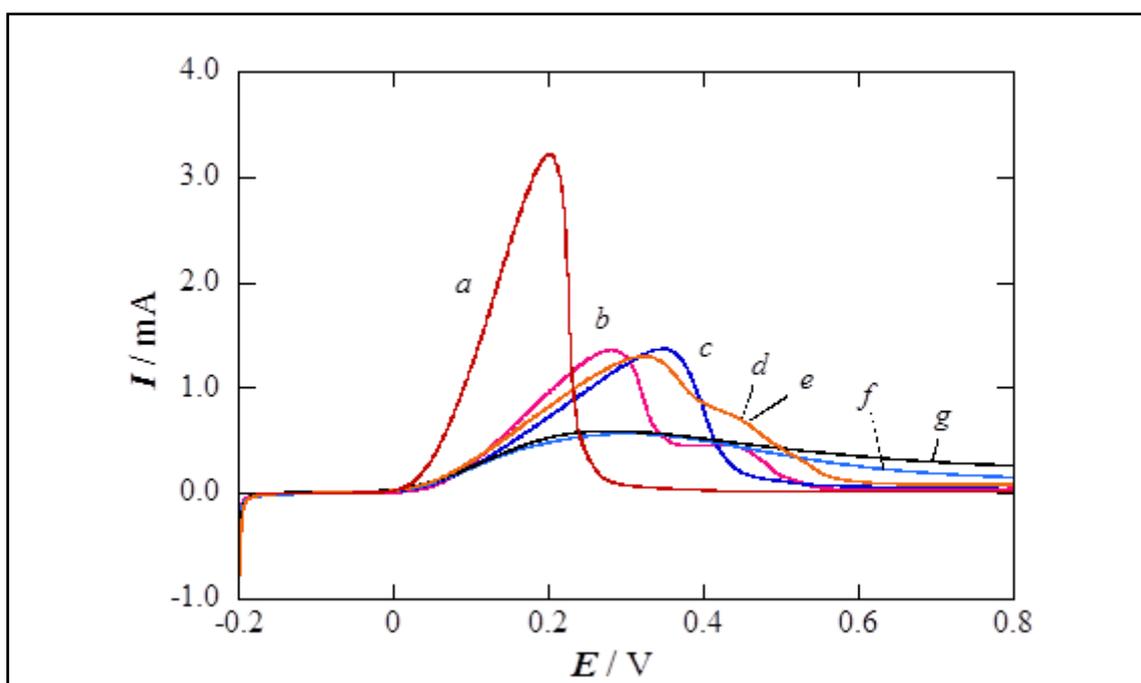


Fig. 4.2.5. Voltamperogramas para la oxidación de cobre a 10 mVs^{-1} después de una electrodeposición de 40 mC a $-0,3\text{ V}$ en el mismo electrolito ($1,0\text{ mM CuSO}_4 + 0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ M H}_2\text{SO}_4$). Experimentos realizados con carbones sometidos a tratamiento (i): (*b*) $1,8\text{ V}$, 300 s y (*c*) $2,2\text{ V}$, 300 s ; tratamiento (iii): (*d*) $1,8\text{ V}$, 300 s y (*e*) $2,2\text{ V}$, 300 s ; y tratamiento (ii): ciclo hasta (*f*) $1,8\text{ V}$ y (*g*) ciclo hasta $2,2\text{ V}$. La curva *a* es la de referencia, obtenida sin oxidación previa del carbón.

Picos con un máximo anódico y un hombro se encontraron también durante la reoxidación del cobre electrodepositado en el carbón sin tratar en experimentos con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Estos fueron justificados mediante la formación de complejos de Cu^{2+} así como por la oxidación de especies de Cu(I) generados por desproporción, respectivamente. Esta estructura de doble pico, a priori, no aparece en la curva *a* de la **Fig. 4.2.5** debido a la menor velocidad de barrido. Sin embargo, ambos, pico y hombro, los cuales fueron el pico principal a $0,5 \text{ V}$ y el otro pico mayoritario a $0,65 \text{ V}$ aproximadamente, se observaron en los voltamperogramas de oxidación de cobre en carbonos oxidados previamente, por lo que se podría relacionar con las mismas especies en el carbono no tratado. El desplazamiento del pico y hombro anódicos se pueden justificar considerando que los carbonos oxidados tienen una estructura más abierta, con la posibilidad de nuclear cobre en la parte interior de las esférulas de carbono con una mayor energía de enlace debido a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno. Entonces, la oxidación del núcleo de cobre sería más difícil y requeriría la aplicación de un mayor potencial. De hecho, es posible asumir que las mayores corrientes medidas en los voltamogramas de la **Fig. 4.2.4** después de la oxidación de carbón sean en parte faradaicos (H/HQ) y en parte capacitivos (expansión o dilatación de la estructura de carbono). Esta expansión de la estructura del carbón justificaría la formación de menos núcleos de Cu , los cuales, junto con una mayor energía de enlace, requerirían un mayor potencial para la oxidación de cobre.

Se midieron las cargas anódicas de los diferentes voltamperogramas con el objetivo de calcular la eficiencia de corriente en la electrodeposición de cobre. Al contrario que para el carbón sin tratar, en el que se sitúan por encima del 99%, las eficiencias para carbonos oxidados son inferiores. Para el tratamiento (i) en el intervalo de potencial $1,6 - 2 \text{ V}$ por 300 s, la eficiencia estaba alrededor del 86%. Esto se explica considerando la pequeña carga que se emplea en reducir los grupos funcionales previamente generados durante el tratamiento, que tendrían lugar al mismo tiempo que la electrodeposición de cobre. El mismo resultado se ha observado en otros experimentos de electrodeposición usando carbón levemente oxidado. Así pues, en la electrodeposición a $1,6$ y $1,8 \text{ V}$ durante 100 s, la eficiencia de corriente de la electrodeposición fue de alrededor del 95%.

Las imágenes TEM obtenidas para el Cu electrodepositado en el carbón oxidado siguiendo el tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s y 2,2 V durante 300 s, se muestran en la **Fig.4.2.6**, donde se enfatiza que se obtuvieron nanonúcleos de cobre. La **Fig.4.2.9b** corresponde a 1,6 V, mostrando una imagen de HRTEM mediante análisis FFT en el área dentro del recuadro de la misma figura. En el análisis FFT, se midió un espacio interplanar d de 0,2065 nm, lo que se puede relacionar con los planos Cu(100) ($d = 0,2088$ nm) [134], con un error relativo de 1,1%. La distribución del tamaño de las nanopartículas se muestra en los recuadros insertados en cada una de las figuras, con un tamaño promedio respectivo de 6.6 ± 3.1 y 4.4 ± 1.3 nm para 1.6 V y 2.2 V, respectivamente. Esos tamaños de las nanopartículas son comparables, aunque algo superiores, que el valor medio de 3,9 nm obtenidos en nuestro trabajo anterior bajo las mismas condiciones para la electrodeposición de Cu, a excepción del método de oxidación del carbono [113]

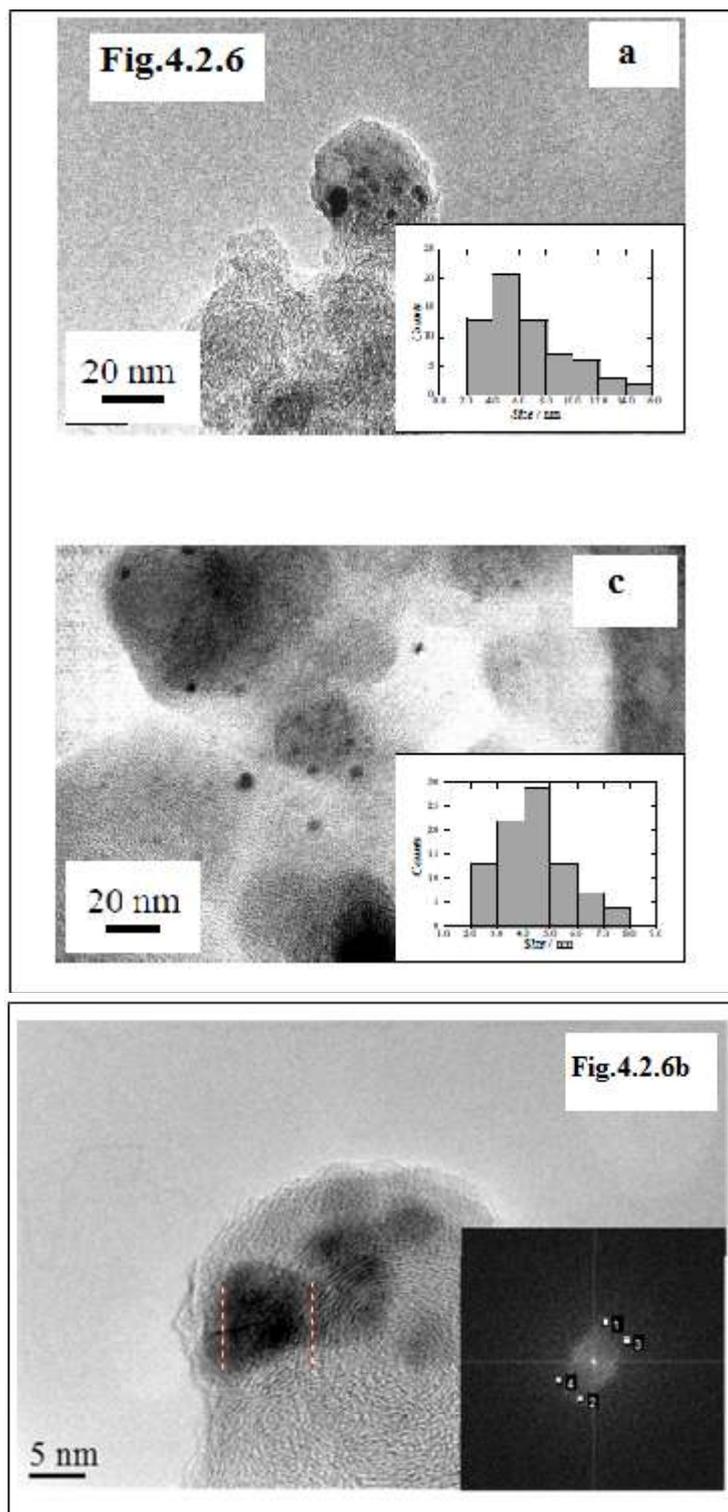


Fig.4.2.6. Micrografías TEM de Cu electrodepositado en XC72R oxidado previamente mediante el tratamiento (i) siendo (a) y (b) 1,6 V, 200 s; (c) 2,2 V, 300 s. La distribución de tamaños se muestra en los recuadros dentro de la figura. La Figura (b) es la imagen HRTEM para la muestra presentada en (a).

Con el objetivo de evaluar cómo influye el estado de oxidación del carbón en el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, es posible suponer que los nuevos grupos funcionales que contienen oxígeno actuarían como puntos adicionales de nucleación para la electrodeposición de Cu. Si este fuera el caso, la electrodeposición de una cantidad dada de Cu en el carbón oxidado daría un mayor número de nanopartículas de Cu, y deberían tener un tamaño más pequeño comparadas con las no-oxidadas. Si por el contrario el tamaño de las nanopartículas no fueran más pequeñas para los carbones oxidados, se podría deducir que la oxidación de carbono no conlleva un aumento en el número de puntos para la nucleación y electrodeposición de Cu. En este caso, parece que los nuevos grupos funcionales, actuando como puntos de nucleación, incluso se obtuvieron nanopartículas de un tamaño algo superior. Este punto es interesante y merecería más atención, pero desafortunadamente, está fuera del objetivo de este trabajo.

Prestaciones de los catalizadores de Pt (Cu)/C y Pt-(Ru)/C.

Se realizaron los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores preparados: Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C en 0,5 M H₂SO₄. Algunos ejemplos se muestran en la **Fig. 4.2.7**, donde las curvas a y c se corresponden con el catalizador de Pt(Cu) con previa oxidación del carbón según el tratamiento (i) (1,6 V durante 200s) y sin oxidación previa, respectivamente. Nótese que el Cu superficial, si estuviera, debería ser oxidado desde potenciales alrededor de 0,2 V [113]. Debido a que no aparece en las curvas cuasi estacionarias mostradas en la figura, se puede concluir de los voltamperogramas cíclicos que solo se produce Pt en la superficie, lo que es consistente con la estructura núcleo-corteza, tal como se esperaba.

Igualmente, se puede observar que las corrientes fueron muy superiores en los ensayos realizados con los carbones previamente oxidados. Sin embargo, también se observa que hay una importante contribución del efecto capacitivo, debido al incremento en el área superficial producido por la oxidación de carbón junto con la formación del par redox Q/HQ en la región 0,4-0,7 V (véase **Figura 4.2.4**). Las cargas medias respectivas de la región de adsorción/desorción de hidrógeno llevan a valores de ECSA de 1.58×10^3 y $0.66 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$, ver **Tabla 4.2.1**. El alto valor de ECSA para los carbones previamente oxidados indica una mayor habilidad para la adsorción/desorción del

hidrógeno. Este efecto fue general, en todos los casos como se muestran en la **Tabla 4.2.1**, la oxidación de carbón proporciona mayores valores de ECSA para la adsorción/desorción de hidrógeno. No obstante, los mayores valores se obtuvieron para el tratamiento (i) a 1,6 V. Nótese que perfiles similares se observan en los voltamperogramas cíclicos a y c, ver **Fig. 4.2.7**, para los carbones oxidados y los no oxidados, respectivamente, sugiriendo que la oxidación de carbón implica una mayor eficiencia en el uso de Pt y no a una estructura diferente de Pt en la superficie de las nanopartículas. Este hecho no es sorprendente porque el carbono se expande con su oxidación y, por lo tanto, los protones pueden alcanzar fácilmente los lugares donde se sitúa el carbono y reducirlo.

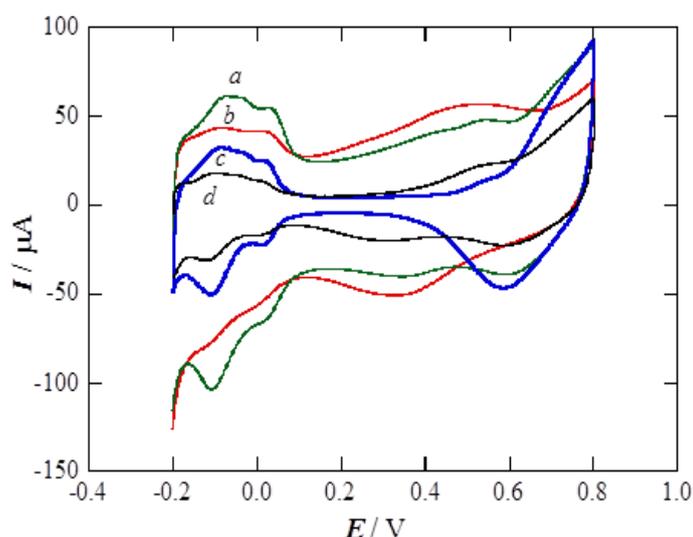


Figura 4.2. 7. Voltamperogramas cíclicos en 0,5 M H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} de Pt (Cu)/C (curvas a y c) y Pt-Ru(Cu)/C (curvas b y d). Las curvas a y b corresponden al carbono sometido al tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s, mientras que las curvas c y d se obtuvieron para carbon sin oxidación previa.

Las curvas de *stripping* de CO correspondientes a las mismas muestras de Pt(Cu)/C de la **Fig.4.2.6** se muestran en las curva a y c de la **Fig.4.2.8**, tanto para el carbón oxidado según el tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s como para el carbón no oxidado, respectivamente. Obsérvese que se detecta un desplazamiento capacitivo de la curva a hacia mayores corrientes, pero el potencial de inicio para la oxidación de CO es del mismo orden de magnitud al obtenido para el carbón sin oxidar. Según se observa en la

Tabla 4.2.1, los valores de ECSA para el stripping de CO son, en general, comparables con aquellos obtenidos para el carbón sin oxidar. Sin embargo, para la oxidación de carbón, fueron también similares a aquellos medidos para la adsorción/desorción de hidrógeno, pero no es el caso para el carbono no oxidado. El mayor valor fue, de nuevo, fue obtenido para 1,6 V ($1.77 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$) aproximadamente igual a aquel medido para el carbón no oxidado ($1.79 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$). Al aumentar el potencial y tiempo de oxidación normalmente conllevó una disminución del valor de ECSA. Además, no se obtiene ninguna mejora cambiando el tratamiento (i) por el tratamiento (iii)

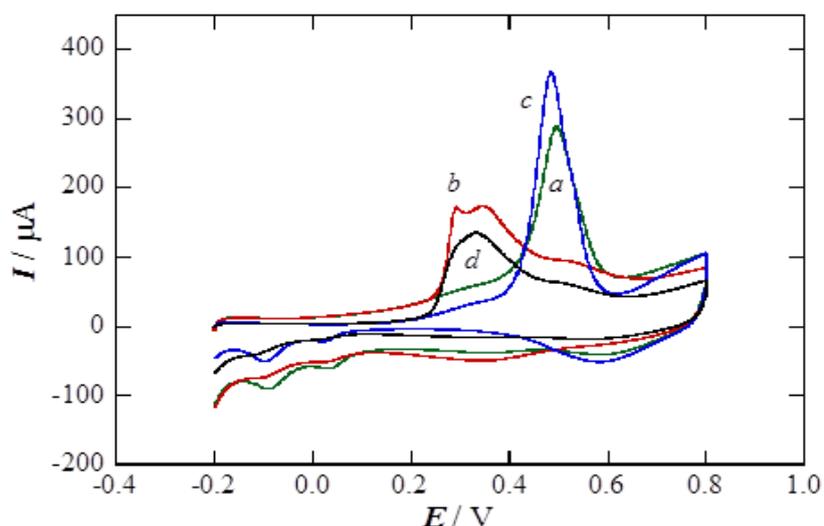


Fig.4.2.8. Voltamperogramas de *stripping* de CO en 0,5M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ en catalizadores de Pt (Cu)/C (curvas a and c) y los de Pt-Ru(Cu)/C (curvas b and d). Las curvas a and b corresponden al carbón con tratamiento oxidativo (i) a 1,6 V por 200 s, mientras que las curvas c and d se registraron en el carbón sin oxidación previa.

También se midieron los valores de ECSA para la adsorción / desorción de hidrógeno y para la oxidación de CO después de la deposición espontánea de las especies de Ru. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la adsorción / desorción de hidrógeno para el carbón oxidado de acuerdo con el tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s y para el carbón no oxidado, respectivamente, se muestran en la Figura 7. Las curvas b y d para Pt-Ru (Cu)/C presentaron una caída significativa de las corrientes de adsorción / desorción de hidrógeno con respecto a las curvas a y c de Pt (Cu)/C , ya que las especies

de Ru que cubren los sitios de Pt no eran adecuados para la adsorción / desorción de hidrógeno (ver los valores ECSA dados en la **Tabla 4.2.1** [111, 113,]. Las curvas de stripping de CO para Pt-Ru (Cu)/C se representan en la Figura 4.2 8, donde las curvas b y d corresponden al carbón oxidado con tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s y para el carbón no oxidado, respectivamente. Las corrientes más altas para el carbón oxidado, se pueden interpretar nuevamente, como debidas al efecto capacitivo discutido anteriormente. Sin embargo, ninguna mejora adicional en el potencial de inicio de la oxidación de CO o en el valor de ECSA para la oxidación de CO, véase la **Tabla 4.2.1**, se encontró en comparación con el carbón no oxidado.

Las micrografías de los catalizadores de Pt (Cu)/C y Pt-Ru (Cu)/C preparados en el carbón oxidado después del tratamiento (i) a 1,6 V durante 200 s se muestran en la **Fig. 4.3.9**. Las distribuciones de tamaño de las nanopartículas de Pt (Cu)/C y el Pt- Ru (Cu)/C se dan en los recuadros inseridos de la **Fig. 4.3.9a, c**, con tamaños medios de partícula de $4,2 \pm 1,3$ y $3,3 \pm 1,0$ nm, respectivamente. La figura **4.3.9b** representa el análisis FFT de estas nanopartículas de Pt (Cu)/C , que presentó espacios interplanares $d = 0,2154$ nm, que se pueden asignar a Pt (111) ($d = 0,2265$ nm) [43, 136], con un error relativo de menos de 5%. Este espacio interplanar de Pt puede explicarse por el efecto del núcleo de Cu restante, que tiene una distancia interplanar más pequeña y puede condicionar la estructura de la corteza de Pt, de acuerdo a lo esperado para la estructura de núcleo-corteza.

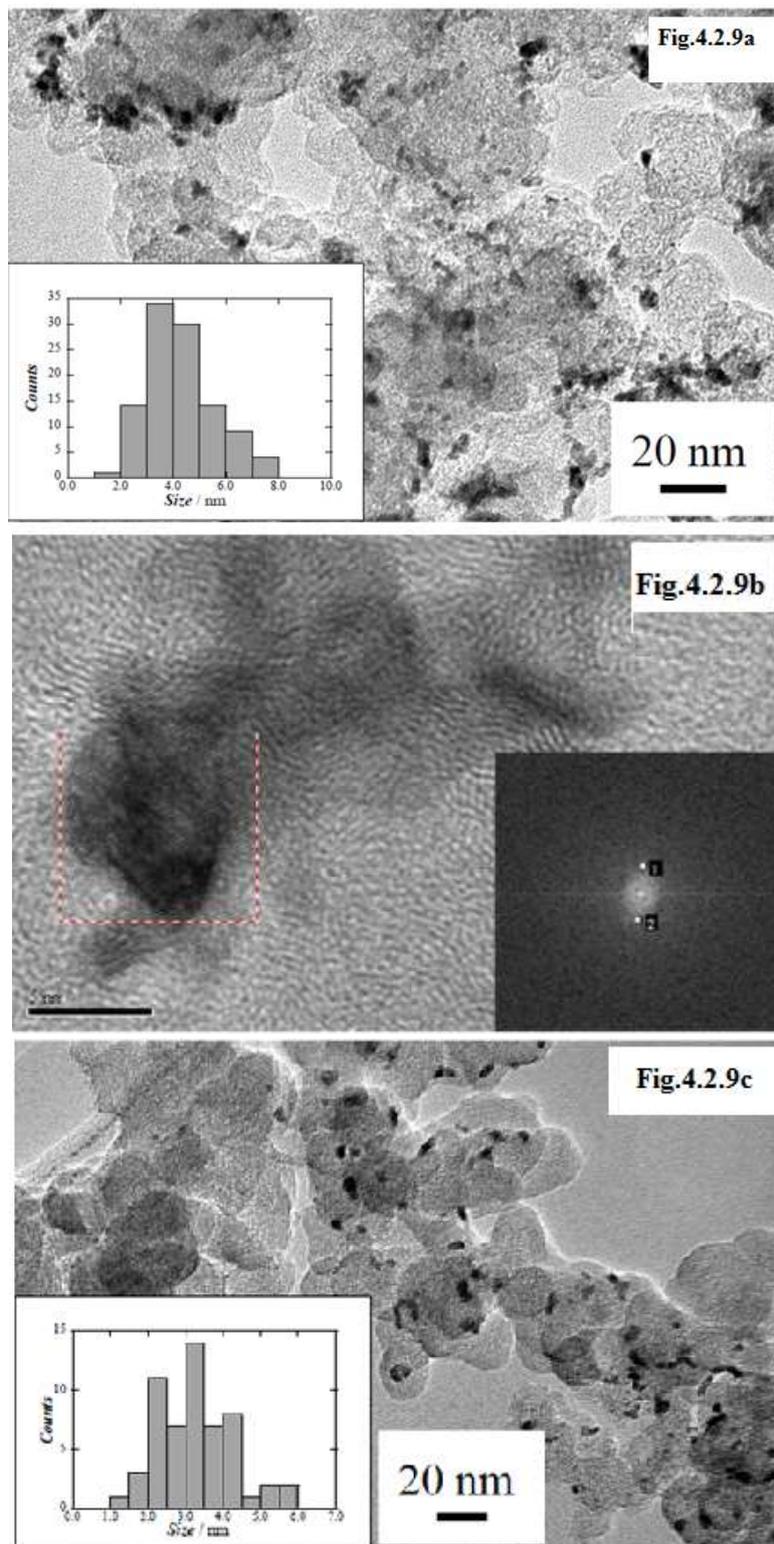


Fig.4.2.9. Micrografías TEM de los catalizadores: (a) y (b) Pt(Cu), y (c) Pt-Ru(Cu) depositados en carbón oxidado siguiendo los tratamientos (i) a 1.6 V, 200 s. La distribución de tamaño se presenta en el recuadro. La figura (b) es la imagen HRTEM de la misma muestra presentada en (a), que también incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada

Imágenes comparativas de los catalizadores Pt (Cu)/C y de Pt-Ru (Cu) /C obtenidos sobre carbones oxidados después del tratamiento (i) a 2,2 V durante 300 s se presentan en la **Fig. 4.2.10**. Las distribuciones de tamaño de las nanopartículas correspondientes se resaltan en los recuadros inseridos de la figura 10 a y b, con valores de $6,6 \pm 1,2$ y $4,8 \pm 1,7$ nm, respectivamente. Estos valores fueron algo mayores a los obtenidos para el mismo tratamiento a 1,6 V durante 200 s, lo que sugiere de nuevo que un aumento de la oxidación del carbón favorece la nucleación de las partículas de metal alrededor de los puntos oxidados en el carbón y, por lo tanto, la dispersión de las nanopartículas fue algo más pequeña. La imagen HRTEM de la Figura 10c nos permitió obtener el análisis FFT que se muestra en el recuadro interior, con un espacio interplanar promedio $d = 0,2208$ nm, que se puede asignar a Pt (111) ($d = 0,2265$ nm) [43, 111,136] con un error relativo de 2,5%.

Tabla 4.2.1. Áreas superficiales electroquímicamente activas para la adsorción/desorción de hidrógeno (ECSA_{Hads/Hdes}) y para el *stripping* de CO (ECSA_{CO}), determinadas a partir de los voltamperogramas cíclicos en 0.5 M H₂SO₄, de los diferentes catalizadores y tratamientos (i) e (iii), los resultados relativos al carbón no oxidado se ha tomado de la Ref. [113].

Carbon treatment	Catalyst	ECSA _{Hads/des} / 10 ³ m ² mol _{Cu} ⁻¹	ECSA _{CO} / 10 ³ m ² mol _{Cu} ⁻¹
no oxidation	Pt(Cu)	0.66	1.79
i) 1.4 V, 100 s		1.56	1.55
i) 1.4 V, 200 s		1.58	1.77
iii) 1.4 V, 200 s		1.33	1.47
i) 1.6 V, 300 s		1.05	1.50
i) 1.8 V, 300 s		1.19	1.64
iii) 1.8 V, 300 s		1.11	1.04
i) 2.0 V, 300 s		1.27	1.16

iii) 2.0 V, 300 s		1.05	1.18
no oxidation	Pt-Ru(Cu)	0.24	1.74
i) 1.4 V, 200 s		0.62	1.73
i) 2.0 V, 300 s		1.07	1.32

Tabla 4.2.2. Tamaño promedio de las nanopartículas y análisis EDS de electrocatalizadores nanoparticulados de Pt-Ru(Cu)/C obtenidos sobre carbón oxidado de acuerdo al tratamiento (i) comparado con el de carbón no oxidado reportado en la Ref. [113].

Carbon treatment	Particle size / nm	Pt:Ru:Cu / at%
no oxidation	3.6	61.2:0.3:38.5
i) 1.4 V, 200 s	3.3 ± 1.0	63.2:4.3:32.5
i) 2.0 V, 300 s	4.8 ± 1.7	49.4:7.4:43.2

Como puede verse en la **Tabla 4.2.2**, los tamaños promedio de las nanopartículas y los análisis EDS fueron comparables a los resultados obtenidos para el carbón no oxidado tal como se encontró en un estudio previo [113] y por lo tanto, no se obtuvo ninguna mejora adicional con respecto a ellos, mediante el tratamiento de oxidación de carbón. Uno puede entonces concluir que los tratamientos de oxidación del carbono no conducen a partículas de menor tamaño, ni a una estructura o composición diferente que sea capaz de mejorar aún más la tolerancia al CO y los valores de ECSA calculados a partir del *stripping* de CO con respecto al carbón no oxidado. Nótese, sin embargo, que la tolerancia al CO continuó siendo tan buena como para el carbono no oxidado, el potencial de inicio para la oxidación de CO de Pt (Cu) / C y Pt-Ru (Cu) / C sigue siendo alrededor de 0,1 y 0,2 V más negativo que los correspondientes a Pt / C comercial y al PtRu/C decorado con especies de Ru, respectivamente [113]. Por otra parte, los mejores resultados de los ECSA de adsorción / desorción de hidrógeno de los carbones oxidados en comparación con los no oxidados indicaron una mejor accesibilidad

electrolito para el primero, lo cual nos anima a probar las prestaciones de estos catalizadores en una pila de combustible real.

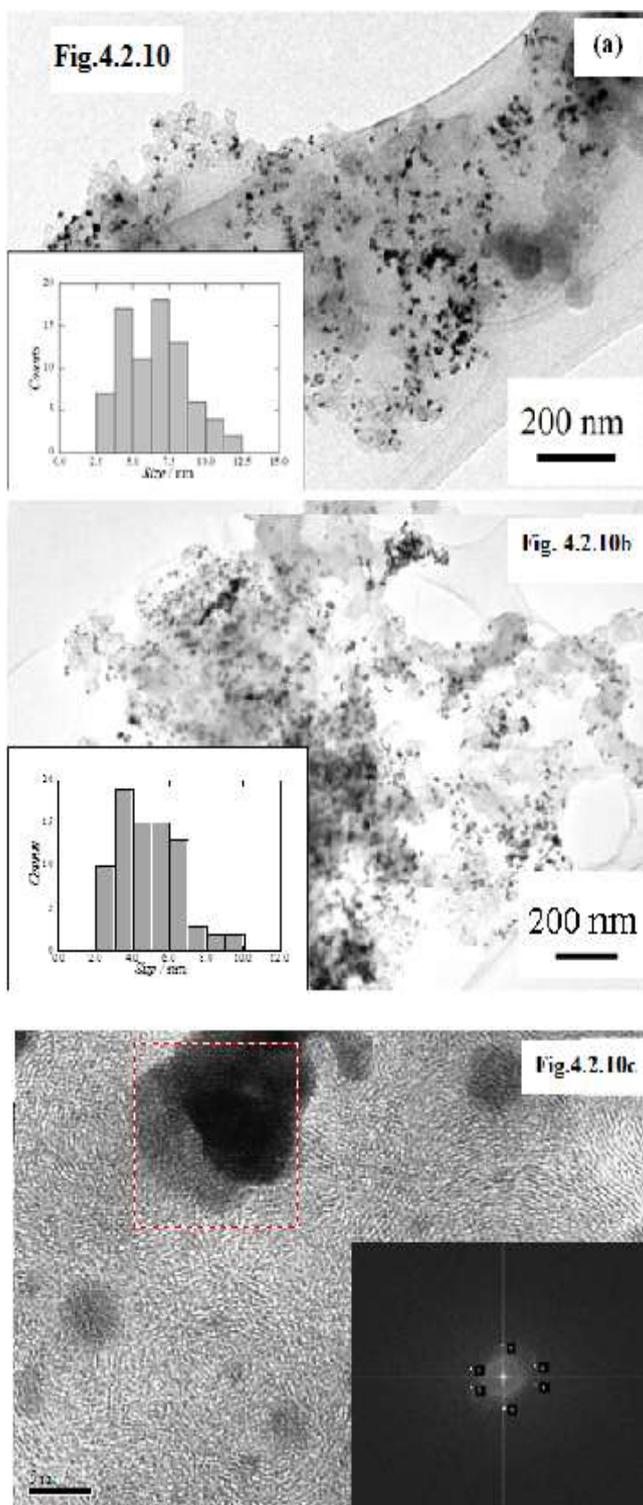


Fig.4.2.10. Micrográficas TEM de electrocatalizadores de: (a) Pt(Cu)/C y (b) Pt-Ru(Cu)/C depositados en carbón oxidado con el tratamiento (i) a 2.2 V, 300 s. La distribución de tamaños se presenta en el recuadro insertado. La figura (c) es la imagen HRTEM de la muestra presentada en (b), que incluye el correspondiente análisis FFT de la zona marcada.

4.3. Optimización de la síntesis y caracterización de catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C y aplicación en las reacciones de oxidación de CO y metanol

4.3.1 Variación de la carga de deposición de Cu

Se realizaron experimentos variando en contenido de cobre electrodepositado que serviría como núcleo de la estructura core-shell de los electrocatalizadores, a los que hemos denominado Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C. En estos experimentos se estudió la variación de la carga electrodepositada a un potencial constante de -0,30 V, el cual fue seleccionado como óptimo en nuestro estudio previo [113]. Se estudió la deposición de diferentes cargas de Cu entre 20 y 50 mC a intervalos de 5 mC. Considerando que el electrodo de GC usado posee un área geométrica de 0,071 cm², las cantidades de Cu depositadas estuvieron en el rango de 92,7 a 231,7 μg_{Cu}cm⁻². La eficiencia del proceso de deposición fue siempre superior a 93% en todos los experimentos.

Luego del intercambio galvánico entre Cu y Pt, los catalizadores de Pt(Cu)/C obtenidos y los de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados por deposición espontánea de especies de Ru sobre estos últimos, fueron examinados por CV en solución H₂SO₄ 0,5 M. Como puede observarse en la **Fig. 4.3.1.1A**, los voltamperogramas cíclicos en todos los catalizadores de Pt(Cu)/C muestran una región con picos entre -0,2 V y 0,1 V, que son característicos de los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno sobre Pt policristalino [97, 113,151]. En la región de potenciales entre 0,1 V y 0,45 V se distingue la zona correspondiente a los procesos de formación de la doble capa mientras que a potenciales superiores a 0,45 V en el barrido anódico se identifica la oxidación de Pt y cercano al potencial de 0,6 V, en el barrido catódico, se evidencia un pico característico (C1) correspondiente a la reducción de óxidos de platino formados en el barrido anódico, que resulta más prominente al aumentar el contenido de cobre en el núcleo hasta un valor de 45 mC de Cu. Además, en el catalizador de Pt(Cu)/C sintetizado al depositar 45 mC de Cu el perfil en la zona de adsorción/desorción de H está mejor definido y se destacan mayores corrientes respecto al resto de los catalizadores. Son evidentes dos picos, uno mayor (A1), cercano a -0,1 V, atribuible a centros activos de Pt(110) y otro menor (A2) en torno a 0,0 V, asignado a Pt(111) [97, 151]. Es importante destacar que únicamente en el voltamperograma de Pt(Cu)/C con deposición de 20 mC de Cu fue evidente un desplazamiento de la región de desorción de H (H_{des}) hacia potenciales más anódicos y

además se observó un pico pequeño aproximadamente a 0,5 V que, aunque está más desplazado a la derecha, puede asociarse a la disolución del Cu en el medio ácido, tal como fue demostrado en nuestro trabajo anterior [113].

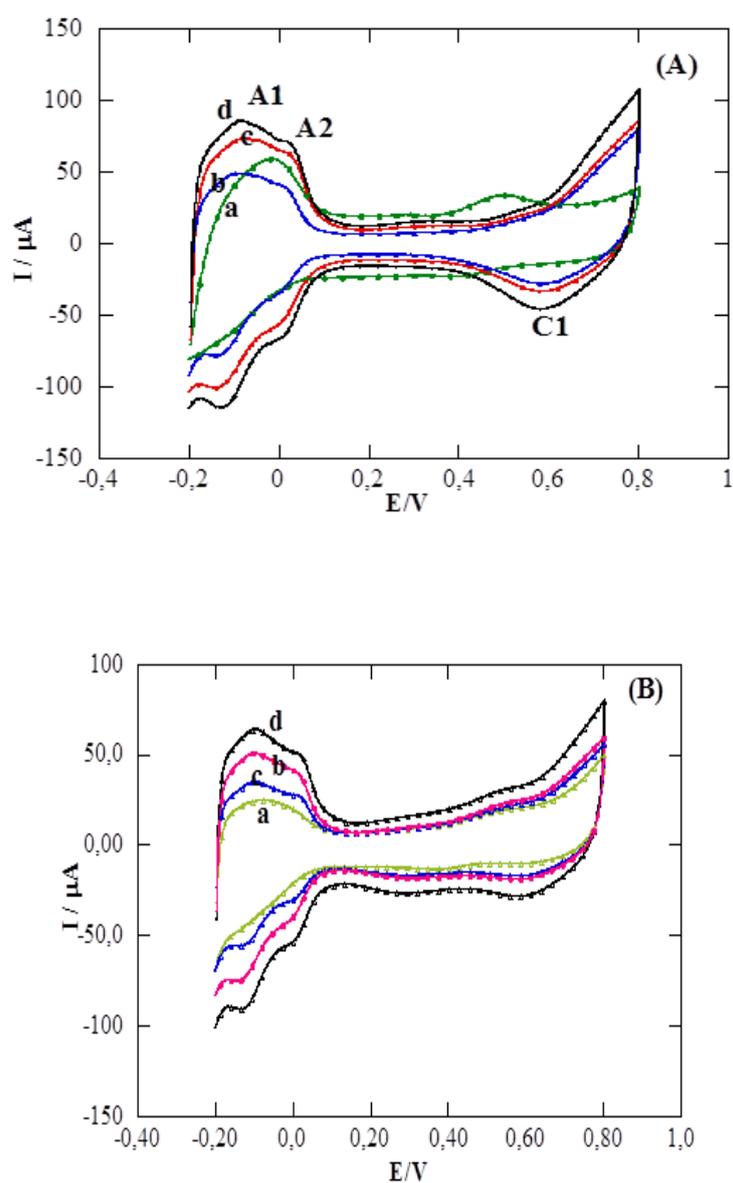


Fig. 4.3.1.1 (A) Voltamperogramas cíclicos para los electrocatalizadores de Pt(Cu)/C preparados por desplazamiento galvánico después de la deposición potenciostática de Cu a -0,3 V y diferentes cargas: a) 20, b) 30, c) 40, y d) 45 mA. (B) CV para el catalizador de Pt-Ru(Cu)/C sintetizado después de la deposición espontánea de especies de Ru sobre el catalizador de Pt(Cu)/C correspondiente a la Fig. A.

Por otra parte, los voltamogramas de Pt–Ru(Cu)/C, **Fig. 4.3.1.1B**, son similares a los de Pt(Cu)/C, con la diferencia de que en la región correspondiente a los procesos de adsorción/desorción de H sobre Pt se observa una disminución de las corrientes de pico, que es más notoria con la disminución de la carga de Cu electrodepositada, lo cual está relacionado con la disminución del contenido de Pt en el catalizador. Diversas investigaciones han sostenido que la deposición espontánea en solución ácida de RuCl₃ conlleva la formación de óxidos de Ru en forma de aniones hidratados y estos a su vez, al ser transferidos a soluciones libres de Ru, podrían ser reducidos a Ru metálico después del tratamiento potenciodinámico [64, 67, 70,128]. Esto explicaría la disminución de centros activos de Pt en la superficie del catalizador, la cual se evidencia en una disminución de la corriente de picos de adsorción/desorción del hidrógeno en estos catalizadores, debido a que el H atómico no se adsorbe en especies de Ru. Otro aspecto que se debe destacar de los voltamogramas cíclicos examinados es que todos los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C presentan un aumento de la densidad de corriente en la región correspondiente a la doble capa, al compararlos con los de Pt(Cu)/C, lo cual también ha sido observado en otros estudios [67,106,151], confirmando con ello que la metodología utilizada en esta investigación conduce a electrocatalizadores de Pt–Ru(Cu)/C estables, conteniendo especies oxigenadas de Ru. Por otra parte, cabe destacar que al depositar mayor carga de Cu en el núcleo ($q > 50$ mC,) tanto en Pt(Cu)/C como en Pt–Ru(Cu)/C, las corrientes de pico disminuyen, posiblemente debido a la formación de aglomerados de partículas del Cu sobre el soporte de carbón, lo cual contribuye a formar nanopartículas de mayor tamaño y menos adherentes al soporte, con la consiguiente pérdida de material del catalizador. De ahí que un valor adecuado de carga de Cu sobre el electrodo RDE de acuerdo en este estudio fue de 45 mC ($208 \mu\text{g}_{\text{Cu}}\text{cm}^{-2}$).

En la **Fig. 4.3.1.2** se exponen los voltamperogramas de stripping de CO de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C obtenidos a partir de núcleos de Cu depositados a -0,3 V, con cargas de 20, 40 y 45 mC. Es evidente que el stripping de CO realizado sobre el catalizador de Pt(Cu)/C sintetizado a partir de 20 mC de Cu, identificado con letra (a) presenta dos picos, el primero (a1) cercano a 0,1 V, con una corriente máxima de 50 μA , el cual atribuimos a la oxidación de cobre sobre carbón Vulcan XC72R en el medio ácido [63, 113], mientras que el segundo pico (a2) , aproximadamente a 0,60 V y corriente máxima de 135 μA , se atribuye a la oxidación de CO sobre superficies de Pt(Cu)/C. Por

otra parte, la curva correspondiente al *stripping* de CO sobre Pt–Ru(Cu)/C sintetizado a partir de Pt(Cu)/C bajo idénticas condiciones de síntesis mostró también estos dos picos, con la diferencia que el pico (1) es más alto a una corriente máxima de 395 μA y el segundo es un hombro a corriente muy baja de aproximadamente 50 μA . Los resultados de voltamperometría cíclica en conjunto con los de *stripping* de CO demostraron que depositando cargas de cobre inferiores a 30 mC ($139\mu\text{g}_{\text{Cu}}\text{cm}^{-2}$) las estructuras *core-shell* formadas fueron inestables en el medio ácido debido a que los continuos ciclos de potencial realizados durante los ensayos de *stripping* de CO y post *stripping*, disminuyeron el contenido de Pt superficial en la *shell* y emergió el Cu subyacente, lo cual fue evidente al realizar el *stripping* de CO en las muestras conteniendo 20 mC de Cu. Esta observación concuerda con resultados obtenidos por Podlovchenko et al [63,120] que al preparar por intercambio galvánico catalizadores de Pt(Cu), han mostrado que en función del contenido de Cu depositado, del grado de agitación de la solución de deposición, del tipo de electrolito, sea este PtCl_4^{2-} o PtCl_6^{2-} , puede ocurrir que el depósito de Pt falle en cubrir uniformemente las partículas de Cu debido a que la deposición de Pt podría proceder sobre centros activos individuales en la superficie de cobre y/o incluso sobre partículas de carbón adyacentes a partículas de Cu. Otro aspecto que incide de forma significativa en el comportamiento de los catalizadores obtenidos es la influencia del soporte de carbón, debido a que el carbón Vulcan XC72R, presenta cierta heterogeneidad y debido a la forma circular de sus partículas, podría atrapar y recubrir las partículas de menor tamaño de Cu, disminuyendo así el acceso de Pt durante el intercambio galvánico[153].

De los voltamperogramas de *stripping* de CO sobre Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C obtenidos por deposición inicial de diferentes contenidos de cobre en el núcleo se extrajo información relevante, que se muestra en la **Tabla 4.3.1**. El potencial de pico de *stripping* de CO sobre Pt(Cu)/C fue de $0,525 \pm 0,025$ V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Por otra parte, los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados a partir de estos, presentaron potenciales de inicio del *stripping* de CO en torno a 0,20 V y potenciales de pico de oxidación de CO entre 0,34 y 0,37 V. Esto representa una disminución de aproximadamente 0,2 V en el potencial de oxidación de CO sobre Pt–Ru(Cu)/C con respecto a Pt(Cu)/C. Al comparar los resultados conjuntos se observó que los mejores resultados se obtuvieron para los catalizadores preparados a partir de 45 mC de Cu. Se observó que en Pt–Ru(Cu)/C los potenciales de oxidación de CO y de metanol fueron más bajos, de

0,34 y 0,1 V, respectivamente. El potencial de pico de stripping de CO en Pt–Ru(Cu)/C en esta serie de experimentos resultó siempre menor al obtenido sobre Pt–Ru/C comercial y Pt–Ru/C obtenido por deposición espontánea de especies de Ru sobre Pt/C comercial [128]. Estos resultados confirman la positiva modificación estructural introducida por la presencia de Cu en el núcleo de los catalizadores.

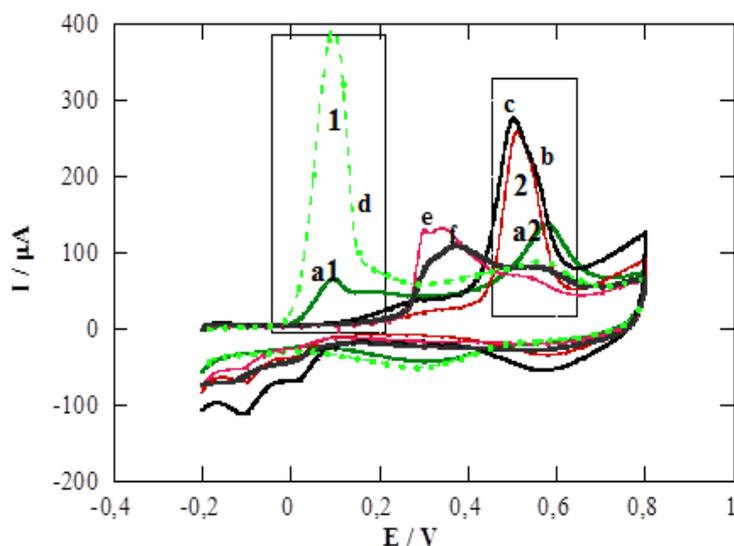


Fig. 4.3.1.2. Voltamperogramas de *stripping* de CO sobre Pt(Cu)/C obtenido por deposición de diferentes cargas de Cu: a) 20, b) 40 y c) 45 mC y sobre Pt–Ru(Cu)/C obtenido sobre Pt(Cu) bajo las mismas condiciones de deposición del Cu: d) 20, e) 40 y f) 45 mC. El electrolito fue H₂SO₄ 0,5 M, velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹

La **Fig. 4.3.1.3** presenta la correlación entre los valores de ECSA de electrocatalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C con respecto al contenido de Cu en el núcleo de la estructura *core-shell*. Los ECSA fueron obtenidos a partir de datos de stripping de CO y a partir de la carga de adsorción/desorción de hidrógeno atómico sobre Pt. Los valores de ECSA se han expresado en unidades de $\text{m}^2\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ para destacar la superficie con respecto al contenido inicial de Cu depositado a potencial constante de -0,3 V. Este valor puede ser correlacionado con la masa de Pt depositado por intercambio galvánico tomando en cuenta la eficiencia del proceso de deposición de Cu, la ley de Faraday y el contenido de Pt y Cu (at.%) obtenido por análisis TEM-EDS.

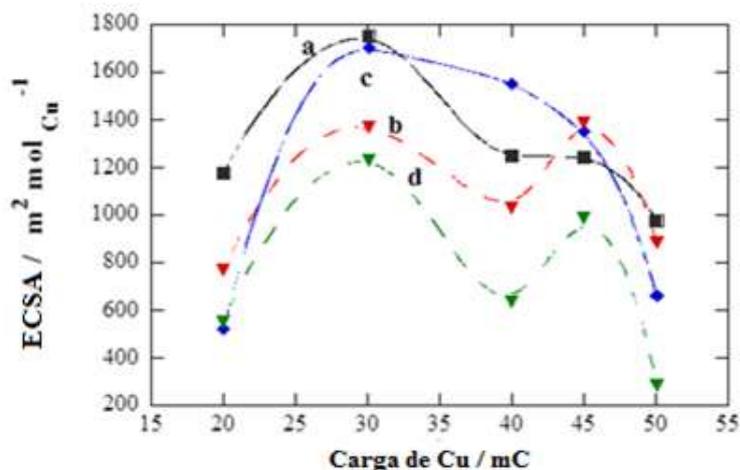


Fig. 4.3.1.3. ECSAs obtenidos a partir de *stripping* de CO y de la adsorción/desorción de hidrógeno para Pt(Cu)/C, curvas a y b, y para Pt-Ru(Cu)/C curvas c y d, respectivamente, correspondientes a diferentes carga de Cu en el núcleo.

Tabla 4.3.1. Parámetros electroquímicos de los catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C obtenidos a partir de diferentes cargas de electrodeposición de Cu.

Carga / mC	Pico oxidación CO $E_{\text{peak}} / \text{V}$ Pt(Cu)/C	Inicio oxidación CO $E_{\text{onset}} / \text{V}$ Pt-Ru(Cu)/C	Pico oxidación CO $E_{\text{peak}} / \text{V}$ Pt-Ru(Cu)/C	Inicio oxidación MeOH $E_{\text{onset}}(\text{V})$ Pt-Ru(Cu)/C	Recubrimiento θ por especies de Ru Pt-Ru(Cu)/C
20	0.578	0.36	0.566	0.22	0.20
30	0.518	0.232	0.347	0.132	0.13
40	0.514	0.218	0.348	0.132	0.35
45	0.501	0.198	0.339	0.098	0.35
50	0.527	0.215	0.346	0.160	0.66

Los catalizadores de Pt(Cu)/C mostraron valores de ECSA en el intervalo de 750 a 1750 $\text{m}^2 \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$, mientras que los de Pt-Ru(Cu)/C, entre 280 y 1700 $\text{m}^2 \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$. En ambos casos los valores obtenidos por cálculos de *stripping* de CO fueron más altos que los calculados por adsorción/desorción de hidrógeno sobre Pt. Se encontraron mayores ECSA tanto por *stripping* de CO como por adsorción/desorción de hidrógeno en los catalizadores preparados con deposición de Cu entre 30 y 45 mC, siendo mayor en

aquellos sintetizados con 30 mC de Cu, lo cual demuestra una considerable disminución del contenido de Pt en los catalizadores sintetizados mediante la metodología empleada, manteniendo las características tanto de disminución del potencial de inicio y potencial de pico de la oxidación de CO como de mejora en las áreas activas ECSA.

Del análisis de áreas de picos de adsorción/desorción de hidrógeno obtenidas a partir de los voltamogramas cíclicos se determinó el grado de recubrimiento de Pt por especies de Ru, tal como se observa en la **Fig. 4.3.2.5a**. Al comparar el grado de recubrimiento respecto a la carga de Cu depositado (mC de Cu) se observa que el valor de 0,35 (35%) correspondiente a 40 y 45 mC de Cu depositado resulta óptimo cuando se hace la comparación con los parámetros electroquímicos importantes para las reacciones de interés en este estudio. Para valores de recubrimiento inferiores o superiores a éste, las propiedades de los catalizadores de Pt–Ru(Cu) para las reacciones de oxidación de CO y metanol (E_p , E_{onset} y ECSA) varían considerablemente, como se discutió anteriormente.

Tabla 4.3.2. Parámetros electroquímicos obtenidos para la reacción de oxidación del CO sobre catalizadores de Pt(Cu)/C sintetizados con diferentes cargas de Cu.

Carga / mC	E_p / V Oxidación CO	ECSA _{CO} / $m^2 mol_{Cu}^{-1}$	ECSA _{Hdes} / $m^2 mol_{Cu}^{-1}$	ECSA _{Hads} / $m^2 mol_{Cu}^{-1}$	ECSA promedio / $m^2 mol_{Cu}^{-1}$
20 mC Cu	0.570	1178*	764	773	767
30 mC Cu	0.518	1747*	1506	1234	1370
40 mC Cu	0.514	1246	1178	887	1033
45 mC Cu	0.501	1242	1523	1259	1391
50 mC Cu	0.527	978	978	792	885

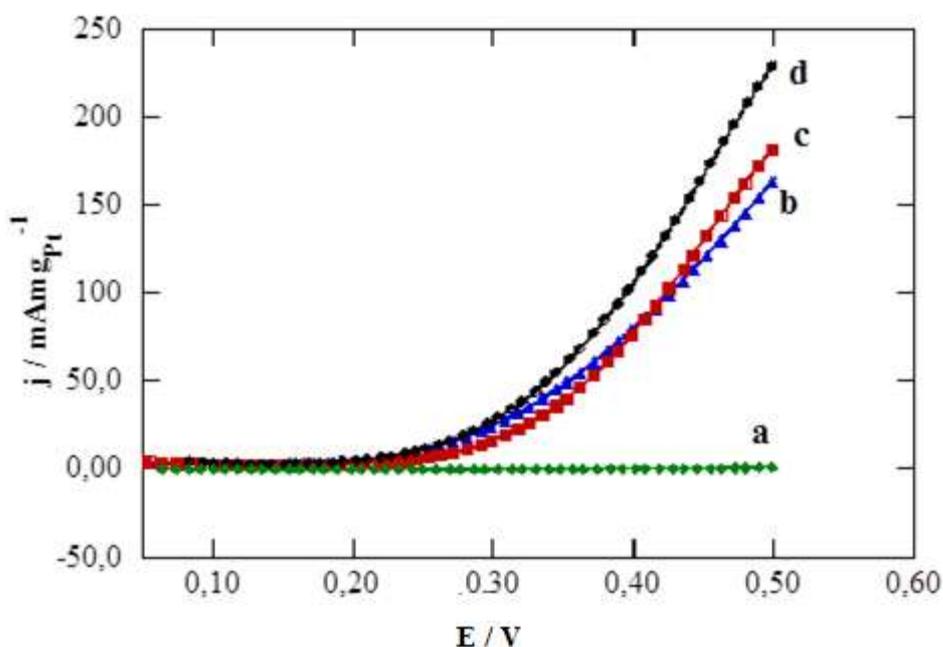


Fig. 4.3.1.4. Voltamperométrías de barrido lineal correspondientes a la oxidación del metanol en electrolito: CH_3OH 1,0 M + H_2SO_4 0,5 M sobre diferentes catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C obtenidos por electrodeposición de diferentes cargas de Cu -0.3V: a) 20, b) 30, c) 40, y d) 45 mC. Velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

4.3.2. Variación del tiempo de intercambio galvánico de Cu por Pt

Se estudió la influencia del tiempo de intercambio galvánico en solución de PtCl_6^{2-} preparando los catalizadores como se ha indicado en la parte experimental. La **Fig. 4.3.2.1** muestra los voltamperogramas cíclicos en H_2SO_4 0,5 M para electrocatalizadores de Pt(Cu)/C y diferentes tiempos de intercambio galvánico con Pt. Se observó que los mismos presentan similares características que aquellos preparados a partir de la modificación de la carga de Cu electrodepositada. En ellos se destaca que las mayores corrientes en la zona de desorción/adsorción de hidrógeno se presentan cuando el intercambio se realiza durante 30 min y las menores para 60 min. Por otra parte las curvas **d**, **e** y **f** muestran los voltamperogramas de Pt-Ru(Cu)/C, en los que se observa una clara disminución del área de picos de desorción/adsorción de hidrógeno y un aumento de la corriente capacitiva en la región de la doble capa, así como también una disminución del pico catódico que aparece a 0,6 V atribuible al proceso de reducción de los óxidos de platino. Estas características confirman la disminución de centros activos de Pt y formación de especies oxigenadas de Ru que verifican que el proceso de síntesis

es muy efectivo. Se evaluaron por voltamperometría de *stripping* de CO en H₂SO₄ 0,5 M los catalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C preparados , **Fig. 4.3.2.2.** Se observa en dicha figura una evidente disminución del potencial de pico de aproximadamente 160 mV ($E_p = 0,34$ V) sobre Pt–Ru(Cu)/C con respecto a Pt(Cu)/C ($E_p = 0,50$ V) además de una gran disminución del potencial de inicio del *stripping* de CO a un valor aproximado de 0,2 V sobre Pt–Ru(Cu)/C. Se determinaron las áreas electroquímicamente activas (ECSA) tanto de Pt(Cu)/C como de Pt–Ru(Cu)/C a partir de las áreas de pico de *stripping* de CO y de desorción/adsorción de hidrógeno. Los resultados se muestran en la **Fig. 4.3.2.3.** En catalizadores de Pt(Cu)/C los valores estuvieron en el intervalo de **550 a 1400 m²mol_{Cu}⁻¹** mientras que los de Pt–Ru(Cu)/C, **entre 300 y 1500 m²mol_{Cu}⁻¹**. Los valores obtenidos por cálculos de *stripping* de CO fueron más altos que los calculados por adsorción/desorción de hidrógeno sobre Pt. Los mayores ECSA se encontraron para los catalizadores sintetizados por intercambio galvánico de Cu por Pt durante 30 minutos.

El estudio de la variación del tiempo corroboró que el intercambio galvánico resulta eficiente para el tiempo intermedio de **30 min en el rango analizado**, pues a tiempos cortos los voltamperogramas mostraron después de varios ciclos de potencial que la estructura *core-shell* no era estable y aparecía Cu en superficie. Por otra parte a tiempos mayores, entre 35 y 60 min, los voltamperogramas cíclicos presentaron características muy similares, así como también los de *stripping* de CO. En algunos ensayos se observó que el aumento de tiempo de reacción disminuyó el rendimiento para la oxidación de CO, lo cual podría ser el resultado de la pérdida de material catalítico del electrodo a tiempos largos.

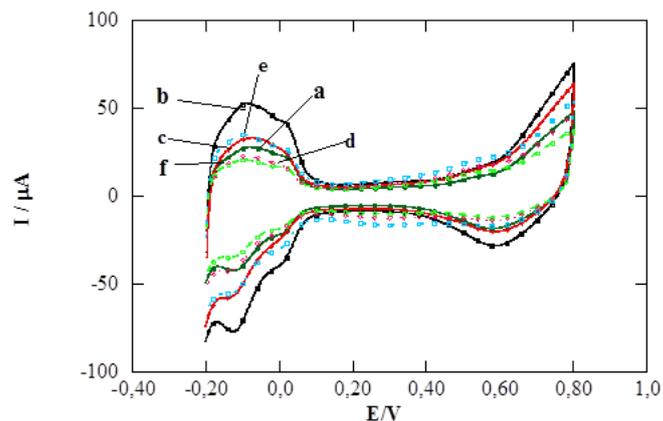


Fig. 4.3.2.1. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al catalizador Pt(Cu)/C sintetizado después de electrodeposición de 40 mC de Cu a -0,3 V seguida de un intercambio galvánico con Pt a diferentes tiempos: a) 20, b) 30 y c) 60 min; y al catalizador Pt-Ru(Cu)/C: d) 20, e) 30 y f) 60 min. Velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

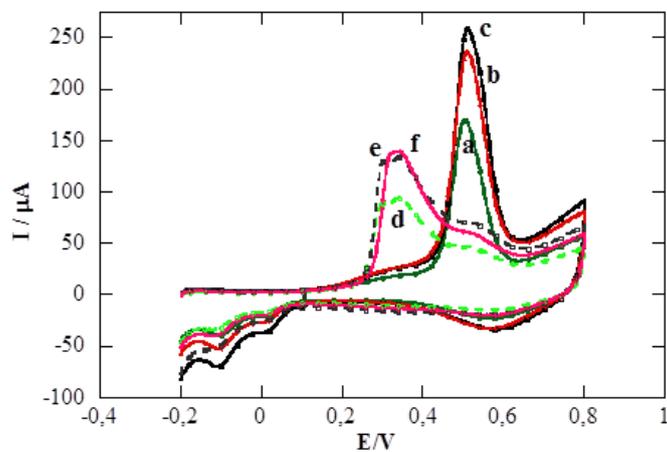


Fig. 4.3.2.2. Voltamperogramas de *stripping* de CO realizados en las mismas condiciones de preparación de los catalizadores Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C que para la Fig. 4.3. 2.1. Velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

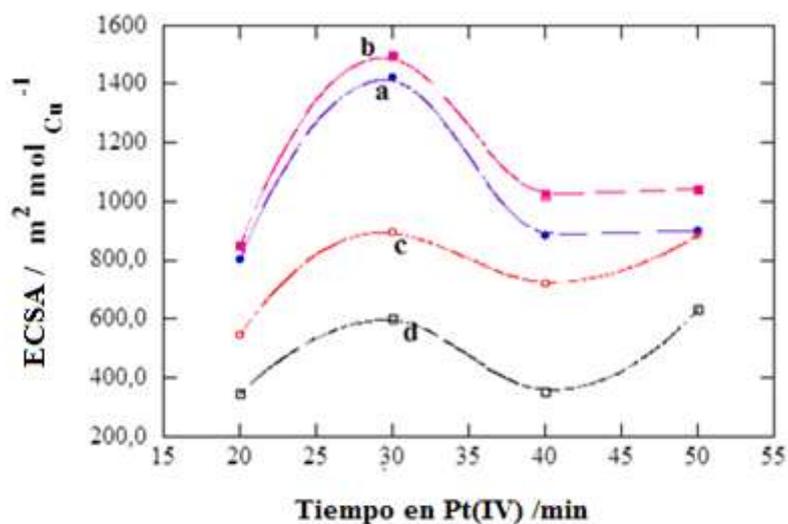


Fig. 4.3.2.3. Valores de ECSAs obtenidos a partir de *stripping* de CO y a partir de la adsorción/desorción de hidrógeno para Pt(Cu)/C (a y c) y Pt-Ru(Cu)/C (b y d), sintetizados para diferentes tiempos de intercambio galvanítico entre Cu y Pt.

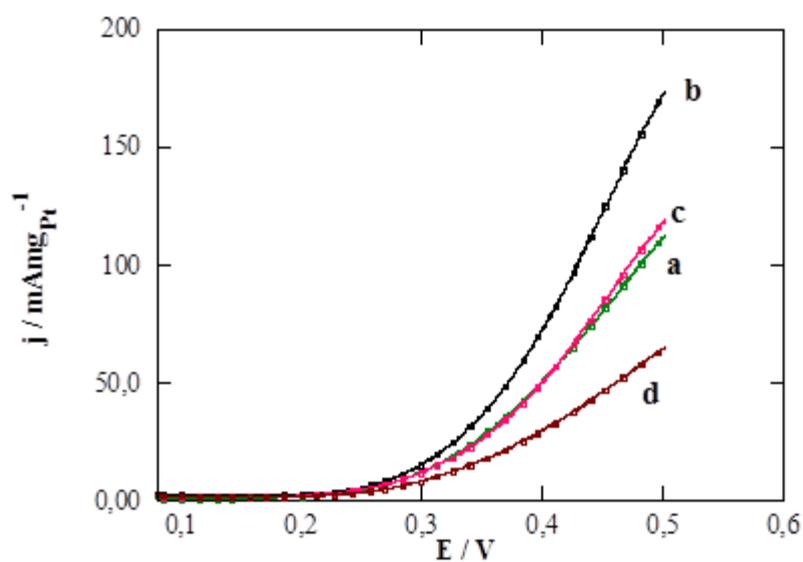


Fig. 4.3.2.4. Voltamperogramas de barrido lineal a 20 mVs^{-1} , correspondientes a la oxidación del metanol en $\text{MeOH } 1,0 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ M}$ sobre diferentes catalizadores Pt-Ru(Cu)/C obtenidos por desplazamiento galvanítico del Cu por el Pt a diferentes tiempos: a) 20, b) 30, c) 40 y d) 50 min. Deposición espontánea de especies de Ru durante 30 min, corresponden a una electrodeposición de 40 mC de Cu a $-0,3 \text{ V}$.

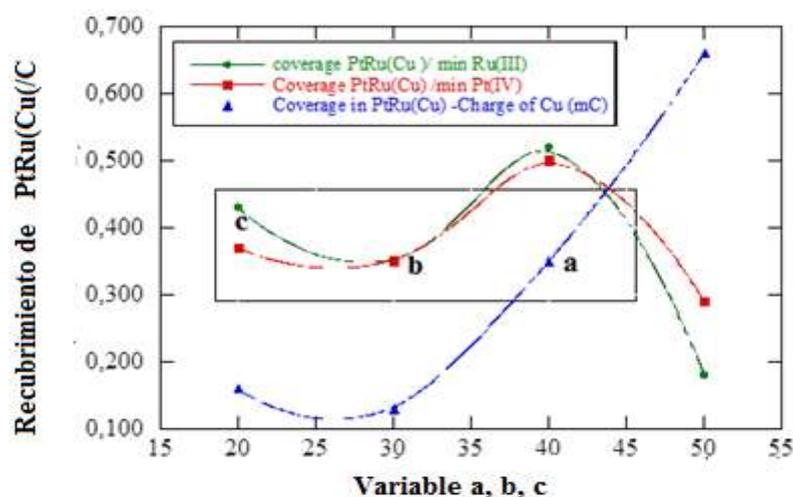


Fig. 4.3.2.5. Recubrimiento por especies de Ru del Pt de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados bajo diferentes condiciones: a) variación de la carga de Cu electrodepositada (mC) ; b) variación del tiempo de intercambio galvánico con Pt y c) variación del tiempo de deposición espontánea de especies de Ru.

4.3.3. Variación del tiempo de deposición espontánea de especies de Ru

La Fig. 4.3.3.1A y B muestran los voltamperogramas cíclicos y de *stripping* de CO en H₂SO₄ 0,5 M a 20 mVs⁻¹ de electrocatalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados con variación en los tiempos de deposición espontanea de especies de Ru. En ellos se destaca que presentaron mejores características los obtenidos entre 20 y 30 minutos. Los voltamperogramas cíclicos de los obtenidos con 20 minutos mostraron mayores corrientes en la zona de desorción/adsorción de hidrógeno. No obstante al realizar el ensayo de *stripping* de CO, como puede verse en la Fig. 4.3.3.1B y Fig. 4.3.3.2f el potencial de pico y el potencial de inicio de la oxidación fueron menores ,0.34 V y 0.22 V. Adicionalmente es importante resaltar que el pico de *stripping* de CO sobre Pt–Ru(Cu)/C no es simétrico, presentando dos contribuciones, un pico mayor en torno a 0,34 V y uno menor en forma de un hombro cercano a 0,50 V, el cual se hace más evidente cuando aumenta el tiempo de deposición espontánea. Esto parece indicar que el material preparado por deposición espontanea de especies de Ru en estas condiciones experimentales es policristalino, polimetálico y menos homogéneo que aquellos preparados en este laboratorio por deposición espontánea sobre catalizadores de Pt/C comerciales [128,152]. Adicionalmente, la forma del pico de *stripping* de CO indica que los catalizadores Pt–Ru(Cu)/C sintetizados, presentan sitios de adsorción sobre Pt

cercano a restos de Ru y otros separados de las especies de Ru hidroxiladas. Esta característica de los catalizadores que hemos sintetizados puede asociarse a la presencia de dos diferentes metales en la *shell* de las nanopartículas. En los últimos años algunos investigadores han comprobado una mejor tolerancia al CO de catalizadores que contienen platino formando nanogranos con una alta densidad de defectos estructurales [70,152] como escalones y límites de grano que logran mejorar las propiedades de los materiales para la oxidación de CO. Los resultados obtenidos variando el tiempo de deposición de especies de rutenio sobre Pt(Cu)/C demuestran que se logra sintetizar catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C en los que la presencia del núcleo nanoparticulado de Cu en conjunto con la existencia de Pt y especies oxigenadas de Ru en la *shell* mejora considerablemente la tolerancia al envenenamiento con CO. Por otra parte, cuando se compara el grado de recubrimiento de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C, como puede verse en la **Fig. 4.3.2.5c**, podemos inferir que para tiempos de deposición espontánea entre **20 y 30 min** existe un recubrimiento óptimo con valores entre 0,35 y 0,45. En este rango de recubrimiento se obtuvieron los valores de ECSA mayores (**1700 y 584 m²mol_{Cu}⁻¹**) obtenidos de *stripping* de CO y con el promedio de las cargas de adsorción/desorción de H como se muestra en la **Fig. 4.3. 3.3c y d** respectivamente.

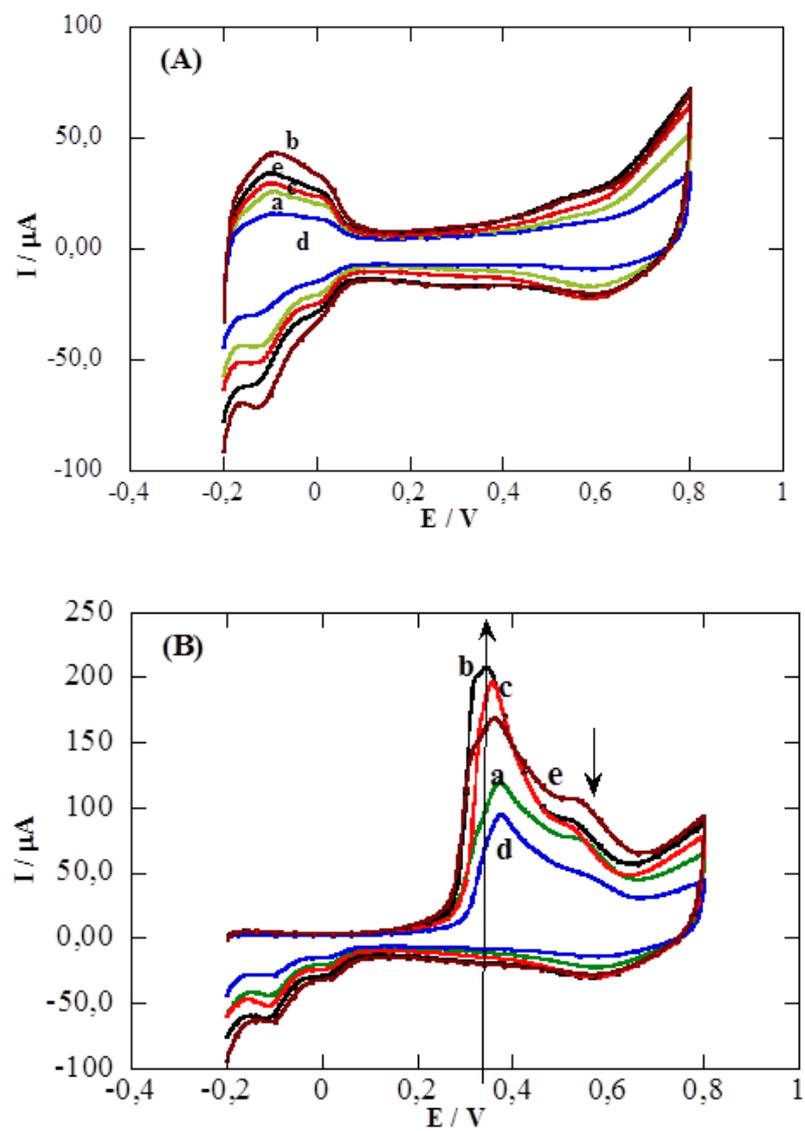


Fig. 4.3.3.1. A) Voltamperogramas cíclicos y B) *stripping* de CO de catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C sintetizados mediante diferentes tiempos de deposición espontánea de especies de Ru: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 y e) 50 min. El electrolito fue H₂SO₄ 0,5 M, velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

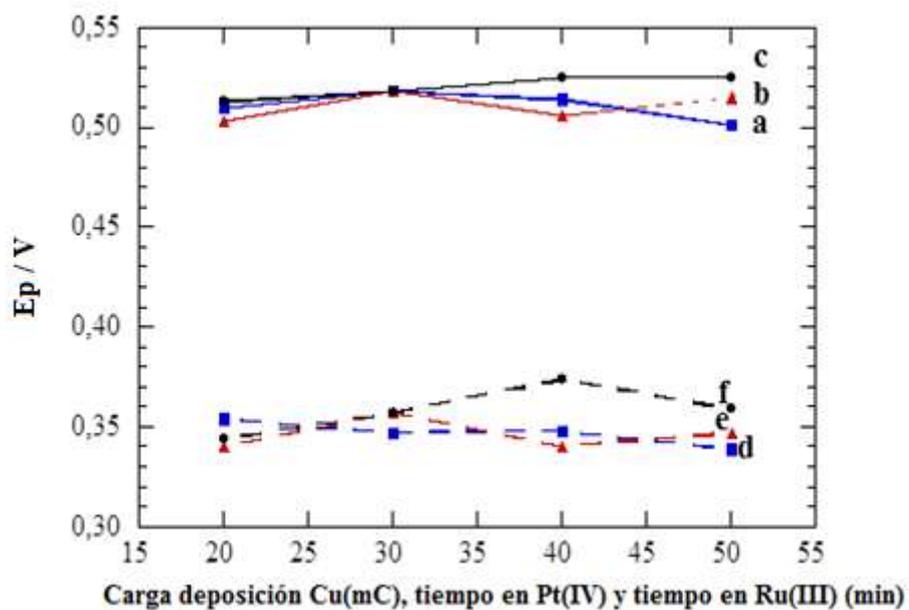


Fig. 4.3.3.2. Potenciales de pico de oxidación del CO para Pt(Cu)/C y Pt-Ru(Cu)/C sintetizados para diferentes cargas de electrodeposición de Cu (a, d), diferentes tiempos en la solución de Pt(IV) (b, e) y diferentes tiempos en Ru(III) (c, f).

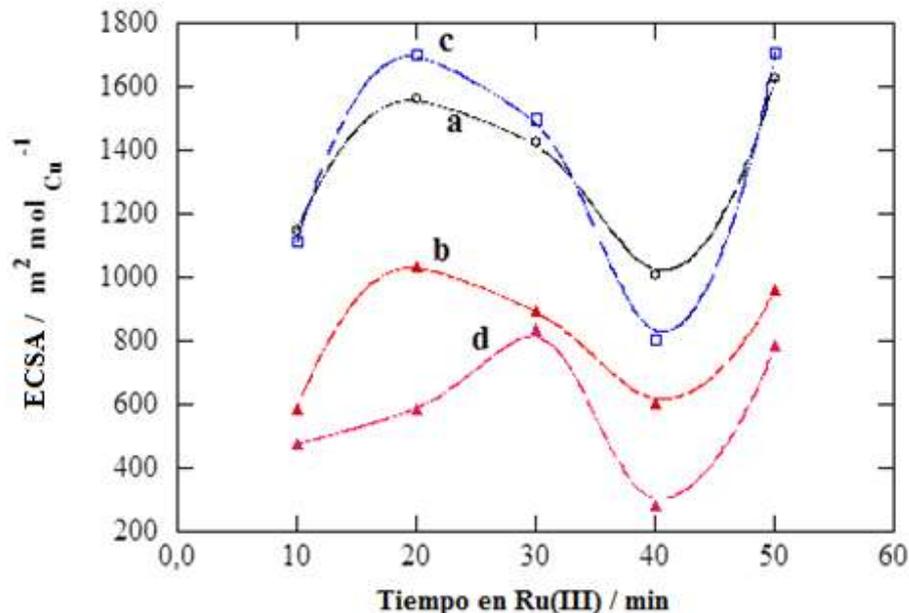


Fig. 4.3.3.3. Valores de ECSAs, obtenidos a partir de *stripping* de CO y a partir de la adsorción/desorción de hidrógeno para los electrocatalizadores obtenidos con diferentes tiempos de deposición espontánea de especies de Ru: a) Pt(Cu)/C y c) Pt-Ru(Cu)/C ($ECSA_{\text{CO}}$); b) Pt(Cu)/C y d) Pt-Ru(Cu)/C ($ECSA_{\text{Hads/des}}$).

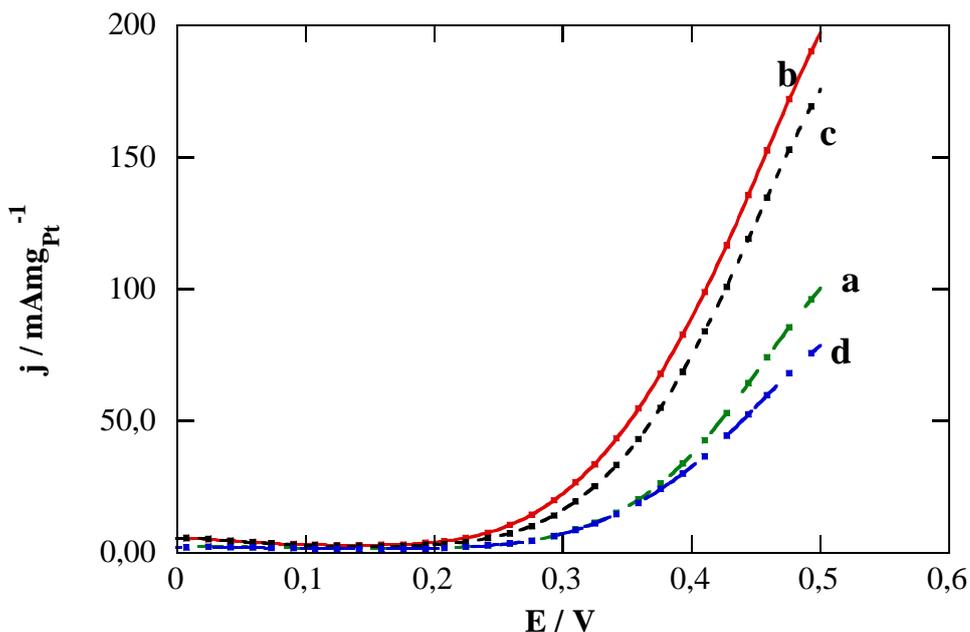


Fig. 4.3.3.4. Voltamperogramas de barrido lineal a 20 mVs^{-1} correspondientes a la oxidación del metanol en $\text{MeOH } 1,0 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ M}$ sobre diferentes catalizadores Pt-Ru(Cu)/C obtenidos a diferentes tiempos de deposición espontánea de especies Ru: a) 10, b) 20, c) 30 y d) 40 min. Todos los catalizadores fueron preparados para una electrodeposición de Cu de 40 mC a -0,3 V y 30 min de intercambio galvánico entre Cu y Pt.

Tabla 4.3.3. Prestaciones de la oxidación de CO y MeOH sobre los catalizadores Pt-Ru(Cu)/C sintetizados a diferentes tiempos de deposición espontánea de especies de Ru.

Tiempo en $\text{RuCl}_3 / \text{min}$	Pico oxidación del CO $E_{\text{peak}} / \text{V}$ Pt-Ru(Cu)/C	Inicio oxidación CO $E_{\text{onset}} / \text{V}$ Pt-Ru(Cu)/C	Inicio oxidación MeOH $E_{\text{onset}} / \text{V}$ Pt-Ru(Cu)/C
10	0.369	0.200	0.178
20	0.344	0.220	0.105
30	0.357	0.222	0.132
40	0.373	0.233	0.188
50	0.359	0,220	0,210

Tabla 4.3.4 Áreas electroquímicamente activas (ECSA) de los catalizadores Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C sintetizados con diferentes tiempos de deposición espontánea de especies de Ru.

Tiempo en Ru(III) / min	ECSA _{CO} Pt(Cu)/C	ECSA _{CO} Pt–Ru(Cu)/C	ECSA _{Hads} Pt(Cu)/C	ECSA _{Hdes} Pt(Cu)/C	ECSA _{Had/des} Pt(Cu)/C	ECSA _{Hads} Pt–Ru(Cu)/C	ECSA _{Hdes} Pt–Ru(Cu)/C	ECSA _{Had/des} Pt–Ru(Cu)/C
10	1148	1113	670	502	586	501	449	475
20	1560	1702	998	1072	1035	580	588	584
30	1424	1497	798	991	895	780	894	837
40	1007	802	552	655	604	301	261	281
50	1625	1708	895	1025	960	767	799	783

4.3.4. Variación de la velocidad de rotación del RDE en solución de Ru (III) durante la deposición espontánea de especies de Ru

En esta parte del trabajo se estudió el efecto de la variación de la velocidad de rotación del RDE en la solución de Ru(III) durante la deposición espontánea de rutenio sobre catalizadores de Pt(Cu)/C que fueron sintetizados a partir de núcleos de Cu, en condiciones que se mantuvieron constantes: depositando 40 mC de Cu a -0,3V a 100 rpm y posterior intercambio galvánico durante 30 minutos a 100 rpm. Se modificó la velocidad de rotación desde 100 rpm hasta 800 rpm manteniendo constante el tiempo de inmersión en la solución de Ru(III). La **Fig. 4.3.4.1** muestra los voltamogramas cíclicos en H₂SO₄ 0,5 M de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados con variación en las condiciones hidrodinámicas. La característica más importante a destacar es la gran disminución de la carga involucrada en la adsorción/desorción de H (Hads/des) al ir aumentando la velocidad de rotación del RDE. Las mayores cargas de Hads/des se observaron con 100 rpm así como también se evidencia bajo esta condición un incremento de la carga en la región de la doble capa y una gran disminución del pico catódico atribuible a la reducción de los óxidos de platino. Todas estas características confirman la modificación de Pt(Cu)/C debido a la deposición de especies hidroxiladas en átomos de Ru y/o especies RuO_xH_y tal como se ha demostrado en investigaciones previas de nuestro laboratorio [113,152]. Para evaluar el comportamiento de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados se realizó voltametría de stripping de CO en cada uno de ellos, tal como se observa en la **Fig. 4.3.4.2**. Cabe destacar que el potencial de inicio de

la oxidación de CO se mantuvo en torno a 0.2V mientras que el potencial de pico más bajo ($E_p = 0,29$ V) se obtuvo cuando se utilizó 100 rpm y el mayor $E_p = 0,37$ V fue al rotar a 800 rpm. En los voltamperogramas de *stripping* se observaron siempre dos contribuciones, un pico bastante bien definido en el rango entre 0,29V -0,37V y un hombro cercano a 0,50V los cuales se asocian a la existencia en la superficie de diferentes tipos de nanopartículas tal como se indicó previamente. La **Fig. 4.3.4.3** presenta la relación entre los valores de ECSA con respecto a la velocidad de rotación en Ru(III). Tal como se ha encontrado en la modificación de las otras variables del estudio, se observa que los ECSA calculados con base al promedio de la carga de Hads/des fueron siempre menores que el calculado con la carga de *stripping* de CO, pero además es evidente que los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C, son muy similares, excepto el obtenido a 100rpm, por consiguiente también son similares los ECSA obtenidos por cálculos de carga de Hads/des.

Estos valores estuvieron en el rango de 200 a 380 $\text{m}^2\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$. Los ECSA calculados con la carga de *stripping* de CO variaron desde 720 a 1965 $\text{m}^2\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ siendo el valor más alto cuando se rotó a 100 rpm. Esta parte del estudio pone en evidencia que el proceso de deposición de especies de rutenio durante 30 minutos con rotaciones del RDE superiores a 100 rpm es desfavorable, lo cual es explicable debido a que este aumento favorece la difusión de las especies desde el electrodo hacia el electrolito retirando especies de Pt y de Ru del catalizador con la consiguiente pérdida de la actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO y metanol. En vista de la mejora en las propiedades catalíticas de Pt-Ru(Cu)/C para las pruebas de oxidación de CO y de metanol, consideramos óptimo para la síntesis la aplicación de 100 rpm del RDE en la solución de Ru(III).

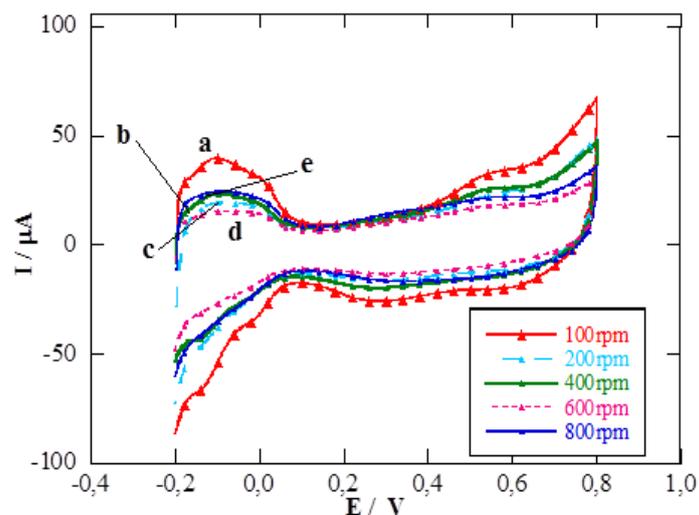


Fig. 4.3.4.1. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C preparados por desplazamiento galvánico después de la deposición potenciostática a $-0,3$ V de 40 mC de Cu y subsecuente deposición espontánea de especies de Ru en solución de Ru(III) durante 30 min con diferentes velocidades de rotación: a) 100 , b) 200 , c) 400 , d) 600 y e) 800 rpm. Se utilizó como electrolito el H_2SO_4 $0,5$ M. Velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

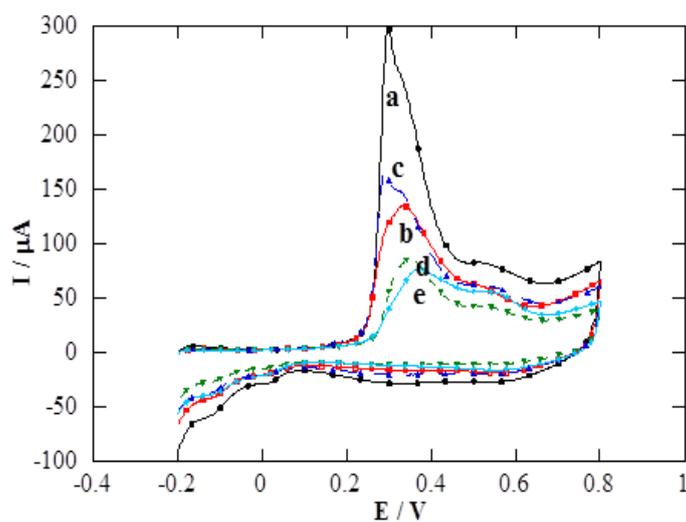


Fig. 4.3.4.2. Voltamperogramas de *stripping* de los electrocatalizadores de Pt-Ru(Cu)/C obtenidos bajo las mismas condiciones mostradas en la Fig. 4.3.4.1, usando como electrolito H_2SO_4 $0,5$ M, velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

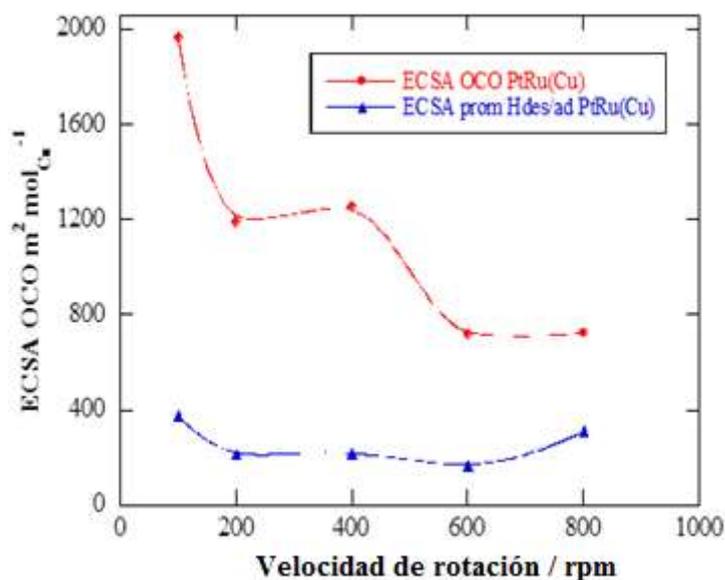


Fig. 4.3.4.3 Comparación de los valores de ECSA respecto a la velocidad de rotación en la solución de Ru(III).

4.3.5. Resultados del estudio microscópico TEM, HRTEM, FFT y análisis por XPS

Se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión TEM, HRTEM y FFT la morfología de la superficie de diferentes especímenes de catalizadores en los que el núcleo de Cu se depositó a dos potenciales diferentes, -0,3V y -0,5V, para una carga de Cu de 45 mC, intercambio galvánico de Cu por Pt durante 30 minutos a 100 rpm del RDE y realizando la deposición espontánea en solución de Ru (III) durante 30 minutos con velocidad de rotación de 100 rpm del RDE.

Las Fig. 4.3.5.1 y 4.3.5.4 presentan las micrografías de las muestras de Cu depositadas a dos potenciales diferentes de -0,3 y -0,5 V respectivamente. Con letra (a) se muestran las imágenes de micrografías TEM y el histograma de distribución de tamaños de nanopartículas mientras que con letra (b) se muestran la imagen HRTEM y de la sección mostrada en el recuadro se realizó el análisis mediante FFT. Se destaca que en Cu depositado a -0,3V las nanopartículas se encuentran dispersas de manera bastante homogénea sobre el soporte de carbon, con algunos aglomerados de nanopartículas. El rango de tamaños es de 2 a 8,5 nm, con un valor promedio de $4,3 \pm 1,3$ nm. El análisis

FFT de nanopartículas de Cu permitió determinar un espaciado interplanar $d = 0,215$ nm, el cual es comparable al valor de $0,219$ nm correspondiente a los planos del Cu(111) con margen de error aproximado de 2% [136]. Por otro lado en la muestra de Cu obtenida por deposición potencioestática a $-0,5$ V con $80,5\%$ de eficiencia de deposición, se destaca también una distribución homogénea de nanopartículas de un tamaño levemente mayor que las obtenidas a $-0,3$ V, con valor promedio de $4,7 \pm 1,4$ nm. Mediante análisis FFT se determinaron varios espaciados interplanares. Los señalados con números 1 y 2 dan un promedio de $0,204$ nm y se corresponde con los de Cu(111), mientras que los indicados con números 3 al 6 dieron un valor promedio de $0,2438$ nm que puede asignarse a los planos de Cu_2O (111) (cuprita) con $d = 0,2465$ nm [136,156]. Investigaciones realizadas por Zhang et al. [154] and Urban et al. [156] mediante HRTEM han demostrado que el Cu puede ser oxidado a Cu_2O a través del crecimiento de monocapas de este óxido sobre superficies de Cu (110) que pueden propagarse rápidamente a lo largo de la superficie. Adicionalmente, se ha demostrado que a partir de nanopartículas inferiores a 5 nm se forman *clusters* de partículas de mayor tamaño en estado de transición entre el metal puro y óxido que pueden coexistir dentro de la misma partícula. Esto explicaría las diferencias entre los espaciados interplanares encontrados en este estudio, las cuales pueden inducir a distorsiones como dislocaciones en los límites de grano, que influyen en la morfología y reactividad de estas nanopartículas. La presencia de óxidos de cobre en la muestra electrodepositada a $-0,5$ V explicaría en parte el hecho de que a este potencial se obtiene menor porcentaje de eficiencia de deposición ($80,5\%$).

Las **Fig. 4.3.5.2 y 4.3.5.5** presentan las imágenes de micrografías de Pt(Cu)/C depositadas a dos potenciales diferentes $-0,3$ y $-0,5$ V respectivamente. Con letra **(a)** se muestran las imágenes de micrografías TEM y el histograma de distribución de tamaños de nanopartículas mientras que con letra **(b)** se muestran la imagen HRTEM y la imagen insertada es el análisis FFT de la nanopartícula indicada en el recuadro. Tanto las micrografías TEM como los histogramas de tamaño de partículas muestran que no existen grandes diferencias en ambas muestras en cuanto a morfología y homogeneidad de la superficie. Las muestras sintetizadas a partir de Cu depositado a $-0,3$ y $-0,5$ V muestran distribución de tamaños muy similares, $4,9 \pm 1,5$ y $4,8 \pm 1,6$ nm respectivamente, **Tabla 4.3.5**, pero al analizar la composición de Pt se observa que al depositar a $-0,3$ V el contenido de Pt es inferior en esta muestra ($59,0\%$) mientras que a

-0,5V es 67%. El análisis FFT de la imagen en alta resolución de Pt(Cu)/C obtenido a -0,3V presentó espaciados interplanares que en promedio dan $d = 0,2244$ nm, que se corresponde con Pt(111) ($d = 0,2265$) el margen de error es de 1 %. De igual manera, el análisis por FFT la muestra de Pt (Cu)/C depositada a -0,5 V se observan en la imagen 4 puntos, de los cuales se determinaron los valores $d = 0,2285$ nm que da margen de error de 1% respecto a Pt (111) y además se determinó el espaciado interplanar $d = 0,221$ nm, que se puede asignar a Cu (111) [136, 156].

Las **Fig 4.3.5.3a y 4.3.5.6a** muestran las imágenes de micrografías de Pt–Ru(Cu)/C obtenidas a partir de la deposición inicial de Cu a potenciales -0.3V y -0.5V. La morfología de las partículas es bastante similar en ambos catalizadores, destacando que muestran cierto grado de aglomeración, que es mayor en las de Pt–Ru(Cu) a -0.5V así como también es mayor el valor promedio de tamaño ($5,2 \pm 1,3$ nm) respecto al de Pt–Ru(Cu)/C depositado a -0,3 V ($4,9 \pm 1,4$ nm). Las imágenes HRTEM de las **Fig. 4.3.5.3b y 4.3.5.6b** permitieron obtener el análisis FFT que se muestra inserto en las mismas. Cabe anotar que en Pt–Ru(Cu)/C obtenido a partir de Cu depositado a -0.3V los espaciados interplanares obtenidos en varios puntos de la muestra indican únicamente la presencia de Pt(111) con un valor medio de 0,2216 nm y margen de error de 2%. Mientras que en la muestra obtenida a partir de Cu depositado a -0,5V se observaron dos distancias interplanares, $d = 0,2258$ nm asignables a Pt(111) con margen de error inferior al 1% y además se determinó $d = 0,2299$ que se corresponde con Ru(100) con error relativo del 2% [136].

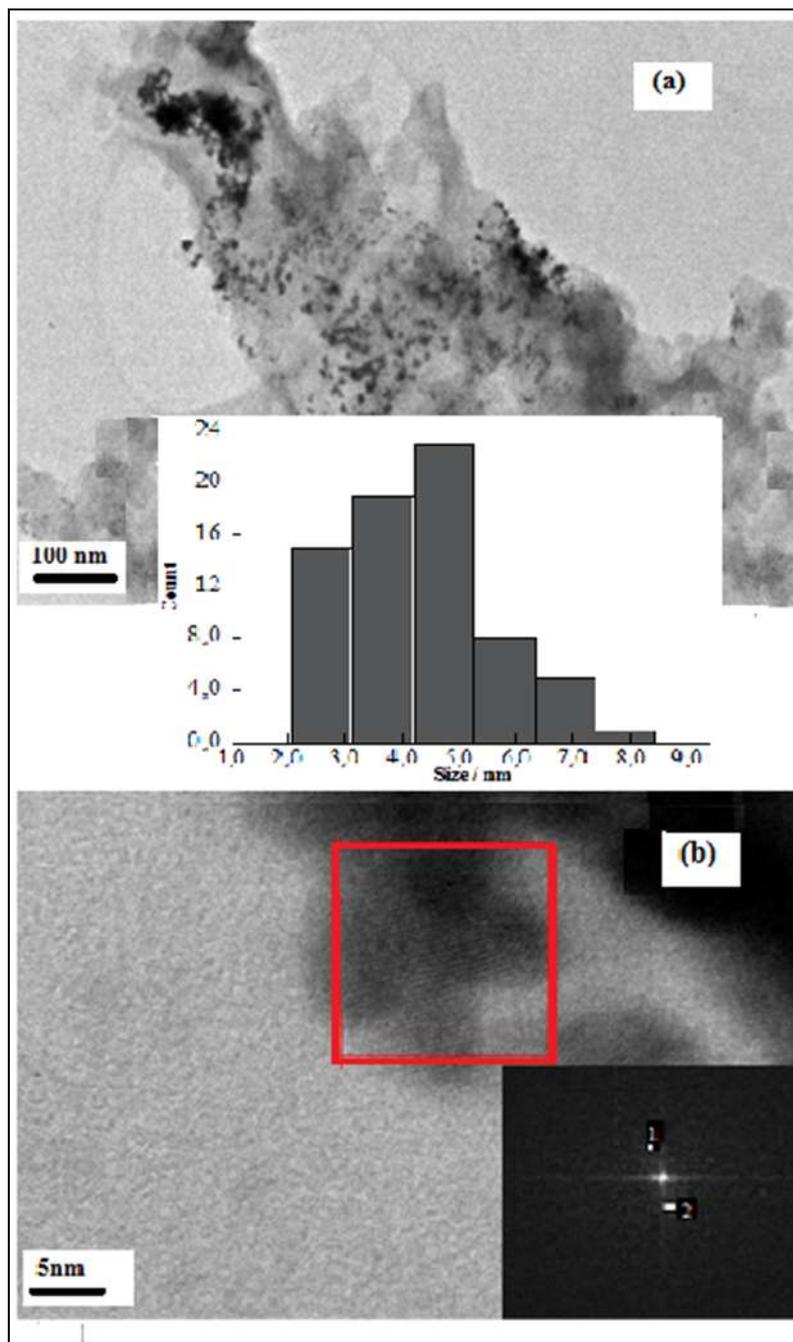


Fig. 4.3.5.1. (a) Micrografías TEM y distribución de tamaño de partículas de Cu/C obtenido por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,3V. La Fig. (b) es la imagen HRTEM de la misma especie mostrada en (a), que incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada.

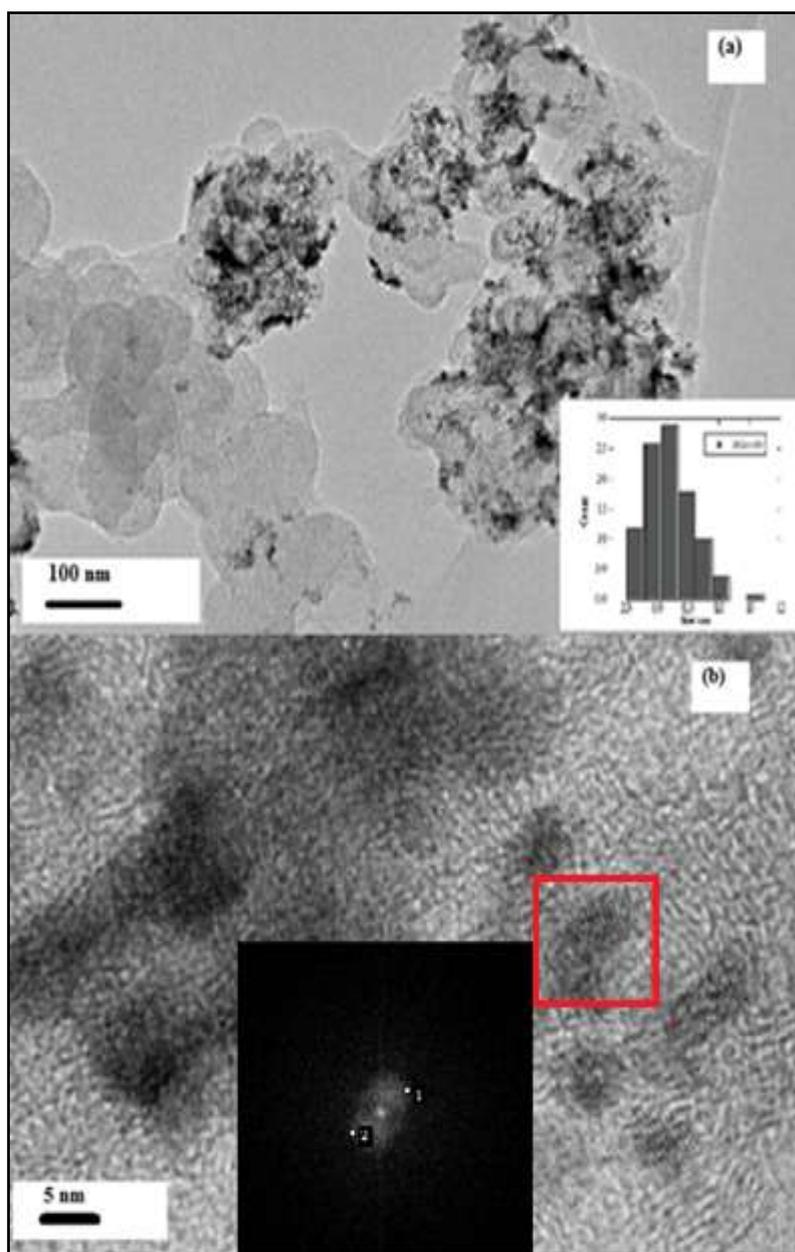


Fig. 4.3.5.2. (a) Micrografías TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Pt(Cu)/C obtenido por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,3V. La Fig. (b) es la imagen HRTEM de la misma especie mostrada en (a) que incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada.

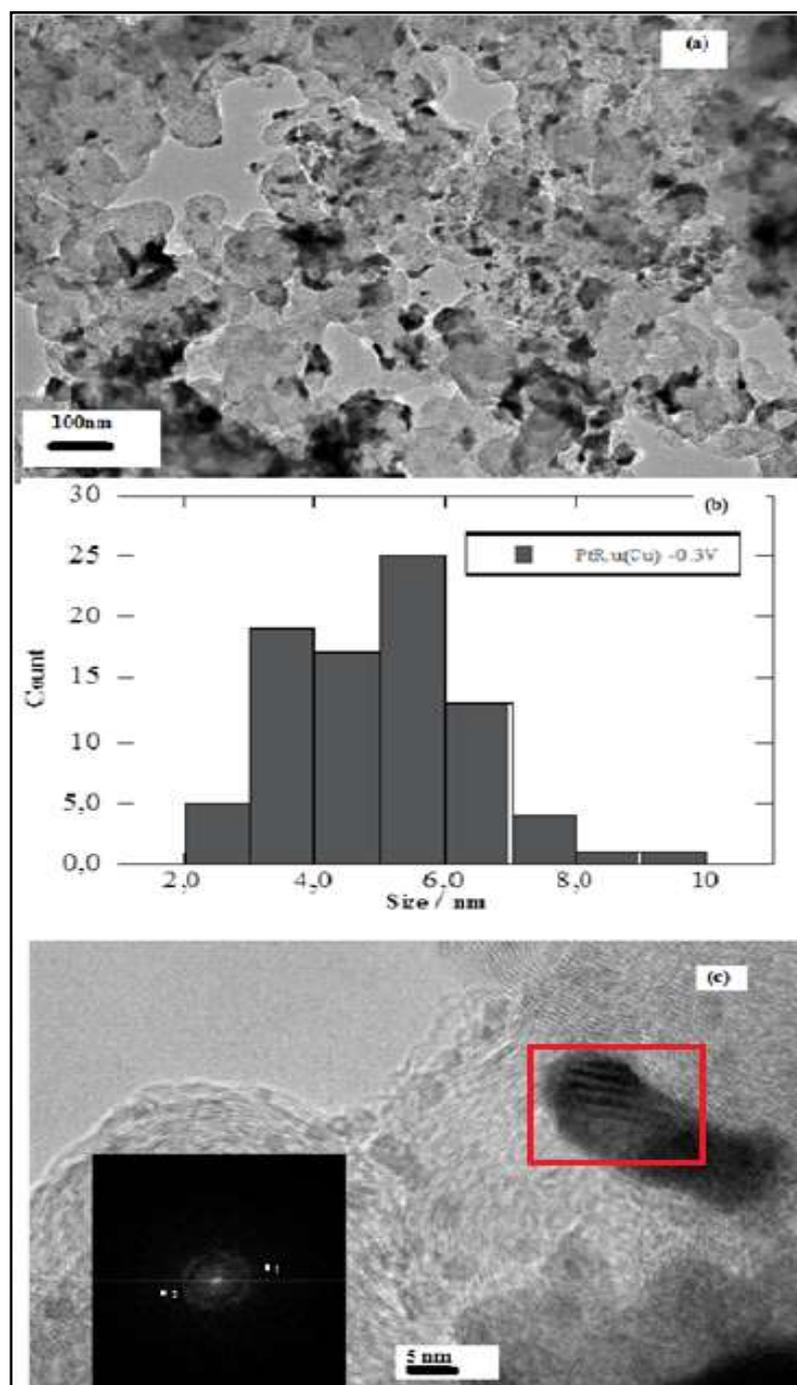


Fig. 4.3.5.3. (a) Micrografías TEM y (b) distribución de tamaño de partículas de Pt-Ru(Cu)/C obtenido por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,3 V . La Fig. (c) es la imagen FFT de la zona marcada.

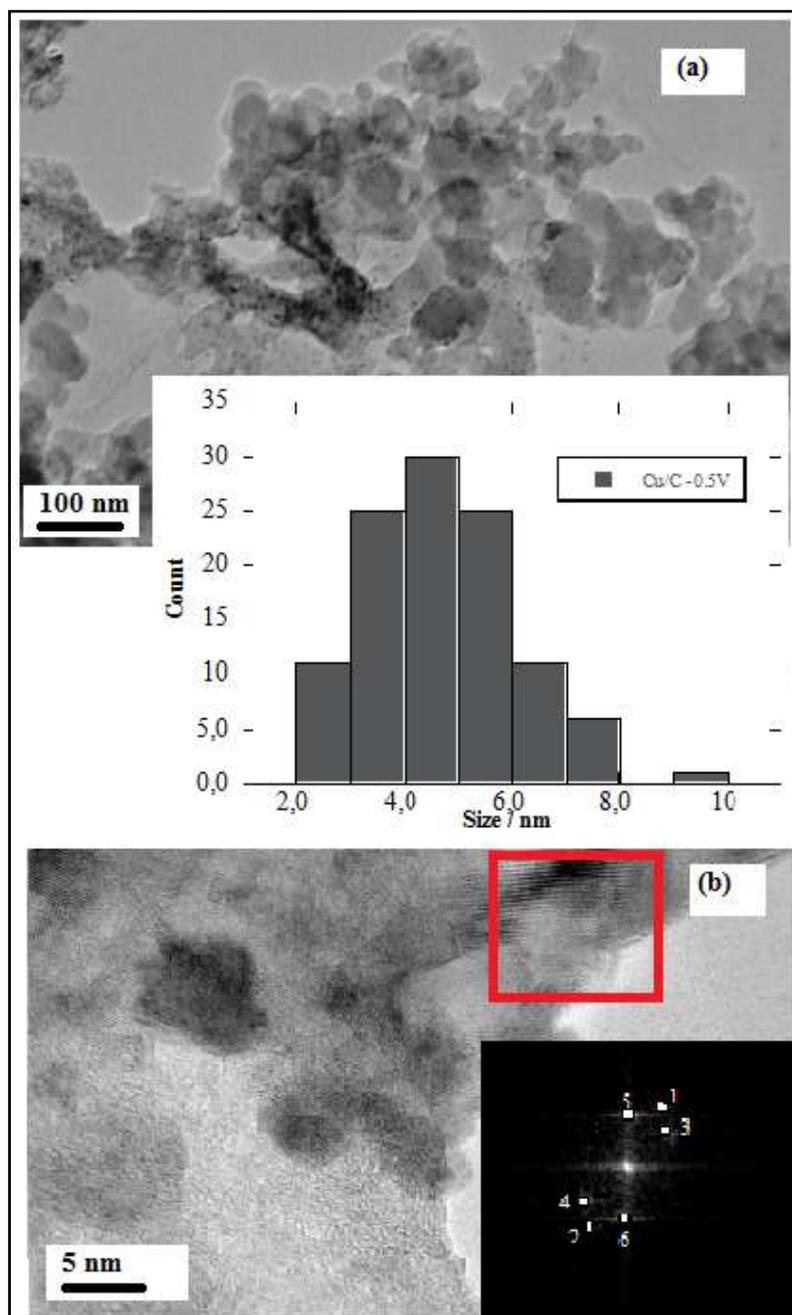


Fig. 4.3.5.4. (a) Micrografía TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Cu/C obtenida por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,5 V. b) Imagen HRTEM de la misma muestra presentada en (a), que incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada.

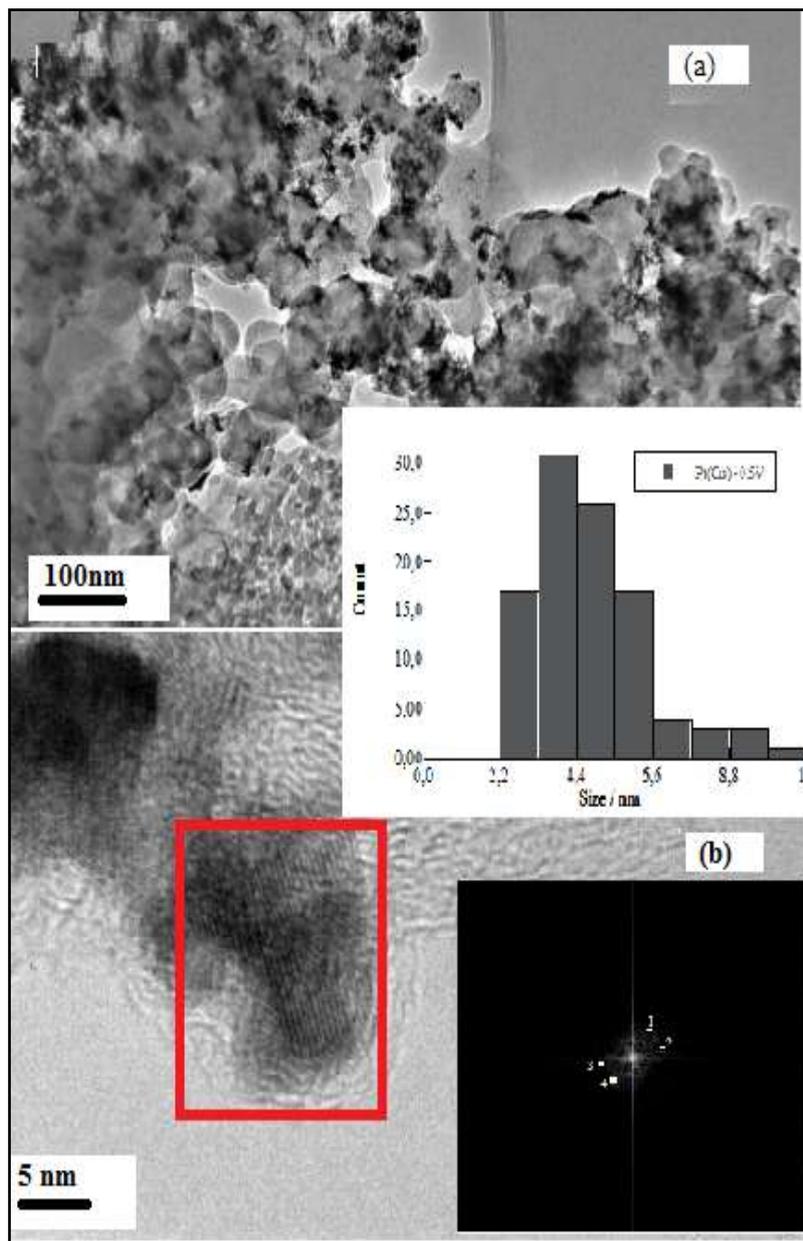


Fig. 4.3.5.5. (a) Micrografías TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Pt(Cu)/C obtenido por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,5 V . La Fig. (b) es la imagen HRTEM de la misma especie mostrada en (a), que incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada.

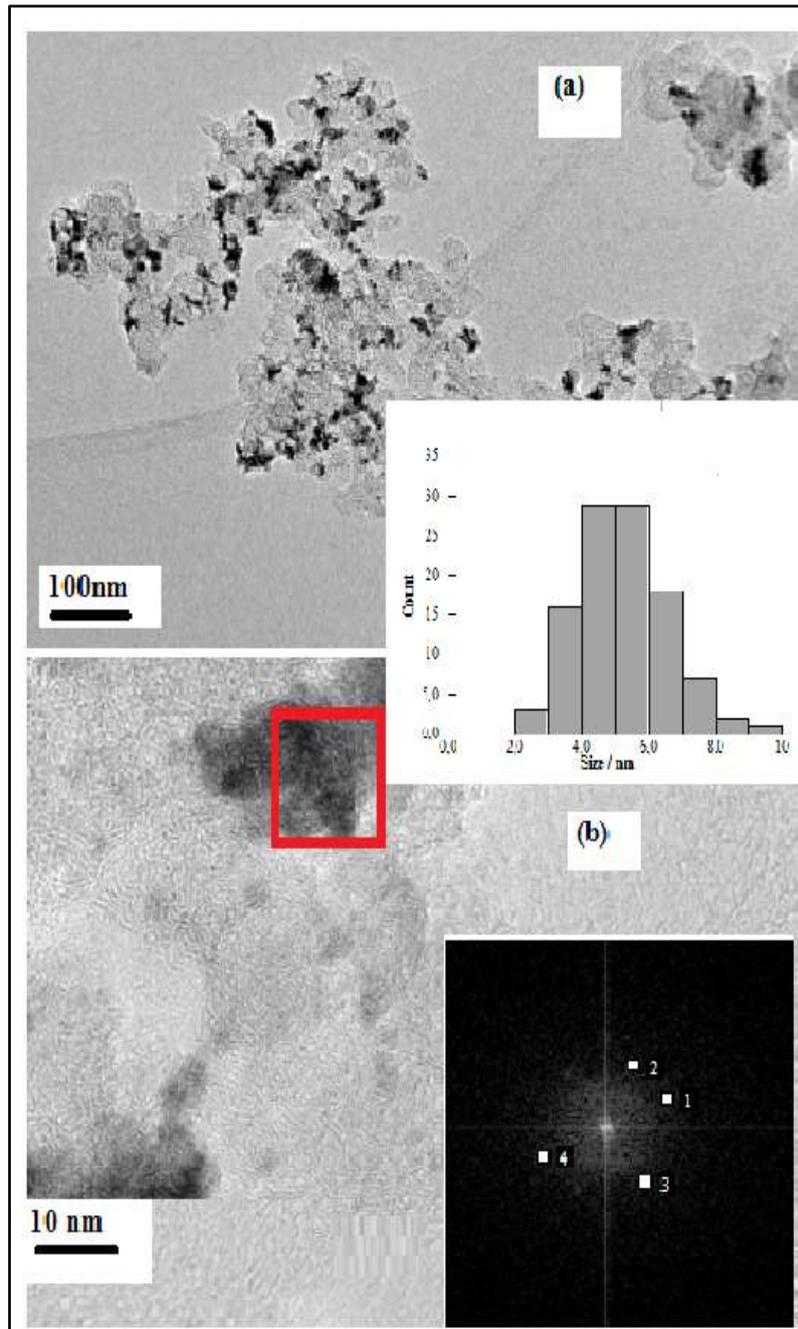


Fig. 4.3.5.6. (a) Micrografías TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Pt-Ru(Cu)/C obtenido por electrodeposición de 45 mC de Cu a -0,5 V . La Fig. (b) es la imagen HRTEM de la misma especie mostrada en (a), que incluye los correspondientes análisis FFT de la zona marcada.

Tabla 4.3.5. Composición de los electrocatalizadores de Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C obtenida mediante análisis EDS.

Electrocatalizador	Pt:Cu at. %	Pt:Ru:Cu at. %	Tamaño de partícula / nm
Pt(Cu)/C, dep -0,5 V	66,9:33,1		4,8 ± 1,6
Pt(Cu)/C, dep -0,3 V	59,0: 41,0		4,9 ± 1,5
Pt–Ru(Cu)/C, 45 mC Cu dep -0,5 V		51,1:6,2:42,7	5,2 ± 1,3
Pt–Ru(Cu)/C,45mC Cu dep -0,3 V		51,9:8,2:39,9	4,9 ± 1,4
Pt–Ru(Cu)/C,40mC Cu dep -0,3 V (sin modificación de variables)		61,2:0,3:38,5	3,6 ± 1,0

Del análisis microscópico por EDS podemos destacar que la especie predominante en Pt–Ru(Cu)/C es el Pt cuyo contenido disminuyó en un 10 % mientras aumentó el de Ru, cerca al 8% en los catalizadores obtenidos a ambos potenciales de deposición de Cu si lo comparamos con respecto al estudio anterior con deposición de 40 mC a -0,3 V (61,2:0,3:38,5) [113]. Esto lo podemos correlacionar con el aumento en velocidad de rotación en la solución de Ru (III) que en la preparación de estas muestras fue de 100 rpm. Con relación al tamaño de partícula se puede destacar que son levemente menores en las de Pt–Ru(Cu)/C obtenidas a partir de Cu electrodepositado a -0,3 V. El contenido de Ru en las muestras de Pt–Ru(Cu)/C analizadas fue prácticamente idéntico, no obstante, se pudo comprobar mediante el análisis FFT que en la muestra electrodepositada a -0,3V solo fue detectado planos cristalográficos de Pt(111) más no se determinó Ru. Esto nos lleva a deducir que en estas condiciones de síntesis se forman especies oxigenadas de Ru, que al ser amorfas no fueron detectables mediante HRTEM. Tal resultado se pudo corroborar al realizar el análisis del espectro XPS de alta resolución de las energías de enlace (*binding energy*) de Pt 4f, **Fig. 4.3.5.7a**, donde se identifica un doblete, de similar altura, atribuible al desdoblamiento espín-órbita (*spin-orbital splitting*) que se origina a una energía menor (Pt 4f_{7/2}) aproximadamente a 70 eV y otro a mayor energía (Pt 4f_{5/2}) en torno a 75 eV que se corresponden con los estados de oxidación Pt (0) y Pt (II) [158]. Este doblete fue determinado mayormente en Pt–Ru(Cu)/C sintetizado a -0,5 V, corroborando que en estas condiciones de síntesis, se generan especies oxidadas de Pt, posiblemente porque en la superficie original se formaron óxidos de Cu. Este hallazgo explica en parte la menor eficiencia de conversión de Cu en Pt a este potencial de -0,5V. La **Fig. 4.3.5.7b** muestra el espectro XPS en la

región de Ru 3d de la misma muestra donde no fueron detectadas especies de Ru, lo cual es razonable debido a la baja concentración de especies de Ru(menor al 10%), que fue determinada mediante análisis TEM-EDS. Adicionalmente, en esta región también es detectable el pico de C1s atribuido al soporte de carbon Vulcan [154], el cual solapa parcialmente el doblete de Ru 3d correspondiente a las bandas $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ [158]. Cabe anotar que mediante XPS fue bastante difícil realizar cuantificación de especies debido a la poca cantidad de muestra de catalizador que se genera con el método de síntesis utilizado en esta investigación.

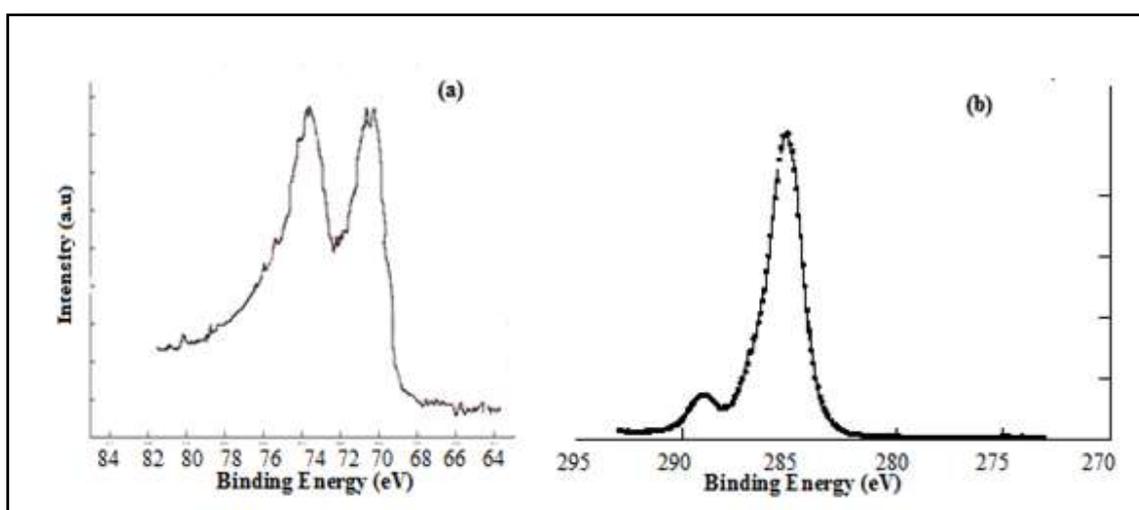


Fig. 4.3.5.7. (a) Espectro XPS en la región de Pt 4f y (b) en la región Ru 3d de electrocatalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados a partir de núcleos de Cu electrodepositados a -0,5 V.

4.3.6. Evaluación del comportamiento de catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C para la oxidación de metanol

Esta investigación exploró el comportamiento frente a la oxidación de metanol de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C sintetizados con modificación en las diferentes variables que intervienen en la síntesis. Esta prueba se realizó siempre posterior al test de *stripping* de CO luego de limpiar la superficie de cualquier residuo de CO existente, haciendo voltamperometría cíclica entre -0,2V y 0,8V. La Fig. 4.3.6.1 presenta los resultados de la prueba de oxidación de metanol obtenidos sobre Pt–Ru(Cu)/C sintetizados a partir de núcleos de Cu, donde se varió la carga de Cu electrodepositada.

Se observa claramente que la mayor corriente específica, referida a la masa de Pt, se obtuvo en el catalizador preparado con 45 mC de Cu, que corresponde a un contenido de $208.5 \mu\text{g Cu cm}^{-2}$ (respecto al área del RDE). Este mejoramiento del rendimiento en la oxidación de CO coincide con el obtenido para este mismo catalizador en el test de *stripping* de CO. La actividad superior en el rango de potenciales explorado, puede explicarse en base al mecanismo bifuncional debido a la presencia de especies oxigenadas de Ru en la superficie de Pt, además del efecto del núcleo de Cu que modifica la estructura y composición de los catalizadores como se demostró en el análisis morfológico. Por otra parte, cuando se prepararon los catalizadores manteniendo constante la carga de Cu en 40 mC, pero variando los tiempos en la reacción de intercambio galvánico de Cu por Pt, como se observa en la **Fig. 4.3.6.2A** y los tiempos de la reacción de deposición espontánea de especies de Ru, **Fig. 4.3.6.2B**, encontramos que las mayores corrientes específicas de oxidación de metanol se obtuvieron para 30 minutos de intercambio galvánico y para 20 minutos de deposición espontánea de especies de Ru. Esto significa que con una disminución de 10 minutos en la deposición espontánea en solución de Ru(III), comparado a los estudios previos [113, 152, 153], podemos preparar catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C con buenas propiedades para oxidar el CO adsorbido en la superficie como intermediario de la reacción de oxidación de metanol. Al analizar la influencia de la modificación en la velocidad de rotación del RDE durante la deposición espontánea de especies de Ru, lo cual puede verse en la **Fig. 4.3.6.3**, se determinó que al sintetizar Pt–Ru(Cu)/C con velocidad de rotación de 100rpm se logró un aumento de 1.5 veces en las corrientes específicas si lo comparamos con el catalizador de Pt–Ru(Cu)/C sintetizado sin rotación. Sin embargo, al aumentar las velocidades de rotación por encima de 200 rpm los catalizadores se vuelven menos activos para esta reacción, debido probablemente a la disminución de las especies de rutenio y de platino inducidas por la continua agitación. En la **Fig. 4.3.6.4** se presentan los voltamperogramas de oxidación de metanol sobre los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C que presentaron mejores características en este estudio y se comparan con otros dos catalizadores de Pt–Ru/C (Pt–Ru/C-1 y Pt–Ru/C-2) preparados sobre Pt/C comercial por deposición espontánea de especies de rutenio de un estudio previo [152]. Podemos destacar que las modificaciones al procedimiento de síntesis que mayormente incidieron en la mejorar las propiedades de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C fueron el leve aumento en la carga de Cu hasta 45 mC y un aumento en la velocidad de rotación del RDE a 100 rpm. Con estas

modificaciones se logró obtener valores de recubrimiento óptimos en Pt–Ru(Cu)/C obtenido con 40 mC y 100 rpm en solución de Ru(III) ($\theta = 0,45$) los cuales son similares a los de Pt–Ru/C ($\theta = 0,40$). No obstante las corrientes específicas en los de Pt–Ru(Cu)/C fueron dos veces superiores que las de Pt–Ru/C. Definitivamente que la introducción del núcleo de Cu le confiere propiedades únicas a estos catalizadores. Además se demuestra que el método que hemos optimizado consigue sintetizar catalizadores de Pt(Cu)/C y de Pt–Ru(Cu)/C con mejores propiedades para las reacciones de oxidación de CO y de metanol para aplicaciones en celdas de combustible de metanol directo.

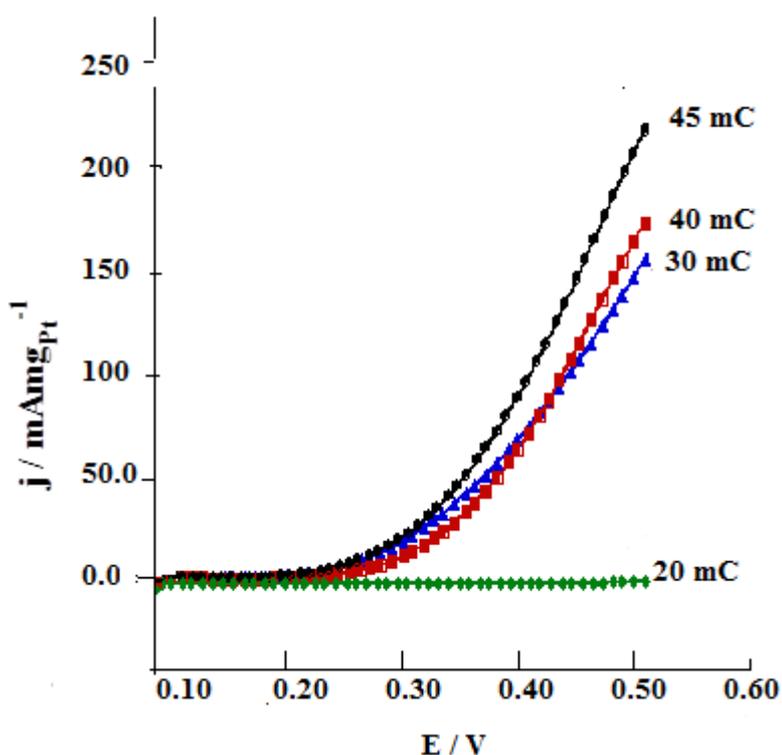


Fig. 4.3.6.1. Voltamperogramas lineales de oxidación de metanol en solución CH_3OH 1,0 M + H_2SO_4 0,5 M en diferentes catalizadores soportados de Pt–Ru(Cu)/C obtenidos por electrodeposición de diferentes cargas de Cu electrodepositadas a -0,3 V. Velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

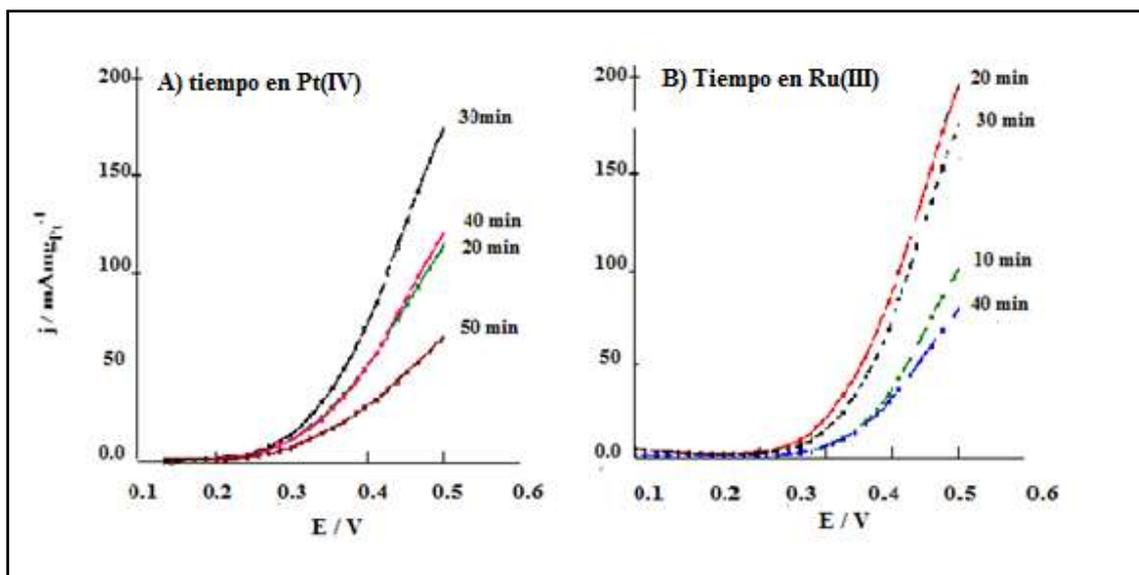


Fig. 4.3.6.2. Voltamperogramas lineales de oxidación de metanol en solución de CH_3OH 1,0 M + H_2SO_4 0,5 M en diferentes catalizadores soportados de Pt–Ru(Cu)/C obtenidos por A) desplazamiento galvánico de Cu por Pt a diferentes tiempos en solución de Pt(IV) y B) modificación del tiempo de deposición espontánea de especies de Ru. Velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

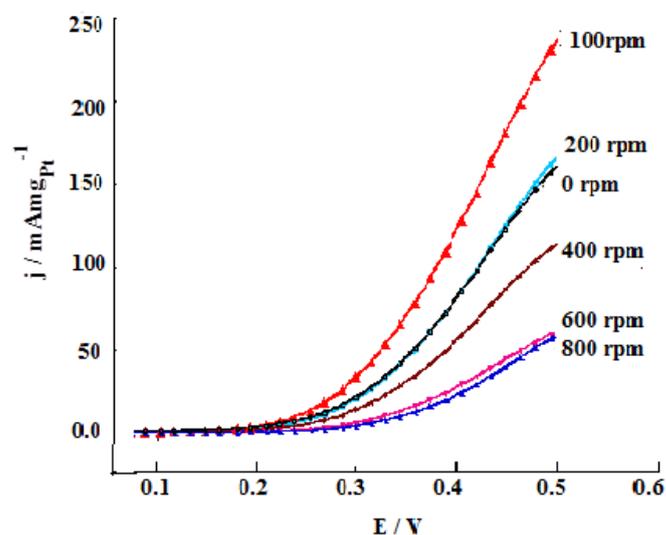


Fig. 4.3.6.3. Voltamperogramas lineales de oxidación de metanol en solución de CH_3OH 1,0 M + H_2SO_4 0,5 M en diferentes catalizadores soportados de Pt–Ru(Cu)/C obtenidos con modificación de la velocidad de rotación del RDE en solución de Ru.

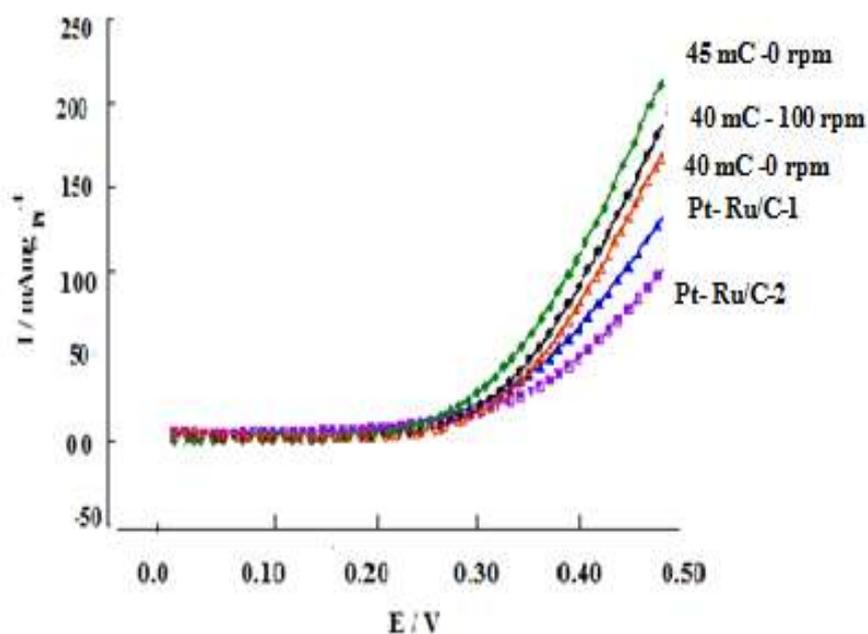


Fig. 4.3.6.4. Voltamperogramas lineales de oxidación de metanol en solución de CH_3OH 1,0 M + H_2SO_4 0,5 M en diferentes catalizadores soportados de Pt–Ru(Cu)/C, con velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , obtenidos por electrodeposición de Cu a $-0,3\text{V}$, intercambio galvánico de Cu por Pt durante 30 min a 100 rpm y deposición espontánea especies de Ru por 30 min con modificaciones en la carga de Cu y en la velocidad de rotación del RDE. Los valores de recubrimiento de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C con diferentes condiciones de rotación a) 100 rpm, $\theta = 0,45$ y a 0 rpm de RDE $\theta = 0,60$. Para Pt–Ru/C-1 con $\theta = 0,40$ y Pt–Ru/C-2 con $\theta = 0,62$ se obtuvieron a partir de Pt/C comercial por deposición espontánea con valores de recubrimiento $\theta = 0,40$ y $0,62$ se obtuvieron de la Ref.[56, 113]

4.4. Estudio preliminar de la síntesis de catalizadores de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C para su aplicación en la oxidación de CO.

Los resultados del estudio preliminar realizado por voltamperometría cíclica demostraron que el Ni se deposita sobre el electrodo de carbón Vulcan XC72R a potenciales entre -0,8 y -1,1 V, en el electrolito sulfamato de Ni(II) + NiCl₂ (0,23mM) + H₃BO₃ (0,025M), como pudo observarse al realizar el barrido de potencial en sentido catódico. En la **Figura 4.4.1** se aprecia un pico muy pequeño en ese rango de potenciales, el cual se mueve a valores más negativos cuando disminuye la concentración del electrolito. En el sentido de oxidación se presenta un pico prominente con potencial de inicio cercano a 0,3 V que finaliza en un valor aproximado de 0,75 V, siendo el valor de E_p = 0,5 V. Esos valores de potencial de pico de oxidación se observan desplazados a valores más negativos con la disminución de la concentración.

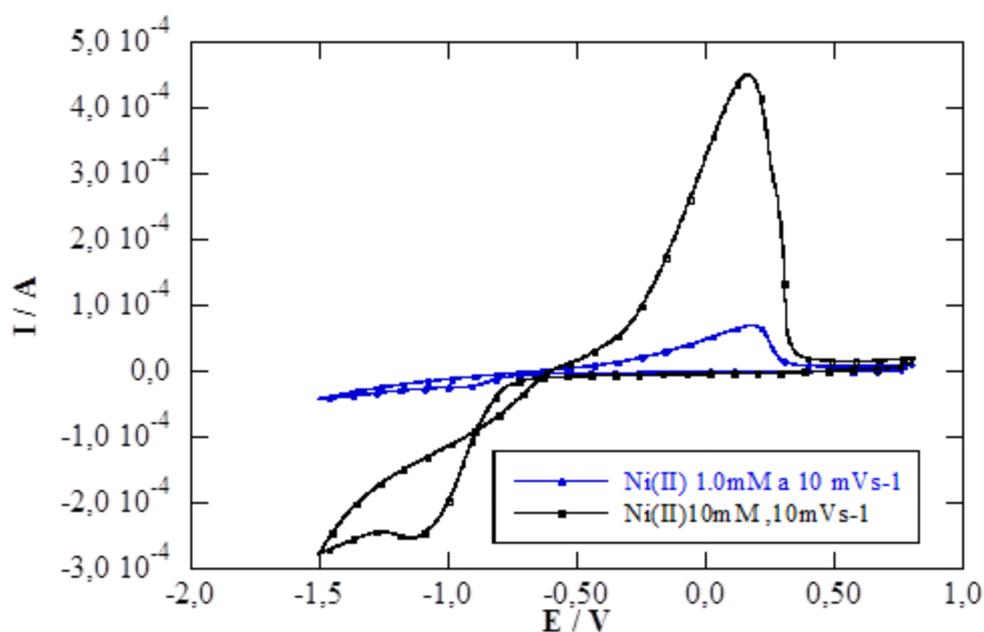


Fig. 4.4.1. Voltamogramas cíclicos iniciando en 0,4V hasta un límite catódico de -1,4V obtenidos sobre /GC en solución electrolítica de sulfamato de Ni(II) (10 mM) + NiCl₂ (0,23mM) + H₃BO₃ (0,025M), pH= 5. Se obtuvieron a velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ a 25 °C.

Se realizaron ensayos de deposición de Ni sobre C/GC a los valores de potencial comprendidos entre -0,7 y -1,1 V a tres diferentes concentraciones: 10, 5.0 y 1.0 mM, encontrando que se produce la deposición de partículas de Ni a corrientes mucho menores en la medida que la concentración es mayor. Las corrientes más altas se observaron cuando se depositó a -0,8 V y concentración 10 mM de Ni(II), como puede constatarse en la **Figura 4.4.2**. Se observó que a concentración 10 mM de sulfamato de Ni(II), reportada por Tegou et al. [125], como óptima para depositar Ni sobre GC, en nuestro caso sobre C/GC, se sintetizaron electrodos mixtos de PtNi mediante desplazamiento galvánico, lo cual atribuimos al uso de un soporte de morfología diferente como lo es el carbón Vulcan XC72R. Por otra parte, en los voltamogramas cíclicos, mostrados en la **Figura 4.4.3**, se observa una menor área de los picos de adsorción/desorción de H sobre Pt cuando se ha realizado la deposición a potenciales de -0,8 a -1,0 V. También es evidente la presencia de picos correspondientes a productos de oxidación del Ni en un potencial cercano a 0,5 V en estos voltamogramas realizados en medio ácido (H_2SO_4 0,5 M).

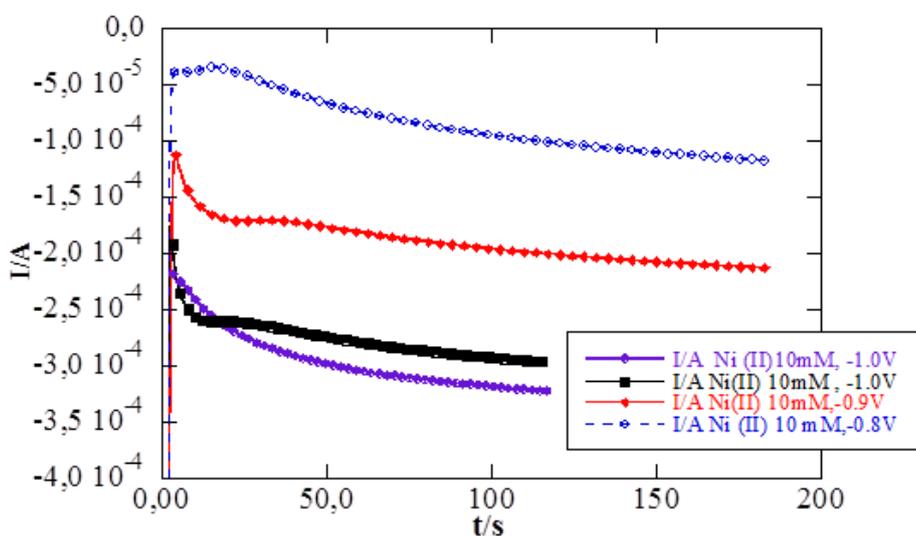


Fig. 4.4.2. Curvas de corriente vs tiempo en la electrodeposición de Ni sobre electrodo de C/ GC utilizando como electrolito soluciones de sulfamato de Ni(II) + $NiCl_2$ + H_3BO_3 de pH 5 a diferentes concentraciones y potenciales de deposición.

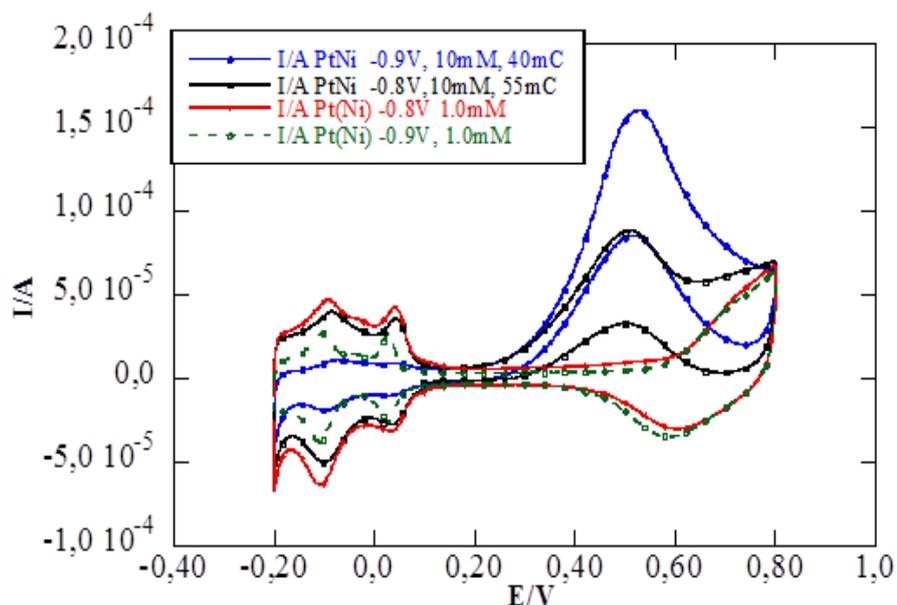


Fig. 4.4.3. Voltamperogramas cíclicos de electrocatalizadores de PtNi/CVu preparados por electrodeposición de 30-50 mC de Ni sobre carbón Vulcan XC72R a potenciales entre -0,8 V y -1,0 V, en solución de sulfamato de Ni(II) 10mM y 1,0mM y posterior intercambio galvánico en solución de Pt(IV) por 30 minutos. Velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ a 25 °C.

Tomando en cuenta los valores óptimos obtenidos en la deposición de Ni se prepararon catalizadores de Pt(Ni)/C que fueron ensayados para la reacción de CO y de metanol en medio ácido. Los voltamogramas de *stripping* de CO y los parámetros electroquímicos obtenidos pueden observarse en la **Figura 4.4.1** y en la **Tabla 4.4.1**, respectivamente.

Tal como se deduce de los valores obtenidos, el potencial de pico de oxidación de CO sobre Pt(Ni)/C está en el rango de 0,493 a 0,51 V (vs Ag/AgCl (KCl_{sat})), el cual es prácticamente idéntico a los valores que hemos obtenido en nuestros estudios previos sobre catalizadores de Pt(Cu)/C, que a su vez son cerca de 0,1 V más negativos que los correspondientes a catalizadores de Pt/C comercial. Por otra parte, al analizar la carga de oxidación de CO obtenido en catalizadores donde se depositaron 40 mC de Ni (aproximadamente 563 mC_{Ni}cm⁻² de electrodo), se encontraron valores entre 0,4 y 0,64 mC, los cuales son mucho menores que los obtenidos sobre Pt(Cu)/C en condiciones similares de carga de metal depositado, lo cual nos indica que las áreas electroquímicamente activas deberán ser menores que las que hemos obtenido con

catalizadores de Pt(Cu)/C. Asimismo podemos destacar que la disminución de la concentración de Ni(II) y un aumento del potencial de deposición a valores entre -0,8 y -1,0 V condujo a estructuras *core-shell* de Pt(Ni) cuya composición, morfología y tamaño de partículas deberán ser analizadas posteriormente para poder comparar su actividad para las reacciones de oxidación de CO y metanol con las de otros catalizadores ya ensayados e intentar mejorar el procedimiento de síntesis.

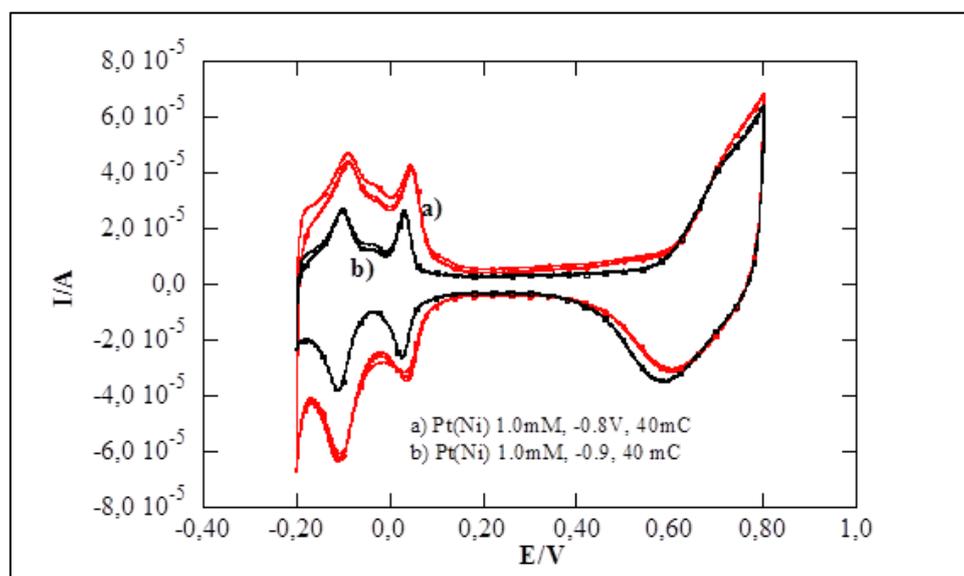


Fig. 4.4.4. Voltamogramas cíclicos de Pt(Ni)/C sintetizados a partir de núcleos de Ni a dos diferentes condiciones de potencial de deposición , -0.8V y -0.9V , usando como electrolito solución de sulfamato de Ni(II). Los voltamogramas se realizaron en H₂SO₄ 0,5M a velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

Tabla 4.4.1. Parámetros electroquímicos obtenidos en la oxidación de CO sobre electrocatalizadores de Pt (Ni)/C obtenidos por modificación de diferentes condiciones durante la electrodeposición de Níquel.

Condiciones de deposición			E _{p_{oco}} (V)	q _{oco} (mC)
concentración de Ni(II)	potencial de deposición (V)	carga de Ni (mC)		
10	-0,8	40	0,508	0,63
10	-0,9	40	0,493	0,64
5.0	-0,8	40	0,493	0,59
5.0	-0,9	40	0,498	0,40
5.0	-1,0	40	0,495	0,58
1.0	-0,8	40	0,498	0,53
1.0	-0,9	40	0,496	0,53
1.0	-1,0	40	0,500	0,617
5.0	-0,8	50	0,498	0,740

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

De los estudios realizados en la presente tesis y de acuerdo con los objetivos propuestos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) Se han obtenido condiciones adecuadas para la electrodeposición del cobre sobre carbón Vulcan XC72R. Estas condiciones son una electrodeposición en una disolución de $1,0 \text{ mM CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, sobre un RDE a una velocidad de rotación de 100 rpm, a un potencial de $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ y con una carga total de 40 mC. El tamaño medio de los núcleos de cobre fue de 3,9 nm. La eficiencia de la electrodeposición es próxima al 100% desde $-0,2 \text{ V}$ hasta $-0,4 \text{ V}$ y decrece hasta el 85,3% a $-0,5 \text{ V}$. Las burbujas formadas con el desprendimiento de hidrógeno impiden la formación de núcleos metálicos reproducibles, afectando la estabilidad del carbón.
- 2) El intercambio galvánico entre el cobre y el platino se produce de forma satisfactoria por inmersión durante 30 min en disolución $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 0,1 \text{ M HClO}_4$ a una velocidad de rotación del RDE de 100 rpm. La región de adsorción/desorción del hidrógeno sobre Pt(Cu)/C se halla bien definida en los voltamperogramas cíclicos en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, así como no aparecen señales de oxidación del cobre. El pico de oxidación del CO se desplaza unos $0,1 \text{ V}$ en sentido negativo con respecto a los catalizadores comerciales de Pt/C, indicando una mayor tolerancia al CO.
- 3) La deposición espontánea de Ru sobre Pt(Cu)/C tiene lugar con recubrimientos entre 0,54 y 0,81 en disoluciones $8,0 \text{ mM RuCl}_3 + 0,1 \text{ M HClO}_4$, sin rotación del RDE, para potenciales de deposición del cobre entre $-0,2$ y $-0,8 \text{ V}$. El recubrimiento de los centros activos de Pt por especies de Ru en el catalizador Pt-Ru(Cu)/C aumenta al hacer más negativo dicho potencial, debido a la disminución de la eficiencia de deposición del cobre. El potencial de pico de la oxidación del CO fue unos $0,2 \text{ V}$ inferior al encontrado para los catalizadores comerciales de Pt/C con deposición espontánea de especies de Ru, indicando así también su mayor tolerancia al CO.
- 4) El estudio estructural de los catalizadores de Pt-Ru(Cu)/C obtenidos con un potencial de electrodeposición de Cu de $-0,3 \text{ V}$, para el que se obtuvieron las mayores áreas electroquímicamente activas para la oxidación del CO, mostró la

existencia de nanopartículas de 3,6 nm de tamaño medio con un 61 at. % de Pt, confirmando la estructura núcleo-corteza.

- 5) La aplicación de los catalizadores de Pt–Ru(Cu)/C a la oxidación del metanol demuestra el mucho mayor uso específico del Pt para dicha reacción, por lo que resulta ser un paso importante en la reducción de la cantidad de Pt en los catalizadores de las pilas de combustible de tipo PEMFC y DMFC. Además de la disminución del coste por el uso de menor cantidad de Pt, hay que destacar el aumento de su reactividad con respecto a los basados en nanopartículas de Pt puro.
- 6) Con el fin de optimizar los resultados conseguidos se procedió al estudio de la oxidación del carbón Vulcan XC72R y su efecto sobre las prestaciones de los catalizadores. En este caso se emplearon las mejores condiciones de deposición del cobre, con un potencial de electrodeposición de -0,3 V, para el que se habían obtenido los mayores valores de áreas electroquímicamente activas para la oxidación del CO. Los análisis XPS indicaron el aumento de los estados de oxidación del carbón, tendiendo a la formación del CO₂.
- 7) De los diferentes tratamientos oxidativos aplicados, entre los que se contaba con la oxidación potencioestática a diferentes potenciales, la oxidación por voltamperometría cíclica hasta diferentes límites anódicos y la reducción voltamperométrica del carbón oxidado previamente de modo potencioestático, los mejores resultados se obtuvieron con el primero de ellos.
- 8) Después de la oxidación del carbón se encuentra un aumento de la densidad de corriente capacitiva entre -0,2 y 0,8 V junto con la aparición de los pares galvánicos quinona/hidroquinona. De la misma forma, la reoxidación del cobre recién electrodepositado indicó que la penetración de los núcleos de cobre era más profunda, probablemente debido a una mayor energía de enlace cuando se compara con el carbón no oxidado.
- 9) La oxidación a 1,4 V durante 200 s condujo a las mejores áreas electroquímicamente activas para la reacción de adsorción/desorción del hidrógeno y del CO sobre Pt(Cu)/C y Pt–Ru(Cu)/C. Sin embargo, los valores para el CO fueron comparables a los obtenidos sin oxidación previa del carbón. Los análisis EDS de dicha preparación indicaron un 63,2, 32,5 y 4,3 at. % de Pt, Cu y Ru, también de acuerdo con su estructura núcleo-corteza. Los análisis

HRTEM y FFT de este catalizador mostraron menores espacios interplanares del Pt, debido al efecto del núcleo de Cu.

- 10) El potencial de inicio y las áreas electroquímicamente activas para la oxidación del CO, así como el tamaño medio de las nanopartículas de catalizador, eran igual de satisfactorios que para los carbones no oxidados, mostrando que se comportaban de forma similar frente a la oxidación del CO.
- 11) Una posterior optimización se ha realizado cambiando los tiempos de deposición del Cu, del Pt y del Ru, así como las condiciones hidrodinámicas de los respectivos electroolitos. Se ha identificado que las mejores prestaciones se obtienen para una carga de 40 mC del Cu, tiempo de deposición del Pt de 30 min y tiempo de deposición de las especies de Ru, con una velocidad de rotación del RDE de 100 rpm en todos los casos.
- 12) El estudio inicial de los núcleos de Ni no ha sido todo lo satisfactorio que se podía considerar en un principio. Sin embargo, existen diferentes variables que explorar antes de poder concluir si se pueden alcanzar mejores prestaciones que para los núcleos de Cu.

6. REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- [1] Kordesh K, Simader G. Fuel Cells and Their Applications. New York: VHC Publishers, Inc, 1996; pp 24-50.
- [2] Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA (Eds.), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, vols. 1-4, John Wiley & Sons, 2003.
- [3] US Department of Energy. E G & G Technical Services Inc (Eds). Fuel Cell Handbook. Morgantown, Virginia, 2004.
- [4] Ginley D, Cahen D (Edit). Fundamentals of Materials for Energy and Environmental sustainability. New York: Cambridge University Press, 2012; pp. 637-55.
- [5] Chan CC. The State of the Art of Electrics Hybrid and Fuel Cell Vehicles. Proceedings of the IEEE, 2007; 95, N° 4: 704-718.
- [6] Alcaide F, Cabot PL, Brillas E. Fuel cells for chemical and energy cogeneration. J. Power Sources, 2006; 153: 47-60.
- [7] Du Z, Li H, Gu T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances, 2007; 25: 464-482.
- [8] Shukla A, Suresh P, Berchmans S, Rajendran A. Biological fuel cells and their applications. Current Science, (2004); 87: 455-468.
- [9] Zoski, C (Ed). Handbook of Electrochemistry. Elsevier B-V, (2007); 1ª Ed. pp. 3-29.
- [10] Wang J. Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons, Inc. 3nd Edic. (2006); pp.13-18.
- [11] Bard A, Faulkner, L. Electrochemical Methods: Fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc (2001); pp.44-60, 87-100.
- [12] Srinivasan S. Fuel Cells- From Fundamentals to Applications. Springer, 2007; Cap.2 pp 26-73.

- [13] Gasteiger H, Baker D, Carter R, Gu W, Liu Y, Wagner F, Yu P. Electrocatalysis and Catalyst Degradation Challenges in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Hydrogen Energy. Edited by Detlef Stolten (Ed). Wiley-VCH, 2010; pp 3-16.
- [14] Wee JH. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007; 11: 1720–1738.
- [15] Kim Yu S, Pivovar B. Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cells. En: Zhao TS, Kreuer K-D, Van Nguyen Trung (Eds). Advances of Fuel Cells. Elsevier Ltd, 2007.
- [16] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part 1. Fundamental scientific aspects. J Power Sources 2001; 102: 242-52.
- [17] <http://www.scientific-computing.com/images/scwjanfeb03fuelcell1.jpg>.
- [18] Eguchi M , Baba K, Onuma T, Yoshida K , Iwasawa K, Kobayashi Y, Uno K, Komatsu K , Kobori M, Nishitani-Gamo M, Ando T. Influence of Ionomer/Carbon Ratio on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. Polymers, 2012; 4: 1645-1656.
- [19] Wang Y, Chen K, Mishler J, Cho S, Cordobes Adroher X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. Appl. Energy, 2011; 88: 981–1007.
- [20] De Bruijn F, Makkus R, Mallant R, Janssen G. Materials for State of the Art PEM Fuel Cells, and their suitability for Operation above 100 °C. Advances in Fuel Cells. Elsevier Ltd., 2007; Cap 5: pp 236-335.
- [21] Giorgi L, Antolini E, Pozio A, Passalacqua E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. Electrochim. Acta, 1998; 43: 3675-3680.
- [22] Haile S. Fuel cell materials and components. Acta Materialia, 2003; 51: 5981–6000.
- [23] Jannasch P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003; 8: 96–102.

- [24] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A Review. *J. Power Sources*, 2012; 208: 96–119.
- [25] Ren X, Zelenay P, Thomas S, Davey J, Gottesfeld S. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *J Power Sources*, 2000; 86: 111–116.
- [26] Narayanan SR, Valdez TI. Handbook of Fuel Cells: Fundamental, Technology and Applications. Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA (Eds), Wiley, Chichester, 2003; vol. 4, Cap.81: pp. 1133-1141.
- [27] Iwasita T. Methanol and CO electrooxidation. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications. John Wiley & Sons, New York, 2003; pp. 603-622.
- [28] Durst J, Siebel A, Simon C, Hasché F, Herranz J, Gasteiger HA. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.*, 2014; 7: 2255-2260.
- [29] Sheng W, Gasteiger HA, Horn YS. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2010; 157 11: B1529-B1536.
- [30] Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, Cabot PL. Structure of carbon-supported Pt-Ru nanoparticles and their electrocatalytic behavior for hydrogen oxidation reaction. *J. Power Sources* 2010; 195: 710-719.
- [31] Markovic NM, Grgur BN, Ross PN. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 1997; 101: 5405-5413.
- [32] Markovic NM. The Hydrogen electrode reaction and the electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on well- characterized Pt bimetallic surfaces. En: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons; 2003, vol. 2: 367-387.

- [33] Jerkiewicz G. Hydrogen Sorption at/in electrodes. *Prog. Surf. Sci.* 1998; 57: 137-186.
- [34] Conway BE, Jerkiewicz G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta*, 2000; 45: 4075-4083.
- [35] Zhang J (Ed). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalysts Layers, Fundamentals and Applications*. Springer, Vancouver, 2008: 135-164.
- [36] Durst J, Simon C, Hasche F, Gasteiger HA. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* 2015; 162 (1): F190-F203.
- [37] Souza-Garcia J, Climent V, Feliu JM. Voltammetric characterization of stepped platinum single crystal surfaces vicinal to the (110) pole. *Electrochemistry Communications*, 2009; 11: 1515–1518.
- [38] Clavilier J, Albalat R, Gómez R, Orts JM, Feliu JM, Aldaz A. Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution. *J. Electroanal Chem*, 1992; 330,1-2:489-497.
- [39] Herrero E, Franaszczuk K, Wieckowski A. Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study. *J. Phys. Chem.*, 1994; 98: 5074-5083.
- [40] Blum L, Huckaby DA. The Electrochemical Reduction of Hydrogen in the Presence of Bisulfate on Platinum(111). *arXiv:physics/0105051*.
- [41] Kundu A, Shul YG, Kim DH. Methanol Reforming Processes. En Zhao TS, Kreuer k-D, Van Nguyen T (Eds). *Advances in Fuel Cells*. Elsevier Ltd., 2007; Cap 7: pp 419-471.
- [42] Oliva DG, Francesconi JA, Mussati MC, Aguirre PA. CO-PrOx reactor design by model-based optimization. *Journal of Power Sources*, 2008; 182: 307–316.

- [43] Ruth K, Vogt M, Zuber R. Development of CO-tolerant catalysts. En: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons, 2003; vol. 3: 489-496.
- [44] Maeda N, Matsushima T, Kotobuki M, Miyao T, Uchida H, Yamashita H, Watanabe M. H₂O-tolerant monolithic catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen. Applied Catalysis A: General, 2009; 370 50–53.
- [45] Aizawa H, Tsuneyuki S. First-principles study of CO bonding to Pt(111): validity of the Blyholder model. Surface Science, 1998; 399: L364-L370.
- [46] Kitchin JR, Norskov JK, Barteau MA, Chen JG. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, J. Chem. Phys., 2004; 120: 102-140.
- [47] Iwasita T, Nart FC. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. Progress in Surface Science, 1997, 55, No.4 : 271-340.
- [48] Hamnett A. Direct Methanol fuel cells (DMFC). En: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons, 2003; vol. 1: 305-319.
- [49] Gajdos M, Eichler A, Hafner J. CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from *ab initio* calculations J. Phys.: Condens. Matter, 2004; 16: 1141–1164.
- [50] Lucas CA, Markovic NM, PN, Lodge O. The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation. Surface Science, 1999; 425: L381–L386.
- [51] Markovic NM, Ross PN. Electrocatalysts by design: from the tailored surface to commercial catalysts. Electrochim. Acta, 2000; 45: 4101-4115.
- [52] Gangeri M, Centi G, La Malfa A, Perathoner S, Vieira R, Pham-Huu C, Ledoux M.J. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum- carbon materials. Catal Today, 2005; 102-103: 50-57.

- [53] Gasteiger HA, Markovic NM, Ross Jr NP, Cairns EJ. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *J. Phys. Chem.*, 1994; 98: 617-625.
- [54] Zhu H, Li Z, Wang F. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011; 36: 9151-9154.
- [55] Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, et al. Electroactivity of high performance unsupported Pt-Ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide. *J Power Sources*, 2012; 208: 306-315.
- [56] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL. Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition. *J Power Sources*, 2013; 225: 163-171.
- [57] Ioroi T, Fujiwara N, Siroma Z, Yasuda K, Miyazaki Y. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalysts for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide. *Electrochem Commun.* 2002; 4: 442-446.
- [58] MacDonald JP, Gualtieri B, Runga N, Teliz E, Zinola CF. Modification of platinum surfaces by spontaneous deposition: methanol oxidation electrocatalysis. *Int J Hydrogen Energy*, 2008; 33:7048-7061.
- [59] Antolini E. Platinum based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Appl Catal B Environ*, 2007.
- [60] Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Appl. Catal. B*, 2007; 74: 337–350.
- [61] Salgado JRC, Alcaide F, Álvarez G, Calvillo L, Lázaro MJ, Pastor E. Pt–Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 2010; 195: 4022–4029.
- [62] Hsieh CT, Lin JY, Wei JL. Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009; 34: 685–693.

- [63] Kuznetsov V, Podlovchenko BI, Kavyrshina KV, Maksimov Y. Oxidation of methanol on Pt(Mo) electrodes obtained using galvanic displacement method. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010; 46: 1353–1359.
- [64] Spendelow JS, Babu PK, Wieckowski A. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005; 9: 37-48.
- [65] Antolini E, Salgado JRC, González E. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals. The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental*; 2006 63:137–149.
- [66] Gasteiger HA, Markovic Jr NM, Ross Jr PN. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *J Phys Chem*, 1995; 99: 8290- 8298.
- [67] Dos Santos L, Colmati F, González ER. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. *J Power Sources*, 2006; 159: 869-877.
- [68] Steigertwalt, E, Deluga G, Cliffel D, Lukehart CA. Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J. Phys. Chem.*, 2001; 105: 8097–8101.
- [69] Dickinson AJ, Carrette LPL, Collins JA, Friedric, KA, Stimming U. Preparation of Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. *Electrochim. Acta*, 2002; 47: 3733–3739.
- [70] Friedrich KA, Geizzers LP, Dickinson AJ, Stimming U. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.*, 2002; 524–525: 261–272.
- [71] Baena-Moncada AM, Coneo-Rodríguez R, Calderón JC, Flórez-Montaña J, Barbero CA, Planes GA, Rodríguez JL, Pastor E. Macroporous carbon as support for PtRu catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014; 39: 3964–3969.
- [72] Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on Pt by Ru ad-atoms. *J. Electroanal Chem*, 1975; 60: 267-273.

- [73] Herrero E, Franaszczuk K, Wieckowski A. A voltammetric identification of the surface redox couple effective in methanol oxidation on a ruthenium-covered platinum (110) electrode. *J. Electroanal Chem*, 1975; 60: 267-73.
- [74] Kim H, de Moraes I, Tremiliosi G, Haasch R, Wieckowski A. Chemical state of ruthenium submonolayers on Pt(111) electrode. *Surf Sci*, 2001; 474: L203-L212.
- [75] Rolison DR, Hagans PL, Swider KE, Long JW. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt–Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts. The importance of mixed electron/proton conductivity. *Langmuir*, 1999; 15: 774-779.
- [76] Mukerjee S, Urian RC. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 3219-3231.
- [77] Iwasita T, Xia XH, Liess HD, Vielstich W. *J. Phys. Chem. B*, 1997; 101: 7542-7547.
- [78] Chen YX, Miki A, Ye S, Sakai H, Osawa M. Formate, an Active Intermediate for Direct Oxidation of Methanol on Pt Electrode. *J. AM. CHEM. SOC.*, 2003, 125: 3680-3681.
- [79] Martínez-Huerta M, Tsiovaras N, García G, Peña M, Pastor E, Rodríguez JL, Fierro J LG. Carbon-Supported PtRuMo Electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Catalysts*, 2013; 3: 811-838.
- [80] Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 2002; 47: 3663-3674.
- [81] Michalka J, Gezelter D. Island Formation on Pt/Pd(557) Surface Alloys in the Presence of Adsorbed CO: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. C*, 2015; 119: 14239–14247.
- [82] Zhao Y, Fan L, Ren J, Hong B. Electrodeposition of Pt-Ru and Pt-Ru-Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014; 39: 4544–4557.

- [83] Guo JW, Zhao TS, Prabhuram J, Chen R, Wong CW. Preparation and characterization of Pt-Ru/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2005; 51: 754–763.
- [84] Aricó AS, Baglio V, Di Blasi A, Modica E, Antonucci PL, Antonucci V. Analysis of the high-temperature methanol oxidation behavior at carbon-supported Pt-Ru catalysts. *J. Electroanal. Chem.*, 2003; 557: 167-176.
- [85] Sieben JM, Duarte MME, Mayer CE. Supported Pt and Pt-Ru catalysts prepared by potentiostatic electrodeposition for methanol electrooxidation. *J Appl Electrochem.*, 2008; 38: 483–490.
- [86] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL. Structural analysis of carbon-supported Ru-decorated Pt nanoparticles synthesized using forced deposition and catalytic performance toward CO, methanol, and ethanol electro-oxidation. *J. Catal.*, 2013 ; 298: 112–121.
- [87] Zhang X, Chan K. Water in Oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. *Chem. Mater.*, 2003; 15: 451–459.
- [88] Gasteiger HA, Markovic N, Ross Jr PN, Cairns EJ. Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys *J Electrochem Soc.*, 1994; 141:1795-1803.
- [89] Nam HS, Jang KS, Ko JM, Kong YM, Kim JD. Electrochemical capacitance of nanoporous hydrous RuO₂ templated by anionic surfactant. *Electrochim Acta*, 2011; 56: 6459-6463.
- [90] Boxall DL, Deluga GA, Kenik EA, King WD, Lukehart CM. Rapid synthesis of a Pt₁Ru₁/C nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance. *Chem. Mater.*, 2001; 13: 891–900.
- [91] Tegou A, Papadimitriou S, Pavlidou E, Kokkinidis G, Sotiropoulos S. Oxygen reduction at platinum- and gold coated copper deposits on glassy carbon substrates. *J Electroanal Chem.*, 2007; 608: 67-77.

- [92] Papadimitriou S, Tegou A, Pavlidou E, Armanyanov S, Valova E, Kokkinidis G, et al. Preparation and characterization of platinum- and gold-coated copper, iron, cobalt and nickel deposits on glassy carbon substrates. *Electrochim Acta*, 2008; 53: 6559-6567.
- [93] Mohl M, Dobo D, Kukovecz A, Konya Z, Kordas K, Wei J, et al. Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction. *J Phys Chem C*, 2011; 115: 9403-9409.
- [94] Mohl M, Kumar A, Reddy ALM, Kukovecz A, Konya Z, Kiricsi I, et al. Synthesis of catalytic porous metallic nanorods by galvanic exchange reaction. *J Phys Chem C*, 2010; 114: 389-393.
- [95] Podlovchenko BI, Gladysheva TD, Filatov A, Yashina LV. The Use of Galvanic Displacement in Synthesizing Pt(Cu) Catalysts with the Core-Shell Structure. *Russ. J. Electrochem.*, 2010; 46: 1189–1197.
- [96] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ.*, 2009; 88: 1-24.
- [97] Esparbé I, Brillas E, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Cabot PL. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources*, 2009; 190: 201-209.
- [98] Weissmann M, Baranton S, Clacens JM, Coutanceau C. Modification of hydrophobic /hydrophilic properties of Vulcan XC72 carbon powder by grafting of trifluoromethylphenyl and phenylsulfonic acid groups. *Carbon*, 2010, 48, 2755–2764.
- [99] Cabot Corporation. Specialty Chemicals and Performance Materials. Available online: <http://www.cabotcorp.com> (accessed on 20 January 2014).
- [100] Kumar S, Soler Herrero J, Irusta S, Scott K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*, 2010; 647: 211–221.

- [101] Carmo M, dos Santos AR, Rocha Poco JG, Linardi M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *J. Power Sources* 2007, 173, 860–866.
- [102] Álvarez G, Alcaide F, Cabot PL, Lázaro MJ, Pastor E, Sollá-Gullón J. Electrochemical Performance of low temperature PEMFC with Surface Tailored Carbon Nanofibers as Catalyst Support. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012; 37: 393–404.
- [103] Alcaide F, Álvarez G, Cabot PL, Grande HJ, Miguel O, Querejeta A. Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011; 36: 4432–4439.
- [104] Kumar S, Hidyatai N, Soler Herrero J, Irusta S, Scott K. Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011; 36: 5453–5465.
- [105] Bae G, Youn D, Han S, Lee J. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon*, 2013; 51: 274–281.
- [106] Tokarz W, Lota G, Frackowiak E, Czerwinski A, Piela P. Fuel cell testing of Pt–Ru catalysts supported on differently prepared and pretreated carbon nanotubes. *Electrochim. Acta*, 2013; 98: 94–103.
- [107] Yue ZR, Jiang W, Wang L, Gardner SD, Pittman CU Jr. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 1999; 37: 1785–1796.
- [108] Li W, Liu L, Zhong Ch, Shen B, Hu W. Effects of Carbon Fiber surface treatment on Cu electrodeposition: The electrochemical behavior and the morphology of Cu deposits. *J. Alloy Compd.*, 2011; 509: 3532–3536.
- [109] Rueffer M, Bejan D, Bunce NJ. Graphite: An active or an inactive anode? *Electrochim. Acta*, 2011; 56: 2246–2253.
- [110] Wang J, Yin G, Shao Y, Zhang S, Wang Z, Gao Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *J. Power Sources*, 2007; 171: 331–339.

- [111] Gómez de la Fuente JL, Martínez-Huerta MV, Rojas S, Terreros P, Fierro JLG, Peña MA. Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon black. *Catal. Today*, 2006; 116: 422–432.
- [112] Carmo M, Linardi M, Rocha Poco JG. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. *Appl. Catal. A*, 2009; 355: 132–138.
- [113] Caballero-Manrique G, Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, Cabot PL. Electrochemical synthesis and characterization of carbon-supported Pt and Pt-Ru nanoparticles with Cu cores for CO and methanol oxidation in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014; 39: 12859–12869.
- [114] Ghodbare O, Roue L, Belanger D. Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrode: effect of the copper salt on the electrodeposition process. *Electrochim Acta* 2007; 52: 5843-5855.
- [115] Cao J, Song L, Tang J, Xu J, Wang W, Chen Z. Enhanced activity of Pd nanoparticles supported on Vulcan XC72R carbon pretreated via a modified Hummers method for formic acid electrooxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 2013; 274: 138–143.
- [116] Yue ZR, Jiang W, Wang L, Toghiani H, Gardner SD, Pittman CU Jr. Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 1999; 37: 1607–1618.
- [117] Shao M, Sasaki K, Marinkovic N, Zhang L, Adzic R. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen reduction electrocatalysts with Co-Pd core shell nanoparticle supports. *Electrochem Commun*, 2007; 9: 2848- 2853.
- [118] Pande S, Weir M, Zaccheo B, Crooks R. Synthesis, characterization and electrocatalysis using Pt and Pd dendrimer-encapsulated nanoparticles prepared by galvanic exchange. *New J Chem.*, 2011; 35: 2054-2060.
- [119] Podlovchenko I, Zhumaev UE, Maksimov Yu M. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl_4^{2-} solutions. *J Electroanal Chem.*, 2011; 651: 30-33.

- [120] Podlovchenko BI, Krivchenko VA, Maksimov Yu M, Gladysheva TD, Yashina LV, Evlashin SA, et al. Specific features of the formation of Pt(Cu) catalysts by galvanic displacement with carbon nanowalls used as support. *Electrochim Acta*, 2012; 76: 137-144.
- [121] Grujicic D, Pesic B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 2901-2912.
- [122] Grujicic D, Pesic B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochim Acta*, 2005; 50: 4426-4443.
- [123] Vallés E, Pollina R, Gómez E. Relation between the presence of inhibitors and deposit morphology in nickel deposition. *J. Appl. Electrochem.*, 1993; 23: 508-515.
- [124] Grujicic D, Pesic B. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochim. Acta*, 2006; 51: 2678-2690.
- [125] Tegou A, Armyanov S, Valova E, Steenhaut O, Hubin A, , Kokkinidis G, Sotiropoulos S. Mixed platinum-gold electrocatalysts for borohydride oxidation prepared by the galvanic replacement of nickel deposits. *J. Electroanal. Chem.*, 2009; 634: 104-110.
- [126] Tarrús X, Montiel M, Vallés E, Gómez E. Electrocatalytic oxidation of methanol on CoNi electrodeposited materials. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:6705-13.
- [127] Cady HH, Connick RE. The determination of the formulas of aqueous ruthenium(III) species by means of ion-exchange resin: Ru^{III}_3 , $\text{RuCl}^{\text{II}}_2$ and RuCl_2 . *J Am Chem Soc.*, 1958; 80: 2646-2652.
- [128] Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, et al. Structural characterization of Ru-modified carbon-supported Pt nanoparticles using spontaneous deposition with CO oxidation activity. *J Phys Chem C*, 2012; 116: 18469-18478.
- [129] Wehner P, Hindman JC. The lower oxidation states of ruthenium in acid perchlorate solutions. *J Am Chem Soc.*, 1950; 72: 3911-3918.

- [130] Princeton Applied Research. A Review of Techniques for Electrochemical Analysis. Princeton Applied Research, 801 S. Illinois Avenue, Oak Ridge, TN 37830. Web: www.princetonappliedresearch.com.
- [131] Nart FC, Vielstich W. Normalization of porous active surfaces. En W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, vol 2, cap. 21. John Wiley & Sons, 2003.
- [132] Maillard F, Savinova E, Stimming U. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. J. Electroanal. Chem., 2007; 599: 221-232.
- [133] Williams DB, Carter CB. Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, 1996.
- [134] Sorrivas de Lozano V, Morales A, Yañes MJ. Principios y Práctica de la Microscopía Electrónica. Ediciones Bahía Blanca: Viviana Sorrivas de Lozano, 2014; E-book. ISBN: 978-987-43-4752-7.
- [135] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>.
- [136] [www-mincryst](http://www-mincryst.ru). Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Available online: <http://database.iem.ac.ru/mincrysst>.
- [137] Hufner S. Photoelectron Spectroscopy, Solid State Science Series, vol 82, Springer, Berlin, 1995.
- [138] Lüth H. Surfaces and Interfaces of Solid Materials. 3. ed. Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [139] Thompsett D. Pt alloys as oxygen reduction catalysts. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons, 2003; pp. 467-480.
- [140] Chen Z, Xu L, Li W, Waje M, Yan Y. Polyaniline nanofiber supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. Nanotechnology, 2006; 17: 5254-5259.

- [141] Álvarez G, Alcaide F, Miguel O, Cabot PL, Martínez-Huerta MV, Fierro JLG. Electrochemical stability of carbon nanofibers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2011; 56: 9370-9377.
- [142] Serrano-Ruiz JC, López-Cudero A, Sepúlveda-Escribano JSA, Aldaz A, Rodríguez-Reinoso F. Hydrogenation of α -, β -unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon. *J Catal*, 2008; 253: 159-166.
- [143] Vielstich W. Cyclic voltammetry. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. *Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2003. pp. 153-162.
- [144] Sugimoto W, Yokoshima K, Murakami Y, Takasu Y. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides. *Electrochim Acta*, 2006; 52: 1742-1748.
- [145] Yoon Ch, Long D, Jang S, Qiao W, Ling L, Miyawaki J, Rhee Ch, Mochida I, Yoon S. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2011, 49: 96–105.
- [146] Shao Y, Yin G, Zhang J, Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta*, 2006; 51: 5853–5857.
- [147] Yumitori S. Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples. *J. Mater. Sci.*, 2000; 35: 139–146.
- [148] Stankovich S, Dikin D, Piner R, Kohlhaas K, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen, S.; Ruoff, R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007; 45: 1558–1565.
- [159] Yang D, Velamakannia A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner R, Stankovich S, Jung I, Field D, Ventrice C Jr, *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 2009; 47: 145–152.

- [150] Terzyk A. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) *in vitro*. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids Surf. A*, 2001; 177: 23–45.
- [151] Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Herrero E, Feliu JM, Aldaz A. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 2006; 8: 189–194.
- [152] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL. Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru decorated carbon –supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition. *J Power Sources*, 2013; 225: 163-171.
- [153] Caballero-Manrique G, Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, Cabot PL. Electrochemical Oxidation of the carbon support to synthesize Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) core–shell electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catalysts*, 2015; 5: 815-837.
- [154] Zhang WJ, Miser DE. Coalescence of oxide nanoparticles: In situ HRTEM observation. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006; 8: 1027–1032.
- [155] Luo L, Li L, Ciston J, Stach E, Yang J, Zhou W. Atomic scale visualization of the oxidation of Cu surfaces via in situ environmental TEM. *Microsc. Microanal*, 2012; 18: 1122-1123.
- [156] Urban J, Sack Kongehl H, Weiss K. Study of partial oxidation of Cu clusters by HRTEM. *Catalysis Letters*, 1997; 49: 101-108.
- [157] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL. Structural Properties of Unsupported Pt–Ru Nanoparticles as anodic Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2010; 114: 4399-4407.
- [158] Parkinson C R, Walker M, Mc Conville C F, Reaction of atomic oxygen with Pt (111) surface chemical and structural determination using XPS/CAICISS and LEED. *Surf. Sci.*, 2003; 545: 19-33.

7. ANEXOS



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Electrochemical synthesis and characterization of carbon-supported Pt and Pt–Ru nanoparticles with Cu cores for CO and methanol oxidation in polymer electrolyte fuel cells

Griselda Caballero-Manrique, Amado Velázquez-Palenzuela, Enric Brillas, Francesc Centellas, José Antonio Garrido, Rosa María Rodríguez, Pere-Lluís Cabot*

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 January 2014

Received in revised form

4 June 2014

Accepted 16 June 2014

Available online 12 July 2014

Keywords:

Core-shell Pt–Ru electrocatalysts

Potentiostatic deposition of Cu

Pt deposition by galvanic exchange

Ru spontaneous deposition

CO stripping

Methanol oxidation

ABSTRACT

Pt and Pt–Ru shells on Cu cores supported on Vulcan carbon XC72R have been synthesized and tested as possible anode electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells. Pt(Cu)/C was prepared by Cu electrodeposition on the black carbon support at constant potential followed by Pt deposition on Cu by galvanic exchange, whereas Pt–Ru(Cu)/C was prepared by spontaneous deposition of Ru species on Pt(Cu)/C. The corresponding cyclic voltammograms in 0.5 M H₂SO₄ solution showed the hydrogen adsorption/desorption peaks and no Cu oxidation. The respective CO stripping peak potentials of Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C were about 0.1 and 0.2 V more negative than those corresponding to Pt/C and Ru-decorated Pt/C. The best conditions for CO oxidation were found for Cu deposition potentials between –0.2 and –0.4 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat). The Pt economy of the Pt–Ru(Cu)/C system was proved for the methanol oxidation, with specific currents more than twice those obtained on the Ru-decorated commercial Pt/C catalysts.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

It is generally accepted that the energy required in our continuously changing world should be attained, as much as possible, through environmentally friendly means. In this sense, the fuel cells directly transform the chemical energy to power with high efficiency and potentially zero emission of

pollutants [1]. It is well known that Pt is the most suitable catalyst for the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) due to the rapid kinetics of the oxidation and reduction reactions taking place on its surface and stability. However, one of the limiting problems is the CO poisoning of Pt in the anode, which appears in the use of H₂ fuel obtained from reforming and also in the direct methanol fuel cells (DMFCs), where CO-type intermediate species are formed during the methanol oxidation [2,3].

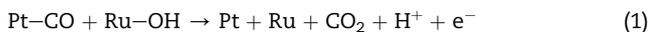
* Corresponding author. Tel.: +34 93 4039236; fax: +34 93 4021231.

E-mail address: p.cabot@ub.edu (P.-L. Cabot).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.089>

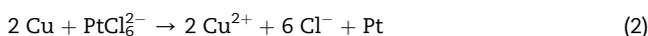
0360-3199/Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

The use of Pt–Ru alloys has led to good results to increase the CO tolerance with respect to Pt. Ruthenium is not useful to catalyze the hydrogen electrooxidation [3], although it is easily oxidized at potentials about 0.45 V vs. SHE with the formation of Ru–OH species which help the CO removal from the Pt surface:



Apart from this mechanism, known as the bifunctional one, the weakening of the Pt–CO bond by the electronic effect induced by Ru on Pt has also been postulated.

Another problem in the fuel cells commercialization is the Pt cost and its scarcity in the Earth. It is then clear the importance to obtain suitable reduced sizes and distribution of the Pt-based nanoparticles and also their homogeneous dispersion on the porous carbon supports. A further step in the Pt economy is the reduction of its content by synthesizing core–shell nanoparticles in which Pt is on the surface of a sacrificial metal core. Thus, Shao et al. [4] synthesized core–shell Pd(Co) nanoparticles covered by a monolayer of Pt. In this case, a Pd shell covers a Co core after a galvanic exchange between the Co nanoparticle surface and the Pd²⁺ ions in solution and, afterward, a Pt monolayer was deposited by galvanic exchange on a Cu monolayer previously deposited at low potential on this core–shell structure. In this form, the sacrificial metal of the core becomes protected by the external layer of noble metal, thus avoiding its dissolution into the electrolyte. On the other hand, copper electrodeposition on glassy carbon (GC) substrates has been used to obtain Pt- and Au-coated copper deposits by galvanic exchange with particle size in the few hundred nanometers [5], which displayed typical Pt and Au surface electrochemistry for oxygen reduction. This procedure was extended to obtain Pt- and Au-coated Cu, Fe, Co and Ni deposits on GC substrates to be applied for hydrogen oxidation, also with satisfactory results [6]. The galvanic exchange has also been applied to prepare CuPd and CuPt bimetallic nanotubes from ultralong single crystalline copper nanowires [7] and nanoporous Au, Pt and Pd rods from Ni nanorods as a sacrificial template [8], for catalytic applications. Apart from a complete coverage of the sacrificial template, significant changes in the structural properties of the catalyst, mainly metallic interactions between the noble and the non-noble metal, leading to surface stress and to changes in the electronic properties of the covering noble metal monolayer, generally improving the catalytic properties with respect to the bare metal nanoparticles, have been described [4–11]. According to the electromotive force series, Cu metal can be galvanically exchanged with Pt as follows [5,6,12–14]:



and therefore, Pt(Cu) core–shell nanoparticles could be obtained from Cu nanoparticles by galvanic exchange with Pt. In addition, Cu is the most common metal for many industrial applications, cheaper than Pt and its electrodeposition is quite well known [15–18]. Therefore, the preparation of carbon-supported Pt(Cu) catalysts should have the advantage of being cheaper than those containing only Pt, with the

possibility of being even more active. In the best of our knowledge, Pt(Cu) core–shell nanoparticles with controlled size have not been yet prepared on typical carbon supports used for fuel cell applications.

The object of this paper is to synthesize Pt and Pt–Ru electrocatalysts having a core–shell structure by growing a Pt or a Pt–Ru layer on Cu nanoparticles previously electro-deposited on a porous carbon support. The Cu electrodeposition process was inspired from a previous work of Grujicic and Pestic [15,16], who showed the positive effect of rather low pH, supporting electrolyte and low Cu²⁺ concentration in producing disperse nanoparticles by instantaneous nucleation on GC in sulphate media. In order to test them in front of the CO and methanol oxidation, the respective catalysts Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C were prepared according to the following steps: (i) potentiostatic electrodeposition of Cu on Vulcan carbon XC72R, which was previously adhered onto a GC electrode; (ii) Pt deposition by galvanic exchange; and (iii), when needed, spontaneous deposition of Ru species on the Pt shell (Ru decoration). Several electrodeposition potentials were applied and the different resulting specimens were electrochemically tested using cyclic voltammetry (CV) on a rotating disk electrode (RDE). The relevant specimens were examined by means of transmission electron microscopy (TEM), high resolution TEM, and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Experimental

Materials and reagents

The carbon support was Carbon Vulcan XC72R purchased from E-Tek, which typically has particle sizes and surface areas of about 30 nm and 250 m² g⁻¹, respectively [19]. The glassy carbon electrode was a GC tip of 3 mm in diameter from Metrohm. Buehler Micropolish II deagglomerated α -alumina and γ -alumina, 0.3 and 0.05 μm respectively, and a Buehler PSA-backed White Felt polishing cloth were used for polishing. The 0.5 M H₂SO₄ test solution was prepared from analytical grade 96 wt.% H₂SO₄ from Acros Organics. The deposition electrolytes 8.0 mM RuCl₃ + 0.1 M HClO₄ (Ru(III) solution) and 1 mM H₂PtCl₆ + 0.1 M HClO₄ (Pt(IV) solution) were prepared from analytical grade HClO₄, hydrated RuCl₃, and H₂PtCl₆ supplied by Merck. Analytical grade CuSO₄·5H₂O and Na₂SO₄ from Panreac were employed to prepare 1 mM CuSO₄ + 0.1 M Na₂SO₄ + 0.01 M H₂SO₄ (Cu(II) solution) as electrolyte for the copper electrodeposition. Analytical grade 99.9% methanol from Panreac was used to prepare 1.0 M methanol +0.5 M H₂SO₄. High-purity water obtained from the Millipore Milli Q System (resistivity > 18 M Ω cm) was used to prepare all the aqueous solutions. N₂ and CO gases were Linde 3.0 (purity \geq 99.9%).

Electrochemical instrumentation

The electrochemical experiments were performed in a 200 mL conventional double-wall three-electrode cell from Metrohm. The reference electrode was a double junction Ag|AgCl|KCl(sat) electrode (0.199 V vs. SHE at 25 °C) and the auxiliary electrode was a Pt rod of 3.78 cm² geometric area. All

the potentials given in this paper are referred to such a reference electrode. The working electrode was the electrocatalyst deposited onto the GC tip coupled to the Ecochemie Autolab RDE. The reactants for the preparation of the catalytic materials were carefully weighted by means of an analytical balance AG 245 Mettler-Toledo (accuracy of ± 0.01 mg) and the volumes of the aqueous suspensions deposited onto the GC tip were measured by means of a micropipette Witopet from Witeg (accuracy of ± 0.1 μL). The experiments were performed at 25.0 ± 0.1 °C by circulating water through the double wall of the cell by means of a Julabo MP-5 thermostat. All the electrolytes were previously deaerated for 30 min by N_2 bubbling through the solution and, during the electrochemical experiments, the N_2 flow was passed over it. An Ecochemie Autolab PGSTAT100 potentiostat-galvanostat, commanded by the NOVA 1.5 software, was employed for the electrochemical measurements.

Preparation of the working electrodes

The carbon suspensions were prepared by carefully weighting 4 mg of Carbon Vulcan XC72R, followed by dispersion in a vial with 4 mL water by ultrasonication for at least 45 min. Afterward, 20 μL of the carbon suspension were deposited onto a previously polished to mirror finish GC tip, which was further dried using the heat of a lamp. The GC tip with the carbon powder was then coupled to the RDE and cleaned in deaerated 0.5 M H_2SO_4 by successive cyclic voltammograms between -0.2 and 0.8 V at 100, 50 and 20 mV s^{-1} for 10, 5 and 3 cycles, respectively. The same cleaning protocol was applied after the Pt galvanic exchange with Cu and also after the spontaneous deposition of the Ru species, noting that the cyclic voltammograms were practically stationary after the second sweep, thus confirming the stability of the catalyst and the electrode cleanliness.

For the copper electrodeposition at constant potential in the range from -0.2 to -0.8 V, the carbon electrode, treated as indicated above, was coupled to the RDE and immersed in the deaerated Cu(II) solution for sufficient time to consume 40 mC at a rotation speed of 100 rpm (Cu/C specimens). The efficiency of the process was determined by Cu stripping in the same solution, i.e. by integrating the charge for the Cu dissolution peak when sweeping the potential from -0.2 to 0.8 V at a rate of 10 mV s^{-1} .

Immediately after the preparation, the Cu/C electrodes were carefully cleaned in water and immersed in the Pt(IV) solution for Pt galvanic exchange, thus obtaining the Pt(Cu)/C catalyst. Previous experiments showed that the complete Pt coverage of Cu was obtained by rotating the RDE at 100 rpm for 30 min in the Pt(IV) electrolyte. After careful cleaning in water and CV in 0.5 M H_2SO_4 , as indicated above, the Pt(Cu)/C samples were ready to be tested by CO stripping and also for the deposition of the Ru species.

The Pt–Ru(Cu)/C samples were prepared by immersion in the deaerated Ru(III) solution for 30 min without electrolyte stirring. This time was selected because intermediate coverage of the Pt nanoparticles were obtained in tentative experiments, such coverage values being suitable for CO oxidation [3,20]. It has to be noted that all the electrolytes were freshly prepared except the Ru(III) one because, according to

previous literature and our experience, the spontaneous deposition of Ru species on Pt is better when using solutions aged by at least one week [21–24].

To obtain the CO stripping curves in 0.5 M H_2SO_4 , CO gas was bubbled through the solution for 15 min and keeping the electrode potential at -0.1 V. The gas dissolved was removed by N_2 bubbling through the solution for 30 min and then, the adsorbed CO was oxidized by CV between -0.2 and 0.8 V at 20 mV s^{-1} without stirring. The electrochemically active area was estimated using the specific charge of 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$ to oxidize a CO monolayer on polycrystalline Pt [25]. After CO stripping, the activity of the Pt(Cu)/C and the Pt–Ru(Cu)/C catalysts were recovered, as shown by consecutive cyclic voltammograms, which retraced those obtained before the CO adsorption. The performance test of methanol oxidation was carried out in deaerated 1.0 M methanol + 0.5 M H_2SO_4 by anodically sweeping the potential from 0.00 to 0.45 V at 20 mV s^{-1} .

Microscopic analysis

The TEM images were obtained by means of a Hitachi H-800 MT transmission electron microscope, which also allowed the EDS microanalyses. The size distribution, nanoparticle dispersion, and the crystallographic phases were determined by means of high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using a 200 kV JEOL JEM 2100 F, which also allowed obtaining the corresponding electron diffraction. The samples were prepared by placing a drop of a suspension obtained by ultrasonic dispersion of the electrocatalyst in 3 mL of *n*-hexane for 10 min, over a holley-carbon copper grid, and evaporating the solvent until total drying under illumination with a 40 W lamp for 5 min. The TEM and HRTEM images were recorded with a Gatan MultiScan 794 CCD (charge-coupled device) camera. A Gatan Digital Micrograph 3.7.0 software was used for the digital treatment of images and analysis of selected areas of interest by FFT. The crystallographic data obtained from electron diffraction and FFT were contrasted with the MinCryst database. It has to be noted that all the specimens were prepared on the GC working electrode and therefore, they were removed from its surface by scratching. Afterward, they were collected in a vial and dispersed in *n*-hexane.

Results and discussion

Cu electrodeposition on the carbon substrate

The stationary cyclic voltammograms recorded in deaerated 0.5 M H_2SO_4 for several preparations of the Vulcan carbon XC72R, are depicted in Fig. 1. The corresponding plots showed good reproducibility for such an initial support before the following Cu electrodeposition and denoted an essentially capacitive response, related to its high surface area, with some carbon oxidation from about 0.7 V in the anodic sweep.

The Cu electrodeposition on the carbon support was proved by cycling the potential in the potential range from 0.8 to -0.3 V in 1.0 mM CuSO_4 + 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M H_2SO_4 . These voltammograms started at 0.8 V and the potential was

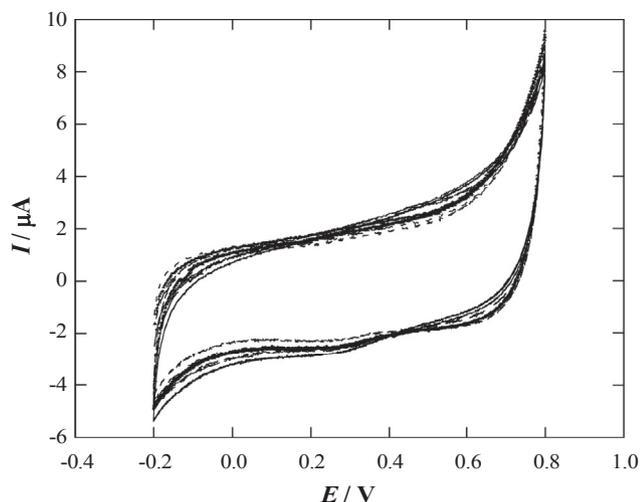
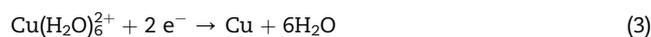


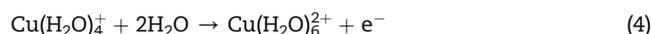
Fig. 1 – Stationary cyclic voltammograms recorded for Vulcan Carbon XC72R at 20 mV s^{-1} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, corresponding to different preparations.

scanned to the negative direction up to different cathodic limits of -0.3 and -1.0 V (Fig. 2a and b). In Fig. 2a two consecutive cycles are plotted for each sweep rate. The second cycle practically retraces the first one, showing the reproducibility of the deposition process. Note in addition that there is a cathodic shoulder I_c and a cathodic peak II_c at potentials about 0.1 and -0.1 V , respectively, and that, apart from the anodic peak I_a at about 0.08 V , there is a second one II_a at about 0.22 V (Fig. 2a). This peak II_a is apparent for both, 20 and 50 mV s^{-1} , curves a and b, respectively.

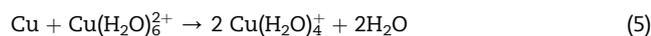
In acidic media, the cathodic shoulder I_c and peak II_c can be assigned, respectively, to the formation of Cu(I) species and metallic Cu [15,16]. The main reaction from the peak II_c to the negative direction is then mainly related to the formation of metallic Cu from the Cu^{2+} aqueous complexes according to reaction (3):



The anodic peak I_a should be due to the formation of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complexes according to the inverse of reaction (3), whereas the small anodic peak II_a can be assigned to the oxidation of the Cu(I) species according to reaction (4):



previously formed through the disproportionation reaction (5):



It is then clear that the anodic peak starting at about 0.08 V during the anodic scan shows the oxidation of the copper electrodeposited during the cathodic sweep. In addition, this anodic peak increases together with its anodic charge when the cathodic limit is shifted to the cathodic direction, thus highlighting the corresponding increase in the amount of the

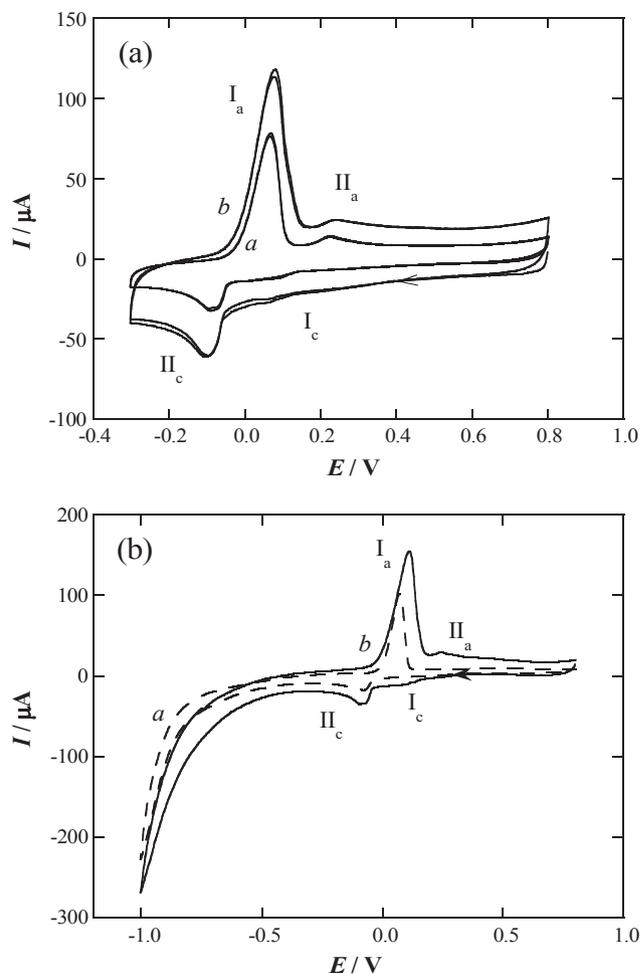


Fig. 2 – Cyclic voltammograms starting at 0.8 V obtained in $1.0 \text{ mM CuSO}_4 + 0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ with different carbon supports, sweep rates, and cathodic limits. (a) Vulcan carbon substrate of Fig. 1, at (curve a) 20 mV s^{-1} and (curve b) 50 mV s^{-1} , and reversal potential of -0.3 V . Two consecutive cycles are shown for both curves. (b) (curve a) Smooth glassy carbon and (curve b) Vulcan carbon of Fig. 1 at 20 mV s^{-1} , and reversal potential of -1.0 V .

Cu electrodeposition. This is clear from Fig. 2b, with a peak current I_a of about $150 \mu\text{A}$ at 20 mV s^{-1} when the cathodic limit was -1.0 V , whereas the peak current was only of $70 \mu\text{A}$ for the cathodic limit of -0.3 V at the same sweep rate (curve a in Fig. 2a). An increasing H_2 evolution is also evident when scanning the potential during the cathodic sweep to -1.0 V , as indicated by the gas evolution on the electrode together with the exponential current increase up to this cathodic limit (curve b in Fig. 2b).

In Fig. 2b, the cyclic voltammogram for the GC electrode, i.e. without the carbon Vulcan coverage, in the same conditions as those applied for the carbon Vulcan on GC, is also shown. As can be seen, the peaks II_a and I_c are not so apparent for GC as in the case of the carbon Vulcan and that the anodic and cathodic currents are also smaller for the former. This could be explained by the smaller active area of the GC plain

surface, in contrast to the active surface area of the porous structure of the carbon Vulcan used. In addition, the structure of the carbon Vulcan seems to propitiate the electrochemical reaction corresponding to peak II_a.

On the light of the above voltammograms, the different Cu electrodeposition experiments were made at constant potential between -0.2 and -0.8 V. Taking into account previous tentative experiments and previous work in the literature [5,16], the electrodeposition was performed for a charge consumption of 40 mC, which corresponded to a maximum Cu load of $186 \mu\text{g cm}^{-2}$ (referred to the GC section), depending on the Cu deposition efficiency, with an expected diameter of the particles in the nanosize level. Considering that the specific surface of the Vulcan XC72R carbon used was $218.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [26], the thickness of a hypothetical homogeneous Cu film on this carbon would be about 0.34 nm, what is highly improbable to be formed instead of dispersed C nuclei. In the case of the very improbable complete removal of Cu by Pt atoms according to the reaction (2), the Pt load would be $285 \mu\text{g cm}^{-2}$, also referred to the GC section.

As indicated in the experimental part, the Cu oxidation experiments to determine the Cu deposition efficiency were carried out in the conditions of curve *a* in Fig. 3. The efficiency was directly obtained from the ratio between the stripping charge of Cu and the 40 mC used in the potentiostatic deposition experiment. Curve *b* in Fig. 3 corresponds to the oxidation of the same amount of electrodeposited Cu in 0.5 M H_2SO_4 , which has to be further compared to the anodic scan of the Pt(Cu)/C system in the same electrolyte. The Cu stripping charges for curves *a* and *b* were 39 and 38 mC, respectively, both values corresponding to a Cu electrodeposition of 40 mC.

Fig. 4 shows the efficiency of the Cu electrodeposition on the carbon substrate after different potentiostatic deposition experiments with a constant charge of 40 mC. It is clearly

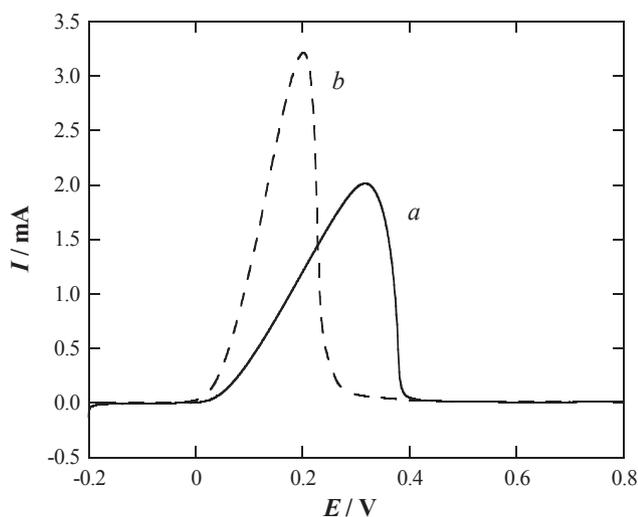


Fig. 3 – Linear sweep voltammograms starting at -0.2 V in different electrolytes after a potentiostatic Cu electrodeposition of 40 mC on Vulcan carbon in $1.0 \text{ mM CuSO}_4 + 0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at -0.3 V. The electrolyte in curve *a* was the same as that for the Cu electrodeposition and the electrolyte in curve *b* was $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Sweep rate 10 mV s^{-1} .

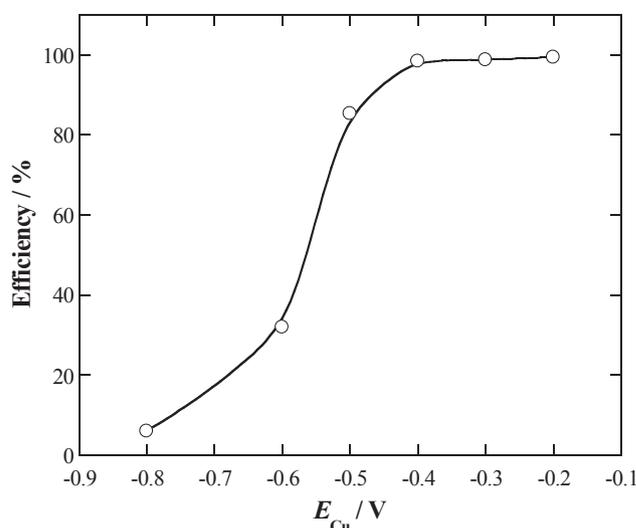


Fig. 4 – Current efficiency of Cu electrodeposition in $1.0 \text{ mM CuSO}_4 + 0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at different constant potentials. Deposition charge 40 mC.

evidenced in this figure that the current efficiency was over 99% for potentials in the range from -0.2 to -0.4 V. At more negative potentials, the current efficiency sharply decreased because of the increasing H_2 evolution. When the Cu deposition potential decreased from -0.5 V, the formation of adherent and growing hydrogen bubbles on the carbon surface was a problem to obtain reproducible copper deposits and for the stability of the carbon itself and, therefore, these potentials were not considered good conditions for the formation of suitable Cu nuclei.

CO Stripping on the Pt(Cu)/C catalysts

After the galvanic exchange between Cu and Pt, the obtained catalysts were tested by CV experiments in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Some examples of the corresponding voltammograms are presented in Fig. 5a. It has to be mentioned that these cyclic voltammograms were quasistationary since the first cycle was practically repetitive and no evidence of copper dissolution was found. The *I-E* profile in the potential region from -0.2 to 0.1 V, corresponding to the hydrogen adsorption/desorption potential region, is a clear evidence of Pt deposition on copper to a complete coverage of the latter. Curve *a* corresponded to Pt exchanged with Cu deposited at -0.3 V and it resembled the *I-E* profile for Pt (110) edge and corner (-0.08 V) and Pt (100) terrace atoms (up to about 0.2 V), although these peaks are far from being so well defined as in the case of the cubo-octahedral Pt nanoparticles [1,9,27,28]. The profile appeared to be less defined as the Cu electrodeposition potential E_{Cu} became more negative, with smaller hydrogen adsorption/desorption charges, due to the decrease in the current efficiency for Cu electrodeposition in the same direction (see Fig. 4). The Pt oxidation can also be identified in the anodic sweep from potentials about 0.45 V, with the corresponding reduction peak at about 0.6 V. The anodic and cathodic currents for Pt oxide formation and reduction decreased when the Cu electrodeposition potential was shifted in the negative

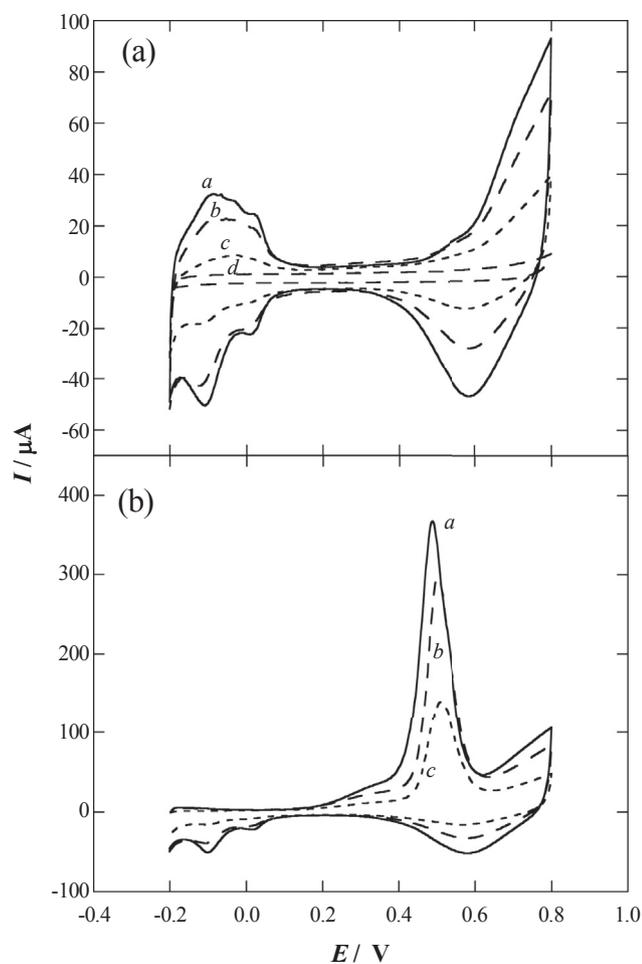


Fig. 5 – (a) Cyclic voltammograms recorded for the Pt(Cu)/C catalysts obtained after the Cu potentiostatic deposition at (curve a) -0.3 V, (curve b) -0.5 V, and (curve c) -0.6 V, compared to that curve d obtained in the absence of deposited Cu. (b) CO stripping voltammograms recorded under the same conditions. The electrolyte was 0.5 M H_2SO_4 . Sweep rate 20 mV s^{-1} .

direction, in agreement with the expected smaller amount of Pt on the catalyst. However, it has to be noticed that the starting oxidation potential of about 0.45 V in Fig. 5a is smaller than that found for cubo-octahedral Pt nanoparticles (about 0.6 V) [9,27]. This suggests that the Pt nanoparticles produced during the galvanic exchange with Cu are more defective than those found in the perfect crystal Pt lattice and therefore, they are more active.

The CO stripping experiments on the same catalysts are exemplified in Fig. 5b. Starting the anodic sweep at -0.2 V, the anodic current was insignificant in the hydrogen desorption region and started to increase from about 0.2 V. A shoulder before the anodic peak at 0.5 V, that is in the range 0.2 – 0.4 V, is clearly identified at least for curves a and b, related to Cu electrodeposition potentials of -0.3 and -0.5 V, respectively. Note that the CO stripping on cubo-octahedral Pt nanoparticles starts at about 0.5 V [9,27,29], which is a more anodic potential than that shown in Fig. 5b. There is also a significant

difference between the stripping peak potentials between both specimens, which is about 0.6 V for the latter (assigned to Pt(100) and Pt(111) terrace sites [30]) and about 0.5 V for the present catalysts, as can be observed in curve a of Fig. 6a. All these results indicate again that the Pt layer structure created on Cu by galvanic exchange is more active not only for Pt oxidation, but also for CO stripping, thus indicating a better CO tolerance of the catalyst.

CO Stripping on the Pt–Ru(Cu)/C catalysts

Representative curves corresponding to the cyclic voltammograms obtained before and after the CO stripping experiments in 0.5 M H_2SO_4 on the synthesized Pt–Ru(Cu)/C catalysts are plotted in Fig. 7a and b, respectively. The curves depicted in Fig. 7a still show significant currents due to the atomic hydrogen adsorption/desorption between -0.2 and 0.2 V. However, the anodic and cathodic currents in this potential region were smaller than those found for the previously prepared Pt(Cu)/C catalyst (see Fig. 5a). As atomic

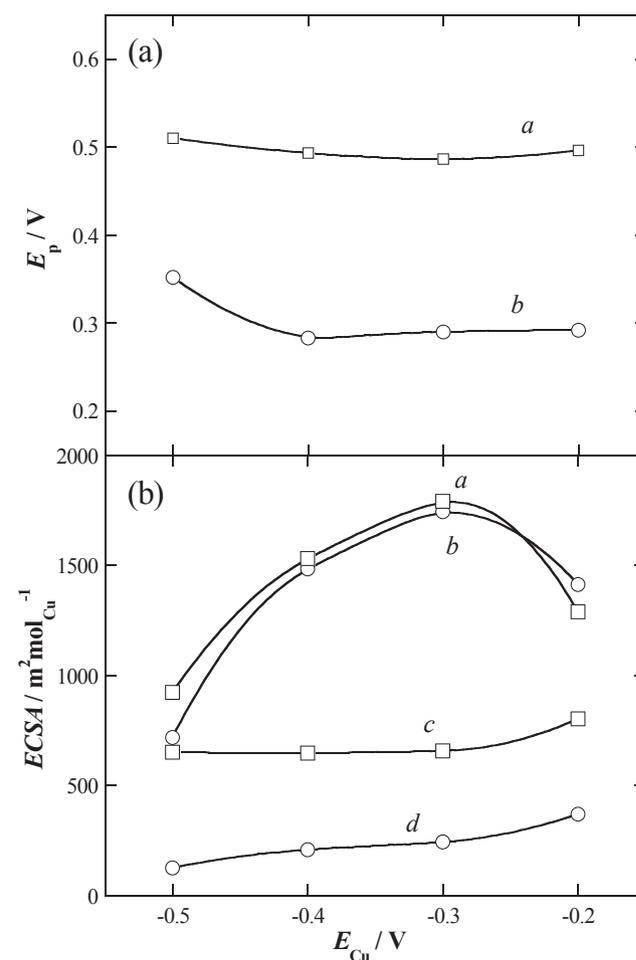


Fig. 6 – (a) CO stripping peak potentials of (curve a) the Pt(Cu)/C and (curve b) Pt–Ru(Cu)/C catalysts and (b) electrochemical surface areas, obtained from CO stripping and from hydrogen adsorption/desorption for the Pt(Cu)/C (curves a and c, respectively), and Pt–Ru(Cu)/C catalysts (curves b and d, respectively), corresponding to different Cu electrodeposition potentials.

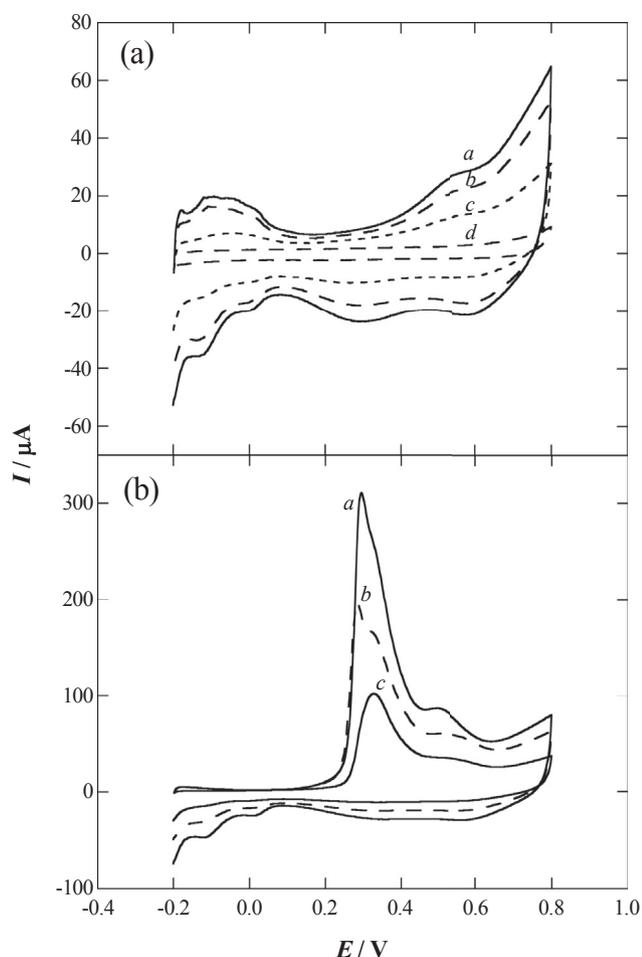
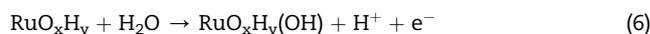


Fig. 7 – (a) Cyclic voltammograms for the Pt–Ru(Cu)/C catalysts obtained after the Cu potentiostatic deposition at (curve a) –0.2 V, (curve b) –0.4 V, and (curve c) –0.6 V, compared to that curve d obtained in the absence of deposited Cu. (b) CO stripping voltammograms of the same Pt–Ru(Cu)/C catalysts. The electrolyte was 0.5 M H₂SO₄. Sweep rate 20 mV s^{–1}.

hydrogen is not adsorbed on the Ru species [3], such a decrease in current clearly indicates the effective deposition of Ru species on the previously prepared Pt(Cu)/C catalyst. It is worth to note that the Pt coverage by these Ru species is not complete because the cyclic voltammograms in Fig. 7a still showed the atomic hydrogen adsorption/desorption region. There is in addition a significant change in the form of the cyclic voltammograms in Fig. 7a with respect to the form of those in Fig. 5a in the potential region between 0.1 and 0.6 V. The current densities both, in the anodic and in the cathodic sweep are greater in Fig. 7a than in Fig. 5a, as can be expected by the formation of oxidized Ru species during the anodic sweep and their corresponding reduction during the cathodic one [9,10,24,29,31]. According to our previous XPS results [24], RuO₂ and the hydrous Ru oxides RuO_xH_y are the main species deposited under the spontaneous deposition conditions of the present paper, the latter species being oxidized at these potentials during the anodic sweep according to reaction (6) [24,32–34]:



The corresponding CO stripping voltammograms are shown in Fig. 7b, where a main peak appeared from about 0.15 V, with peak potentials about 0.3 V. The values of the different E_{Cu} potentials are depicted in curve b of Fig. 6a, which were about 0.2 V smaller than those of curve a (see also Fig. 5b), because of the activation effect on the CO oxidation by the RuO_xH_y(OH) species formed from reaction (6), giving rise to the easier CO desorption from Pt according to the bifunctional mechanism [33–35]:



It is also worth to mention that the peak potentials for CO stripping obtained after the spontaneous deposition of Ru species in the same conditions as those in the present paper, but on commercial Pt/C catalysts, were in the range 0.45–0.55 V [35]. These potentials are significantly more positive than those obtained in the present paper, indicating that CO stripping is facilitated on the Pt–Ru(Cu)/C catalysts, which should consequently have a better CO tolerance. The peak potentials near 0.3 V of the present catalysts are even more negative than those obtained for the commercial alloyed Pt–Ru/C catalysts, which are about 0.35 V [24], thus also indicating an important structural effect induced by the initial Cu nuclei.

The electrochemical active surface area (ECSA) of the Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C catalysts for CO stripping and also for the hydrogen adsorption/desorption process (taking the mean value for adsorption and desorption) was estimated in front of E_{Cu} considering that the oxidation of a monolayer of adsorbed CO and adsorbed atomic hydrogen on polycrystalline Pt require 420 and 210 μC cm^{–2}, respectively [25,27,36]. The corresponding plots are given in Fig. 6b, which are referred to the unit mass of electrodeposited Cu taking into account its electrodeposition efficiency. It can be observed that the ECSA values of Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C are similar for CO stripping (curves a and b), but they are significantly higher than those obtained for hydrogen adsorption/desorption (curves c and d). The latter allowed estimating the Pt coverage by the deposited Ru species from Equation (8), since hydrogen is not adsorbed on the latter [20,37]:

$$\theta = \frac{Q_{\text{H},0} - Q_{\text{H},1}}{Q_{\text{H},0}} \quad (8)$$

where Q_{H,0} and Q_{H,1} are the mean charges involved in the hydrogen adsorption/desorption processes (after subtracting the double layer contribution), before and after the deposition of the Ru species, respectively. The respective results for E_{Cu} of –0.2, –0.3, –0.4, and –0.5 V were 0.54, 0.63, 0.68, and 0.81. This increasing trend in θ can be explained by the loss in efficiency in the Cu electrodeposition (see Fig. 4). Taking into account that the absolute ECSA for hydrogen adsorption/desorption decayed from 350 μC at –0.2 V to 250 μC at –0.5 V and that the Ru species were deposited for the same time in all the samples, the same amount of Ru species is expected to be deposited on a smaller amount of Pt(Cu), due in turn to a smaller amount of Cu. In the absence of Ru species, the ECSA for hydrogen adsorption/desorption is similar for all the

samples because they are referred to the unit mass of electrodeposited Cu, except for -0.2 V, the only case in which the current efficiency is 100% and the ECSA is somewhat higher probably due to a smaller mean size of the particles.

It seems that comparable ECSA values should be obtained from CO stripping and hydrogen adsorption/desorption for both, Pt(Cu) and Pt–Ru(Cu)/C catalysts. In fact, comparable values of 73 and $69 \text{ cm}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ were obtained by us for CO stripping and for atomic hydrogen adsorption/desorption when using commercial Pt/C catalysts with cubo-octahedral nanoparticles [27]. Here, the ECSA values for Pt(Cu)/C were very different. This is a surprising result in which the Cu core could play an important role. Copper is undoubtedly able to change the electronic properties of Pt, thus probably changing the adsorption behavior of hydrogen and CO. Note that the CO stripping peak potentials were much lower than those found for Pt/C specimens, as discussed above in relation to Fig. 6a. Conversely, the similar ECSA values for CO stripping on Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C are not so surprising. In previous works using spontaneous [35] and forced deposition of Ru species [20] on Pt nanoparticles of a commercial Pt/C catalyst, we found that the ECSA values for CO stripping could be even higher after the deposition of the Ru species. This was interpreted by the formation of reducible Ru oxide species during the deposition process [20,24,35], which were reduced to Ru

metal during the CO adsorption process at constant potential. The CO molecules could then be adsorbed on Pt and Ru metal atoms of the nanoparticles, thus increasing the number of CO adsorption sites [3]. In the present paper, however, the ECSAs for CO stripping on Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C catalysts are similar because the produced Ru metal atoms approximately compensate the Pt surface loss.

Microscopic analysis

The TEM micrographs of the electrodeposited Cu at -0.3 V for 40 mC on the Vulcan carbon and the Pt–Ru(Cu)/C catalyst are shown in Fig. 8a and c, respectively. The picture of Fig. 8a highlights the existence of a fine dispersion of Cu nuclei in the nanosize level on the carbon spherules. The corresponding size distribution after counting about 100 nanoparticles on magnified micrographs appears in Fig. 8b, with a calculated mean size of 3.9 nm. The FFT analyses of the Cu nanoparticles allows determining an interplanar space $d = 0.219$ nm, which reasonably matches with the value of 0.209 nm of the Cu(111) planes (assignment error $< 5\%$) [38]. It has also to be mentioned that exposition of the sample to the air could slightly oxidize the Cu nanoparticles (for example, an interplanar space of 0.226 nm has been reported for CuOH) [38].

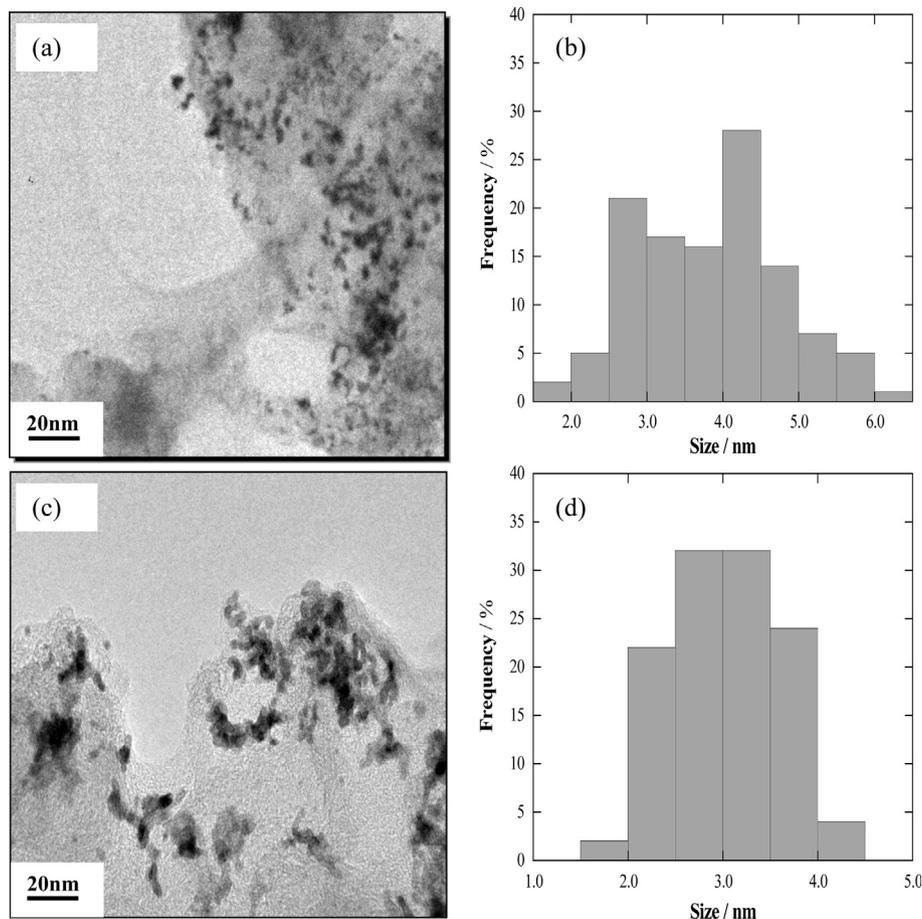


Fig. 8 – (a) TEM image and (b) nanoparticle size distribution of the Cu/C specimen obtained by Cu electrodeposition at -0.3 V. This specimen allowed preparing the Pt–Ru(Cu)/C catalyst with the TEM image and the size distribution shown in (c) and (d), respectively.

The size distribution of about 100 nanoparticles of Pt–Ru(Cu)/C appearing in Fig. 8c, obtained from different magnified micrographs, is depicted in Fig. 8d. Although they presented significant aggregation, the mean value was 3.6 nm, which is comparable to that obtained for the Cu nanoparticles. Note, however, that the range of size distribution for the latter was up to about 6.5 nm (Fig. 8b), whereas for Pt–Ru(Cu)/C it was up to about 4.5 nm (Fig. 8d). Therefore, we move in the range of convenient particle size values for fuel cell applications. The HRTEM micrograph of a Pt–Ru(Cu)/C nanoparticle is shown in Fig. 9a. The FFT picture of the square region marked in Fig. 9a is given in Fig. 9b, allows determining a $d = 0.2197$ nm, which approaches the value of 0.2265 nm of the Pt(111) planes (assignment error of about 3%) [38]. The difference can be explained by the structural effect of the Cu core.

The mean composition of the Pt–Ru(Cu)/C nanoparticles was semiquantitatively measured by EDS, obtaining 61.2, 38.5, and 0.3 at. % of Pt, Cu, and Ru, respectively. Note the very small amount of Ru, which justifies that no signal for Ru species was found from the FFT analysis. This analysis allows estimating the ECSA values referred to the Pt mass. Considering reaction (2), it can be calculated that 0.38 mol of Pt is produced per mol of electrodeposited Cu. Therefore, an ECSA value of about $25 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ was found for CO oxidation on both, Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C. This value could be probably improved by varying the conditions for the synthesis of the nanoparticles. Further work is then justified, analyzing the effects of the Cu load, the electrodeposition potential, electrolyte stirring and the Pt and Ru deposition conditions. The Cu load, the electrodeposition potential and the electrolyte stirring are particularly important in the optimization process because they can be used to control the dispersion and size of the Cu nanoparticles, which finally condition the dispersion and size of the Pt ones [15,16].

Methanol oxidation test

Although further optimization is clearly needed to try to improve the anode performance of the Pt–Ru(Cu)/C electrodes to be applied in a real PEMFC or DMFC, the proof of the concept may be done in the meanwhile through a methanol oxidation test. The result of this test is depicted in Fig. 10, where the specific current referred to the unit mass of Pt is shown for three different electrodes. Curve a corresponds to the best

Pt–Ru(Cu)/C of the present work and curves b and c to other two electrodes based on commercial Pt/C decorated by spontaneously deposited Ru species in the same form as in the present work, obtained previously by us [35]. Note that such a commercial Pt/C catalyst which was decorated by Ru species had an even smaller particle size of about 2.5 nm [27]. It is clear that for the same coverage of 0.6, the specific current is much greater for the core–shell structure, which results from the better use of Pt. In addition, note that in spite of a greater particle size and having about 60 wt.% Pt, the methanol oxidation current on Pt–Ru(Cu)/C (curve a) is more than twice the current on Ru-decorated Pt/C (curve c), thus indicating the higher catalytic activity of the former for the methanol oxidation. In the case of using the Ru-decorated Pt/C with $\theta = 0.4$ (curve b) the specific current was even higher, thus also suggesting that further optimization in the synthesis of the Pt–Ru(Cu)/C electrodes is still possible.

Conclusions

Pt(Cu)/C and Pt–Ru(Cu)/C catalysts based on Pt and Pt–Ru shells on Cu cores, respectively, have been prepared by Cu electrodeposition on Vulcan carbon XC72R followed by Pt galvanic exchange with Cu and a further spontaneous deposition of Ru species. Different Cu electrodeposition potentials with charges of 40 mC have been tested at constant galvanic exchange and spontaneous deposition times.

The Cu deposition efficiency, determined by Cu stripping, decreased from 100% at -0.2 V to 85.3% at -0.5 V. Electrodeposition at more negative potentials were complicated by the H_2 evolution since the adherent and growing bubbles formed precluded the formation of reproducible Cu nuclei and affected the stability of the deposited carbon.

The cyclic voltammograms of the Pt(Cu)/C catalysts showed no copper oxidation and a more or less defined hydrogen adsorption/desorption potential region. The charge corresponding to this region dropped due to the Cu electrodeposition efficiency decay when shifting the Cu electrodeposition potential in the negative direction. For these catalysts, the CO stripping peaks were shifted about 0.1 V below those corresponding to the Pt/C ones, thus indicating a better CO tolerance.

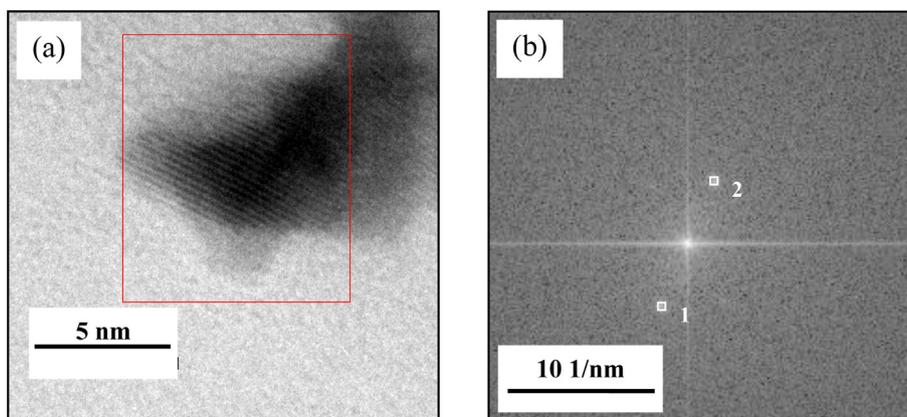


Fig. 9 – (a) HRTEM image of a Pt–Ru(Cu)/C nanoparticle and (b) the corresponding FFT image.

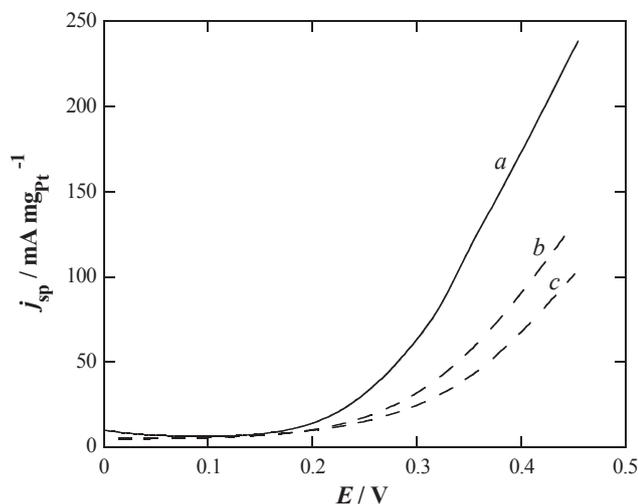


Fig. 10 – Linear sweep voltammograms corresponding to the methanol oxidation in 1.0 M methanol + 0.5 M H₂SO₄ on different carbon-supported Pt catalysts decorated by spontaneous deposition of Ru species to different coverage (θ): (curve a) Pt–Ru(Cu)/C, $\theta = 0.60$, (curve b) Pt–Ru/C, $\theta = 0.40$ and (curve c) Pt–Ru/C, $\theta = 0.62$. Curve a corresponds to the best electrode of the present paper and curves b and c have been obtained from Ref. [31]. Sweep rate 20 mV s⁻¹.

The cyclic voltammograms for the Pt–Ru(Cu)/C catalysts presented partial coverage of Pt by Ru species in the range 0.54–0.81, increasing when the Cu electrodeposition potential was shifted in the negative direction as a result of the decrease in the Cu electrodeposition efficiency. They also showed CO stripping peak potentials about 0.2 V more negative than the corresponding Pt–Ru catalysts, also indicating a better CO tolerance.

The best results in the electrochemical testing were found for Cu electrodeposition potentials in the range from –0.2 to –0.4 V. The microscopic study by HRTEM and EDS of the specimens prepared at a Cu electrodeposition potential of –0.3 V showed the formation of Cu nuclei with a mean size of 3.9 nm and of Pt–Ru(Cu) nanoparticles with a mean size of 3.6 nm, confirming for the latter the core–shell structure with about 61 at.% Pt. The proof of the concept was performed using this electrode for the methanol oxidation, which clearly showed much higher activity and specific currents per unit mass of Pt when compared to electrodes based on Ru-decorated commercial Pt/C catalysts.

Acknowledgments

The authors thank the financial support received from the Government of Catalunya under the project 2009SGR00984 as consolidated research group and also that received from SENACYT (Republic of Panama) by G. Caballero-Manrique through the Scholarship Program for Professional Excellence. The authors also thank the CCiT-UB (Scientific and Technological Centers of the Universitat de Barcelona) for the microscopic analysis facilities.

REFERENCES

- [1] Thompsett D. Pt alloys as oxygen reduction catalysts. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons; 2003. pp. 467–80.
- [2] Iwasita T. Methanol and CO electrooxidation. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons; 2003. pp. 603–22.
- [3] Ruth K, Vogt M, Zuber R. Development of CO-tolerant catalysts. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons; 2003. pp. 489–96.
- [4] Shao M, Sasaki K, Marinkovic N, Zhang L, Adzic R. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core shell nanoparticle supports. *Electrochem Commun* 2007;9:2848–53.
- [5] Tegou A, Papadimitriou S, Pavlidou E, Kokkinidis G, Sotiropoulos S. Oxygen reduction at platinum- and gold-coated copper deposits on glassy carbon substrates. *J Electroanal Chem* 2007;608:67–77.
- [6] Papadimitriou S, Tegou A, Pavlidou E, Armyanov S, Valova E, Kokkinidis G, et al. Preparation and characterization of platinum- and gold-coated copper, iron, cobalt and nickel deposits on glassy carbon substrates. *Electrochim Acta* 2008;53:6559–67.
- [7] Mohl M, Dobo D, Kukovec A, Konya Z, Kordas K, Wei J, et al. Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction. *J Phys Chem C* 2011;115:9403–9.
- [8] Mohl M, Kumar A, Reddy ALM, Kukovec A, Konya Z, Kiricsi I, et al. Synthesis of catalytic porous metallic nanorods by galvanic exchange reaction. *J Phys Chem C* 2010;114:389–93.
- [9] Gasteiger HA, Markovic Jr NM, Ross Jr PN. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *J Phys Chem* 1995;99:8290–8.
- [10] Dos Santos L, Colmati F, González ER. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. *J Power Sources* 2006;159:869–77.
- [11] Antolini E. Platinum based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Appl Catal B Environ* 2007;74:324–36.
- [12] Pande S, Weir M, Zaccheo B, Croks R. Synthesis, characterization and electrocatalysis using Pt and Pd dendrimer-encapsulated nanoparticles prepared by galvanic exchange. *New J Chem* 2011;35:2054–60.
- [13] Podlovchenko I, Zhumaev UE, Maksimov YuM. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl₄²⁻ solutions. *J Electroanal Chem* 2011;651:30–3.
- [14] Podlovchenko BI, Krivchenko VA, Maksimov YuM, Gladysheva TD, Yashina LV, Evlashin SA, et al. Specific features of the formation of Pt(Cu) catalysts by galvanic displacement with carbon nanowalls used as support. *Electrochim Acta* 2012;76:137–44.
- [15] Grujicic D, Pesic B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim Acta* 2002;47:2901–12.
- [16] Grujicic D, Pesic B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochim Acta* 2005;50:4426–43.
- [17] Ghodbare O, Roué L, Bélanger D. Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrode: effect of the copper salt on the electrodeposition process. *Electrochim Acta* 2007;52:5843–55.

- [18] Li W, Liu L, Zhong C, Shen B, Hu W. Effect of carbon fiber surface treatment on Cu electrodeposition: the electrochemical behavior and morphology of Cu deposits. *J Alloy Comp* 2011;509:3532–6.
- [19] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ* 2009;88:1–24.
- [20] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, et al. Structural analysis of carbon-supported Ru-decorated Pt nanoparticles synthesized using forced deposition and catalytic performance towards CO, methanol, and ethanol electro-oxidation. *J Catal* 2013;298:112–21.
- [21] Gortsema FP, Cobble JW. The Chemistry of ruthenium(IV). I. Ruthenyl and the nature of Ru(IV) in perchloric acid solutions. *J Am Chem Soc* 1961;83:4317–21.
- [22] Cady HH, Connick RE. The determination of the formulas of aqueous ruthenium(III) species by means of ion-exchange resin: Ru^{+3} , RuCl^{+2} and RuCl_2^+ . *J Am Chem Soc* 1958;80:2646–52.
- [23] Wehner P, Hindman JC. The lower oxidation states of ruthenium¹ in acid perchlorate solutions. *J Am Chem Soc* 1950;72:3911–8.
- [24] Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, et al. Structural characterization of Ru-modified carbon-supported Pt nanoparticles using spontaneous deposition with CO oxidation activity. *J Phys Chem C* 2012;116:18469–78.
- [25] Chen Z, Xu L, Li W, Waje M, Yan Y. Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Nanotechnology* 2006;17:5254–9.
- [26] Álvarez G, Alcaide F, Miguel O, Cabot PL, Martínez-Huerta MV, Fierro JLG. Electrochemical stability of carbon nanofibers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta* 2011;56:9370–7.
- [27] Esparbé I, Brillas E, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2009;190:201–9.
- [28] Serrano-Ruiz JC, López-Cudero A, Sepúlveda-Escribano JSA, Aldaz A, Rodríguez-Reinoso F. Hydrogenation of α , β unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon. *J Catal* 2008;253:159–66.
- [29] Vielstich W. Cyclic voltammetry. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. *Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2003. pp. 153–62.
- [30] Schmidt TJ, Gasteiger HA, Stäb GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J Electrochem Soc* 1998;145:2354–8.
- [31] Velázquez-Palenzuela A, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Rodríguez RM, Brillas E, et al. Electroactivity of high performance unsupported Pt-Ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide. *J Power Sources* 2012;208:306–15.
- [32] Nam HS, Jang KS, Ko JM, Kong YM, Kim JD. Electrochemical capacitance of nanoporous hydrous RuO_2 templated by anionic surfactant. *Electrochim Acta* 2011;56:6459–63.
- [33] Rolison DR, Hagans PL, Swider KE, Long JW. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt–Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts. The importance of mixed electron/proton conductivity. *Langmuir* 1999;15:774–9.
- [34] Sugimoto W, Yokoshima K, Murakami Y, Takasu Y. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides. *Electrochim Acta* 2006;52:1742–8.
- [35] Velázquez-Palenzuela A, Brillas E, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, et al. Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition. *J Power Sources* 2013;225:163–71.
- [36] Ioroi T, Fujiwara N, Siroma Z, Yasuda K, Miyazaki Y. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide. *Electrochem Commun* 2002;4:442–6.
- [37] MacDonald JP, Gaultieri B, Runga N, Teliz E, Zinola CF. Modification of platinum surfaces by spontaneous deposition: methanol oxidation electrocatalysis. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7048–61.
- [38] <http://database.iem.ac.ru/mincryst/search>.

Article

Electrochemical Oxidation of the Carbon Support to Synthesize Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) Core-Shell Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells

Griselda Caballero-Manrique, Enric Brillas, Francesc Centellas, José Antonio Garrido, Rosa María Rodríguez and Pere-Lluís Cabot *

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain;
E-Mails: g_caballe@hotmail.com (G.C.-M.); brillas@ub.edu (E.B.); facentellas@ub.edu (F.C.); joseagarrido@ub.edu (J.A.G.); rosarodriguez@ub.edu (R.M.R.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: p.cabot@ub.edu;
Tel.: +34-93-403-92-36; Fax: +34-93-402-12-31.

Academic Editor: Minhua Shao

Received: 19 January 2015 / Accepted: 22 April 2015 / Published: 30 April 2015

Abstract: The synthesis of core-shell Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) electrocatalysts allows for a reduction in the amount of precious metal and, as was previously shown, a better CO oxidation performance can be achieved when compared to the nanoparticulated Pt and Pt-Ru ones. In this paper, the carbon black used as the support was previously submitted to electrochemical oxidation and characterized by XPS. The new catalysts thus prepared were characterized by HRTEM, FFT, EDX, and electrochemical techniques. Cu nanoparticles were generated by electrodeposition and were further transformed into Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) core-shell nanoparticles by successive galvanic exchange with Pt and spontaneous deposition of Ru species, the smallest ones being 3.3 nm in mean size. The onset potential for CO oxidation was as good as that obtained for the untreated carbon, with CO stripping peak potentials about 0.1 and 0.2 V more negative than those corresponding to Pt/C and Ru-decorated Pt/C, respectively. Carbon oxidation yielded an additional improvement in the catalyst performance, because the ECSA values for hydrogen adsorption/desorption were much higher than those obtained for the non-oxidized carbon. This suggested a higher accessibility of the Pt sites in spite of having the same nanoparticle structure and mean size.

Keywords: electrochemical oxidation of carbon; core-shell Pt(Cu) nanoparticles; core-shell Pt-Ru(Cu)nanoparticles; Pt deposition by galvanic exchange; Ru spontaneous deposition; hydrogen adsorption/desorption; CO oxidation; XPS; HRTEM

1. Introduction

The Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) are considered good environmentally friendly alternatives to the use of fossil fuel engines as power generation systems for transport applications. They have better energy efficiency, lower operation temperature, and much lower emission of pollutants [1–4]. One of the problems appears when using hydrogen obtained from reforming, because it contains CO, which is strongly adsorbed on Pt. This produces the metal poisoning and decreases the anode performance. On the other hand, Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) are envisaged for low-weight portable applications such as laptops, cellular phones, sensors, and medical devices, in which the methanol fuel can be easily managed and recharged [4–8]. In this case, the anodic oxidation of methanol produces CO-type intermediates, which also lead to the Pt metal poisoning. In order to solve this problem, Pt-containing binary and ternary alloys have alternatively been studied [3,5,9–15]. The amount of Pt used could also be decreased in this form, because it is expensive and has a limited abundance in the Earth [3,7,8,11,16–18]. In this way, Pt-Ru and Pt alloy nanoparticles containing Au, Ni, Cu, Co, Pd, and/or other transition metals have been tested on different carbon substrates as anodic catalysts [1,2,6,9–11,13,16,17,19–29].

Many different allotropic forms of carbon have been used as substrates to synthesize Pt-based catalysts. Pt(IV) and Ru(III) species or their carbonyl complexes can be reduced in ethylenglycol or formate solutions [11,13,30], also using in some cases oil in water microemulsions [31], microwave radiation [15], or galvanic exchange [32–34]. However, carbon blacks and active carbons have been the mostly employed supports for low-temperature fuel cells due to their unique characteristics of high surface area, electric conductivity, porosity, stability, and low cost [1,3,10,16,22,30,35,36]. The morphology and size distribution of carbon black particles depend on the raw material and on the thermal decomposition process utilized in the synthesis procedure. Vulcan carbons XC-72 and XC-72R [37] are carbon blacks obtained from the pyrolysis of natural gas or oil fractions. They can be considered rather graphitic amorphous forms of carbon with spherical shape about 50 nm in diameter that can be aggregated in spherules of about 250 nm in size [30,36]. Vulcan XC-72R has suitable surface and micropore areas of 218 and 65.2 m²g⁻¹, respectively, and pore, mesopore, and micropore volumes of 0.41, 0.3, 7 and 0.036 cm³g⁻¹, respectively [19,37,38].

It has been noted that carbon blacks have a large number of diverse structural defects that affect their reproducibility as substrates [1,8,19,39]. For this reason, these carbons are normally functionalized by means of surface oxidation treatments to create oxygenated organic groups that can serve as nucleation points for the metallic precursors. The oxygenated groups help to diminish the carbon hydrophobicity, thereby favoring the accessibility of the aqueous metallic precursors. On the other hand, the less acidic groups increase the interaction between the metal precursor and the carbon support, thus avoiding the agglomeration tendency of the metal on the carbon [1,40]. The functionalization of the carbon surface

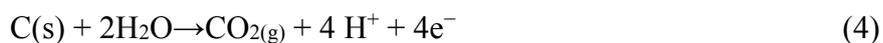
can be achieved by treatment with strong oxidizing acids such as nitric, sulfuric, phosphoric, sulphonic, or their mixtures, or by means of sodium hydroxide, ammonia, or hydrogen peroxide [18,27–29,35,36,38,40–46]. Oxygen or oxygen plus nitrogen mixtures, thermal oxidation [18,38], and electrochemical oxidation at constant current or potential, potential pulses, or potential cycling have also been applied [28,34,42,45,47]. All these techniques were able to introduce oxygenated surface compounds via the consecutive formation of hydroxyl, carbonyl, and carboxyl groups according to the following reaction sequence [47]:



Hydroquinone (HQ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ groups, which can be oxidized to quinone (Q) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ groups, can also improve the electrocatalytic properties and the stability of the catalysts in the operation conditions of the fuel cells [18,19,35,36,38,42–45]:



However, extreme oxidizing conditions under high temperature, humidity, and low pHs can negatively affect the performance and durability of the PEM anodes because carbon can be oxidized to CO and CO_2 according to the following reactions [19]:



To the best of the authors' knowledge, studies about the effect of carbon oxidation as a substrate for copper electrodeposition are scarcely found in the literature. Li *et al.* [29] reported that when the amount of carbonyl groups on carbon fibers was increased by thermal treatment, the amount of Cu nuclei on carbon during the Cu electrodeposition also increased. This could be also a way of increasing the dispersion of Cu nuclei on carbon as smaller nanoparticles.

In previous work by these authors [48], core-shell carbon-supported Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) nanoparticles were synthesized in three steps: 1) Cu electrodeposition on Vulcan carbon XC-72R; 2) Pt deposition on Cu by galvanic exchange; and 3) spontaneous deposition of Ru species on Pt. It was shown that this way allowed us to significantly reduce the Pt content of the catalyst together with increasing the CO tolerance. Thus, the CO stripping peak potentials were about 0.1 and 0.2 V more negative than those corresponding to the Pt/C and the Ru-decorated Pt/C catalysts, respectively. In addition, the efficiency of methanol oxidation per unit mass of Pt was much higher. In this paper, the effect of the electrochemical carbon oxidation on the synthesis of the core-shell Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) nanoparticles has been explored in order to try to effect a further improvement in the catalyst performance. Carbon Vulcan XC-72R was electrochemically oxidized under different conditions to increase the amount of oxygenated carbon groups and then the core-shell catalysts were deposited on it, using the best conditions reported in our previous work. The oxidized carbons and the catalysts thus prepared were characterized by means of structural and electrochemical techniques. The hydrogen adsorption/desorption behavior and the CO oxidation performance of these new catalysts were compared to those previously reported for the untreated carbon support.

2. Results and Discussion

2.1. XPS Analyses and Electrochemical Testing of Carbon Oxidation

Cyclic voltammograms of Vulcan carbon XC72R in 0.5 M H₂SO₄ were recorded between the initial potential of 0.0 V vs. RHE and different anodic limits up to 2.2 V to select the potentials to check its activation performance. Figure 1 shows that the anodic current in the anodic sweep significantly increased from about 0.9 V and passed through a maximum at about 2.0 V (curve *a*). According to this behavior, potentials of 1.6, 1.8, 2.0, and 2.2 V were tentatively selected as characteristic potentials for the anodic treatment of carbon.

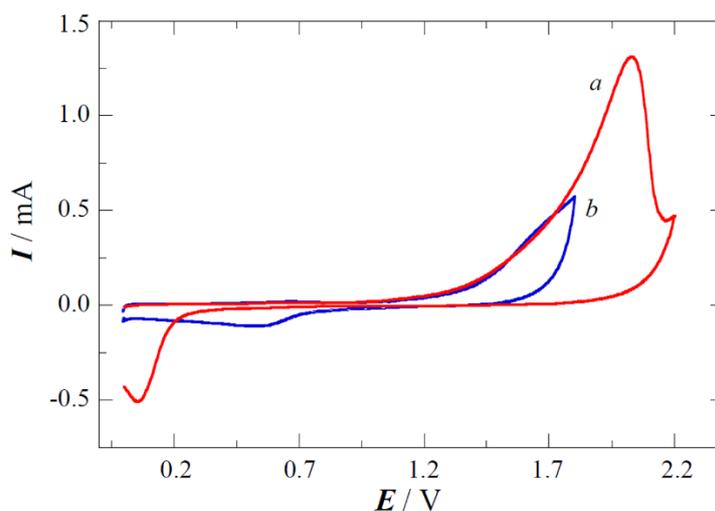


Figure 1. Cyclic voltammograms corresponding to the oxidation of Vulcan Carbon XC72R at 10 mV s⁻¹ in 0.5 M H₂SO₄. The initial potential was 0.0 V and the reversal potential was (a) 2.2 V and (b) 1.8 V.

Figure 1 also highlights that the cathodic profile depended on the reversal potential. For the anodic limit of 1.8 V (curve *b*), the current in the cathodic sweep started to grow from about 0.7 V, passing through a rather flat cathodic peak at about 0.4–0.6 V. When the reversal potential was 2.2 V, the cathodic peak was close to 0.1 V. These curves then showed that the carbon oxidation was a function of the anodic limit. Note that in both cases, the charge of the anodic sweep largely exceeded the cathodic charge invested in the reduction of the species generated, thereby indicating the irreversibility of the oxidation process. This irreversible nature was further confirmed when performing consecutive cyclic voltammograms, in which a significant current decrease was apparent cycle by cycle (not shown here). It has been reported in the literature that the cathodic peak currents in the range 0.4–0.6 V are due to the reduction of the quinone phenolic groups of carbon to hydroquinone [18,19,35,36,38,42–45]. When the anodic and the cathodic limits were limited to the range 0.4–0.7 V, the transformation between quinone and hydroquinone groups appeared to be reversible. However, when the anodic potential exceeded 0.7 V in the positive direction, an increasing degree of carbon oxidation took place, as expected, along with the production of aldehyde and carboxylic groups and, finally, CO₂ evolution. For an anodic limit of 2.2 V, practically no cathodic current appeared between 0.4 and 0.6 V, suggesting the irreversible oxidation of most of the phenolic quinone groups to higher oxidation states.

XPS analyses of the oxidized carbons were performed in order to more precisely define the nature of the processes taking place at different potentials. The general spectra of the different carbons, including the non-oxidized one, showed only the presence of carbon and oxygen, although very residual amounts of S and Cl were also identified for the non-oxidized carbon. The main difference between the latter and the oxidized carbons was the oxygen content. The corresponding atomic ratio O:C was 0.62, 22.8, 22.0, and 22.3 atom % for the non-oxidized carbon and for carbons oxidized for 300s at 1.8, 2.0, and 2.2 V, respectively. The C1s and the O1s binding energy region of the XPS spectra are depicted in Figure 2a,b, respectively.

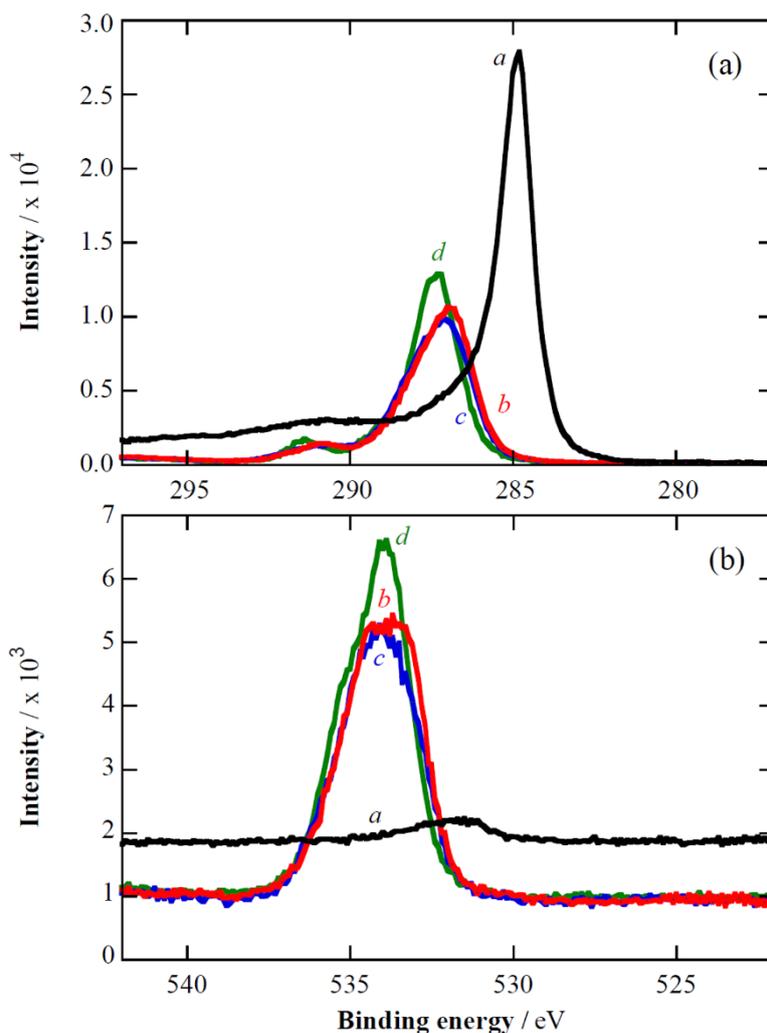


Figure 2. XPS spectra in the (a) C1s and (b) O1s binding energy region for the non-oxidized carbon (a) and the carbons oxidized at 1.8 V (b), 2.0 V (c), and 2.2 V (d).

In the C1s binding energy region (Figure 2a), it is clear that the surface carbon appears mainly in the form of the C–C state (284.5 eV) [19,49,50] for the non-oxidized carbon (curve a), whereas for the oxidized carbons, the binding energies are consistent with the states C–O (286.0 eV), C=O (287.8 eV) and O–C=O (290.2 eV) [19,51,52]. All the surface carbon appears to be oxidized. The chemical states of O1s (Figure 2b) are consistent with C–OH (531.8 eV) for the non-oxidized carbon (curve a), whereas for the oxidized carbons, O1s is mainly in the states O–C–O (532.2 eV) and O–C=O (534.3 eV) [19,51,52]. Note that when the oxidation potential of the carbon is increased, there is a shift

toward higher binding energies, thus indicating that the final oxidation form as CO₂ is approached. Moreover, the band located in the range 290–292 eV is due to the π electrons of the aromatic rings, in agreement with the presence of quinonic and hydroquinonic structures [53].

Further confirmation of the above behavior was found from the chronoamperograms depicted in Figure 3a, where the steady current depended on the applied potential. For potentials up to 2.0 V, small steady currents were obtained (curves *a–c*), whereas for 2.2 V (curve *d*) the current was one order of magnitude greater. Figure 3b shows that the profile of the cathodic sweep after the constant oxidation potential for 300 s of Figure 3a was consistent with the cyclic voltammograms shown in Figure 1. Reduction of phenolic quinone groups was apparent at about 0.4–0.6 V when the applied potentials were 1.6 and 1.8 V. The absence of significant reduction peaks at 0.4–0.6 V together with the formation of new cathodic peaks at more negative potentials, curves *c* and *d* in Figure 3b, clearly indicate that higher oxidation states of carbon were produced when the carbon was previously oxidized at 2.0 and 2.2 V, in agreement with the XPS analyses. The reduction of higher oxidized states was also apparent at constant potential oxidation of 1.8 V, as indicated by the big reduction peak at about 0.2 V. Oxidation at 2.0 and 2.2 V clearly led to deeper carbon oxidation including the formation of CO₂, species that were not reduced during the cathodic sweep.

The different carbon activation treatments described in the experimental part are associated to Figures 1 and 3: Figure 3a corresponds to treatment (i); Figure 3a followed by 3b, to treatment (iii); and 10 consecutive cycles following the first one shown in Figure 1, to treatment (ii). Figure 4 depicts the cyclic voltammograms of the oxidized carbons in the potential region from 0.0 to 1.0 V, which is the region of interest when analyzing the performance of the catalysts prepared in this paper. The main feature shown in the curves of Figure 4 is the Q/HQ couple (oxidation and reduction in the ranges 0.5–0.7 and 0.4–0.6 V, respectively), which is not apparent in curve *a* for the non-oxidized carbon. The symmetry of the peaks and charge of the anodic and the cathodic profiles corroborates the reversibility of the couple from 0.0 to 1.0 V. The cycles were also repetitive, thus proving the stability of the resulting carbon in these conditions. As can be seen in Figure 4a, the anodic and cathodic charges of the cyclic voltammograms increased when carbon was previously oxidized following the treatment (i) (curves *b–d*). The corresponding currents grew when changing the treatment potential from 1.6 to 2.0 V (curves *b* and *c*, respectively). However, the current decreased when the applied potential was 2.2 V (curve *d*), probably due to the more intense carbon degradation favoring its loss at this potential. The anodic and cathodic currents after treatment (iii) were similar to those obtained after treatment (i). Qualitatively similar features were found for treatment (ii) (Figure 4b), where the currents increased with the anodic limit of the potential cycling (curves *b* and *c*). In this case, the currents for an anodic limit of 2.2 V were higher than those obtained for treatment (i) at the same potential (curve *d* in Figure 4a). This can be explained assuming that the application of 2.2 V for 300 s produced higher carbon oxidation than potentiodynamic cycling 10 times up to the same potential. The formation of a higher amount of superior oxidation states of carbon, even with CO₂ evolution, involving a carbon loss and a decrease in the content of quinone groups, would explain the smaller currents of curve *d* in Figure 4a with respect to curve *c* in Figure 4b. Note that the highest peak currents reached in the cyclic voltammograms after all the carbon oxidation treatments were about 65 μ A.

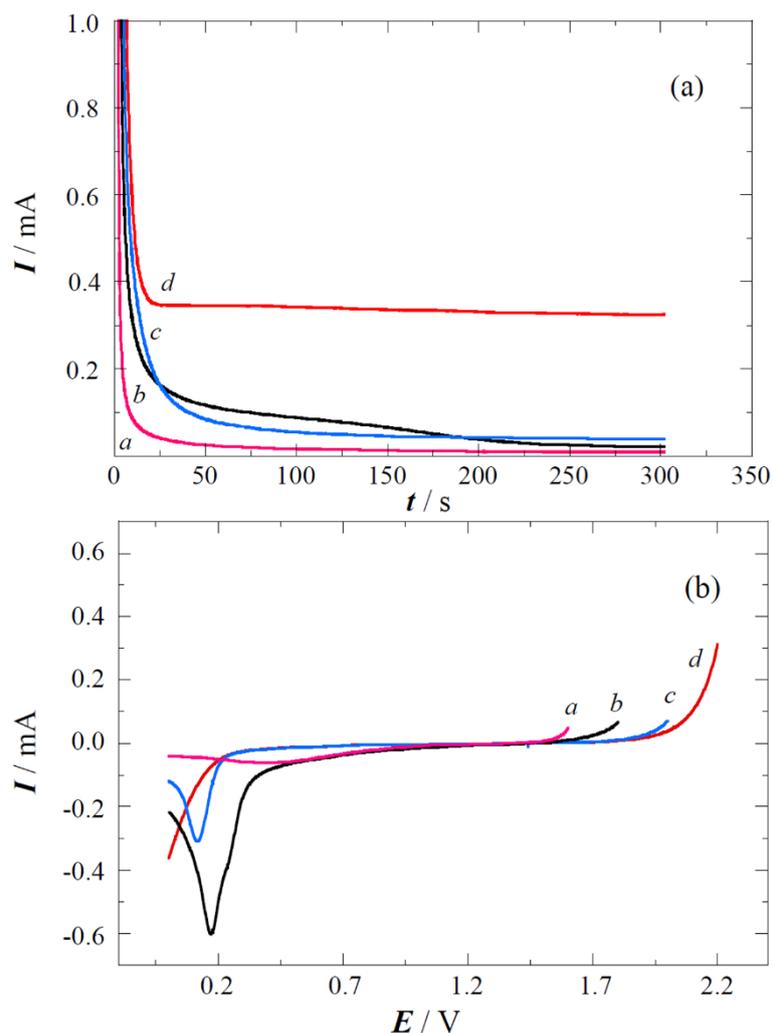


Figure 3. (a) Chronoamperograms obtained for the oxidation of Vulcan Carbon XC72R in 0.5 M H₂SO₄ at potentials: (a) 1.6 V, (b) 1.8 V, (c) 2.0 V, and (d) 2.2 V; (b) Cathodic sweep voltammograms at 10 mV s⁻¹ up to 0.0 V after the potentiostatic oxidation of carbon for 300 s shown in (a), the initial potential being: (a) 1.6 V, (b) 1.8 V, (c) 2.0 V, and (d) 2.2 V.

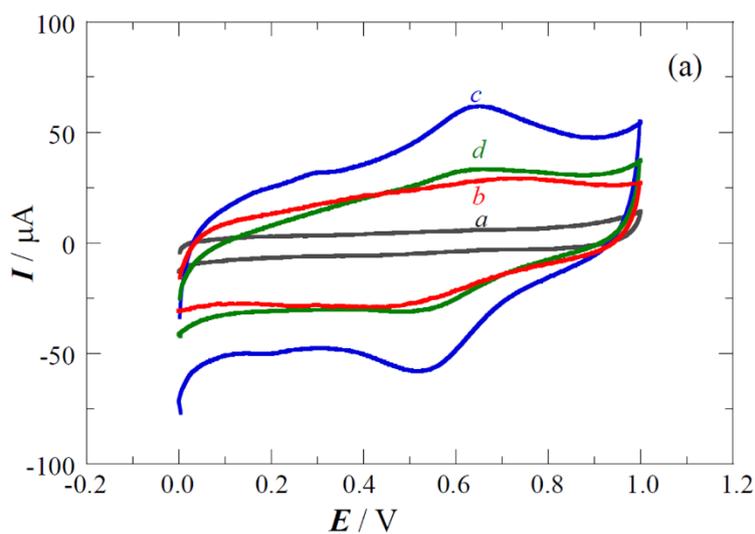


Figure 4. Cont.

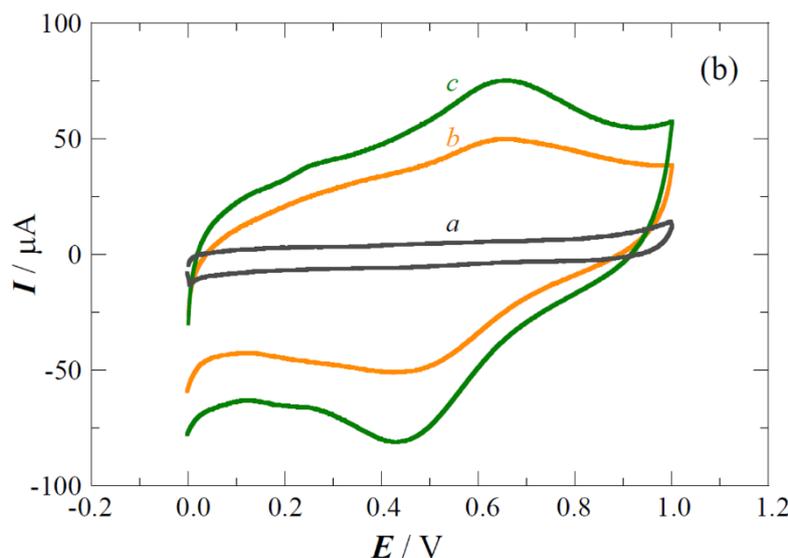


Figure 4. Cyclic voltammograms of carbon XC72R in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ after the different oxidation treatments. (a) Treatment (i), 300 s at (b) 1.6 V, (c) 2.0 V, and (d) 2.2 V; (b) Treatment (ii), anodic limit of (b) 1.8 V and (c) 2.2 V. Curves *a* in both graphics are the cyclic voltammograms of XC72R without previous oxidation treatment.

2.2. Copper Electrodeposition on the Oxidized Carbon

After the different activation treatments of carbon, 40 mC of Cu were electrodeposited at -0.1 V, as explained in the experimental part, and reoxidized in the same electrolyte to determine the copper electrodeposition efficiency. The corresponding voltammograms thus obtained are presented in Figure 5, where it can be observed that the copper oxidation profiles depended on the previous carbon oxidation. The Cu oxidation voltammograms on treated carbons presented anodic peaks that are wider and have much smaller peak currents than the reference curve *a* for the non-oxidized carbon. Treatments (i) (curves *b* and *c*) and (iii) (curves *d* and *e*) led to similar Cu oxidation profiles, with a peak and a shoulder at about 0.50 and 0.65 V, respectively. For treatment (ii) (curves *f* and *g*), the voltammograms were even more depressed, with still significant anodic currents at 1.0 V. This behavior was more pronounced at higher anodic limits and the treatment (ii) was not then found to be suitable for further examination and testing.

Peaks with an anodic maximum and a shoulder were also found during the reoxidation of electrodeposited copper on non-treated carbon for scan rates over 20 mV s⁻¹ [48]. They were assigned to the formation of Cu²⁺ complexes and to the oxidation of the Cu(I) species generated by a disproportionation reaction, respectively. This double peak structure is not so apparent in curve *a* of Figure 5 because of the smaller scan rate. However, both, peak and shoulder, which were the main peak at about 0.50 V and the noticeable peak at about 0.65 V, were observed in the voltammograms of copper oxidation on the previously oxidized carbons, which could then be tentatively related to the same species as the untreated one. The shift of the anodic peaks and shoulder in the anodic direction could be explained considering that the oxidized carbons have a more open structure, with the possibility to nucleate copper in the inner part of the carbon spherules with a higher bonding energy because of the new oxygen-containing functional groups. The oxidation of the Cu nuclei could then be more difficult

and demand the application of higher potentials. In fact, it is reasonable to assume that the higher currents found after carbon oxidation in the cyclic voltammograms of Figure 4 were in part faradaic (Q/HQ couple) and also capacitive (expansion of the carbon structure). This expansion of the carbon structure would justify the formation of less accessible Cu nuclei, which, together with a higher bonding energy, would demand higher oxidation potentials for Cu oxidation.

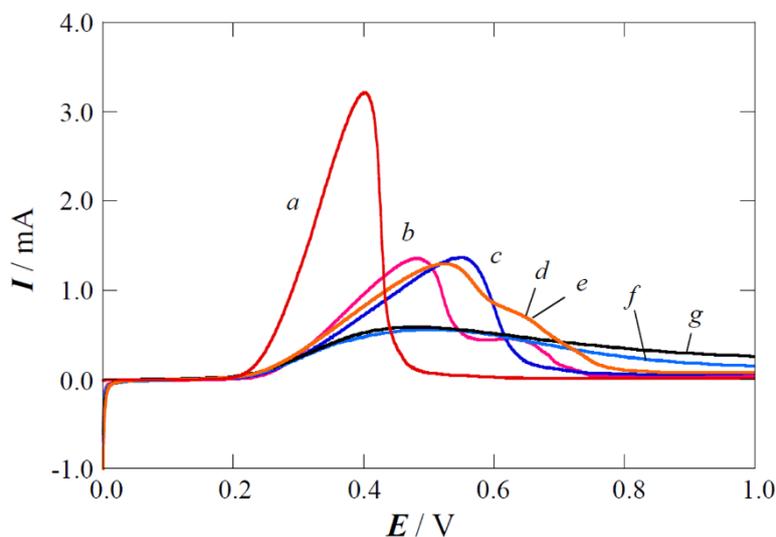


Figure 5. Cu oxidation voltammograms at 10 mV s^{-1} after 40 mC electrodeposition at -0.1 V in the same electrolyte ($1.0 \text{ mM CuSO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Experiments performed with carbon submitted to treatment (i): (b) 1.8 V , 300 s and (c) 2.2 V , 300 s; treatment (iii): (d) 1.8 V , 300 s and (e) 2.2 V , 300 s; and treatment (ii): cycling up to (f) 1.8 V and (g) cycling up to 2.2 V . Curve a is the reference one, obtained without previous oxidation of the carbon.

The anodic charges of the different voltammograms were measured to determine the current efficiencies of copper electrodeposition. In contrast to the untreated carbon, in which they were over 99% [48], the current efficiencies for oxidized carbons were somewhat smaller. For treatment (i) at potentials in the range $1.6\text{--}2.0 \text{ V}$ for 300 s, the efficiency was about 86%. This can be explained by a small contribution of the reduction of oxidized carbon groups previously generated during the anodic treatment of carbon, which would take place in parallel with the Cu electrodeposition. This is in agreement with other electrodeposition experiments using carbon oxidized for shorter times. Thus, in the carbon oxidation at 1.6 and 1.8 V for 100s, the electrodeposition efficiency was about 95%.

The TEM images corresponding to the copper electrodeposition on the carbon oxidized following the treatment (i) at 1.6 V for 200 s and 2.2 V for 300 s, are depicted in Figure 6, where it is highlighted that Cu nuclei were obtained in the nanoparticle size. Figure 6b corresponds to 1.6 V , showing a HRTEM image with the FFT analyses of the squared marked area in the same figure. From the FFT analyses, the interplanar space d obtained was 0.2065 nm , which can be assigned to the planes Cu(100) ($d = 0.2088 \text{ nm}$) [54], with a relative error of 1.1%. The size distributions of the nanoparticles are also shown in the insets, with respective mean sizes of 6.6 ± 3.1 and $4.4 \pm 1.3 \text{ nm}$ for 1.6 and 2.2 V , respectively. These nanoparticle sizes were comparable but somewhat higher than the mean value of 3.9 nm obtained in our previous work under the same Cu electrodeposition conditions, except for the carbon oxidation treatment [48].

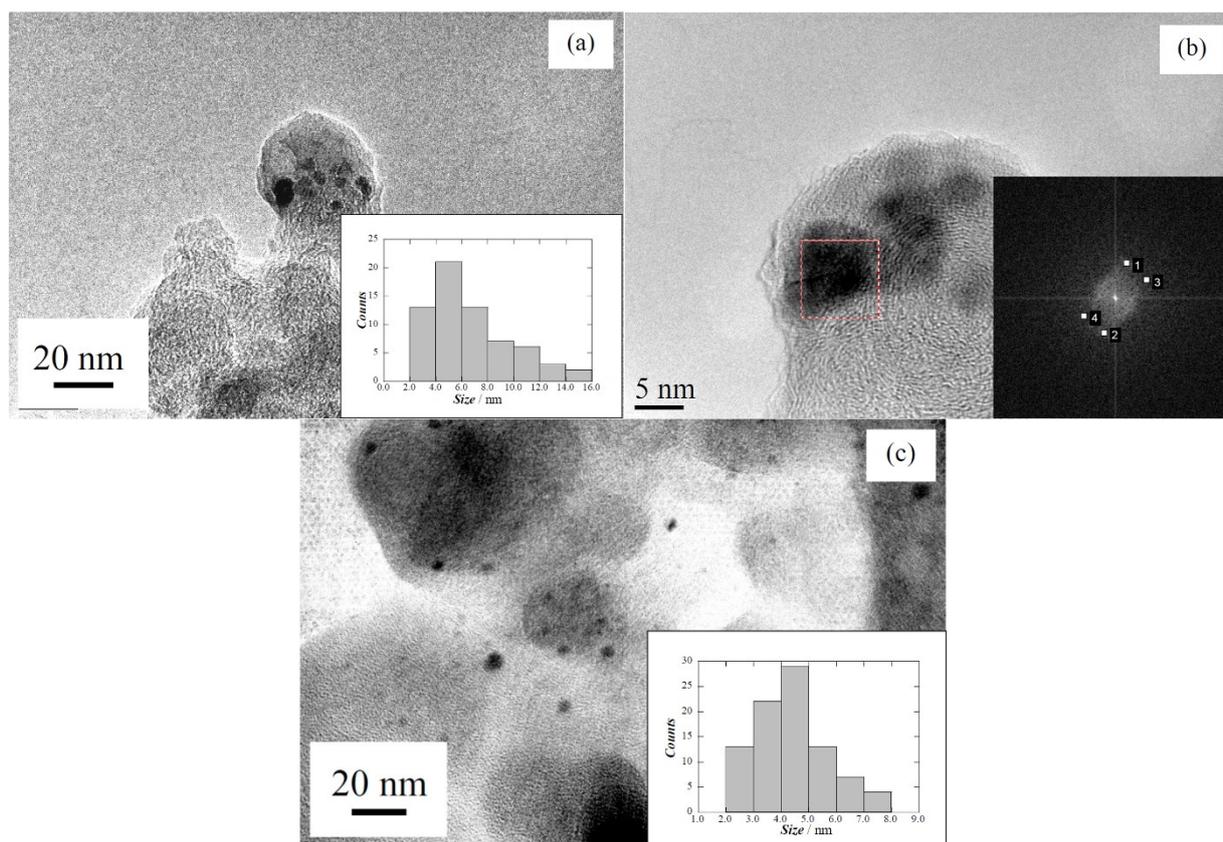


Figure 6. TEM micrographs of electrodeposited Cu on XC72R previously oxidized following treatment (i) at (a) and (b) 1.6 V, 200 s; (c) 2.2 V, 300 s. The size distributions are shown in the inset panels. Picture (b) is a HRTEM image from the sample shown in (a).

In order to examine how carbon oxidation can affect the size of the nanoparticles, one can suppose that the new oxygen-containing functional groups produced by carbon oxidation acted as additional nucleation centers for Cu electrodeposition. In this case, the electrodeposition of a given amount of Cu on the oxidized carbon would give a higher number of Cu nanoparticles, which should have a smaller size when compared to the non-oxidized one. As long as the nanoparticle sizes were not smaller for the oxidized carbons, one can infer that carbon oxidation did not lead to an increased number of nucleation centers for Cu electrodeposition. In the present case, it seems that the new oxygen-containing functional groups, behaving as nucleation centers, even yielded somewhat bigger nanoparticles. This interesting point undoubtedly merits more attention but is outside the scope of the present paper.

2.3. Performance of the Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) Catalysts

The prepared carbon-supported Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) catalysts were tested by cyclic voltammetry in 0.5 M H₂SO₄. Some examples are shown in Figure 7, where curves *a* and *c* correspond to Pt(Cu) with previous carbon oxidation according to treatment (i) (1.6 V for 200 s) and without oxidation treatment, respectively. Note that the surface Cu, if present, should be oxidized from a potential of about 0.2 V [48]. Since there is no evidence about it in the quasistationary curves shown in this figure, one can conclude that the cyclic voltammograms resulted only from the surface Pt, which is consistent with the expected core-shell structure.

It can also be observed that the currents were much higher with previous carbon oxidation. However, it is apparent that there is an important contribution of the capacitive charge effect due to the increase in area by the carbon oxidation together with the Q/HQ couple in the region of 0.4–0.7 V (see Figure 4). The respective mean charges of the hydrogen adsorption/desorption regions led to ECSA values of 1.58×10^3 and $0.66 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ (see Table 1). The much higher ECSA value for previously oxidized carbon is indicative of a higher ability for the hydrogen adsorption/desorption process. This effect was general because in all cases, as shown in Table 1, carbon oxidation always gave higher ECSA values for hydrogen adsorption/desorption. In any case, the highest ones were obtained for treatment (i) at 1.6 V. Note that similar profiles can be observed in the cyclic voltammograms *a* and *c* of Figure 7 for the oxidized and the non-oxidized carbon, respectively, thus suggesting that carbon oxidation leads to a higher efficiency in the use of Pt and not to a different Pt structure on the surface of the nanoparticles. This is not surprising because carbon appears to be expanded with carbon oxidation and, therefore, protons could easily reach the Pt sites to be reduced.

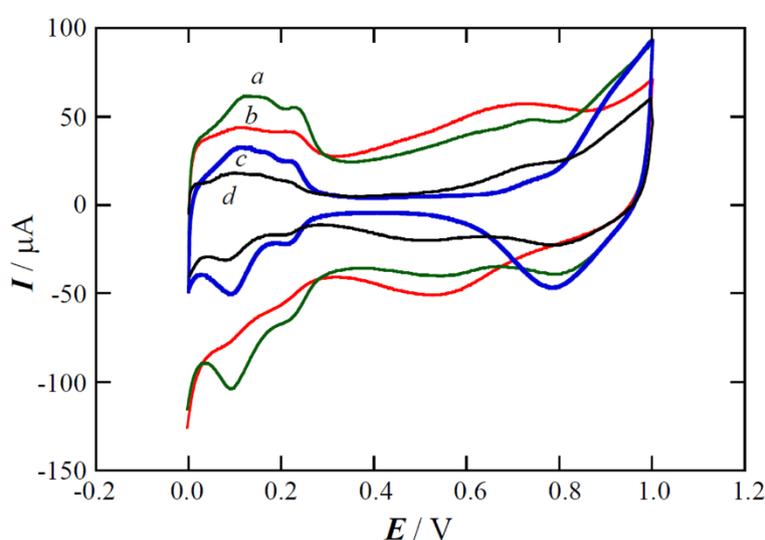


Figure 7. Cyclic voltammograms in 0.5 M H_2SO_4 at 20 mV s^{-1} for Pt(Cu)/C (curves *a* and *c*) and Pt-Ru(Cu)/C (curves *b* and *d*). Curves *a* and *b* correspond to the carbon submitted to treatment (i) at 1.6 V for 200 s, whereas curves *c* and *d* were obtained for carbon without previous oxidation.

The CO stripping curves corresponding to the same Pt(Cu) specimens as in Figure 6 are depicted in curves *a* and *c* of Figure 8, also for the carbon oxidized according to treatment (i) at 1.6 V for 200 s and for the non-oxidized carbon, respectively. Note that there was a capacitive shift of curve *a* toward higher currents, but the onset potential for CO oxidation was comparable to that obtained for the non-oxidized carbon. Table 1 highlights that the ECSA values for CO stripping were in general comparable to those obtained for the non-oxidized carbon. However, for carbon oxidation, they were also similar to those found for hydrogen adsorption/desorption, which is not the case for the non-oxidized carbon. The highest value was again obtained for 1.6 V ($1.77 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$), approximately equal to that measured for the non-oxidized carbon ($1.79 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$). Increasing the potential and time for carbon oxidation generally caused a decrease in the ECSA values. Moreover, no further improvement was found when changing treatment (i) by treatment (iii).

Table 1. Electrochemical active surface areas for hydrogen adsorption/desorption ($\text{ECSA}_{\text{Hads/des}}$) and for CO stripping (ECSA_{CO}), determined from the cyclic voltammograms in 0.5 M H_2SO_4 for the different catalysts and carbon oxidation treatments (i) and (iii). Results relative to the non-oxidized carbon have been taken from Ref. [48].

Carbon treatment	Catalyst	$\text{ECSA}_{\text{Hads/des}}/$ $10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$	$\text{ECSA}_{\text{CO}}/$ $10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}_{\text{Cu}}^{-1}$
no oxidation	Pt(Cu)	0.66	1.79
(i) 1.6 V, 100 s		1.56	1.55
(i) 1.6 V, 200 s		1.58	1.77
(iii) 1.6 V, 200 s		1.33	1.47
(i) 1.8 V, 300 s		1.27	1.50
(i) 2.0 V, 300 s		1.19	1.64
(iii) 2.0 V, 300 s		1.11	1.04
(i) 2.2 V, 300 s		1.05	1.16
(iii) 2.2 V, 300 s		1.05	1.18
no oxidation		Pt-Ru(Cu)	0.24
(i) 1.6 V, 200 s	0.62		1.73
(i) 2.2 V, 300 s	0.57		1.32

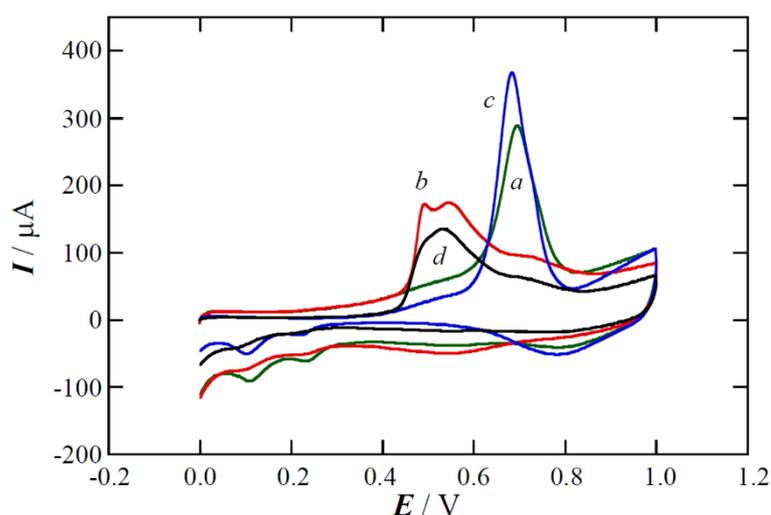


Figure 8. CO stripping voltammograms in 0.5 M H_2SO_4 at 20 mV s^{-1} for Pt(Cu)/C (curves *a* and *c*) and Pt-Ru(Cu)/C (curves *b* and *d*). Curves *a* and *b* correspond to the carbon submitted to treatment (i) at 1.6 V for 200 s, whereas curves *c* and *d* were recorded for carbon without previous oxidation.

The ECSA values for hydrogen adsorption/desorption and for CO oxidation were also measured after the spontaneous deposition of the Ru species. Cyclic voltammograms corresponding to hydrogen adsorption/desorption for the carbon oxidized according to treatment (i) at 1.6 V for 200 s and for the non-oxidized carbon, respectively, are shown in Figure 7. Curves *b* and *d* for Pt-Ru(Cu) presented a significant drop of the hydrogen adsorption/desorption currents with respect to curves *a* and *c* of Pt(Cu), because Ru species covering Pt sites were not suitable for hydrogen adsorption/desorption (see the ECSA values given in Table 1) [48,55]. The CO stripping curves for Pt-Ru(Cu) are depicted in Figure 8, where

curves *b* and *d* correspond to the carbon oxidized from the treatment (i) at 1.6 V for 200 s and to the non-oxidized carbon, respectively. The higher currents for the oxidized carbon can again be interpreted as due to the capacitive effect discussed above. However, no further improvement in the onset potential or in the ECSA value for CO oxidation (see Table 1) was found when compared to the non-oxidized carbon.

Micrographs of the Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) catalysts prepared on the carbon oxidized following treatment (i) at 1.6 V for 200 s are shown in Figure 9. The size distributions of the Pt(Cu) and the Pt-Ru(Cu) nanoparticles are given in the insets of Figure 9a,c, with mean particle sizes of 4.2 ± 1.3 and 3.3 ± 1.0 nm, respectively. Figure 9b depicts the FFT analyses of these Pt(Cu) nanoparticles, which gave interplanar spaces *d* of 0.2154 nm, which can be assigned to Pt(111) ($d = 0.2265$ nm) [54,55], with a relative error less than 5%. This interplanar space of Pt can be explained by the effect of the remaining Cu core, which has a smaller interplanar distance and can condition the structure of the Pt shell, in agreement with the expected core-shell structure.

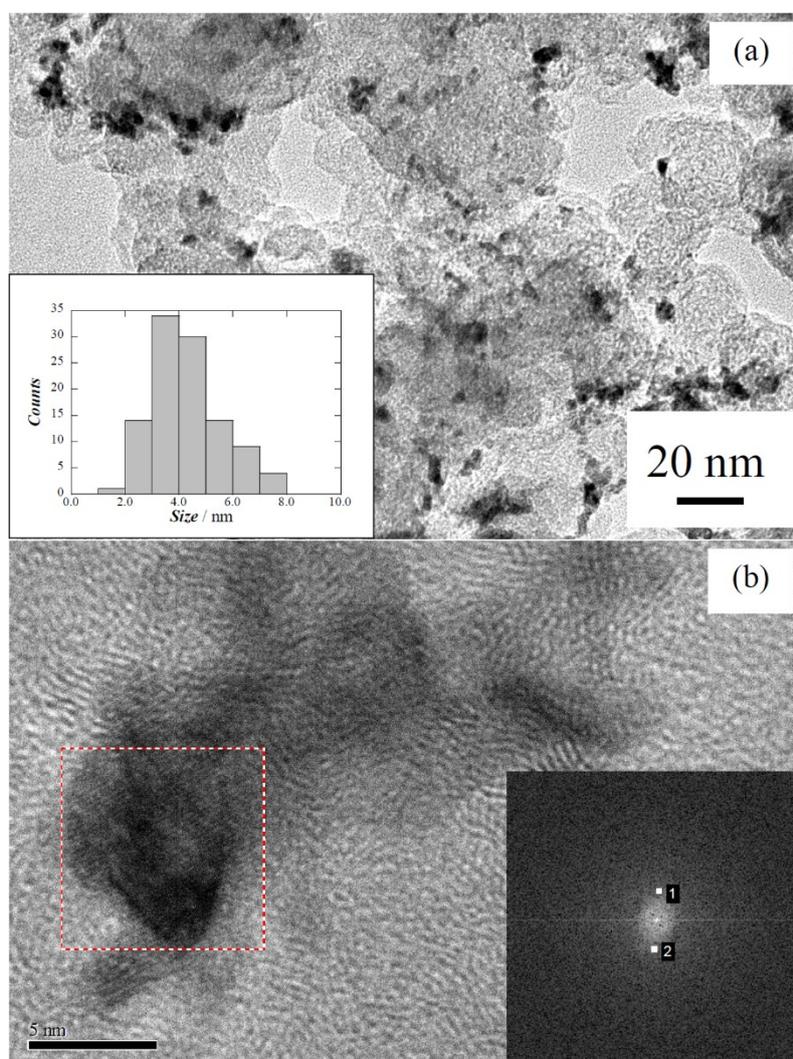


Figure 9. Cont.

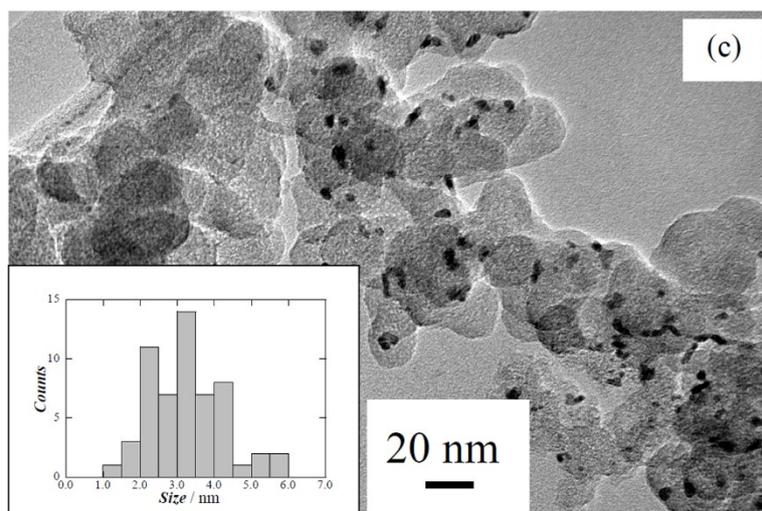


Figure 9. TEM micrographs of (a) and (b) Pt(Cu), and (c) Pt-Ru(Cu) electrocatalysts deposited on carbon oxidized following treatment (i) at 1.6 V, 200 s. The size distributions are shown in the inset panels. Picture (b) is a HRTEM image of the same sample shown in (a), which includes the corresponding FFT analysis of the marked zone.

Comparative images of the Pt(Cu) and the Pt-Ru(Cu) catalysts obtained on carbons oxidized following treatment (i) at 2.2 V for 300 s are presented in Figure 10. The corresponding nanoparticle size distributions are highlighted in the insets of Figure 10a,b, with values of 6.6 ± 1.2 and 4.8 ± 1.7 nm, respectively. These values were somewhat higher than those obtained for the same treatment at 1.6 V for 200 s, thus suggesting again that an increased carbon oxidation favored the nucleation of the metal particles around the oxidized points in the carbon and, therefore, the nanoparticle dispersion was somewhat smaller. The HRTEM image of Figure 10c allowed us to obtain the FFT analysis shown in the inset, with a mean interplanar space of $d = 0.2208$ nm, which can be assigned to Pt(111) ($d = 0.2265$ nm) [54,55] with a relative error of 2.5%.

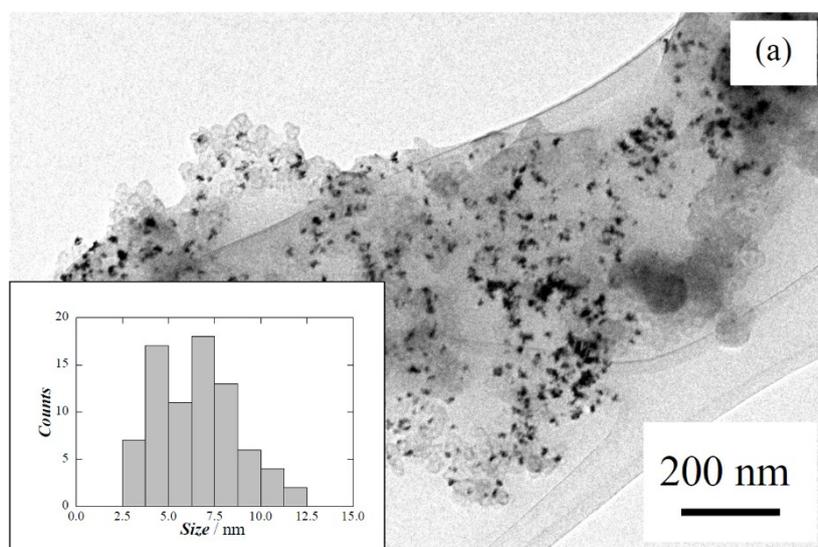


Figure 10. Cont.

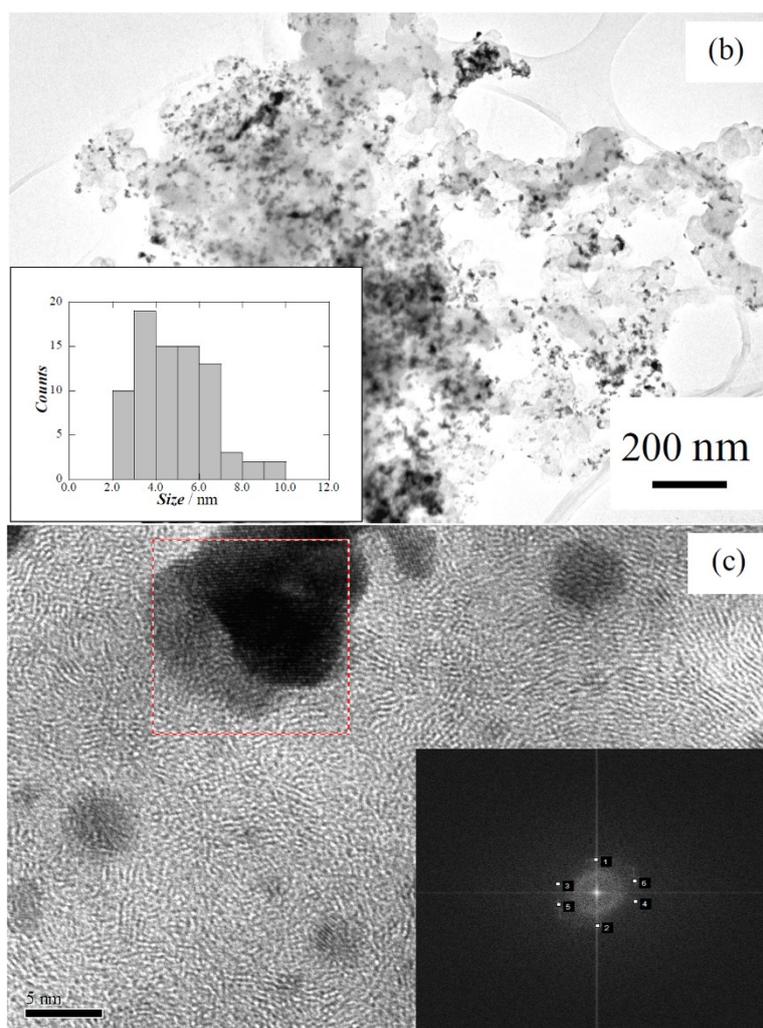


Figure 10. TEM micrographs of (a) Pt(Cu) and (b) Pt-Ru(Cu) electrocatalysts deposited on carbon oxidized following treatment (i) at 2.2 V, 300 s. The size distributions are shown in the inset panels. Picture (c) is a HRTEM image of the same sample shown in (b), which includes the corresponding FFT analysis of the marked zone.

The mean particle sizes and EDS analyses of the Pt-Ru(Cu) catalysts are summarized in Table 2. Apart from the nanoparticle size being somewhat higher when applying 2.2 V for 300s, in agreement with the discussion pointed out above, the EDS analyses showed the presence of the three elements, with a significant amount of Cu and a small quantity of Ru. The amount of Cu in all the specimens, together with the cyclic voltammograms shown in Figures 7 and 8, which do not give any evidence of Cu oxidation [48], were consistent with the core-shell structure. On the other hand, the poor quantity of Ru resulted from a slight surface deposition on Pt. This feature, together with the probable amorphous character of the deposited Ru species, could justify the fact that no Ru species were identified by the FFT analyses presented in Figure 10b [22,56].

Table 2. Mean particle sizes and EDS analyses of the Pt-Ru(Cu) specimens obtained on carbon oxidized according to treatment (i), compared to the non-oxidized carbon reported in Ref. [48].

Carbon treatment	Particle size/nm	Pt:Ru:Cu/at%
no oxidation	3.6	61.2:0.3:38.5
1.6 V, 200 s	3.3 ± 1.0	63.2:4.3:32.5
2.2 V, 300 s	4.8 ± 1.7	49.4:7.4:43.2

As can be seen in Table 2, the mean nanoparticle sizes and the EDS analyses were comparable to the results obtained for the non-oxidized carbon previously reported by us [48] and therefore, no further improvement with respect to them was obtained by means of the previous carbon oxidation treatment. One can then conclude that the oxidation treatments of carbon do not lead to smaller particle size, nor to a different structure or composition being able to further improve the CO tolerance and ECSA for CO oxidation with respect to the non-oxidized carbon. Note, however, that the CO tolerance continued to be as good as for the non-oxidized carbon, the onset potential for CO oxidation of Pt(Cu)/C and Pt-Ru(Cu)/C catalysts still being about 0.1 and 0.2 V more negative than those corresponding to Pt/C and Ru-decorated Pt/C ones, respectively [48]. Moreover, the improved results of the hydrogen adsorption/desorption ECSAs for the oxidized carbons when compared to the non-oxidized ones indicated a better electrolyte accessibility for the former, thus encouraging us to further test their catalyst performance in a real fuel cell.

3. Materials and Methods

3.1. Materials and Reagents

The test electrodes were prepared from E-Tek Vulcan XC72R carbon (mean particle size *ca.* 30 nm and specific surface area of about 250 m² g⁻¹ [37]), which was deposited onto a Metrohm glassy carbon (GC) tip 3 mm in diameter. The GC was polished by means of Micropolish II deagglomerated α -alumina (0.3 μ m) and γ -alumina (0.05 μ m) on a Buehler PSA-backed White Felt polishing cloth. The solutions were prepared using Millipore Milli Q high-purity water (resistivity > 18 M Ω cm at 25 °C), analytical grade 96 wt.% H₂SO₄ from Acros Organics (Geel, Belgium), HClO₄, hydrated RuCl₃, and H₂PtCl₆ from Merck (Darmstadt, Germany), and CuSO₄·5H₂O, and Na₂SO₄ from Panreac Química S.A. (Barcelona, Spain). N₂ and CO gases were Abelló Linde 3.0 (purity \geq 99.9%, Barcelona, Spain).

3.2. Working Electrodes and Electrochemical Testing

The electrochemical cells for the preparation of the working electrodes and testing were Metrohm 200 mL in capacity with a double-wall to control the temperature at 25.0 ± 0.1 °C by means of a Julabo MP-5 thermostat. The reference and auxiliary electrodes were a double junction Ag|AgCl|KCl(sat) (0.199 V vs. SHE at 25 °C) and a Pt rod, respectively. All the potentials given in this paper are referred to the Reversible Hydrogen Electrode (RHE). The working electrode was the carbon-supported catalyst, prepared using different electrolytes on the GC tip, which was coupled to an Ecochemie Autolab rotating disk electrode (RDE). The electrochemical experiments were conducted by means of an Ecochemie

Autolab PGSTAT100 potentiostat-galvanostat, commanded by a NOVA 1.5 software (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands). Before the electroless deposition of Pt and Ru species and the electrochemical tests using cyclic voltammetry (CV), a N₂ flow was bubbled through the electrolyte. This gas flow passed over the electrolyte during such deposition processes and measurements.

The working electrodes were prepared as previously described [48], except that activation was introduced here. In short, 4 mg of carbon were dispersed and sonicated in 4 mL of water for at least 45 min. Then, 20 μ L of this suspension were deposited onto the polished GC tip ($0.28 \text{ mg}_C \text{ cm}^{-2}$) and dried under the heat of a lamp. Afterwards, the carbon was cleaned on the RDE in deaerated 0.5 M H₂SO₄ by CV scans between 0.0 and 1.0 V at 100, 50, and 20 mV s^{-1} for 10, 5, and 3 cycles, respectively (cleaning protocol). At this point and in the same electrolyte, three different activation procedures were applied: (i) potentiostatic oxidation of carbon for 100 s, 200 s, and 300 s up to 2.2 V; (ii) 10 consecutive cycles at 10 mV s^{-1} between 0.0 V and different anodic limits up to 2.2 V; and (iii) potentiostatic oxidation for 300 s at different potentials up to 2.2 V, followed by a potentiodynamic sweep at 10 mV s^{-1} to the cathodic limit of 0.0 V. After all of these activation treatments, the cleaning protocol was always applied.

After activation, the core-shell Pt(Cu)/C and Pt-Ru(Cu)/C catalysts were prepared according to the test results reported elsewhere [48], by the following consecutive steps: (a) potentiostatic deposition of Cu nuclei at -0.1 V and 100 rpm in 1 mM CuSO₄ + 0.1 M Na₂SO₄ + 0.01 M H₂SO₄ for 40 mC, determining the deposition efficiency of this Cu/C electrode through the Cu oxidation charge in the same solution after sweeping the potential from 0.0 to 1.0 V at 10 mV s^{-1} ; (b) Pt deposition on the Cu nuclei by galvanic exchange in 1 mM H₂PtCl₆ + 0.1 M HClO₄ for 30 min at 100 rpm (Pt(Cu)/C electrode); and (c) spontaneous deposition of Ru species on the Pt(Cu)/C electrode in 8.0 mM RuCl₃ + 0.1 M HClO₄ (aged for at least one week) for 30 min without the electrolyte stirring (Pt-Ru(Cu)/C electrode). After the Cu deposition, the Cu/C electrode was carefully cleaned in water and, after steps (ii) and (iii), the Pt(Cu)/C and Pt-Ru(Cu)/C electrodes were also submitted to the cleaning protocol described above. It has to be noted that the cyclic voltammograms obtained from this protocol were always practically stationary after the second sweep, thus confirming the stability and cleanness of the electrodes.

The CO stripping curves for testing the CO oxidation activity and tolerance were performed in 0.5 M H₂SO₄, where CO gas was bubbled through the solution for 15 min, setting the electrode potential at 0.1 V. After removing the dissolved CO by N₂ bubbling through the solution for 30 min, CO was oxidized by sweeping the potential from 0.0 to 1.0 V at 20 mV s^{-1} without stirring. The electrochemically active area (ECSA) was estimated, taking into account that the oxidation of a CO monolayer on polycrystalline Pt needs $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [16,57]. After CO stripping, the activity of the Pt(Cu)/C and the Pt-Ru(Cu)/C catalysts was recovered, as shown by consecutive cyclic voltammograms, which retraced those obtained before the CO adsorption.

3.3. Microscopic Examination

The transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM) analyses were performed by means of a Hitachi H-800 MT, furnished with an Energy Dispersive X-ray (EDX) detector, and of a 200 kV JEOL JEM 2100 F, respectively. These analyses allowed for electron diffraction analyses and determining the size distribution, nanoparticle dispersion, and crystallographic phases. Prior to the observation, the catalyst on the GC tip was dispersed in 3 mL of *n*-hexane for 10 min by

ultrasonication. Then, a drop of the suspension was placed on a Holley-carbon nickel grid with further evaporation of the solvent under the heat of a 40 W lamp for 5 min. The images were recorded in a Gatan MultiScan 794 charge-coupled device (CCD) camera and the Fast Fourier Transform (FFT) analyses of selected areas were obtained by means of the Gatan Digital Micrograph 3.7.0 software. The MinCryst database was used to assign the crystallographic data corresponding to the electron diffraction and FFT. Different images from different zones allowed us to count more than 100 nanoparticles to determine their size distribution.

3.4. XPS Analyses

X-ray Photoelectron Spectroscopy analyses were performed using a Physical Electronics PHI 5500 Multitechnique System spectrometer with a monochromatic X-ray source (Al K α line of 1486.6 eV, powered at 350 W). This X-ray source was placed perpendicular to the axis of the analyzer. The energy was calibrated using the 3d $_{5/2}$ line of Ag with a full width at half maximum (FWHM) of 0.8 eV. The oxidized carbons, prepared as indicated above on the GC electrode, were carefully moved by scratching to the support, after careful cleaning in water and drying. The section for the surface analyses was a circular area of 0.8 mm in diameter. A survey spectrum (187.85 eV of Pass Energy and 0.8 eV/step) was first obtained and, afterwards, the high-resolution spectra (23.5 eV of Pass Energy and 0.1 eV/step) were recorded. A low energy electron gun less than 10 eV was used in order to discharge the surface when necessary. All the measurements were made in an ultra-high vacuum chamber pressure in the range 5.0×10^{-9} – 2.0×10^{-8} torr. The resulting XPS spectra were analyzed using Ulvac-phi MultiPak V8.2B software.

4. Conclusions

This paper has explored the possibility of increasing the performance of electrodeposited Pt(Cu)/C and Pt-Ru(Cu)/C core-shell catalysts by previously oxidizing the carbon support. Different XC72R oxidation treatments were applied: (i) potentiostatic oxidation for 100–300 s up to 2.2 V; (ii) cycling 10 times at 10 mV s $^{-1}$ between 0.0 and different anodic limits up to 2.2 V; and (iii) treatment (i) followed by a potentiodynamic sweep at 10 mV s $^{-1}$ up to 0.0 V. The oxidation treatment led to a capacitive current increase in the potential range of interest between 0.0 and 1.0 V, together with the formation of Q/HQ couples. The XPS analyses of the oxidized carbons indicated an increase in the oxidation states of carbon with the anodic potential, tending to CO $_2$ formation. Cu electrodeposition as well as galvanic exchange with Pt and spontaneous deposition of Ru species was performed in the best conditions reported before for the non-oxidized carbon. The Cu reoxidation after its electrodeposition indicated that Cu nuclei presented a deeper penetration into a more open carbon structure, probably with a higher bonding energy when compared to the non-oxidized carbon. Treatment (ii) was not found to be suitable because Cu oxidation took place even after 1.0 V.

The Pt(Cu)/C and Pt-Ru(Cu)/C catalysts prepared following treatment (i) at 1.6 V for 200 s led to the best results of ECSA for the hydrogen adsorption/desorption and CO oxidation reactions. The EDX analyses of the latter gave 63.2, 32.5, and 4.3 atom % for Pt, Cu, and Ru, respectively. The HRTEM and FFT analyses of these catalysts showed smaller interplanar spaces for Pt due to the effect of the Cu core. The onset potential and the ECSA values for CO oxidation as well as the mean size of the catalyst

particles were comparably good to those obtained when using the non-oxidized carbon, and then behaved in a similar manner in front of the CO oxidation. However, the ECSA values for the hydrogen adsorption/desorption were much higher when carbon was previously oxidized. This was assigned not to a structural difference between the catalysts obtained with and without carbon oxidation, but to a better accessibility of the Pt sites. According to this, carbon oxidation appears to be useful to ensure a better catalyst performance.

Acknowledgments

The authors thank the financial support received from the *Generalitat de Catalunya* under the project 2014SGR83 as a consolidated research group and also that received from SENACYT (Republic of Panama) by Griselda Caballero-Manrique through the Scholarship Program for Professional Excellence. The authors also thank the CCiT-UB (Scientific and Technological Centers of the Universitat de Barcelona) for the electron microscope and the XPS analyses facilities.

Author Contributions

G.C.-M. and P.-L.C conceived and designed the experiments; G.C.-M. performed the experiments; G.C.-M, E.B., J.A.G., and P.-L.C. analyzed the data; F.C. and R.M.R. contributed reagents/materials/analysis tools; and G.C.-M., P.-L.C, and E.B. wrote the paper.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 1–24.
2. Álvarez, G.; Alcaide, F.; Cabot, P.L.; Lázaro, M.J.; Pastor, E.; Sollá-Gullón, J. Electrochemical Performance of low temperature PEMFC with Surface Tailored Carbon Nanofibers as Catalyst Support. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 393–404.
3. Antolini, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 337–350.
4. Wang, Y.; Chen, K.; Mishler, J.; Cho, S.; Cordobes Adroher, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 981–1007.
5. Guo, J.W.; Zhao, T.S.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C.W. Preparation and characterization of Pt-Ru/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 754–763.
6. Salgado, J.R.C.; Alcaide, F.; Álvarez, G.; Calvillo, L.; Lázaro, M.J.; Pastor, E. Pt–Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4022–4029.

7. Zainoodin, A.M.; Kamarudin, S.K.; Daud, W.R.W. Review: Electrode in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 4606–4621.
8. Alcaide, F.; Álvarez, G.; Cabot, P.L.; Grande, H.J.; Miguel, O.; Querejeta, A. Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 4432–4439.
9. Yasuka, Y.; Fujiwara, T.; Murakami, Y.; Saaki, K.; Oguri, M.; Asaki, T.; Sugimoto, W. Effect of structure of carbon-supported PtRu electrocatalysts on the electrochemical oxidation of methanol. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4421–4427.
10. Steigertwalt, E.; Deluga, G.; Cliffl, D.; Lukehart, C. A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 8097–8101.
11. Dickinson, A.J.; Carrette, L.P.L.; Collins, J.A.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. Preparation of Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3733–3739.
12. Friedrich, K.A.; Geizysers, L.P.; Dickinson, A.J.; Stimming, U. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524–525*, 261–272.
13. Baena-Moncada, A.M.; Coneo-Rodríguez, R.; Calderón, J.C.; Flórez-Montaño, J.; Barbero, C.A.; Planes, G.A.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E. Macroporous carbon as support for PtRu catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3964–3969.
14. Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Arias, C.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E.; Cabot, P.L. Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt-Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3503–3512.
15. Boxall, D.L.; Deluga, G.A.; Kenik, E.A.; King, W.D.; Lukehart, C.M. Rapid synthesis of a PtRu/C nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 891–900.
16. Esparbé, I.; Brillas, E.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Cabot, P.L. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **2009**, *190*, 201–209.
17. Min, M.; Cho, J.; Cho, K.; Kim, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochim. Acta* **2010**, *45*, 4211–4217.
18. Tokarz, W.; Lota, G.; Frackowiak, E.; Czerwinski, A.; Piela, P. Fuel cell testing of Pt–Ru catalysts supported on differently prepared and pretreated carbon nanotubes. *Electrochim. Acta* **2013**, *98*, 94–103.
19. Álvarez, G.; Alcaide, F.; Miguel, O.; Cabot, P.L.; Martínez-Huerta, M.V.; Fierro, J.L.G. Electrochemical stability of carbon nanofibers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9370–9377.
20. Hsieh, C.T.; Lin, J.Y.; Wei, J.L. Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 685–693.

21. Hwang, J.Y.; Chatterjee, A.; Shen, C.H.; Wang, J.H.; Sun, C.L.; Chya, O.; Chen, C.W.; Chen, K.H.; Chen, L.C. Mesoporous active carbon dispersed with ultra-fine platinum nanoparticles and their electrochemical properties. *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 303–306.
22. Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Arias, C.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E.; Cabot, P.L. Structural characterization of Ru-modified carbon-supported Pt nanoparticles using spontaneous deposition with CO oxidation activity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18469–18478.
23. Tegou, A.; Papadimitriou, S.; Pavlidou, E.; Kokkinidis, G.; Sotiropoulos, S. Oxygen reduction at platinum- and gold-coated copper deposits on glassy carbon substrates. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *608*, 67–77.
24. Papadimitriou, S.; Tegou, A.; Pavlidou, E.; Arnyanov, S.; Valova, E.; Kokkinidis, G.; Sotiropoulos, S. Preparation and characterization of platinum- and gold-coated copper, iron, cobalt and nickel deposits on glassy carbon substrates. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6559–6567.
25. Rahsepar, M.; Pakshir, M.; Piao, Y.; Kim, H. Synthesis and electrocatalytic performance of high loading active PtRu multiwalled carbon nanotube catalyst for methanol oxidation. *Electrochim. Acta* **2012**, *71*, 246–251.
26. García, G.; Flórez-Montaña, J.; Hernández-Creus, A.; Pastor, E.; Planes, G.A. Methanol electrooxidation at mesoporous Pt and Pt-Ru electrodes: A comparative study with carbon supported materials. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2979–2986.
27. Ding, Y.; Liu, Y.; Rao, G.; Wang, G.; Zhong, Q.; Ren, B.; Tian, Z. Electrooxidation Mechanism of Methanol at Pt-Ru Catalyst Modified GC Electrode in Electrolytes with Different pH Using Electrochemical and SERS Techniques. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1617–1621.
28. Yue, Z.R.; Jiang, W.; Wang, L.; Gardner, S.D.; Pittman, C.U., Jr. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* **1999**, *37*, 1785–1796.
29. Li, W.; Liu, L.; Zhong, Ch.; Shen, B.; Hu, W. Effects of Carbon Fiber surface treatment on Cu electrodeposition: The electrochemical behavior and the morphology of Cu deposits. *J. Alloy Compd.* **2011**, *509*, 3532–3536.
30. Carmo, M.; dos Santos, A.R.; Rocha Poco, J.G.; Linardi, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 860–866.
31. Zhang, X.; Chan, K. Water in Oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 451–459.
32. Podlovchenko, B.I.; Krivchenk, V.A.; Maksimov, Y.M.; Gladysheva, T.D.; Yashina, L.V.; Evlashin, S.A.; Pilevsky, A. Specific features of the formation of Pt (Cu) catalysts by galvanic displacement with carbon nanowalls used as support. *Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 137–144.
33. Podlovchenko, B.I.; Zhumaev, U.E.; Maksimov, Y.M. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl₄²⁻ solutions. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *651*, 30–37.
34. Podlovchenko, B.I.; Gladysheva, T.D.; Filatov, A.; Yashina, L.V. The Use of Galvanic Displacement in Synthesizing Pt(Cu) Catalysts with the Core-Shell Structure. *Russ. J. Electrochem.* **2010**, *46*, 1189–1197.
35. Wang, J.; Yin, G.; Shao, Y.; Zhang, S.; Wang, Z.; Gao, Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 331–339.

36. Weissmann, M.; Baranton, S.; Clacens, J.M. Coutanceau, C. Modification of hydrophobic /hydrophilic properties of Vulcan XC72 carbon powder by grafting of trifluoromethylphenyl and phenylsulfonic acid groups. *Carbon* **2010**, *48*, 2755–2764.
37. Cabot Corporation. Specialty Chemicals and Performance Materials. Available online: <http://www.cabotcorp.com> (accessed on 20 January 2014).
38. Kumar, S.; Soler Herrero, J.; Irusta, S.; Scott, K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *647*, 211–221.
39. Ghodbane, O.; Roué, L.; Bélanger, D. Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5843–5855.
40. Kumar, S.; Hidyatai, N.; Soler Herrero, J.; Irusta, S.; Scott, K. Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 5453–5465.
41. Bae, G.; Youn, D.; Han, S.; Lee, J. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon* **2013**, *51*, 274–281.
42. Yoon, Ch.; Long, D.; Jang, S.; Qiao, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Rhee, Ch.; Mochida, I.; Yoon, S. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers. *Carbon* **2011**, *49*, 96–105.
43. Gómez de la Fuente, J.L.; Martínez-Huerta, M.V.; Rojas, S.; Terreros, P.; Fierro, J.L.G.; Peña, M.A. Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon black. *Catal. Today* **2006**, *116*, 422–432.
44. Cao, J.; Song, L.; Tang, J.; Xu, J.; Wang, W.; Chen, Z. Enhanced activity of Pd nanoparticles supported on Vulcan XC72R carbon pretreated via a modified Hummers method for formic acid electrooxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *274*, 138–143.
45. Yue, Z.R.; Jiang, W.; Wang, L.; Toghiani, H.; Gardner, S.D.; Pittman, C.U., Jr. Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* **1999**, *37*, 1607–1618.
46. Carmo, M.; Linardi, M.; Rocha Poco, J.G. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. *Appl. Catal. A* **2009**, *355*, 132–138.
47. Rueffer, M.; Bejan, D.; Bunce, N.J. Graphite: An active or an inactive anode? *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2246–2253.
48. Caballero-Manrique, G.; Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Arias, C.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E.; Cabot, P.L. Electrochemical synthesis and characterization of carbon-supported Pt and Pt-Ru nanoparticles with Cu cores for CO and methanol oxidation in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 12859–12869.
49. Shao, Y.; Yin, G.; Zhang, J.; Gao, Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5853–5857.
50. Yumitori, S. Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 139–146.

51. Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.; Ruoff, R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
52. Yang, D.; Velamakannia, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D.; Ventrice, C., Jr.; *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* **2009**, *47*, 145–152.
53. Terzyk, A. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) *in vitro*. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids Surf. A* **2001**, *177*, 23–45.
54. WWW-MINCRYST. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Available online: <http://database.iem.ac.ru/mincrysst> (accessed on 30 June 2014).
55. Ruth, K.; Vogt, M.; Zuber, R. Development of CO-tolerant catalysts. In *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications*; Vielstich, W., Gasteiger, H.A., Lamm, A., Eds.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2003; Volume 3, pp. 489–496.
56. Velázquez-Palenzuela, A.; Brillas, E.; Arias, C.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Cabot, P.L. Structural analysis of carbon-supported Ru-decorated Pt nanoparticles synthesized using forced deposition and catalytic performance toward CO, methanol, and ethanol electro-oxidation. *J. Catal.* **2013**, *298*, 112–121.
57. Chen, Z.; Xu, L.; Li, W.; Waje, M.; Yan, Y. Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Nanotechnol.* **2006**, *17*, 5254–5259.

© 2015 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).