



Universidad
de La Laguna

Escuela de Doctorado
y Estudios de Posgrado

TÍTULO DE LA TESIS DOCTORAL

Catalizadores de Pt-Sn para la reacción de oxidación de etanol

AUTOR/A

Rubén Javier

Rizo

Párraga

DIRECTOR/A

Elena María

Pastor

Tejera

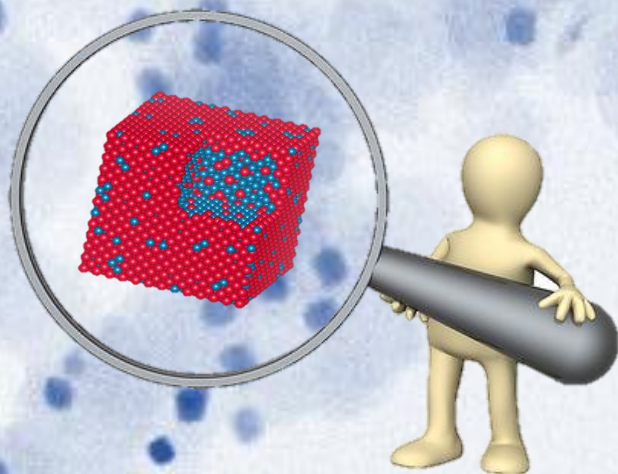
CODIRECTOR/A

DEPARTAMENTO O INSTITUTO UNIVERSITARIO

FECHA DE LECTURA

12/05/17

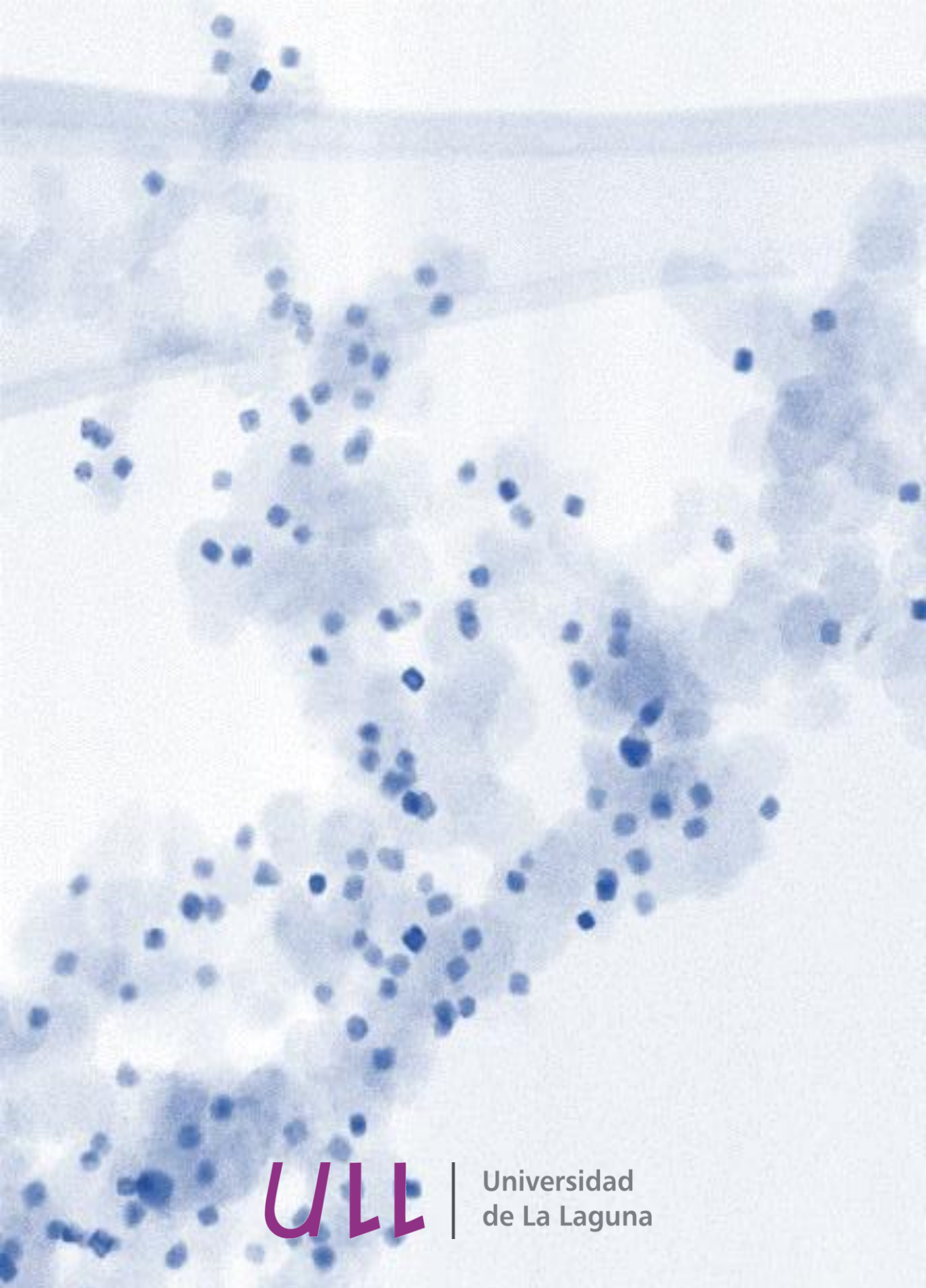
Catalizadores de Pt-Sn para la reacción de oxidación de etanol



Rubén J. Rizo Párraga

Tesis Doctoral

La Laguna, Mayo 2017



ULL

Universidad
de La Laguna



TESIS DOCTORAL

CATALIZADORES DE Pt-Sn PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL

RUBÉN JAVIER RIZO PÁRRAGA

2017

Directora: **Elena Pastor Tejera**

Profesora Titular de la U.D. Química Física

Universidad de la Laguna

Co-directora: **María Jesús Lázaro Elorri**

Investigadora principal Instituto de Carboquímica

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

ELENA PASTOR TEJERA, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA, Y MARÍA JESÚS LÁZARO ELORRI, INVESTIGADORA PRINCIPAL DEL INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA PERTENECIENTE AL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (ICB-CSIC), EN CALIDAD DE DIRECTORA Y CO-DIRECTORA RESPECTIVAMENTE, DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

INFORMAN

Que la presente memoria de Tesis titulada: **CATALIZADORES DE Pt-Sn PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL**, presentada por D. Rubén Javier Rizo Párraga para optar al grado de Doctor en Química por la Universidad de la Laguna, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química de la Universidad de la Laguna, y autorizamos con esta fecha su presentación para que pueda procederse su lectura y defensa pública.

San Cristóbal de la Laguna, a 28 de Marzo de 2017

Fdo.: Dra Elena Pastor Tejera



Fdo.: Dra María Jesús Lázaro Elorri



A mi madre

AGRADECIMIENTOS

Tantas estancias y tanta gente que agradecer durante este periodo de Tesis hacen que este sea el capítulo más difícil que me toque escribir. Me gustaría escribir una dedicatoria a cada una de estas personas pero eso me ocuparía varios tomos. Aun así, intentaré no dejarme nadie por el camino.

En primer lugar a todos aquellos que me acogieron y me hicieron sentir como un integrante más de una gran familia desde que empecé en el Instituto de Electroquímica de la Universidad de Alicante. Mención especial a Juan Feliu y Enrique Herrero, mis directores en su día así como mis mentores en el mundo de la electroquímica, los cuales me concedieron la oportunidad de adentrarme en este mundillo.. También a José Solla por su gran aporte en mi último trabajo de Tesis y por esos momentos de discusiones y puestas en común que me han hecho crecer científicamente. Pero no me puedo olvidar del Chamito, William, Jonathan, Ana Boronat, Alonso, Sara Chumillas, Omar, David Valero, la Leti, Ariadna, el gran Gisbert, Carlos Sánchez, Elton y en especial a mis hermanas adoptivas Rosi y Marta, a las cuales echo de menos cada día, porque la distancia no podrá con esta amistad.

Continuando con mi época en la Laguna, agradecer al Departamento de Química por darme la oportunidad de hacer el doctorado en sus instalaciones, especialmente a Manolo por su gran disposición para sacarme de mil y un problemas burocráticos constantemente. Mil gracias a mis directoras de Tesis Elena y Menchu por haber depositado su confianza en mí para concederme la FPI y poder comenzar esta andadura, aprovechándome de los innumerables conocimientos adquiridos, tanto de electroquímica como de caracterización de materiales. También gracias a Jose Luís y Carmen que, junto con Elena, han conseguido convertir el CSE en una pequeña gran familia donde reina, no sólo la buena ciencia sino también el buen rollo. Aunque una parte importante de este buen rollo he de agradeceréselo a los que han sido, y algunos son todavía, integrantes de este grupo. Gracias a Olmedo, Jonathan, Juan Carlitos, Miguel, Mari Carmen, César, Sergio y en especial, tanto a Lucho, por hacerme sentir como un hermano desde mi primer día en la isla, como a Gonzalo, por las mil cosas que he aprendido de él, tanto a nivel científico como personal.

Por otro lado agradecer a la gente que ha ido llegando de estancia al CSE y que he tenido la oportunidad de conocer. Gracias a Angélica, Carlitos, Diógenes, Paula, María, Alfreto, John, Dalila, Reza, Laura y Georgiana. Todo un placer haber tenido la oportunidad de compartir mi tiempo con vosotros.

Gracias Abe y Vicente por todo el apoyo, risas, comidas, preocupaciones, birras y mil cosas más compartidas durante estos últimos meses. Habéis sido el mejor de los apoyos durante estos meses de escritura y correcciones y estoy seguro que me llevo de aquí una gran amistad para siempre.

Gracias a Thais, Javi, Alejandro, Diana, Bibiana y Miriam por su buen rollo y a Lalita, por la alegría que deja cada día en el departamento. Da gusto rodearse por personas como ellos.

Gracias también a Luis y Chaxi por vuestra amistad estos años y Kimberly, Ivan, Desi, Stephan, Martina, Teoti, Nico, Panchi, Dani, Julian y Cristo por, posiblemente, los momentos más divertidos que he tenido aquí en Tenerife. Para cuándo la próxima quedada en el Hierro?

Gracias a mis electroamigas del curso de doctorado por ese apoyo científico mutuo y por los espectaculares días en Burgos.

Empezando con las estancias, agradecer a los integrantes del póker Mc Lovin por todas las risas y buenos momentos. Agradecer también a Chus, por haberme ayudado con el experimental y en especial a mis dos tonticos, la Sarica y el Dani, por las innumerables risas, su apoyo incondicional y los ánimo y birras compartidas (WE WE WEEEEEEEE!!!)

From my internship in Leiden I'd like to thank Prof. Marc Koper, for the support during my 4 months in Leiden and all the time invested correcting the articles. I also want to thank Thom, Yuvraj, Amanda, Cansin, Paulita, Yi-fan, Stefan, Ruud and Elenita. Thank you for making amazing my time in Leiden.

De mi estancia en Argentina, agradecer a Gustavo y a Gabriel por el tiempo invertido en mí y hacer que mi estancia allí fuera genial, así como a todos los integrantes de ese gran grupo.

De mi estancia en Cornell agradecer al Prof. Abruña por recibirme en su laboratorio y darme la oportunidad de aprender de un grande. Special thanks to Elliot for all the time

we spent in the microscope and with the corrections of the article. Y fuera del laboratorio me gustaría agradecer al boricua JC, a José, a Jason a Tom, a Vicky, a Vivi y a Vero por hacer de esta estancia la mejor de todas.

Y echando la vista atrás, a mi vida antes del doctorado, me gustaría agradecer a todos los amigos que estuvieron cuando empecé y que siguen estando a pesar de la distancia. Gracias a Juanma, Álvaro y Raúl, mis amigos de toda la vida, de mi Sanvi natal, que pase lo que pase seguirán estando ahí. Gracias también a Albertico, Ainara y Sole, mis amigos de la uni y los mejores que una persona pueda tener sin duda alguna. Os quiero un montón y espero que la vida nos termine juntando de nuevo.

Gracias a Pascual, Toya, Daniel y a toda la familia Bosque Martínez, por hacerme sentir de la familia desde el primer día y toda mi familia por apoyarme a distancia, en especial a la peque Silvi, cuya valentía y fortaleza es un gran ejemplo a seguir y cuya madre es sin duda la mejor de las madres

Y finalmente a ti Irene, por todo lo que representas en mi vida, imposible de explicar con palabras.

ÍNDICE

Summary/Resumen	1
Resumen	3
Summary	5
Justificación	7
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Pilas de combustible de etanol directo (DEFCS)	17
1.2 Mecanismo de la ROE	20
1.3 Influencia en la estructura superficial de Pt en la reacción de oxidación de etanol	25
1.3.1 <i>Estructura de los monocristales de Pt</i>	26
1.3.2 <i>Estudios de la reacción de oxidación de etanol sobre monocristales de Pt</i>	27
1.3.3 <i>Modificación de monocristales con adátomos: Efecto en la actividad electrocatalítica</i>	30
1.3.4 <i>Modificación de monocristales con adátomos de Sn</i>	31
1.4 Nanopartículas de Pt-Sn como catalizadores para la ROE	34
1.4.1 <i>Carbón como soporte de catalizador</i>	34
1.4.1.1 <i>Efecto de la funcionalización de soportes carbonosos</i>	36
1.4.1.2 <i>Nanofibras de carbono</i>	37
1.4.1.3 <i>Síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos</i>	39
1.5 Síntesis de catalizadores bimetálicos con control de la estructura superficial	41
1.6 Presentación de la Tesis Doctoral	43
1.6.1 <i>Estudios de la ROE y la reacción de oxidación de CO en catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos</i>	44
1.6.2 <i>Estudios de la ROE sobre Sn / Pt (111), Sn / Pt(100) y Sn / Pt (110)</i>	45
2. OBJETIVOS	55
3. METODOLOGÍA	59
3.1 Reactivos y disoluciones	61
3.2 Modificación de monocristales de Pt con adátomos de Sn mediante el método de adsorción irreversible	62
3.3 Síntesis de nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos	63
3.3.1 <i>Síntesis de soportes carbonosos</i>	63

3.3.1.1	Nanofibras de carbono (CNFs)	63
3.3.1.2	Vulcan funcionalizado	64
3.3.2	<i>Síntesis de partículas de Pt y Pt-Sn, sin control de la estructura superficial soportados sobre materiales carbonosos</i>	64
3.3.3	<i>Síntesis de nanopartículas cúbicas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos</i>	65
3.4	Caracterización fisicoquímica	66
3.4.1	<i>Caracterización de los soportes carbonosos</i>	66
3.4.1.1	Desorción a temperatura programada (TPD)	66
3.4.1.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	67
3.4.2	<i>Caracterización de los catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre soportados sobre materiales carbonosos</i>	68
3.4.2.1	Energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS)	68
3.4.2.2	Difracción de rayos X (XRD)	69
3.4.2.3	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	70
3.4.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	71
3.5	Caracterización por técnicas electroquímicas	72
3.5.1	<i>Potenciostato</i>	72
3.5.2	<i>Celda electroquímica</i>	73
3.5.2.1	Electrodos monocristalinos de Pt	74
3.5.2.2	Electrodos soportados sobre materiales carbonosos	74
3.5.3	<i>Aspectos teóricos de las técnicas electroquímicas aplicadas</i>	75
3.5.3.1	Voltamperometría cíclica (VC)	75
3.5.3.2	Cronoamperometría	76
3.5.4	<i>Aspectos experimentales de las técnicas electroquímicas aplicadas</i>	77
3.5.4.1	Estudio de la electrooxidación del CO adsorbido sobre Pt	77
3.5.4.2	Estudios de la ROE	78
3.6	Caracterización por técnicas espectroelectroquímicas	79
3.6.1	<i>Aspectos teóricos de las técnicas espectroelectroquímicas</i>	79
3.6.1.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier <i>in situ</i> (FTIR)	79
3.6.1.2	Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)	82
3.6.2	<i>Aspectos experimentales de las técnicas de caracterización espectroelectroquímicas</i>	85
3.6.2.1	<i>FTIRS In situ</i>	85
3.6.2.2	DEMS	87
4.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	91
4.1	Estudio de la reacción de oxidación de etanol y CO sobre nanopartículas de Pt y Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos	95
4.1.1	<i>Influencia del soporte carbonoso en la actividad de catalizadores de Pt/C para la reacción de oxidación de etanol y CO</i>	95

4.1.2	<i>Estudios espectroelectroquímicas para la reacción de oxidación de CO y etanol sobre Pt/C, Pt-Sn 3:1 / C y Pt-Sn 1:1 /C</i>	97
4.1.3	<i>Diseño de catalizadores eficientes de Pt-Sn para la oxidación de CO y etanol en ácido y alcalino</i>	99
4.2	Estudio de la reacción de oxidación de etanol sobre monocristales de Pt decorados sobre Sn	101
4.2.1	<i>Oxidación de etanol sobre electrodos monocristalinos de Pt modificados con Sn: Nuevas aportaciones al mecanismo mediante empleo de la espectrometría de masas electroquímica en línea</i>	101
4.3	Síntesis de nanocubos de Pt-Sn como catalizadores altamente eficientes y estables para la reacción de oxidación de etanol	103
4.3.1	<i>Nanocubos de Pt-Sn altamente eficientes y estables para la reacción oxidación de etanol</i>	103
5.	CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	107
CONCLUSIONES		
5.1	Estudio de la reacción de oxidación de etanol y CO sobre nanopartículas de Pt y Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos: Estudio de la composición de Pt-Sn y del soporte carbonoso	109
5.2	Estudio de la reacción de oxidación de etanol sobre monocristales de Pt decorados sobre Sn.	111
5.3	Síntesis de nanocubos de Pt-Sn como catalizadores altamente eficientes y estables para la reacción de oxidación de etanol	113
CONCLUSIONS		
5.1	Ethanol oxidation and CO oxidation reactions on Pt and Pt-Sn nanoparticles supported on carbon: Pt-Sn and carbon support influence on the reactions	115
5.2	Ethanol oxidation reaction study on Sn modified Pt single crystals	116
5.3	Highly efficient and stable Pt-Sn cubic core-shells for the ethanol oxidation reaction	118
6.	ANEXO I (Abreviaturas)	119
7.	ANEXO II (Publicaciones de la Tesis)	123
8.	ANEXO III (Publicaciones relacionadas con la Tesis)	

RESUMEN/SUMMARY

RESUMEN

En los últimos años se ha incrementado el interés por el desarrollo de nuevos sistemas energéticos, alternativos al uso de combustibles fósiles, respetuosos con el medio ambiente y sostenibles. Un ejemplo de este tipo de tecnologías son las pilas de combustible de etanol directo (DEFC), las cuales permiten la obtención de energía a partir de la oxidación electroquímica del etanol y cuya principal limitación radica en la búsqueda de catalizadores con una relación eficiencia catalítica/precio elevada. En este contexto, los catalizadores de Pt-Sn se han posicionado como firmes candidatos para la oxidación de etanol de forma eficiente. Sin embargo, para un desarrollo óptimo que los haga competentes en el mercado, es imprescindible una investigación y desarrollo más exhaustivo de los mismos.

De esta forma, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral se centra en el estudio fundamental de la influencia de la estructura superficial de los catalizadores de Pt-Sn en el mecanismo para la reacción de oxidación de etanol (ROE) y la oxidación de monóxido de carbono adsorbido (principal veneno catalítico durante la ROE), junto a la síntesis y caracterización de nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos, altamente eficientes para la ROE.

Para el estudio de la influencia de la estructura superficial del catalizador en las reacciones mencionadas se emplearon monocristales de Pt con geometría superficial bien definida (Pt (111), Pt (100) y Pt (110)), los cuales se decoraron con adátomos de Sn. Con ello, no sólo se comprobó la alta dependencia de la ROE y la reacción de oxidación de monóxido de carbono adsorbido con la estructura superficial del electrodo, sino también la mejora en la actividad de los catalizadores en presencia de Sn. Estos experimentos permitieron realizar un estudio acerca de la geometría con la que se adsorben los adátomos de Sn dependiendo de la estructura superficial de los electrodos de Pt, así como la variación de la actividad del electrodo con el recubrimiento de Sn. De esta manera fue posible establecer el valor de recubrimiento de Sn óptimo con el cual la actividad del electrodo de Pt para la ROE es máxima. El empleo de la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permitió, a su vez, investigar diferencias en el mecanismo para la ROE con la estructura superficial del electrodo de Pt, así como estudiar la influencia de Sn en el propio mecanismo.

Por lo tanto, el estudio con monocristales de Pt ayudó a comprender el papel de la estructura superficial en la electroactividad de los catalizadores de Pt-Sn para la ROE. Sin embargo, desde un punto de vista aplicado, el uso y comercialización de este tipo de electrodos para pilas de combustible resulta del todo inviable, ya que se precisa que muestren la máxima actividad posible a un coste apropiado. Esto se puede conseguir mediante el aumento de la relación área/masa del electrodo preparando catalizadores con tamaño de partículas muy pequeño. Con tal fin, durante la presente Tesis Doctoral, se sintetizaron nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre diferentes materiales carbonosos aplicando el método de reducción con ácido fórmico (FAM).

Para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores se emplearon diversas técnicas, las cuales permitieron determinar el tamaño de cristalita, el parámetro de red, la dispersión de las partículas sobre el soporte carbonoso, así como la composición total del catalizador y su composición en la superficie. Se utilizaron varios soportes carbonosos y relaciones atómicas de Pt-Sn diferentes con el fin de estudiar la influencia tanto de la naturaleza del soporte como de la cantidad de Sn en el catalizador, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono adsorbido y la ROE. La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudió mediante técnicas electroquímicas convencionales, como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Por otro lado, los cambios en el mecanismo de dichas reacciones promovidos por el uso de diferentes soportes carbonosos y diferentes relaciones atómicas Pt-Sn, se investigaron a partir de técnicas electroquímicas *in situ* como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier o la técnica de DEMS, mencionada anteriormente.

Por último, se aprovecharon los conocimientos adquiridos sobre la influencia de la estructura superficial de los electrodos de Pt-Sn y sobre la preparación de nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos, para sintetizar partículas de Pt-Sn con control de la estructura superficial (nanopartículas cúbicas de Pt-Sn), altamente eficientes para la ROE.

SUMMARY

In the last few years, the interest in developing new and more environmentally friendly energy systems as an alternative to the use of fossil fuels has drastically increased. Direct ethanol fuel cells (DEFCs) represent a clear example, since these cells can provide energy from the electrochemical oxidation of an abundant material as ethanol. The main problem lies on finding a catalyst with a high catalytic efficiency/cost ratio. In this sense, Pt-Sn catalysts have been positioned as strong candidates for the efficient oxidation of ethanol. However, for an optimum development in order to make them commercially competitive, an exhaustive research about the behavior of these catalysts for the oxidation of ethanol is necessary.

In this sense, the objective of this Doctoral Thesis is the fundamental study of the influence of Pt-Sn catalysts surface structure on the ethanol (EOR) and adsorbed carbon monoxide (main catalytic poison during the EOR) oxidation reactions, as well as the synthesis and characterization of highly efficient Pt-Sn nanoparticles supported on carbonaceous materials.

Well-defined Pt single crystals (Pt (111), Pt (100) and Pt (110)) decorated with Sn adatoms were employed to investigate the influence of the surface catalyst structure on the reactions previously mentioned. The use of Sn modified Pt single crystals allowed to demonstrate, not only the high dependence of the EOR and the adsorbed carbon monoxide oxidation reaction mechanisms on the surface catalyst structure, but also the improvement in the electrocatalytic activity by adding Sn adatoms. The geometry of the adsorption of Sn adatoms on Pt depending on Pt surface structure, as well as the difference in the electroactivity of the catalyst with Sn coverage, were also studied by using these electrodes. The optimum Sn coverage (value that exhibits the highest activity for EOR) was established. Differences in the mechanism toward the EOR and the influence of surface adatoms on the mechanism itself were elucidated applying differential electrochemical mass spectrometry (DEMS).

Although the role of Pt surface structure in the electrocatalytic activity of Pt-Sn catalysts toward EOR was investigated by the use of well-defined Pt single crystals, from a practical point of view, the use and commercialization of this type of electrodes is totally unrealistic, since catalysts with high catalytic efficiency but an appropriate cost are preferred. To fulfill this problem, the synthesis of nanocrystals with small sizes,

to obtain large specific areas, has received substantial research interest over the past decades. In this sense, during this Doctoral Thesis, Pt-Sn nanoparticles supported on different carbon materials were synthesized by the formic acid reduction method (FAM).

A series of techniques were employed for the physicochemical characterization of the synthesized catalysts in order to determine the crystallite size and the lattice parameter, to check the correct dispersion of the particles on the carbon support, as well as to elucidate the total and the surface catalyst composition. Different Pt-Sn atomic ratios and carbon supports were employed with the purpose of studying the influence of both, the nature of the support and the amount of Sn on the catalyst, for the adsorbed carbon monoxide oxidation reaction and the EOR. Conventional electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry and chronoamperometry, were used to analyze the electrocatalytic activity of the synthesized materials. On the other hand, spectroelectrochemical *in situ* techniques were applied in order to establish the changes in the mechanism promoted by the employment of different carbon supports and Pt-Sn atomic ratios.

Finally, the knowledge gained about the influence of the surface structure of the Pt-Sn electrodes on the activity toward the EOR and the Pt-Sn nanoparticles synthesis supported on carbon, was exploited to synthesize highly efficient shape-controlled Pt-Sn nanoparticles (cubic Pt-Sn nanoparticles).

JUSTIFICACIÓN

Debido a la fuerte demanda energética y los graves problemas ocasionados en la naturaleza por el uso de combustibles fósiles, en las últimas décadas se ha hecho mucho hincapié en la búsqueda de tecnologías alternativas para la obtención de energía. Entre ellas, las pilas de combustible son dispositivos que aprovechan el intercambio electrónico producido en reacciones electroquímicas con este fin. Para que estas reacciones electroquímicas presenten una cinética apropiada es necesario, además, el uso de materiales conocidos como *catalizadores* integrados en dichos dispositivos.

Una de las ventajas de estas pilas que promueve su uso, es su elevada eficiencia energética [Behret, 1996]. Como se puede observar en la Figura 1, la eficiencia que se obtiene con este tipo de tecnologías es mayor que la que se puede conseguir con el uso de sistemas dependientes de la gasolina. Esto es debido a que en las pilas tiene lugar una conversión directa del combustible en energía, mientras que mediante el uso de combustibles fósiles, se requiere de un proceso de combustión previo que convierta el combustible primero en calor (proceso limitado por el ciclo de Carnot) y posteriormente en energía mecánica. Además, durante el proceso de combustión se generan gases nocivos, como NO_x y SO_x , que no se producen mediante el uso de pilas de combustible.

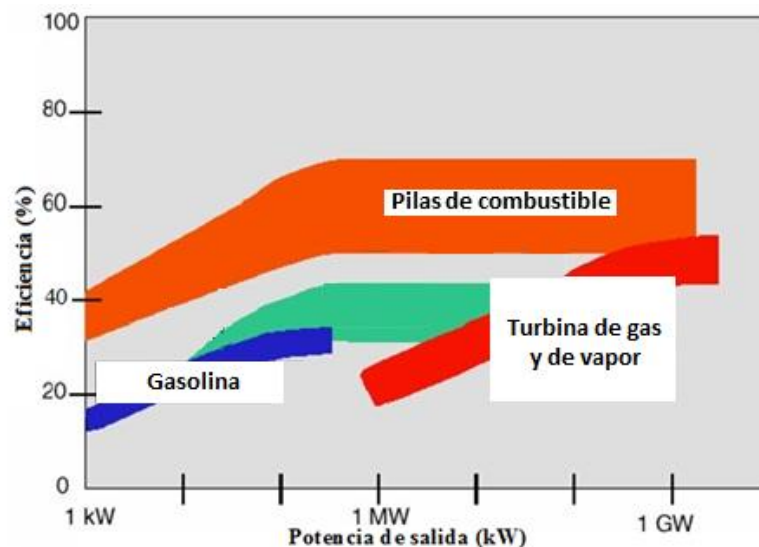


Figura 1. Comparación de la eficiencia energética de diferentes sistemas energéticos. Adaptado de [Behret, 1996]

Concretamente, las pilas de combustible de etanol directo (DEFC) son abastecidas con etanol como combustible para la obtención de energía eléctrica. Una de las grandes ventajas del empleo de etanol es que este alcohol puede obtenerse mediante un proceso sencillo de destilación a partir de la biomasa (origen renovable) en grandes cantidades para formar el denominado “bioetanol”. Además, durante la oxidación completa de etanol a dióxido de carbono en el interior de la pila se intercambian un elevado número de electrones ($12 e^-$), lo que se traduce en la obtención de una gran energía específica (8.01 kWh kg^{-1}) [Demirci, 2007; Li, 2010].

No obstante, uno de los principales inconvenientes que limita el desarrollo de este tipo de dispositivos y que impide en gran medida su comercialización, es el material empleado como catalizador de la reacción de oxidación de etanol (ROE). El metal que ha resultado ser, hasta la fecha, el más eficiente como electrocatalizador para la ROE es el Pt. Sin embargo, el uso de este metal presenta los siguientes problemas [Souza, 2002; Iwasita, 1994]:

- ◆ El Pt es un metal noble de elevado coste económico debido a su escasez en la naturaleza.
- ◆ La ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol no se produce de forma eficiente sobre Pt.
- ◆ Cuando se consigue la ruptura del enlace C-C se forman intermediarios C_1 , como el monóxido de carbono, que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos de Pt inactivando el electrocatalizador en un corto periodo de tiempo.
- ◆ Los sobrepotenciales necesarios para la oxidación de estos intermedios sobre Pt son altos.

La solución radica en el estudio de nuevos catalizadores para su uso en pilas tipo DEFC. En este sentido, en las últimas décadas, numerosos trabajos han demostrado que la combinación de Pt con metales de transición (Ru, Rh, Ni o Au) [Ianiello, 1999; Moraes, 2016; Wang, 2016; Erini, 2014] o metales del “bloque p” (como el Sn) [Rizo, 2017; Du, 2014; Erini, 2014], mejoran en gran medida la eficiencia catalítica de los electrodos de Pt para la ROE. De todos los catalizadores bimetalicos basados en Pt, los electrodos de Pt-Sn han resultado afianzarse como los mejores para la reacción de oxidación de etanol.

Por otro lado, se ha demostrado que esta reacción es fuertemente dependiente de la estructura superficial del catalizador de Pt [Rizo, 2016; Lai, 2009; Colmati, 2009], por lo que dependiendo de la geometría de la superficie expuesta, el mecanismo que tiene lugar durante la reacción, y por lo tanto, la actividad electrocatalítica de Pt, es diferente.

En base a los aspectos comentados anteriormente, esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de la influencia de la estructura superficial de los catalizadores de Pt-Sn sobre la actividad para la ROE, empleando superficies monocristalinas, nanopartículas sin estructura controlada soportadas sobre diferentes materiales carbonosos y nanopartículas cúbicas soportadas. Se analiza también el efecto del soporte carbonoso y de la relación Pt:Sn en el catalizador sobre el mecanismo y eficiencia de los materiales sintetizados.

Bibliografía

Behret, H. Karl Kordesch und Günter Simader: Fuel Cells and Their Applications, VCH, Weinheim, 1996. ISBN 3-527-28579-2, DM 248,—. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **100**, 1922-1922 (1996).

Colmati, F., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Berna, A., Herrero, E. & Feliu, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 9114-9123 (2009).

De Souza, J., Queiroz, S., Bergamaski, K., Gonzalez, E. & Nart, F. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9825-9830 (2002).

Demirci, U. B. Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells. *Journal of Power Sources* **173**, 11-18 (2007).

Dong, L., Gari, R. R. S., Li, Z., Craig, M. M. & Hou, S. Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon* **48**, 781-787 (2010).

Du, W., Yang, G., Wong, E., Deskins, N. A., Frenkel, A. I., Su, D. & Teng, X. Platinum-tin oxide core–shell catalysts for efficient electro-oxidation of ethanol. *Journal of American Chemical Society* **136**, 10862-10865 (2014).

Erini, N., Loukrakpam, Rameshwari, Petkov, V., Baranova, E. A., Yang, R., Teschner, D., Huang, Y., Brankovic, S. R. & Strasser, P. Ethanol Electro-Oxidation on Ternary Platinum–Rhodium–Tin Nanocatalysts: Insights in the Atomic 3D Structure of the Active Catalytic Phase. *ACS Catalysis* **4**, 1859-1867 (2014).

Ianniello, R., Schmidt, V. M., Rodríguez, J. L. & Pastor, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **471**, 167-179 (1999).

Iwasita, T. & Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta* **39**, 531-537 (1994).

Lai, S. C. & Koper, M. T. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 10446-10456 (2009).

Li, M., Kowal, A., Sasaki, K., Marinkovic, N., Su, D., Korach, E., Liu, P. & Adzic, R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt: Rh: Sn ratios. *Electrochimica Acta* **55**, 4331-4338 (2010).

Moraes, T. S., Neto, R. C. R., Ribeiro, M. C., Mattos, L. V., Kourtelesis, M., Ladas, S., Verykios, X. & Noronha, F. B. Ethanol conversion at low temperature over CeO₂–Supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst. *Applied Catalysis B:Environmental* **181**, 754-768 (2016).

Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E. & Koper, M. Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry. *ChemElectroChem* (2016).

Rizo, R., Sebastián, D., Lázaro, M. J. & Pastor, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B:Environmental* **200**, 246-254 (2017).

Wang, H., Jiang, K., Chen, Q., Xie, Z. & Cai, W.-B. Carbon monoxide mediated chemical deposition of Pt or Pd quasi-monolayer on Au surfaces with superior electrocatalysis for ethanol oxidation in alkaline media. *Chemistry Communications*. **52**, 374-377 (2016).

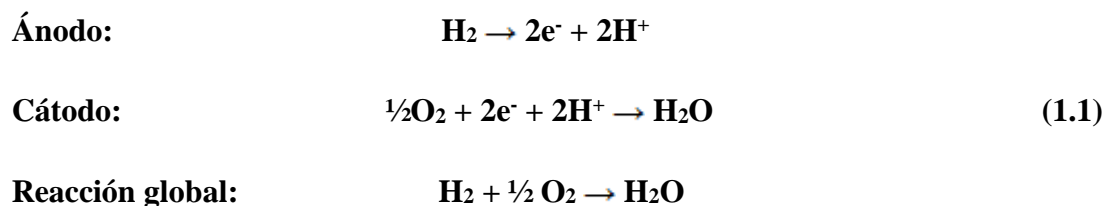
1. INTRODUCCIÓN

1.1 Pilas de combustible de etanol directo (DEFCs)

William Robert Grove fue uno de los pioneros en el estudio de la tecnología de las pilas de combustible así como el inventor de la primera pila en 1839, aunque para su impulso definitivo hubo que esperar hasta los años 1960, cuando la NASA empleó este tipo de dispositivos en las expediciones Gemini y Apollo [Alonso-Vante, 2003; Carrette, 2001]. En términos generales, una pila de combustible es un dispositivo que permite la conversión de la energía química, contenida en un combustible, en energía eléctrica, a partir del abastecimiento continuo de combustible. Esta producción de electricidad se lleva a cabo mediante un proceso electroquímico, por lo que, a diferencia de otros dispositivos que necesitan de un proceso de combustión para llevarlo a cabo, las pilas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, haciendo que su eficiencia sea considerablemente más alta [Vielstich, 2003].

Usualmente las pilas de combustible se clasifican en función al tipo de electrolito con el cual operan. Así, entre los diferentes tipos de pilas de combustible se encuentran las pilas de carbonato fundido (MCFCs), las pilas de óxido sólido (SOFCs), las pilas de ácido fosfórico (PAFCs), las pilas alcalinas (AFCs) y las pilas de membrana polimérica (PEFCs) [Aricó, 2001].

Las PEFCs, en particular, emplean una membrana de un polímero sólido conductor de protones como electrolito, usualmente formado por un ionómero (generalmente, el polímero perfluorosulfonado conocido como Nafion[®]), con alta conductividad iónica y un buen aislante eléctrico. La gran ventaja en el uso de este tipo de dispositivos es la baja temperatura a la cual operan, ya que, a diferencia del resto de pilas mencionadas anteriormente, estas permiten obtener energía eléctrica a temperaturas próximas a la ambiente. Comúnmente, las PEMFCs operan mediante el abastecimiento de hidrógeno por el ánodo y oxígeno en el cátodo, teniendo lugares las siguientes reacciones en cada uno de los polos de la pila:



La oxidación del hidrógeno suministrado tiene como producto la generación de protones que atraviesan la membrana polimérica, mientras que los electrones producidos durante la reacción electroquímica circulan a través del circuito externo de la pila, permitiendo el abastecimiento de energía eléctrica (Figura 1.1).

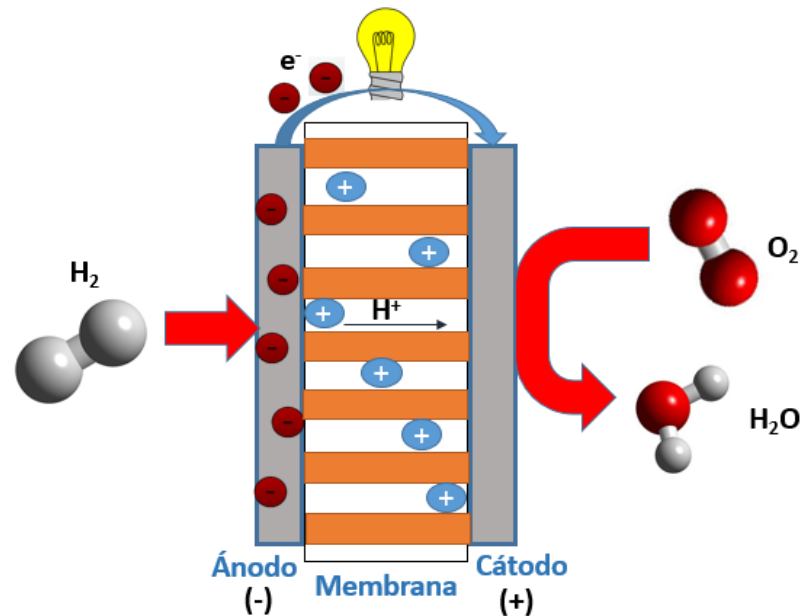


Figura 1.1. Componentes y funcionamiento de una PEMFC

Sin embargo, el uso de hidrógeno como combustible conlleva una serie de desventajas [Kreuer, 2001]:

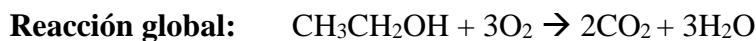
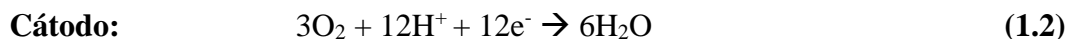
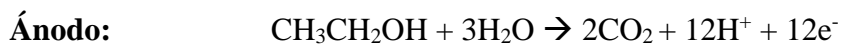
- ◆ El hidrógeno es un gas, lo cual dificulta su almacenamiento y distribución.
- ◆ El hidrógeno no se puede extraer de forma directa de la naturaleza y requiere de un proceso previo de producción.
- ◆ La densidad energética volumétrica no es demasiado elevada (durante su oxidación únicamente se obtienen 2 electrones por mol).

Es por ello que se ha planteado el uso de alcoholes como alternativa al empleo de hidrógeno molecular. De esta forma las PEMFCs evolucionaron a las denominadas pilas de combustible de alcohol directo (DAFCs), las cuales se diferencian de las anteriores en el uso de alcohol como combustible, en lugar de hidrógeno. Entre los alcoholes más empleados, debido a su fácil electrooxidación, se encuentran el metanol y el etanol, dando lugar a las denominadas pilas de metanol directo (DMFCs) y de etanol directo (DEFCs), respectivamente. Aunque la potencia que se obtiene en estas últimas es

menor, sin embargo, una serie de ventajas relacionadas con el uso de etanol como combustible en lugar de metanol, hacen que el desarrollo de las pilas DEFCs despierte un gran interés en la comunidad científica [Antolini, 2007] . Estas ventajas son:

- ◆ El etanol es menos tóxico que el metanol.
- ◆ El etanol es menos inflamable que el metanol.
- ◆ Es posible la obtención de etanol de forma relativamente fácil y sostenible a partir de la biomasa, mediante procesos de fermentación de azúcar proveniente de cultivos de maíz, caña de azúcar, etc., o a partir de residuos agrícolas y forestales.
- ◆ La densidad energética volumétrica que se obtiene a partir de etanol (12 electrones por mol de etanol) es mayor que la obtenida a partir de la oxidación de metanol (6 electrones por mol de metanol).

Las reacciones que tienen lugar en una pila de etanol son:



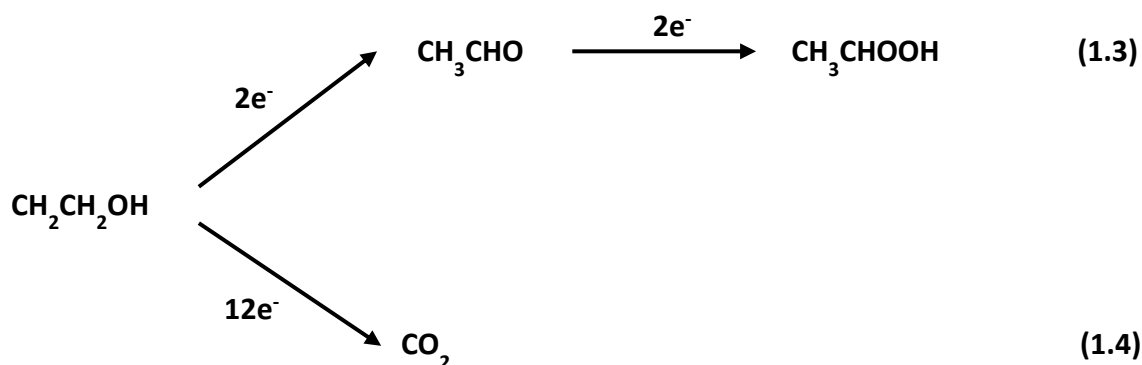
El uso de catalizadores es imprescindible en el desarrollo de las DEFCs, ya que las reacciones electroquímicas que hacen posible el funcionamiento de este tipo de dispositivos tienen una cinética lenta. El metal más empleado, debido a su alta eficiencia catalítica tanto como ánodo como cátodo, es el platino [Rizo, 2016]. Sin embargo, este metal es muy caro y la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol es difícil sobre el mismo. Por otro lado, la disociación de dicho enlace, a su vez, conlleva la formación de intermedios que se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador inactivándolo rápidamente y estos intermediarios necesitan de altos sobrepotenciales para ser oxidados [Iwasita, 1994]. Éste es el principal problema que hace que las DEFCs sean poco competitivas en el mercado, cuya posible solución radica en la elaboración de catalizadores basados en Pt, como los catalizadores de Pt-Sn, los cuales han demostrado ser los candidatos más firmes como catalizadores bimetalicos para la oxidación del etanol.

1.2 Mecanismo general de la ROE sobre Pt

El Pt es el metal más eficiente como catalizador para la ROE en pilas de combustible. Sin embargo, la relación actividad catalítica/precio de este metal no es lo suficientemente satisfactoria, ya que su coste es muy alto (28 €/g aproximadamente), representando por sí solo un 54% del coste total de una pila de combustible [Teng, 2013].

Para mejorar la eficiencia catalítica de los electrodos de Pt es imprescindible conocer el mecanismo a través del cual transcurre la ROE sobre el mismo. En este sentido, numerosos estudios han tratado de establecer la sucesión de reacciones que tienen lugar durante la ROE sobre Pt, así como conocer la naturaleza de los intermediarios y productos que intervienen. El primer trabajo acerca del mecanismo de la ROE sobre Pt se remonta a la década de 1950 [Srinivasan, 2013], en el cual se postuló por primera vez un mecanismo general de doble vía para la ROE sobre electrocatalizadores de Pt:

- ◆ La vía (1.3) describe la oxidación incompleta de etanol para dar acetaldehído y su posterior oxidación a ácido acético. Esta vía conlleva el intercambio de únicamente 2 electrones en cada etapa, sin que tenga lugar la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol.
- ◆ La vía (1.4), por otro lado, contempla la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol y la oxidación completa de etanol a CO₂, en una reacción que involucra un total de 12 electrones intercambiados.



Esquema 1.1. Mecanismo general de la ROE sobre Pt

A priori, desde un punto de vista energético, la vía (1.4) resulta más interesante debido a que permite obtener un rendimiento energético mayor (12 electrones) que por medio de la oxidación incompleta de etanol en la vía (1.3) (4 electrones). Sin embargo, la vía (1.4) implica la formación de monóxido de carbono adsorbido (CO_{ads}), como principal veneno catalítico, además de intermedios hidrocarbonados adsorbidos de un carbono (CH_x) que contribuyen a la rápido envenenamiento de la superficie electrocatalítica de Pt y cuya oxidación requiere de la aplicación de altos potenciales [Iwasita, 1994].

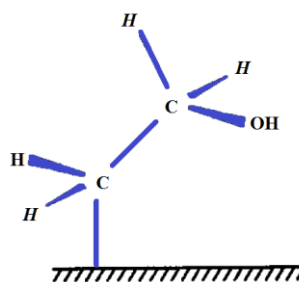
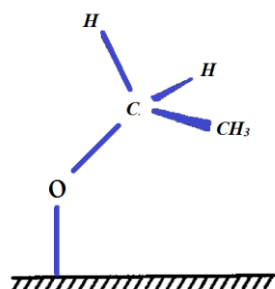
La combinación de métodos electroquímicos tradicionales, como la voltamperometría cíclica (CV), con métodos espectroscópicos *in situ*, como la *espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)* y la *espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)*, permite investigar la naturaleza del gran número de etapas que transcurren durante la ROE, para las cuales se han descrito más de 40 posibles intermedios volátiles y adsorbidos [Wang, 2008].

A finales de la década de 1980, Weaver y colaboradores [Leung, 1988; Leung, 1989; Gao, 1989] emplearon la técnica de espectroscopía FTIR *in situ* para estudiar la ROE sobre superficies de Pt en medio ácido, demostrando que la vía (1.3) prevalecía sobre la vía (1.4), siendo el ácido acético y el acetaldehído los productos mayoritarios obtenidos durante la reacción, mientras que la producción de CO_2 era minoritaria. Estos trabajos permitieron, por primera vez la cuantificación de los productos durante la ROE, proporcionando valores del coeficiente de absorción efectiva (ϵ_{eff}) para el CO_2 , el ácido acético y el acetaldehído, siendo éstos de $3,5 \times 10^4$, $5,8 \times 10^3$ y $2,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, respetivamente. Mediante las intensidades integradas de las bandas de IR correspondientes a cada producto (A_i), fueron capaces de calcular el rendimiento para cada producto de la oxidación del etanol, así como cuantificar la cantidad de cada especie Q_i (mol/cm^2) dentro de la capa fina formada entre la superficie del electrodo y la ventana óptica, haciendo uso de los coeficientes de absorción efectiva previamente calculados y de la siguiente ecuación:

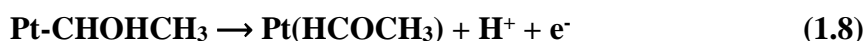
$$Q_i = \frac{A_i}{\epsilon_{\text{eff}}} \quad (1.5)$$

Años más tarde, Pastor e Iwasita [Iwasita, 1994], mediante el uso de etanol marcado isotópicamente y el empleo de las técnicas DEMS y FTIR *in situ*, desarrollaron

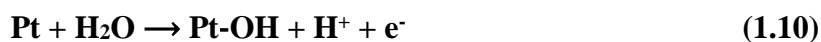
una investigación más exhaustiva acerca del mecanismo a partir del cual tiene lugar la ROE sobre Pt. Sus trabajos mostraron que, además del CO_{ads} , se adsorben otras especies hidrocarbonadas durante la reacción sobre la superficie de Pt, las cuales son difíciles de oxidar a bajos potenciales, por lo que, al igual que el CO_{ads} , contribuyen al envenenamiento de los sitios activos de Pt. Encontraron especies adsorbidas que permitieron confirmar que el etanol podía adsorberse tanto por el átomo de carbono alfa al grupo OH como por el oxígeno, por medio de las siguientes reacciones:



Estas dos reacciones se consideran las etapas iniciales de la ROE sobre Pt, contribuyendo ambas a la adsorción total de la molécula de etanol, aproximadamente, en la misma medida. Sin embargo, la unión por el oxígeno ($\text{Pt-OCH}_2\text{CH}_3$) es relativamente estable, mientras que la unión por el carbono alfa (Pt-CHOHCH_3) da pie a la rápida deshidrogenación del alcohol para formar acetaldehído:



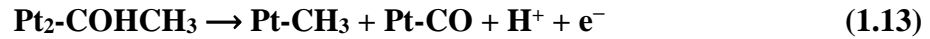
O bien, el acetaldehído adsorbido puede oxidarse a ácido acético vía OH_{ads} sobre Pt mediante las siguientes reacciones:



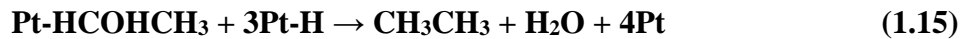
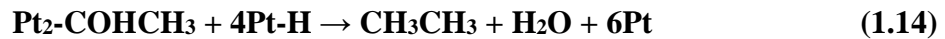
Por otro lado, si hay sitios de Pt libres, el alcohol unido por el carbono alfa puede desprotonarse y unirse a 2 átomos de Pt de acuerdo a la siguiente reacción:



Formando un nuevo adsorbato que no puede desorberse para dar acetaldehído, teniendo lugar la ruptura del enlace C-C:



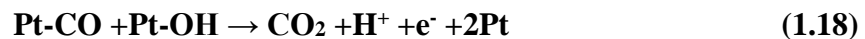
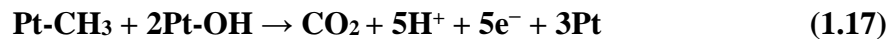
A potenciales menores de 0,2 V vs. ERH, en presencia de hidrógeno adsorbido, la molécula de etanol adsorbida puede dar lugar también a la formación de etano mediante las siguientes reacciones:



Mientras que las especie CH_3 adsorbidas, formadas en la reacción (1.13), pueden dar lugar, en el mismo rango de potenciales, a la formación de metano:



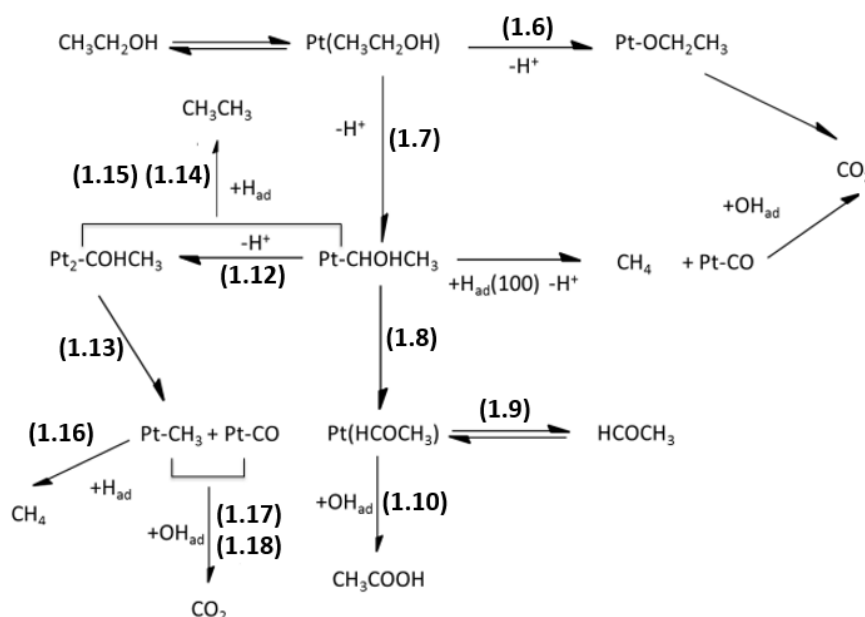
Por otro lado, a potenciales más positivos, las especies CH_3 y CO adsorbidas pueden oxidarse vía OH_{ad} , de forma análoga a lo ocurrido en las reacciones (1.10) y (1.11), dando lugar a la formación de CO_2 :



Recientemente, Florez y colaboradores recopilaron, en un sencillo esquema (Esquema 1.2), la información descrita arriba sobre el mecanismo para la ROE sobre Pt [Florez, 2016]:

Las reacciones (1.11), (1.17) y (1.18) siguen un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el cual es necesario la presencia de especies oxigenadas, como OH_{ads} proveniente de la hidrólisis de la molécula de agua, para iniciar la oxidación. Por lo tanto, la distribución de los productos formados durante la reacción dependen en gran medida de la naturaleza del electrolito, que condiciona el pH y los aniones presentes en

la disolución, o de la concentración de etanol [Lai, 2010; Buso, 2013; Paulino 2015]. Con relación a esto último, Camara e Iwasita [Cámara, 2005] emplearon la técnica de FTIR *in situ* para estudiar, de forma sistemática, el efecto de la concentración de etanol en la distribución de los productos obtenidos durante la ROE sobre Pt. Así, observaron que la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol era más significativa a bajas concentraciones de etanol y que la formación de acetaldehído era despreciable. Sin embargo, para concentraciones de etanol elevadas, se inhibe la formación de CO₂ y ácido acético, mientras que acetaldehído es el producto mayoritario.

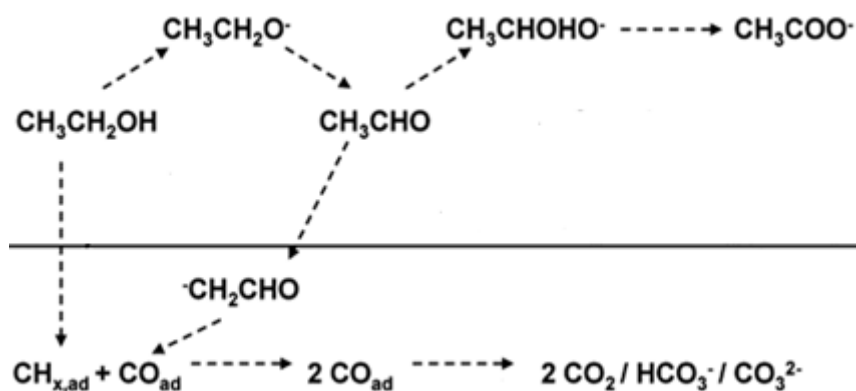


Esquema 1.2. Reacciones implicadas en la ROE sobre Pt en medio ácido (adaptado de [Florez, 2016])

Por otro lado, como ya se ha mencionado, el pH del electrolito puede afectar en gran medida en el mecanismo para la ROE. Koper y colaboradores [Lai, 2010; Vigier, 2004] estudiaron la electroactividad y el mecanismo de la ROE sobre Pt en medio básico. En dichas experiencias demostraron que la actividad para la ROE sobre estos electrodos aumenta significativamente cuando el pH del electrolito soporte es mayor de 10. Mediante el empleo de FTIR *in situ* fueron capaces de detectar nuevos intermedios y productos en medio básico, y con ello, proponer un mecanismo general a pH > 11 (Esquema 1.3).

Por otro lado, Christensen y colaboradores [Christensen, 2012] estudiaron también la ROE en medio alcalino mediante FTIR *in situ* y observaron que, a diferencia

de lo que ocurre en medio ácido, en medio alcalino los intermediarios prefieren interactuar con los sitios activos de Pt por medio del átomo de oxígeno antes que por el átomo de carbono alfa al grupo OH de la molécula de etanol, siendo el ion acetato el producto predominante de la reacción. A su vez, postularon la formación de la especie $\text{Pt-CH}_2\text{-C(=O)-O-Pt}$ como posible intermediario de la reacción.



Esquema 1.2: Reacción para la ROE sobre Pt en medio básico (adaptado de [Lai, 2010])

Sin embargo, como ya se ha mencionado, en la ROE sobre Pt intervienen un gran número de especies adsorbidas en procesos superficiales. Por lo tanto, el mecanismo no sólo se ve influenciado por el electrolito, sino también por la estructura superficial de Pt. Así pues, un estudio detallado de la influencia de la morfología de la superficie de Pt en la ROE resulta imprescindible para comprender, y por consiguiente, tratar de mejorar, la eficiencia electrocatalítica de estos electrodos.

1.3 Influencia de la estructura superficial de Pt en la ROE

En las últimas décadas se han publicado numerosos trabajos que demuestran la fuerte influencia de la estructura superficial del Pt en el mecanismo para la ROE. Esto es debido a que esta reacción transcurre con intermediarios adsorbidos y estos intermediarios modifican los niveles energéticos de sus orbitales moleculares al interactuar con la superficie, variando las energías de activación y posibilitando nuevas vías de reacción. Es por ello que resulta importante evaluar en profundidad la influencia de la morfología de la superficie de Pt en el mecanismo de la ROE desde un punto de vista fundamental,

mediante el empleo de los denominados *monocristales* de Pt con geometría superficial definida.

1.3.1 Estructura de los monocristales de Pt

La estructura cristalina del Pt es cúbica centrada en las caras (fcc), como la que se representa en la Figura 1.2.

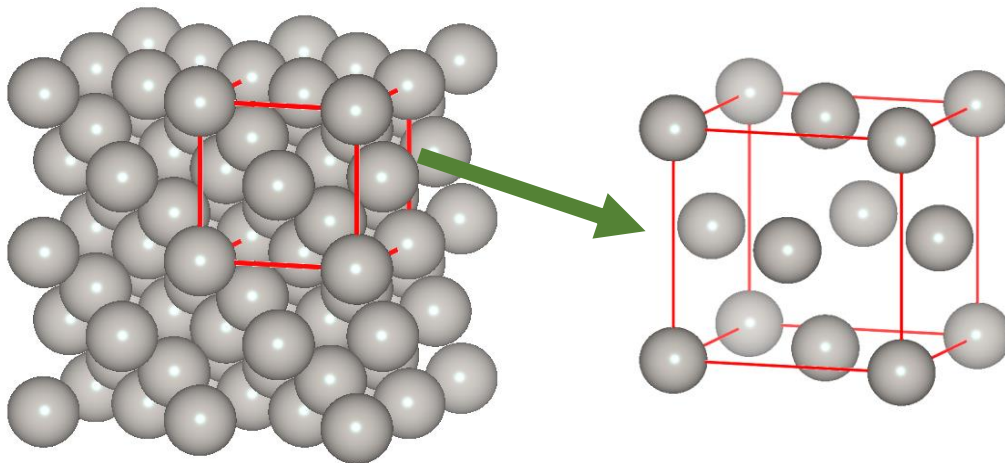


Figura 1.2. Modelo de la celda unidad de una estructura tipo fcc

La orientación geométrica de una superficie suele nombrarse mediante sus índices de Miller, que se definen considerando cómo el plano que contiene esta superficie (o cualquier plano paralelo) intercepta los principales ejes cristalográficos del sólido. Este conjunto de números se utilizan para identificar de forma única ese plano o superficie. Para una estructura cristalina fcc (como la del Pt), existen tres maneras diferentes de disponer los átomos para obtener la mínima energía superficial, las cuales corresponden con los planos (100), (110) y (111). Estas superficies se denominan *planos basales* y contienen un único tipo de simetría. Cada uno de estos planos se encuentra representado en la Figura 1.3.

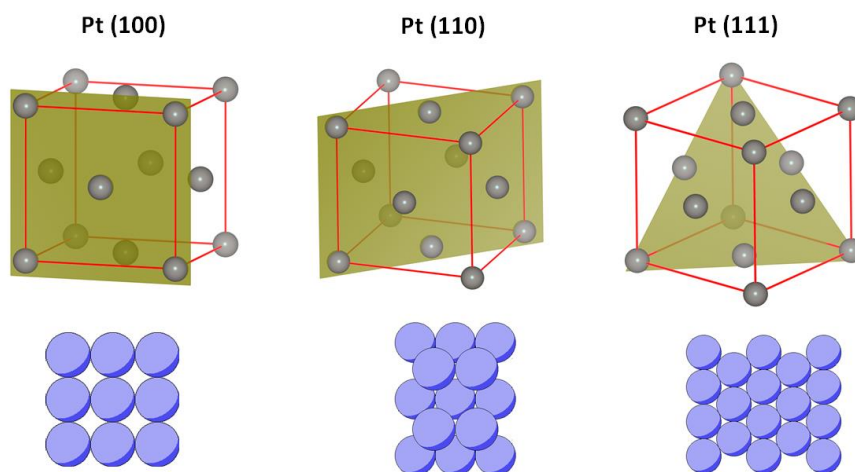


Figura 1.3. Celdilla unidad y modelo de esferas sólidas para los planos base de la estructura fcc de Pt

Así, si cortamos un cristal ideal de Pt por uno de sus planos de mínima energía, se consiguen los denominados planos basales. También es posible obtener superficies planas casi paralelas a un plano basal particular, las cuales se denominan *superficies vecinales*, con índices de Miller mayores. Cuando las estructuras ideales se componen de terrazas planas separadas por escalones monoatómicos se denominan *superficies escalonadas*. El uso de electrodos con esta geometría permite conocer la influencia de los defectos en las superficies planas ideales. Estos escalones tienen un menor índice de coordinación y son, generalmente, más reactivos que los átomos sobre una superficie sin defectos. La razón de la mayor actividad en los defectos se debe a la alteración electrónica en dichos sitios, ya que la banda “d” local se estrecha alcanzando energías cercanas a las del nivel de Fermi. Esto resulta en una mayor energía de adsorción para muchos adsorbatos en los escalones, y en consecuencia, de acuerdo con la relación Bronsted-Polanyi [Massel, 1996], menores energías de activación en las reacciones de disociación de las especies adsorbidas en dichos defectos.

1.3.2 Estudios de la ROE sobre monocristales de Pt

Los primeros estudios con monocristales de Pt datan de las décadas 60 y 70 del siglo pasado [Will, 1965; Hubbard, 1978; Yeager, 1978; Yamamoto, 1978]. Sin embargo, no fue hasta principio de los años 80 cuando se desarrolló el método de tratamiento a la llama como nuevo método para preparación de estos electrodos

[Clavilier, 1980]. Dicho procedimiento permitió, por primera vez, obtener superficies ordenadas y limpias con alta reproducibilidad de los resultados electroquímicos de forma sencilla. Uno de los trabajos pioneros acerca del mecanismo de la ROE sobre monocristales de Pt fue elaborado por Weaver y colaboradores [Chang, 1990]. En él estudiaron la reacción mediante FTIR *in situ* sobre los tres planos base de Pt y descubrieron que, sobre Pt (111), la ROE sigue principalmente la vía de 4 electrones para formar ácido acético. Sin embargo, sobre Pt (100) y (110) la formación de ácido acético se inhibe casi por completo en el rango de potenciales donde los venenos quimisorbidos aún no se han oxidado a CO₂ y la vía de oxidación de 2 electrones a acetaldehído es dominante en esas condiciones.

No obstante, el mecanismo para la ROE sobre Pt también depende del pH del electrolito soporte, por lo que, en ese mismo año, Leger y colaboradores [Morin, 1990] estudiaron la influencia de la estructura de Pt en la ROE, tanto en medio ácido como en medio básico, mediante voltamperometría cíclica. En medio alcalino encontraron las mayores actividades para el Pt (110) y el (111), mientras que en medio ácido perclórico el plano de Pt (110) mostraba mayores corrientes, aunque se envenenaba con mayor rapidez que la superficie de Pt(111). También observaron una menor desactivación de la superficie en medio alcalino que en medio ácido, siendo el electrodo de Pt (100) el que se envenenaba más rápido por la adsorción de intermedios catalíticos durante la reacción.

Sin embargo, no fue hasta 2009 cuando Feliu y colaboradores [Buso, 2009] estudiaron en detalle las diferencias en el mecanismo entre medio ácido y alcalino para la ROE sobre los tres planos de base mediante espectroscopía infrarroja. En medio ácido confirmaron que el principal producto de la oxidación del etanol es el ácido acético, siendo el acetaldehído el segundo producto mayoritario, como ya describieron Weaver y colaboradores anteriormente [Chang, 1990]. Sin embargo, un análisis más detallado de los espectros IR permitió concluir que la oxidación de etanol sobre superficies de Pt (111) se produce casi exclusivamente siguiendo la vía de oxidación incompleta sin ruptura del enlace C-C, aunque fue posible observar cierta cantidad de CO_{ads}, probablemente debido a la oxidación de etanol en los defectos. Por otro lado, la superficie de Pt (100) se desactiva rápidamente con CO_{ads} a bajos potenciales, el cual se oxida entre 0,65 y 0,80 V vs ERH liberando sitios activos del metal, permitiendo que la molécula de etanol pueda oxidarse a acetaldehído y ácido acético a partir de este

potencial. La superficie de Pt (110), por su parte, presenta la mayor actividad catalítica para la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol en medio ácido, dando lugar a la formación de CO_{ads} , tanto proveniente de etanol como de acetaldehído, ya que la oxidación a ácido acético está más impedida en esta superficie que en las otras dos.

Sin embargo, en medio alcalino, aunque la actividad es mayor que en medio ácido, la ruptura del enlace C-C no está favorecida en ninguna de las superficies de Pt y la actividad del electrodo disminuye dramáticamente con el tiempo debido a la formación y polimerización de la molécula de acetaldehído, que se adsorbe sobre la superficie del electrodo, bloqueando los sitios activos.

Más allá de las estructuras planas ideales de Pt, la inclusión de defectos sobre la superficie influye en gran medida en la reactividad del electrodo y, por lo tanto, en el mecanismo de la ROE sobre Pt. De esta manera, con el fin de estudiar la reacción sobre superficies con defectos de forma controlada, Tarnowsky y colaboradores [Tarnowsky, 1997] emplearon superficies escalonadas con geometría de terraza (111) y escalones (100). Mediante cromatografía iónica detectaron una gran cantidad de ácido acético sobre Pt (111), responsable de un 30 % del total de la corriente de oxidación de etanol. Sin embargo, al aumentar la densidad de escalón con geometría (100) observaron una disminución de la cantidad de ácido acético obtenido, demostrando así que la vía de 4 electrones se inhibe en superficies con alta densidad de sitios con bajo índice de coordinación.

Por otro lado, Koper y colaboradores [Lai, 2009], mediante el uso de superficies con terrazas (111) y escalones (110), establecieron que la ruptura de C-C de la molécula de etanol sobre los escalones (110) es lenta y que la formación de acetaldehído es mayoritaria; pero que la ruptura del enlace C-C de la molécula de acetaldehído, una vez formado este intermedio, está favorecida sobre escalones (110). Pero, al igual que pasaba sobre superficies planas ideales, el pH del electrolito soporte también afecta en gran medida al mecanismo para la ROE sobre planos escalonados. En este sentido, los mismos autores demostraron que las especies tipo $\text{CH}_{\text{x,ad}}$, formadas a partir de la ruptura del enlace C-C de etanol y/o acetaldehído, se oxidan fácilmente a CO_{ad} a 0,45 V en medio ácido, independientemente de la estructura superficial de Pt, al contrario que en medio alcalino. En los sitios (110), la oxidación a CO_{ad} se produce rápidamente a potenciales menores de 0,10 V vs ERH, mientras que en terrazas de geometría (111) las especies $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ no se oxidan hasta 0,55 V vs ERH en medio alcalino.

Pero la actividad del electrodo de Pt no sólo es posible modificarla mediante la inclusión de defectos sobre los planos ideales de Pt, sino que también se ha comprobado que la modificación de estos planos mediante la deposición de ciertos adátomos metálicos a nivel de monocapa puede mejorar la eficiencia catalítica del electrodo [Flórez, 2016; El Shafei, 2010; Massong, 2001; Del Colle, 2008; Zheng 2008; Rizo, 2016; Figueiredo, 2014]. Desde un punto de vista fundamental, la adsorción de adátomos sobre monocristales de Pt permite una modificación localizada de la superficie con un control adecuado de la estructura, necesaria para el estudio de la reactividad del material en la ROE, como ya se ha mencionado. En algunos casos se pueden controlar también la ubicación y geometría de las especies adsorbidas, logrando una distribución regular de los adátomos y permitiendo investigar los parámetros estructurales en gran detalle.

1.3.3 Modificación de monocristales con adátomos: efecto en la actividad electrocatalítica

En general, el efecto en la actividad electrocatalítica del segundo metal se ha asociado a tres posibles causas principales:

- ◆ **Efecto ligando:** se produce cuando el adátomo cambia el estado electrónico de los átomos vecinos obligando a que adopten posiciones diferentes a sus posiciones en el equilibrio, y haciendo así que moléculas que con Pt puro quedaban fuertemente adsorbidas sobre el mismo, en presencia del adátomo se enlacen más debilmente.
- ◆ **Efecto bifuncional:** tiene lugar en presencia de átomos hidrófilos que son capaces de suministrar especies oxigenadas a sobrepotenciales menores que con Pt puro, lo que permite la oxidación de intermediarios adsorbidos sobre Pt a potenciales más negativos.
- ◆ **Efecto de tercer cuerpo:** este efecto implica el bloqueo selectivo, por parte del adátomo, de sitios de adsorción de Pt. En muchos casos, algunos intermedios requieren más de un sitio activo de Pt para poder adsorberse, por lo que este bloqueo selectivo puede impedir que ciertos intermedios se adsorban evitando la inactivación progresiva del metal noble durante la reacción.

A pesar de que a lo largo de las últimas décadas se han estudiado numerosos metales que, en combinación con el metal noble, muestran una mejora de su actividad catalítica para la ROE, los catalizadores bimetalicos que han mostrado el mejor comportamiento para esta reacción han sido los catalizadores de Pt-Sn [Rizo 2016; Asgardí, 2015; Wang 2016]. Es por ello que este trabajo se ha centrado en el estudio y diseño de catalizadores con esta combinación bimetalica.

1.3.4 Modificación de monocristales con adátomos de Sn

Para la modificación de superficies de Pt con adátomos se han descrito diversos métodos, entre los que destacan la *modificación mediante aplicación de potencial* (UPD) y la *modificación por adsorción irreversible* (IRA), debido a que son procedimientos fáciles de realizar y a su reproducibilidad. La presencia de adátomos sobre la superficie del electrodo de Pt puede alterar sus propiedades electrónicas y químicas, y como consecuencia, es posible optimizar las propiedades catalíticas del electrodo hacia una determinada reacción.

En el caso del depósito por UPD, los iones metálicos están siempre en disolución, lo cual influye en el cálculo preciso del recubrimiento de la superficie de Pt por el adátomo, haciendo complicado el estudio de las propiedades de los electrodos modificados con un segundo metal. Además, este procedimiento requiere la aplicación de un potencial de reducción externo. En cambio, el método IRA presenta como ventaja que la adsorción del adátomo puede hacerse fuera de la celda electroquímica y no es necesaria la aplicación de potencial. Tras la adsorción del adátomo, el electrodo se transfiere a la celda electroquímica que contiene la disolución de estudio (en la que el metal no está presente), y de esta manera el recubrimiento de Pt por parte del adátomo se logra determinar con precisión, de forma que los procesos superficiales y las propiedades electrocatalíticas del electrodo modificado puedan investigarse en detalle.

Las propiedades electroquímicas de las adcapas de Sn sobre Pt se han estudiado en numerosas ocasiones sobre superficies policristalinas. Sin embargo, con el fin de obtener una modificación localizada y un control adecuado de la estructura del Pt, en los últimos años se han diseñado experiencias que implican la modificación de superficies monocristalinas de Pt con adátomos de Sn.

Stamenkovic y colaboradores estudiaron mediante FTIR *in situ* las propiedades electrocatalíticas para la adsorción y oxidación de CO sobre monocristales bimetálicos (aleaciones) de Pt₃Sn (110) y Pt₃Sn (111) (Figura 1.4) [Stamenkovic 2003, 2005].

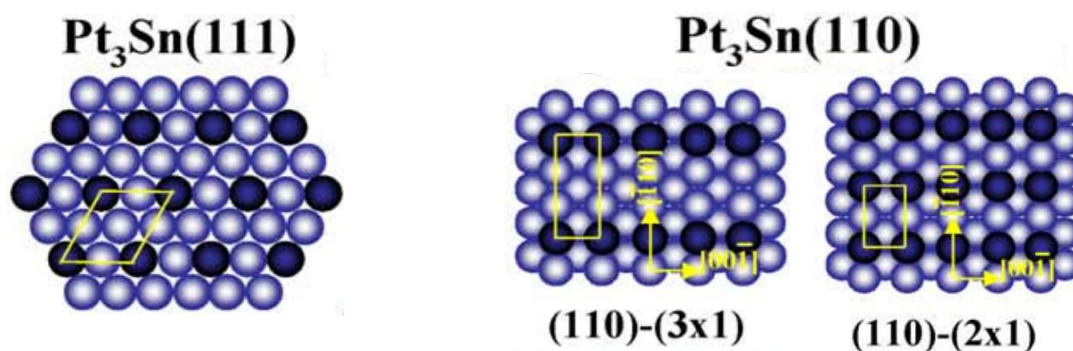


Figura 1.4. Estructura monocristales de Pt₃Sn(111) y Pt₃Sn(110) [Stamenkovic 2005]

En dichos trabajos comprobaron que la oxidación del CO_{ads} comenzaba a potenciales menores de 0,1 V (vs ERH), lo que demostraba la gran tolerancia al CO de los catalizadores de Pt-Sn. Atribuyeron esa alta actividad catalítica a efectos electrónicos, a la geometría del plano cristalino expuesto a la disolución y a la repulsión intermolecular entre especies adsorbidas sobre las aleaciones de Pt₃Sn (hkl).

Con respecto a la modificación de monocristales de Pt con Sn utilizando UPD, Massong y colaboradores investigaron las propiedades electroquímicas del Sn/Pt (111) a potenciales menores de 0,8 V (vs ERH) y bajos recubrimientos de Sn [Massong, 2001]. Mediante voltamperometría cíclica observaron un pico redox reversible alrededor de 0,6 V (vs ERH) atribuido al par redox del adátomo de Sn sobre Pt (111), que únicamente involucraba la transferencia de un electrón, por lo que concluyeron que se trataba de un proceso en el que intervienen especies hidroxilo adsorbidas.

Por otro lado, el Sn puede adsorberse sobre Pt aplicando el método IRA, es decir, sin necesidad de aplicar un potencial externo. En este sentido, Zheng y colaboradores analizaron los efectos geométricos y electrónicos en la superficie de Pt debido a la adsorción espontánea de Sn sobre los tres planos base, en ácido sulfúrico y perclórico [Zheng, 2008]. De esta manera establecieron que el Sn se adsorbía preferencialmente coordinado a 3 átomos de Pt en electrodos de Pt (111), mientras que el número de

coordinación era 4 para electrodos de Pt (100), como se puede observar en la Figura 1.5. Sin embargo, no consiguieron modificar con Sn las superficies de Pt (110).

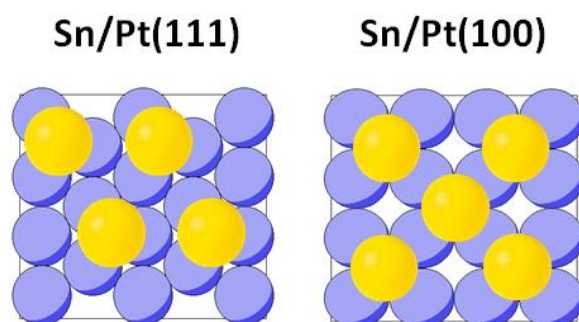


Figura 1.5. Estructuras de superficies monocristalinas modificadas con Sn por método IRA. Las esferas amarillas representan los átomos de Sn y las esferas azules los átomos de Pt

Investigaron, además, la actividad de las superficies Pt (111) y (100) modificadas con Sn para la ROE en medio ácido perclórico y, aunque no observaron cambios en la actividad sobre Pt (100) tras aplicar el IRA, sí detectaron un importante aumento en las corrientes de oxidación de etanol a bajos potenciales tras la adsorción irreversible del adátomo sobre Pt (111).

El-Shafei y colaboradores, por su parte, demostraron que el Sn puede adsorberse sobre Pt (110) empleando la técnica de adsorción forzada, que consiste en la introducción del electrodo de Pt (110) en una disolución que contiene Sn, seguida por la reducción del metal mediante la exposición del electrodo húmedo a una atmósfera reductora de hidrógeno [El-Shafei, 2010]. Emplearon diferentes recubrimientos de Sn sobre cada uno de los tres planos base y estudiaron su reactividad para la ROE en medio de ácido sulfúrico. De este modo registraron un aumento en la actividad hacia esta reacción en todos los planos a bajos potenciales y, analizando la dependencia de las corrientes de oxidación de etanol con el recubrimiento de Sn, fueron capaces de determinar el recubrimiento de Sn óptimo a partir del cual un aumento en la cantidad de Sn sobre la superficie de Pt producía en una disminución de las corrientes. Concluyeron que el valor del recubrimiento óptimo dependía de la orientación cristalográfica de Pt.

En la presente Tesis Doctoral se amplía la información acerca del proceso de adsorción irreversible de Sn sobre los tres planos base en medio de ácido perclórico. Se demuestra que no es necesaria la aplicación de la técnica de adsorción forzada para la

modificación con Sn de superficies de Pt (110) y que el enfriamiento del electrodo en atmósfera de hidrógeno condiciona en gran medida que el Sn pueda adsorberse sobre dicho plano. Además, se establece la geometría con la que el Sn se adsorbe sobre los tres planos base de Pt y su influencia en la actividad catalítica para la oxidación de la molécula CO_{ads} sobre Pt para diferentes recubrimientos de Sn. Por otro lado también se investiga la ROE, en las mismas condiciones, y se obtienen los recubrimientos de Sn óptimos para la ROE en ácido perclórico. Por último, se estudia el mecanismo para la ROE en Sn/Pt (111) y Sn/Pt (110) mediante el empleo de la técnica de DEMS.

1.4 Nanopartículas de Pt-Sn como catalizadores para la ROE

La utilización de monocristales permite conocer con profundidad el papel de la estructura superficial en electrocatálisis, pero desde un punto de vista aplicado, el uso y comercialización de este tipo de electrodos para pilas de combustible resulta del todo inviable. Para poder afrontar esto último, se necesitan electrodos con la máxima actividad posible a un coste económico aceptable. Para ello, se debe aumentar la relación área/masa del electrodo, lo cual se consigue con la preparación de catalizadores con tamaño de partícula muy pequeño (nanopartículas). Así, la utilización de estos nanomateriales es de gran importancia en el desarrollo de las pilas de combustible de membrana polimérica.

1.4.1 Materiales carbonosos como soporte

Para conseguir una buena dispersión de las nanopartículas (NPs) metálicas es preciso utilizar un soporte para el catalizador, que debe cumplir una serie de propiedades. Entre ellas, tendría que presentar una estructura con un área superficial elevada para facilitar la dispersión de las NPs. Además, debe poseer una alta conductividad eléctrica, tamaño de poro adecuado, donde las moléculas involucradas en la reacción puedan difundir fácilmente y reaccionar, y una resistencia apropiada a la corrosión en el medio electrolítico. Los soportes carbonosos cumplen con todas estas características de forma bastante satisfactoria. La estructura y naturaleza química del soporte carbonoso tiene gran influencia sobre las propiedades de los catalizadores metálicos, como su morfología, tamaño de partícula, estabilidad y dispersión de las

mismas. Por tanto, la optimización de los soportes carbonosos es muy importante en el desarrollo de catalizadores para pilas de combustible.

Entre los soportes carbonosos empleados más comúnmente están los negros de carbono de elevada área superficial, los cuales poseen una estructura mesoporosa y cierto carácter grafítico. El Vulcan XC-72R es el más utilizado, por su aceptable área superficial y elevada conductividad eléctrica. No obstante, durante las últimas décadas se ha hecho hincapié en el estudio de nuevos soportes carbonosos como las nanofibras y los nanotubos [Serp, 2003; Sebastián, 2013], las nanoespirales [Jafri, 2010; Celorrio, 2010], los xerogeles [Alegre, 2011, 2013] o los materiales mesoporosos ordenados de carbono [Calvillo, 2007] como los que se presentan en la Figura 1.6.

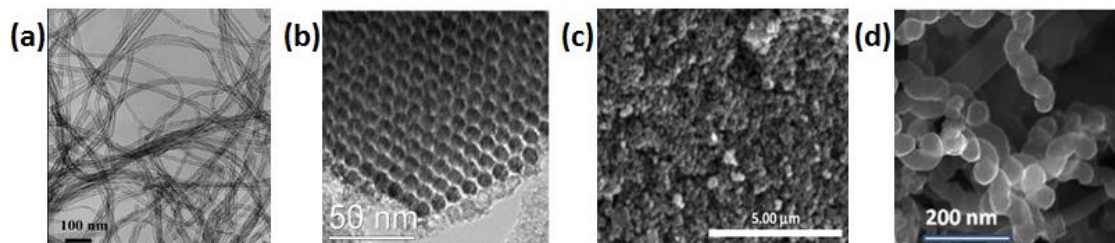


Figura 1.6. Micrografías electrónicas de diferentes soportes carbonosos: (a) nanotubos de carbono (adaptado de [Serp, 2003]), (b) mesoporosos ordenados (adaptado de [Calvillo, 2007]), (c) xerogeles (adaptado de [Alegre 2011]) y (d) nanoespirales (adaptado de [Jafri, 2010])

Además, se ha demostrado, que el soporte carbonoso no es un material inerte, sino que puede influir aumentando la densidad electrónica del catalizador lo que disminuye el nivel de Fermi, acelerando así la transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito, y creando una interacción electrónica metal-soporte. Esta interacción tiene lugar mediante una transferencia electrónica desde el metal hacia los átomos de oxígeno superficiales del soporte carbonoso, mejorando la actividad electrocatalítica del catalizador [Yu, 2007]. Con el fin de optimizar esta interacción metal-soporte, en los últimos años se han diseñado nuevas estrategias basadas en la funcionalización de las superficies carbonosas para crear grupos oxigenados que la favorezcan.

1.4.1.1 Efectos de la funcionalización de los soportes carbonosos

La creación de grupos oxigenados en la superficie del soporte carbonoso condiciona el carácter ácido/base del catalizador, su actividad electrocatalítica y la capacidad de anclaje de las NPs del metal durante el proceso de síntesis del catalizador. En concreto, estos grupos provocan la disminución del carácter hidrófobo del material carbonoso, permitiendo que el precursor metálico, disuelto en medio acuoso durante el proceso de síntesis del catalizador, tenga una mayor accesibilidad al soporte, favoreciendo así el anclaje de la partícula.

Entre los grupos oxigenados que se pueden encontrar en la superficie de un soporte carbonoso los más comunes son los grupos carboxílicos, fenoles, lactonas y éteres, como se muestran en la Figura 1.7.

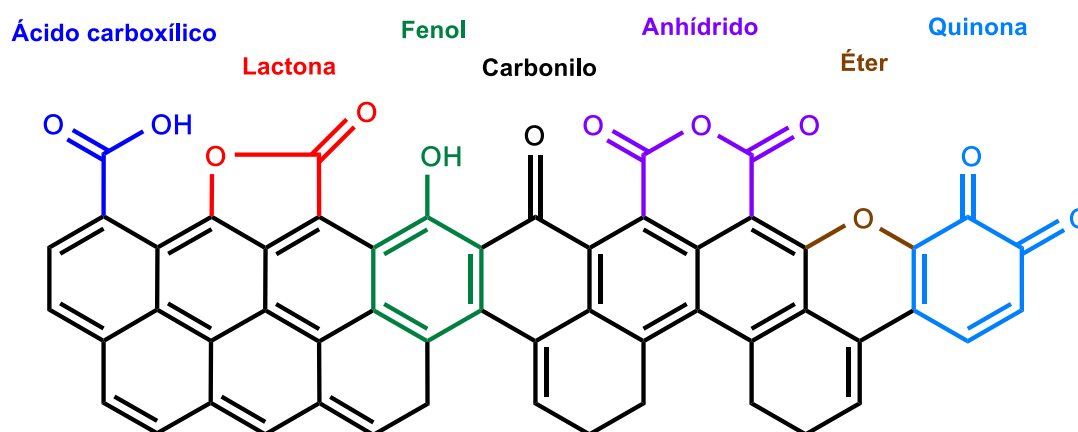


Figura 1.7. Principales grupos oxigenados en la superficie de los materiales carbonosos

Los dos métodos más ampliamente utilizados para favorecer la formación de grupos oxigenados superficiales son el tratamiento de oxidación y el tratamiento térmico. Para el primero de ellos se pueden utilizar atmósferas gaseosas oxidantes, como el O_2 o el O_3 , oxidantes como el H_2O_2 , así como ácidos fuertes en fase líquida como el HNO_3 , el H_2SO_4 , el H_3PO_4 , etc.

Existen numerosos artículos que exponen diferencias en la preparación de catalizadores de Pt/C tras la creación de grupos oxigenados superficiales en el soporte carbonoso, así como en el tamaño y dispersión de las partículas metálicas. Algunos

autores muestran la importancia de los grupos oxigenados superficiales para el anclaje de las partículas y su buena dispersión [Aksoylu, 2001; Prado-Burguete, 1989]; mientras que otros, al contrario, afirman que la presencia de estos grupos no influyen en estas propiedades [Fraga, 2002; Guerrero-Ruiz, 1998].

Con respecto a la ROE en el ánodo de pilas tipo DEFC, en la presente Tesis Doctoral se demuestra que estos grupos oxigenados favorecen la oxidación de la molécula a potenciales más negativos, aunque es la vía de oxidación incompleta de la molécula de etanol a acetaldehído y ácido acético la que resulta activada [Rizo, 2017].

1.4.1.2 Nanofibras de carbono (CNFs)

Los soportes carbonosos más empleados a lo largo de los años han sido los negros de carbono, ya que presentan un buen compromiso entre las propiedades derivadas de su estructura porosa y su conductividad eléctrica. Sin embargo, recientemente el uso de nanofibras de carbono (CNFs) como soporte de catalizador ha ido en aumento.

Las CNFs son un material filamentosos compuesto principalmente por carbono de naturaleza grafítica, cuyas láminas grafénicas forman fibras huecas en su interior (estructura tubular). Los grafenos pueden disponerse formando un determinado ángulo respecto al eje de las fibras, lo que las clasifica en tres tipos (Figura 1.8): *platelet* o perpendiculares, *fishbone* o inclinadas y *parallel* o paralelas [Rodríguez, 1995].

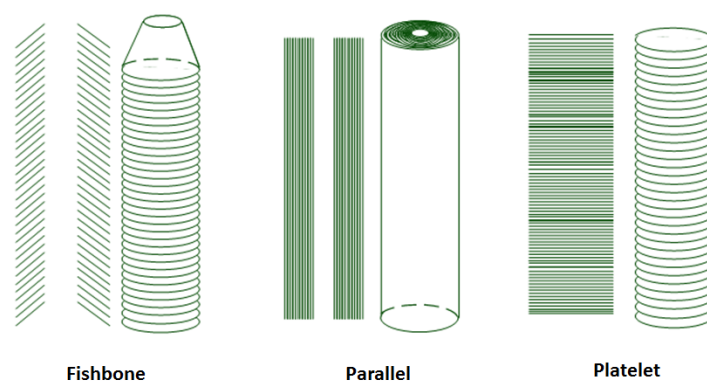


Figura 1.8. Simplificación de los tipos de CNFs según la disposición de los planos grafénicos respecto al eje de crecimiento

El interés creciente en este tipo de material carbonoso como soporte radica en su alta conductividad eléctrica y térmica, su resistencia a la corrosión y su pequeño contenido en microporos (sobre el 1 % mientras que Vulcan XC-72R presenta alrededor

de un 10 %), en los que la molécula de etanol no puede difundir hasta el metal y reaccionar [Rodríguez, 1993].

Bessel y colaboradores demostraron que los catalizadores soportados sobre CNFs presentaban una mayor tolerancia al CO adsorbido, lo que asociaron a una orientación determinada de las partículas metálicas que favorece la oxidación de esta molécula [Bessel, 2001]. Más adelante, Steigerwalt y colaboradores sintetizaron catalizadores de Pt-Ru soportados sobre nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, junto a nanofibras de grafito con diversas estructuras (*platelet* y *fishbone*) [Steigerwalt, 2001, 2002 y 2003], y comprobaron que la estructura de la nanofibra influía en gran medida sobre la fase activa.

El uso de CNFs en catalizadores para la reacción anódica en pilas de combustible resultó ser ventajoso [Yuan, 2004; Tang, 2004; Gangeri, 2005; ismagilov, 2005], lo cual se explicó en base a una buena dispersión de las partículas metálicas y una menor pérdida en la transferencia de masa.

Años más tarde, se estudió con mayor detalle la influencia de la estructura de la nanofibra en la actividad de los catalizadores. Zheng y colaboradores y Chou y colaboradores demostraron que el tamaño de las partículas era menor para aquellos catalizadores soportados sobre CNFs de planos perpendiculares (*platelet*), presentando así mayor área electroactiva, y por tanto, una mayor actividad electrocatalítica. Sin embargo, las nanofibras de tipo paralelo (*parallel*) presentaban una mayor estabilidad, y las de planos inclinados (*fishbone*) mostraban características intermedias entre ambas [Zheng 2007, Chou, 2008].

Calvillo y colaboradores [Calvillo, 2013] demostraron que las CNFs pueden ser muy buenos soportes para catalizadores de la ROE debido a su alto contenido en poros de gran tamaño, que permiten a la molécula de etanol entrar e interactuar con la fase metálica activa. No obstante, Sebastián y colaboradores [Sebastián, 2013] comprobaron que la temperatura de síntesis de las CNFs influye en gran medida en su estructura. Cuanto más elevada es la temperatura a la cual se realiza la síntesis, mejor es su conductividad debido a una mayor estructura gráfica del material, aunque el volumen de poros es menor. De este modo, la actividad de este soporte para la ROE se ve reducida al aumentar la temperatura de síntesis, ya que, a pesar de que la conductividad

del soporte es alta, el tamaño general de los poros no es óptimo para que la molécula de etanol pueda interactuar adecuadamente con el catalizador.

1.4.1.3 Síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos

Se han descritos varios procedimientos para la síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos. Todos ellos se basan en la impregnación simultánea de Pt y Sn en el soporte carbonoso seguida por la reducción de los metales a baja temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) o temperatura intermedia ($200\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$). El grado de aleación entre ambos metales dependerá del método de síntesis empleado.

El método coloidal diseñado por Bonnemann y colaboradores [Bonnemann, 1990, 1994] permite la síntesis de catalizadores de Pt-Sn amorfos sin alear. La síntesis consiste en el uso de hidrotriorganoboratos de alquilo como agentes reductores a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, utilizando el procedimiento del poliol los precursores metálicos se mezclan en una disolución de etilenglicol y se calientan lentamente bajo reflujo a 120°C para descomponer el etilenglicol, logrando la reducción del metal. Estas partículas metálicas, una vez reducidas, se anclan al soporte carbonoso con éxito. Los catalizadores de Pt-Sn sintetizados mediante este método presentan un tamaño de partícula alrededor de los 2 nm , con una dispersión de las partículas sobre el material carbonoso bastante homogénea [Zhou, 2003, 2005].

Como variante del método del poliol para la síntesis de partículas de pequeño tamaño, se diseñó más tarde la síntesis de poliol asistida por microondas (MHP). En ella, el calentamiento de la mezcla de los precursores en etilenglicol mediante el uso de microondas permitió la obtención de catalizadores con tamaños de partículas pequeños y uniformes [Chen 2002; Liu, 2006].

El procedimiento de reducción con borohidruro (BM), que usa como agente reductor de las sales metálicas el ión borohidruro, también ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de nanopartículas soportadas de Pt-Sn [Kim, 2008]. Este método, a diferencia de los anteriores, requiere de la mezcla de los precursores con la disolución de borohidruro a temperatura ambiente sin tratamiento térmico. Se obtienen

tamaños de partícula alrededor de los 5-6 nm, con una buena dispersión del material metálico sobre el soporte carbonoso, de forma rápida, sencilla y barata.

Otra metodología comúnmente utilizada para la síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados es el de reducción con ácido fórmico (FAM) [Colmati; 2005, Rizo, 2016]. Sobre el soporte carbonoso disperso en ácido fórmico, se añaden muy lentamente los precursores metálicos disueltos en agua mientras se calienta la mezcla a 80 °C. Se obtiene una buena dispersión del metal sobre el soporte carbonoso, así como un tamaño de partícula entre los 4-5 nm, menores que con el BM.

Tanto los métodos del poliol y del poliol asistido por microondas, como los del ácido fórmico y el del borohidruro, permiten la obtención de partículas de Pt-Sn parcialmente aleadas, aunque parte del Sn está presente como SnO_x . Sin embargo, dependiendo de la metodología así como de la relación atómica Pt-Sn, el grado de aleación que se alcanza es diferente. Como puede observarse en la Figura 1.9, el parámetro de red de los catalizadores de Pt-Sn, independientemente del método de síntesis, es mayor que el de los catalizadores de Pt puro y aumenta con la cantidad de Sn, debido a la inclusión de Sn en la red cristalina de Pt. Cuanto mayor es la cantidad de Sn en el catalizador, mayor es el parámetro de red, produciéndose este aumento de forma lineal. Así, la pendiente de la representación del parámetro de red frente al porcentaje de Sn en el catalizador es mayor para los catalizadores de Pt-Sn sintetizados mediante FAM, lo que se traduce en la obtención de un mayor grado de aleación mediante el uso de este método de síntesis comparado con los otros tres [Antolini, 2011].

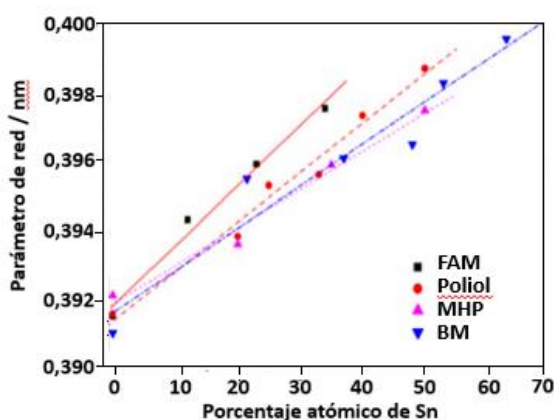


Figura 1.9. Dependencia del parámetro de red de catalizadores de Pt-Sn con el porcentaje de Sn sintetizados con diferentes métodos (adaptado de [Antolini, 2011])

1.5 Síntesis de catalizadores bimetálicos con control de la estructura superficial

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la síntesis de catalizadores con tamaño de partícula pequeño permite maximizar el área específica expuesta para la ROE aumentando la relación área/masa del electrodo, lo cual permite obtener catalizadores más eficientes. Sin embargo, como también se ha comentado, la estructura superficial influye en gran medida en la actividad del electrodo hacia la reacción de oxidación de etanol. De este modo, si fuera posible combinar ambos aspectos, es decir, sintetizar nanopartículas de Pt-Sn controlando su morfología, sería factible obtener catalizadores altamente eficientes para la ROE disminuyendo así su coste.

De manera análoga a los planos basales representados en la Figura 1.3, es posible la síntesis de nanocristales poliédricos formados por caras con la geometría propia de dichos planos base. Así, como se puede observar en la Figura 1.10, si estos poliedros están formados predominantemente por caras de geometría (100) las partículas serán cúbicas, si están formadas por caras (111) conformarán un octaedro, mientras que si sus caras son predominantemente (110) conformarán un dodecaedro rómbico.

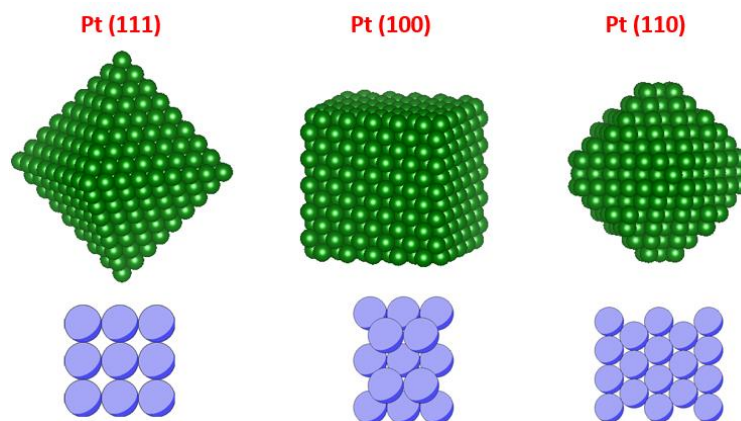








Figura 1.10. Representación de nanocristales poliédricos de Pt en función al plano del metal expuesto

El trabajo pionero en la síntesis de NPs de Pt con control de la geometría superficial data de 1996, elaborado por el Ahmadi y colaboradores [Ahmadi 1996]. En dicho trabajo se empleó por primera vez un compuesto orgánico (*capping material*) que permitía la obtención de partículas de Pt con forma predominantemente cúbica o

tetragonal, en función a la relación entre la cantidad de este compuesto orgánico y la cantidad de precursor de Pt que se utilizase. Después de este trabajo se sucedieron un gran número de metodologías con el fin de sintetizar NPs de Pt con morfología controlada. La tabla 1.1 recopila las diferentes síntesis de este tipo de NPs de Pt recogidas de la bibliografía.

Tabla 1.1. Resumen de las diferentes metodologías de síntesis de nanopartículas de Pt con forma definida (adaptado de [Solla , 2013])

	Precursor ^a	Reductor ^b	Surfactante ^c	Aditivo ^d	Condiciones ^e	Referencias
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	AgNO ₃	RF a 160°C	[Long, 2010]
	K ₂ PtCl ₆	H ₂	PAA		TA	[Ahmadi, 1996; Petroski, 1998; Wang, 1997]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	AgNO ₃	RF	[Song, 2005]
	Pt(acac) ₂	H ₂	OLA		3 bares a 70°C	[Ren, 2007]
	Pt(acac) ₂		Ácido oleico y OLA	Fe(CO) ₅	200°C	[Wang, 2007; Wang, 2008]
	K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB		50°C, control pH	[Lee, 2006]
	Pt(acac) ₂	HDD y Co GR	OLA	Co ₂ (CO) ₈	RF 180°C en DCB	[Lim, 2010]
	PtCl ₄	DHN	CTAB	NaOH	UV	[Kundy, 2010]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	AgNO ₃	RF a 160°C	[Long, 2010]
	K ₂ PtCl ₆	H ₂	PAA		TA	[Ahmadi, 1996; Petroski, 1998; Wang, 1997]
	H ₂ PtCl ₆	H ₂	PAA PVP		TA	[Teranishi, 2000]
	H ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP		TA	[King, 2006]
	K ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP		TA, diferentes pHs	[Yu, 2006]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	AgNO ₃	RF	[Song, 2005]
	K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB		50°C, control pH	[Lee, 2006]
	H ₂ PtCl ₆	ED		PAAM	TA	[Subharamannia, 2008]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP		RF a 110°C	[Chen, 2005]
	Pt(acac) ₂	HDD	ACA, HDA	DPE como disolvente	160-210°C	[Maksimuk, 2007; Teng, 2005; Maksimuk, 2006]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	NaNO ₃	RF a 160°C	[Herricks, 2004]
	K ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	CTAB	CHCl ₃	TA	[Song, 2007]
	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	H ₂			MCM-41 300-320°C	[Liu, 2000]
	H ₂ PtCl ₆	EG	PVP	FeCl ₂ /FeCl ₃	RF a 110°C	[Chen, 2004]
	PtCl ₄	DHN	CTAB	NaOH	UV	[Kundu, 2010]
	Pt(CH ₃ COO) ₂	Ag GR		AgNT	RF a 100°C	[Sun, 2003]
	PtCl ₂	N ₂ H ₄		Filamentos de Se	50-250°C	[Mayers, 2003]
	Pt(acac) ₂	PDLLA		CHCl ₃	200-350°C	[Luo, 2004]

^a Pt(acac)₂ = acetilacetonato de platino; ^b EG = etilenglicol; ED = electrodeposición; HDD = 1,2-hexadecanodiol; GR = reemplazamiento galvánico; PDLLA = poli(d,l-lactida); DHN = 2,7-dihidroxi-naftaleno; ^c PVP = poli(vinilpirrolidona); PAA = poliacrilato sódico; OLA = oleilamina; ACA = ácido 1-Adamantanocarboxílico; HDA = 1-hexadecilamina; CTAB = bromuro de cetiltrimetilamonio; ^d PAAM =molde de membrana anódica de alúmina porosa; AA = ácido ascórbico; NT = nanotubos; NC = nanocubos; TA = Temperatura ambiente; RF = reflujo; DPE = difeniléter; UV = fotoirradiación UV.

En los últimos años, la combinación oleilamina/ácido oleico ha sido ampliamente estudiada con gran éxito para la obtención de NPs de Pt con morfología definida. Dicha mezcla puede jugar el papel tanto de surfactante como de disolvente y/o reductor durante la reacción, permitiendo obtener NPs con morfologías y tamaños diversos en función a la relación entre los diferentes compuestos utilizados durante la síntesis, así como a la temperatura de la reacción. Sin embargo, en presencia de agentes reductores fuertes, como el CO gaseoso o los carbonilos metálicos, esta mezcla deja de actuar como reductor y limita su papel al de surfactante de la reacción.

Por otro lado, estos métodos de síntesis no sólo se limitan a la síntesis de NPs de Pt, sino que también es posible la síntesis de catalizadores bimetálicos con morfología controlada [Zhang, 2009; Xu, 2009; Choi, 2013; Cui, 2013; Wu, 2010], los cuales no sólo incluyen las ventajas propias de NPs con área superficial elevada y morfologías que confieren una alta electroactividad, sino que también incluyen la influencia del segundo metal que favorece la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas mediante los efectos comentados en la Sección 1.3.3.

1.6 Presentación de la Tesis Doctoral

En esta Tesis Doctoral se estudia en detalle la reacción de electrooxidación de etanol sobre catalizadores de Pt-Sn. Las investigaciones realizadas abarcan desde la influencia de la estructura superficial de Pt modificado con Sn para la ROE, con un punto de vista fundamental, hasta la síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos, con el fin de desarrollar un estudio más orientado a su uso en pilas de combustible tipo DEFC. Para finalizar, se combinan los conocimientos adquiridos respecto a la influencia de la morfología superficial de los catalizadores de Pt-Sn, así como a la síntesis de nanopartículas de Pt-Sn, para el diseño de catalizadores novedosos con estructura superficial controlada de Pt-Sn altamente eficientes para la ROE.

Cabe señalar que algunos de estos estudios se han realizado en colaboración con otros grupos de investigación, por una parte porque las dos directoras de esta Tesis Doctoral pertenecen a dos centros diferentes (el Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología de la Universidad de la Laguna y el Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas) que trabajan de forma coordinada

desde hace años; y por otra, a través de las estancias financiadas por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, las cuales se realizaron en el Grupo Catálisis y Química de Superficies de la Universidad de Leiden (Holanda) así como en la Facultad de Química y Bioquímica de la Universidad de Cornell (Estados Unidos).

Esta Tesis Doctoral se presenta la modalidad por compendio de publicaciones. En primer lugar se exponen tres trabajos sucesivos, en los que se aborda tanto el efecto del soporte carbonoso sobre la ROE y la reacción oxidación del CO_{ad} , mediante el uso de nanopartículas de Pt soportadas sobre distintos materiales carbonosos; como la influencia de la relación de Pt-Sn en la electroactividad y el mecanismo de dichas reacciones. A continuación, se aborda el estudio fundamental de la ROE sobre monocristales de Pt con estructura superficial controlada ((111), (100) y (110)) modificados con Sn. Para finalizar, se desarrolla un trabajo de síntesis de catalizadores de Pt-Sn consistentes en nanopartículas cúbicas de Pt-Sn altamente eficiente y estables para la ROE, combinando así los conocimientos adquiridos en las dos partes mencionadas anteriormente. Este último trabajo está redactado (se incluye borrador en los anexos) pero aún no ha sido enviado, quedando por tanto algunos resultados aún por publicar.

A continuación se detallan los datos de cada una de las publicaciones, indicando el cuartil de la revista en que se ha publicado y el índice de impacto de cada una de ellas.

1.6.1 Estudio de la ROE y la reacción de oxidación de CO en catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos.

A. Rubén Rizo, David Sebastián, María Jesús Lázaro, Elena Pastor. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* **200**, 246-254 (2017). **Índice de impacto** según el *Journal Citation Reports*: **8.328 (2015)**.

Categoría	Total de revistas en la categoría	Posición en la categoría	Cuartil de la categoría
Catálisis	47	10	Q1

B. Rubén Rizo, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, Gonzalo García. Spectroelectrochemical Study of Carbon Monoxide and Ethanol Oxidation on Pt/C, PtSn (3:1)/C and PtSn(1:1)/C Catalysts. *Molecules*, **21**, 1225 (2016). **Índice de impacto** según el *Journal Citation Reports*: **2.749 (2015)**.

Categoría	Total de revistas en la categoría	Posición en la categoría	Cuartil de la categoría
Química orgánica	169	79	Q2

C. Rubén Rizo, David Sebastián, María Jesús Lázaro, Elena Pastor. “Influence of the nature of the carbon support on the activity of Pt/C catalysts for ethanol and carbon monoxide oxidation”. *Journal of Catalysis* **348**, 22-28 (2017). **Índice de impacto** según el *Journal Citation Reports*: **7.354 (2015)**.

Categoría	Total de revistas en la categoría	Posición en la categoría	Cuartil de la categoría
Fisicoquímica y química teórica	149	7	Q1

1.6.2. Estudio de la ROE sobre Sn/Pt(111), Sn/Pt(100) y Sn/Pt(110).

A. Rubén Rizo, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, Marc Koper. “Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry”. *ChemElectroChem*, **3**, 2196-2201 (2016). **Índice de impacto** según el *Journal Citation Reports*: **3.506 (2015)**.

1. Introducción

Categoría	Total de revistas en la categoría	Posición en la categoría	Cuartil de la categoría
Electroquímica	30	7	Q1

Bibliografía

Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Green, T. C., Henglein, A. & El-Sayed, M. A. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* **272**, 1924 (1996).

Aksoylu, A. E., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, M. F. R. & Figueiredo, J. L. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon* **39**, 175-185 (2001).

Alegre, C., Calvillo, L., Moliner, R., González-Expósito, J., Guillén-Villafuerte, O., Huerta, M. M., Pastor, E. & Lázaro, M. Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon xerogels for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **196**, 4226-4235 (2011).

Alegre, C., Gálvez, M. E., Baquedano, E., Moliner, R., Pastor, E. & Lázaro, M. J. s. Oxygen-functionalized highly mesoporous carbon xerogel based catalysts for direct methanol fuel cell anodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 13045-13058 (2013).

Alonso-Vante, N., *Electroquímica y Electrocatálisis* (2003): e-libros.net

Antolini, E. & Gonzalez, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catalysis Today* **160**, 28-38 (2011).

Antolini, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **170**, 1-12 (2007).

Aricó, A.S., Srinivasan, S. & Antonucci V., DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuell Cells*, **1**, 133-161, (2001).

Asgardi, J., Calderón, J. C., Alcaide, F., Querejeta, A., Calvillo, L., Lázaro, M. J., García, G. & Pastor, E. Carbon monoxide and ethanol oxidation on PtSn supported catalysts: Effect of the nature of the carbon support and Pt: Sn composition. *Applied Catalysis B: Environmental* **168**, 33-41 (2015).

Bessel, C. A., Laubernds, K., Rodriguez, N. M. & Baker, R. T. K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 1115-1118 (2001).

Bönnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., Fretzen, R., Jousen, T., Köppler, R., Korall, B., Neiteler, P. & Richter, J. Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates. *Journal of Molecular Catalysis* **86**, 129-177 (1994).

Bönnemann, H., Brijoux, W. & Joußen, T. Herstellung feinverteilter Metall-und Legierungspulver. *Angewandte Chemie* **102**, 324-326 (1990).

Busó-Rogero, C., Grozovski, V., Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Herrero, E. & Feliu, J. M. Surface structure and anion effects in the oxidation of ethanol on platinum nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 7068-7076 (2013).

Busó-Rogero, C., Herrero, E. & Feliu, J. M. Ethanol Oxidation on Pt Single-Crystal Electrodes: Surface-Structure Effects in Alkaline Medium. *ChemPhysChem* **15**, 2019-2028 (2014).

Calvillo, L., Celorrio, V., Moliner, R., Garcia, A., Caméan, I. & Lazaro, M. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. *Electrochimica Acta* **102**, 19-27 (2013).

Calvillo, L., Lázaro, M., García-Bordejé, E., Moliner, R., Cabot, P., Esparbé, I., Pastor, E. & Quintana, J. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **169**, 59-64 (2007).

Camara, G. & Iwasita, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **578**, 315-321 (2005).

Carrette, L., Friedrich, K.A. & Stimming U. *Fuel Cells-Fundamentals and Applications Fuel Cells*, **1**, 5-39 (2001)

Chang, S. C., Leung, L. W. H. & Weaver, M. J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **94**, 6013-6021 (1990).

Chen, J., Herricks, T., Geissler, M. & Xia, Y. Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 10854-10855 (2004).

Chen, J., Herricks, T. & Xia, Y. Polyol synthesis of platinum nanostructures: control of morphology through the manipulation of reduction kinetics. *Angewandte Chemie* **117**, 2645-2648 (2005).

Chen, W. X., Lee, J. Y. & Liu, Z. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. *Chemical Communications*, 2588-2589 (2002).

Choi, S.-I., Xie, S., Shao, M., Odell, J. H., Lu, N., Peng, H.-C., Protsailo, L., Guerrero, S., Park, J. & Xia, X. Synthesis and characterization of 9 nm Pt–Ni octahedra with a record high activity of 3.3 A/mgPt for the oxygen reduction reaction. *Nano letters* **13**, 3420-3425 (2013).

Chou, J.-T. & Sasaki, K. Microstructural analysis of catalyst/catalyst support interfaces of PEFC electrocatalysts. *Solid State Ionics* **179**, 1405-1408 (2008).

Christensen, P., Jones, S. & Hamnett, A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 24681-24689 (2012).

Clavilier, J. The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **107**, 211-216, (1980).

Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G. & Durand, R. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **107**, 205-209 (1979).

Colmati, F., Antolini, E. & Gonzalez, E. R. Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. *Electrochimica Acta* **50**, 5496-5503 (2005).

- Cui, C., Gan, L., Heggen, M., Rudi, S. & Strasser, P. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis. *Nature materials* **12**, 765-771 (2013).
- Del Colle, V., Berna, A., Tremiliosi-Filho, G., Herrero, E. & Feliu, J. Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3766-3773 (2008).
- El-Shafei, A. A. & Eiswirth, M. Electrochemical activity of Sn-modified Pt single crystal electrodes for ethanol oxidation. *Surface Science* **604**, 862-867 (2010).
- Figueiredo, M. C., Arán-Ais, R. M., Feliu, J. M., Kontturi, K. & Kallio, T. Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media. *Journal of Catalysis* **312**, 78-86 (2014).
- Flórez-Montaño, J., García, G., Guillén-Villafuerte, O., Rodríguez, J. L., Planes, G. A. & Pastor, E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochimica Acta* **209**, 121-131 (2016).
- Fraga, M., Jordao, E., Mendes, M., Freitas, M., Faria, J. & Figueiredo, J. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *Journal of Catalysis* **209**, 355-364 (2002).
- Gangeri, M., Centi, G., La Malfa, A., Perathoner, S., Vieira, R., Pham-Huu, C. & Ledoux, M. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catalysis Today* **102**, 50-57 (2005).
- Gao, P., Chang, S.-C., Zhou, Z. & Weaver, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **272**, 161-178 (1989).
- Guerrero-Ruiz, A., Badenes, P. & Rodriguez-Ramos, I. Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* **173**, 313-321 (1998).
- Herricks, T., Chen, J. & Xia, Y. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate. *Nano Letters* **4**, 2367-2371 (2004).
- Hubbard, A. T., Ishikawa, R. M. & Katekaru, J. Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction: Part II. Comparison of the electrochemical activity of Pt (100) and Pt (111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **86**, 271-288 (1978).
- Ismagilov, Z., Kerzhentsev, M., Shikina, N., Lisitsyn, A., Okhlopkova, L., Barnakov, C. N., Sakashita, M., Iijima, T. & Tadokoro, K. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catalysis Today* **102**, 58-66 (2005).
- Iwasita, T. & Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta* **39**, 531-537 (1994).

Jafri, R. I., Rajalakshmi, N. & Ramaprabhu, S. Nitrogen-doped multi-walled carbon nanocoils as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **195**, 8080-8083 (2010).

Kim, J. H., Choi, S. M., Nam, S. H., Seo, M. H., Choi, S. H. & Kim, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C 1–C 3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied catalysis B: Environmental* **82**, 89-102 (2008).

Kinge, S. & Bönnemann, H. One-pot dual size-and shape selective synthesis of tetrahedral Pt nanoparticles. *Applied Organometallic Chemistry* **20**, 784-787 (2006).

Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **185**, 29-39 (2001).

Kundu, S. & Liang, H. Photoinduced formation of shape-selective Pt nanoparticles. *Langmuir* **26**, 6720-6727 (2009).

Lai, S. C., Kleijn, S. E., Öztürk, F. T., van Rees Vellinga, V. C., Koning, J., Rodriguez, P. & Koper, M. T. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today* **154**, 92-104 (2010).

Lai, S. C. & Koper, M. T. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 10446-10456 (2009).

Lai, S. C. & Koper, M. T. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. *Faraday discussions* **140**, 399-416 (2009).

Lee, H., Habas, S. E., Kwekin, S., Butcher, D., Somorjai, G. A. & Yang, P. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 7824-7828, doi:10.1002/anie.200603068 (2006).

Lee, H., Habas, S. E., Kwekin, S., Butcher, D., Somorjai, G. A. & Yang, P. Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals. *Angewandte Chemie* **118**, 7988-7992 (2006).

Leung, L. W. H. & Weaver, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways of small organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 4019-4022 (1988).

Lim, S. I., Ojea-Jiménez, I., Varon, M., Casals, E., Arbiol, J. & Puntès, V. Synthesis of platinum cubes, polypods, cuboctahedrons, and raspberries assisted by cobalt nanocrystals. *Nano Letters* **10**, 964-973 (2010).

Liu, Z., Guo, B., Hong, L. & Lim, T. H. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications* **8**, 83-90 (2006).

Liu, Z., Sakamoto, Y., Ohsuna, T., Hiraga, K., Terasaki, O., Ko, C. H., Shin, H. J. & Ryoo, R. TEM Studies of Platinum Nanowires Fabricated in Mesoporous Silica MCM-41. *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 3107-3110 (2000).

Long, N. V., Chien, N. D., Hayakawa, T., Hirata, H., Lakshminarayana, G. & Nogami, M. The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology. *Nanotechnology* **21**, 035605 (2009).

Luo, Y., Lee, S. K., Hofmeister, H., Steinhart, M. & Gösele, U. Pt nanoshell tubes by template wetting. *Nano Letters* **4**, 143-147 (2004).

Maksimuk, S., Teng, X. & Yang, H. Planar tripods of platinum: formation and self-assembly. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 4660-4663 (2006).

Maksimuk, S., Teng, X. & Yang, H. Roles of twin defects in the formation of platinum multipod nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14312-14319 (2007).

Masel, R. I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Vol. 3 (John Wiley & Sons, 1996).

Massong, H., Wang, H., Samjeské, G. & Baltruschat, H. The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt (111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO. *Electrochimica Acta* **46**, 701-707 (2001).

Mayers, B., Jiang, X., Sunderland, D., Cattle, B. & Xia, Y. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 13364-13365 (2003).

Morin, M.-C., Lamy, C., Leger, J.-M., Vasquez, J.-L. & Aldaz, A. Structural effects in electrocatalysis: oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **283**, 287-302 (1990).

Pastor, E. & Iwasita, T. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. *Electrochimica acta* **39**, 547-551 (1994).

Paulino, M. E., Nunes, L. M., Gonzalez, E. R. & Tremiliosi-Filho, G. In situ FTIR spectroscopic study of ethanol oxidation on Pt (111)/Rh/Sn surface. The anion effect. *Electrochemistry Communications* **52**, 85-88 (2015).

Petroski, J. M., Wang, Z. L., Green, T. C. & El-Sayed, M. A. Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3316-3320 (1998).

Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F. & De Lecea, C. S.-M. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *Journal of Catalysis* **115**, 98-106 (1989).

Ren, J. & Tilley, R. D. Preparation, self-assembly, and mechanistic study of highly monodispersed nanocubes. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3287-3291 (2007).

Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E. & Koper, M. Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry. *ChemElectroChem* (2016).

Rodriguez, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of materials research* **8**, 3233-3250 (1993).

Rodriguez, N. M., Chambers, A. & Baker, R. T. K. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir* **11**, 3862-3866 (1995).

Sebastián, D., Ruiz, A. G., Suelves, I., Moliner, R. & Lázaro, M. J. On the importance of the structure in the electrical conductivity of fishbone carbon nanofibers. *Journal of Materials Science* **48**, 1423-1435 (2013).

Sebastián, D., Ruíz, A. G., Suelves, I., Moliner, R., Lázaro, M. J., Baglio, V., Stassi, A. & Aricò, A. S. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Applied Catalysis B: Environmental* **115**, 269-275 (2012).

Sebastián, D., Suelves, I., Pastor, E., Moliner, R. & Lázaro, M. J. The effect of carbon nanofiber properties as support for PtRu nanoparticles on the electrooxidation of alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental* **132**, 13-21 (2013).

Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* **253**, 337-358 (2003).

Song, H., Kim, F., Connor, S., Somorjai, G. A. & Yang, P. Pt nanocrystals: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 188-193 (2005).

Song, Y., Garcia, R. M., Dorin, R. M., Wang, H., Qiu, Y., Coker, E. N., Steen, W. A., Miller, J. E. & Shelnutt, J. A. Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template. *Nano Letters* **7**, 3650-3655 (2007).

Srinivasan, S., Dave, B., Murugesamoorthi, K., Parthasarathy, A. & Appleby, A. in *Fuel Cell Systems* 37-72 (Springer, 1993).

Stamenković, V., Arenz, M., Blizanac, B., Mayrhofer, K., Ross, P. & Marković, N. In situ CO oxidation on well characterized Pt₃Sn (hkl) surfaces: a selective review. *Surface Science* **576**, 145-157 (2005).

Stamenkovic, V. R., Arenz, M., Lucas, C. A., Gallagher, M. E., Ross, P. N. & Markovic, N. M. Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: adsorption of anions and oxidation of CO on Pt₃Sn (111). *Journal of the American Chemical Society* **125**, 2736-2745 (2003).

Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A., Cliffel, D. E. & Lukehart, C. A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 8097-8101 (2001).

Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A. & Lukehart, C. Pt-Ru/carbon fiber nanocomposites: Synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 760-766 (2002).

Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A. & Lukehart, C. Rapid preparation of Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposites as DMFC anode catalysts using microwave processing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 247-251 (2003).

Subhramannia, M., Ramaiyan, K. & Pillai, V. K. Comparative study of the shape-dependent electrocatalytic activity of platinum multipods, discs, and hexagons: applications for fuel cells. *Langmuir* **24**, 3576-3583 (2008).

Sun, Y., Mayers, B. & Xia, Y. Metal nanostructures with hollow interiors. *Advanced Materials* **15**, 641-646 (2003).

Tang, H., Chen, J., Nie, L., Liu, D., Deng, W., Kuang, Y. & Yao, S. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Journal of Colloid and Interface Science* **269**, 26-31 (2004).

Tarnowski, D. J. & Korzeniewski, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 253-258 (1997).

Teng, X. Anodic catalyst design for the ethanol oxidation fuel cell reactions. *Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments, Formatex Research Center*, 473-484 (2013).

Teng, X. & Yang, H. Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth. *Nano Letters* **5**, 885-891 (2005).

Teranishi, T., Kurita, R. & Miyake, M. Shape control of Pt nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **10**, 145-156 (2000).

Vielstich, W., Lamm, A., & Gasteiger, H. A., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. Wiley (2003)

Vigier, F., Coutanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E. & Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **563**, 81-89 (2004).

Wang, C., Daimon, H., Lee, Y., Kim, J. & Sun, S. Synthesis of monodisperse Pt nanocubes and their enhanced catalysis for oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 6974-6975 (2007).

Wang, C., Daimon, H., Onodera, T., Koda, T. & Sun, S. A General Approach to the Size-and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 3588-3591 (2008).

Wang, H., Jusys, Z. & Behm, R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt 3 Sn catalysts: a quantitative DEMS study. *Journal of Power Sources* **154**, 351-359 (2006).

Wang, H.-F. & Liu, Z.-P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: new transition-state searching method for resolving the complex reaction network. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 10996-11004 (2008).

Wang, Z., Ahmad, T. & El-Sayed, M. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surface Science* **380**, 302-310 (1997).

Will, F. G. Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes I. Isotherms and Heats of Adsorption. *Journal of the electrochemical society* **112**, 451-455 (1965).

Wu, J., Zhang, J., Peng, Z., Yang, S., Wagner, F. T. & Yang, H. Truncated octahedral Pt₃Ni oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 4984-4985 (2010).

Xu, D., Liu, Z., Yang, H., Liu, Q., Zhang, J., Fang, J., Zou, S. & Sun, K. Solution-Based Evolution and Enhanced Methanol Oxidation Activity of Monodisperse Platinum–Copper Nanocubes. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 4217-4221 (2009).

Yamamoto, K., Kolb, D., Kötz, R. & Lehmpfuhl, G. Hydrogen adsorption and oxide formation on platinum single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **96**, 233-239 (1979).

Yeager, E., O'Grady, W. E., Woo, M. Y. C. & Hagans, P. Hydrogen Adsorption on Single Crystal Platinum. *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 348-349, doi:10.1149/1.2131445 (1978).

Yu, X. & Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources* **172**, 133-144 (2007).

Yu, Y. T. & Xu, B. Q. Shape-controlled synthesis of Pt nanocrystals: an evolution of the tetrahedral shape. *Applied Organometallic Chemistry* **20**, 638-647 (2006).

Yuan, F., Yu, H. K. & Ryu, H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochimica Acta* **50**, 685-691 (2004).

Zhang, J. & Fang, J. A general strategy for preparation of Pt 3d-transition metal (Co, Fe, Ni) nanocubes. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 18543-18547 (2009).

Zheng, J.-S., Zhang, X.-S., Li, P., Zhu, J., Zhou, X.-G. & Yuan, W.-K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications* **9**, 895-900 (2007).

Zheng, Q.-W., Fan, C.-J., Zhen, C.-H., Zhou, Z.-Y. & Sun, S.-G. Irreversible adsorption of Sn adatoms on basal planes of Pt single crystal and its impact on electrooxidation of ethanol. *Electrochimica Acta* **53**, 6081-6088 (2008).

Zhou, W., Song, S. Q., Li, W. Z., Zhou, Z. H., Sun, G., Xin, Q., Douvartzides, S. & Tsiakaras, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. *Journal of Power Sources* **140**, 50-58 (2005).

Zhou, W., Zhou, Z., Song, S., Li, W., Sun, G., Tsiakaras, P. & Xin, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 273-285 (2003).

2. OBJETIVOS

El objetivo central de esta Tesis Doctoral es el estudio detallado de la reacción de oxidación de etanol (ROE) sobre catalizadores de Pt-Sn, tanto desde un punto de vista aplicado (mediante la síntesis y el estudio de la ROE en nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre diferentes materiales carbonosos para su utilización en pilas de combustible); como con un enfoque más fundamental (realizando el análisis de la influencia de la estructura superficial en la reacción, utilizando monocristales de Pt modificados con Sn o nanopartículas de Pt-Sn con estructura superficial ordenada).

Los objetivos específicos establecidos para su consecución han sido:

- ◆ La síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Sn soportadas sobre diferentes materiales carbonosos (nanofibras de carbono, Vulcan XC-72R y Vulcan sometido a un tratamiento oxidativo, nombrado como Vulcan NSTa0.5).
- ◆ La modificación de superficies monocristalinas de Pt con adátomos de Sn (denominadas Sn/Pt (111), Sn/Pt (100) y Sn/Pt (100)).
- ◆ La síntesis de nanopartículas de Pt-Sn con estructura superficial bien definida consistentes en nanopartículas cúbicas de Pt-Sn.
- ◆ La caracterización fisicoquímica de todos los materiales sintetizados mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía electrónica de pérdida de electrones (EELS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía fotoelectrónica de dispersión de rayos X (EDX), desorción a temperatura programada (TPD) e isothermas de adsorción-desorción de N₂.
- ◆ El estudio, mediante técnicas electroquímicas, como la VC y la cronoamperometría, de la influencia de la estructura superficial, la relación atómica Pt-Sn y el soporte carbonoso en la actividad catalítica del electrodo para la ROE.
- ◆ El estudio, mediante métodos espectroelectroquímicas *in situ*, como las técnicas DEMS y FTIR, de la influencia de la estructura superficial, la relación atómica Pt-Sn y el soporte carbonoso en el mecanismo para la ROE.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se aporta información acerca de los reactivos y las disoluciones empleadas durante la Tesis Doctoral. Además, se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas y los fundamentos teóricos de cada una de ellas.

3.1 Reactivos y disoluciones

Los reactivos y gases utilizados para la realización de la presente Tesis Doctoral están recogidos en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Lista de reactivos y gases

Nombre	Fórmula	Casa comercial	Pureza
Acetil acetato de platino	Pt(acac) ₂	Sigma-Aldrich	97 %
Ácido fórmico	CH ₂ O ₆	Merck	98-100 % p.a.
Ácido hexacloroplatínico	H ₂ PtCl ₆	Sigma-Aldrich	8 %
Ácido oleico (OA)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Sigma-Aldrich	90 %
Ácido perclórico	HClO ₄	Merck	60 % p.a.
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck	95-97 %
Argón	Ar	Air Liquide	99,998 %
Carbonilo de Wolframio (VI)	W(CO) ₆	Sigma-Aldrich	99,99 %
Cloruro de níquel (II) hexahidratado	NiCl ₂ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	> 98 % p.a.
Cloruro de Sn (II) pentahidratado	SnCl ₂ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	> 98 % p.a.
Etanol	C ₂ H ₆ O ₂	Merck	99,9 %
Hexano	C ₆ H ₁₄	Scharlau	96 %
Hidróxido sódico	NaOH	Sigma-Aldrich	99,99 %
Monóxido de carbono	CO	Air Liquide	99,997 %
Nafion®		Sigma-Aldrich	5 %
Oleilamina (OAm)	C ₁₈ H ₃₇ N	Sigma-Aldrich	70 %
Permanganato de potasio	KMnO ₄	Panreac	99,0 %
Sulfato de estaño (II)	SnSO ₄	Sigma-Aldrich	98 %

Para la preparación de todas las disoluciones se utilizó agua ultrapura obtenida de un sistema Milli-Q® Advantage A10 (Merck Millipore) con una resistencia de

18.2 MΩ cm y 2 ppb de materia orgánica total. Las disoluciones empleadas se recopilan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Lista de disoluciones empleadas

	Disolución
Electrolitos soporte	Ácido sulfúrico 0,5 M Ácido perclórico 0,1 M Hidróxido sódico 0,1 M
Experimentos ROE	Ácido sulfúrico 0,5 M + etanol 1M
Modificación de monocristales de Pt con adátomos de Sn	Cloruro de Sn (II) pentahidratado 10mM + ácido perclórico 0.1M

3.2 Modificación de monocristales de Pt con adátomos de Sn mediante el método de adsorción irreversible

La modificación de superficies monocristalinas de Pt con adátomos de Sn se llevó a cabo mediante inmersión del electrodo en una disolución 10 mM del precursor de Sn (cloruro de Sn (II) pentahidratado) disuelto en ácido perclórico 0,1 M. La inmersión se realizó sin control del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo y el tiempo de inmersión osciló entre 2-15 min, dependiendo del recubrimiento de Sn que se quisiera alcanzar sobre la superficie de Pt, siendo máximo el recubrimiento a los 15 min de inmersión.

El valor del recubrimiento se calculó en base a la supresión de la carga de adsorción/desorción de hidrógeno asociada a la adsorción del adátomo (ecuación 3.1), donde Q_{Pt}^H and $Q_{Pt,ad}^H$ corresponden a las cargas de adsorción de hidrógeno en ausencia y en presencia del adátomo adsorbido, respectivamente [Rizo, 2016; El-Shafei, 2010]:

$$\theta_{ad} = (Q_{Pt}^H - Q_{Pt,ad}^H)/Q_{Pt}^H \quad (3.1)$$

3.3 Síntesis de nanopartículas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos

En esta Tesis Doctoral se estudia tanto la influencia de la composición y la morfología de las partículas de Pt-Sn como la influencia del soporte carbonoso empleando para ello catalizadores de Pt-Sn para la reacción ROE soportados sobre materiales carbonosos. En esta Sección 3.3 se describen los procesos de síntesis de cada uno de los soportes carbonosos así como de los catalizadores empleados.

3.3.1 Síntesis de soportes carbonosos

Los soportes carbonosos empleados fueron preparados en el *Departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)* en Zaragoza.

3.3.1.1 Nanofibras de carbono (CNF)

Las nanofibras de carbono se sintetizaron por descomposición catalítica de metano sobre catalizadores de Ni ($\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$) a 750 °C. El precursor catalítico se redujo previamente en atmósfera de hidrogeno puro a 550 °C durante 1 h. A continuación, el sistema se calentó hasta 750 °C en atmósfera inerte (N_2), y posteriormente, se introdujo metano puro en reactor de lecho fijo a escala banco ($10 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) durante 10 h.

El reactor empleado es de tipo tubular (Figura 3.1), construido en cuarzo, de 16 mm de diámetro interno y 650 mm de longitud [Sebastián, 2011]. La planta consta de un controlador de flujo másico Bronkhorst para cada gas, un controlador de temperatura, que suministra la potencia al horno eléctrico, y al que va conectado un termopar de tipo K que se introduce en el reactor, un medidor de presión a la entrada y el resto de accesorios necesarios para su correcto funcionamiento. Los gases a la salida del reactor son analizados por cromatografía de gases con un micro-GC VARIAN CP 4900.

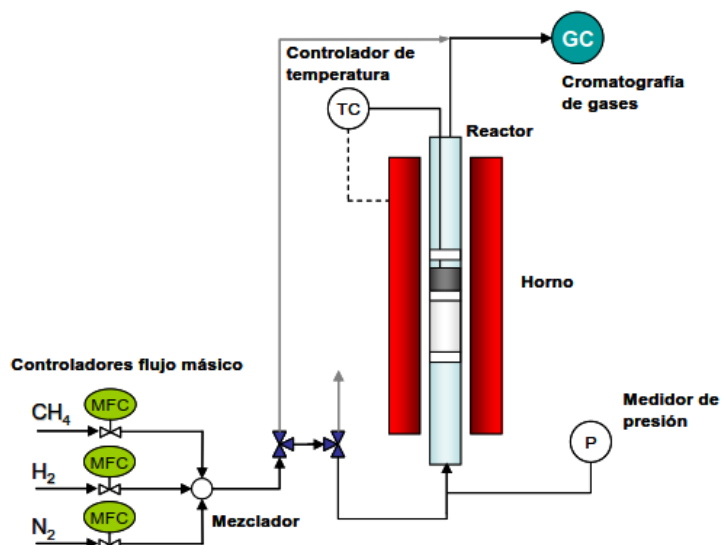


Figura 3.1. Esquema del reactor para la obtención de CNF (reproducido de [Sebastián, 2011])

3.3.1.2 Vulcan funcionalizado

Se funcionalizó el negro de carbono Vulcan XC-72R®, suministrado por la empresa CABOT, en fase líquida utilizando una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrados HNO₃-H₂SO₄ 1:1 (v/v) como agentes oxidantes. Esta mezcla se mantuvo bajo reflujo y agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente. La nomenclatura empleada para nombrar dicho soporte carbonoso funcionalizado fue Vulcan NSTa0.5.

3.3.2 Síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Sn, sin control estructural, soportadas sobre materiales carbonosos

Para la síntesis de catalizadores poliorientados de Pt-Sn soportados sobre carbono se empleó el método de reducción con ácido fórmico (FAM) [Ernesto, 1997]. Con esta finalidad se mezcló previamente el material carbonoso utilizado como soporte del catalizador, con una disolución de ácido fórmico 2 M (1 mL por gramo de material carbonoso), y se introdujo la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 30 min. A continuación, se calentó la mezcla hasta 80 °C y una vez caliente, se adicionó, bajo agitación vigorosa y muy lentamente (1 mL cada 5 min), la cantidad adecuada (previamente calculada en función a la composición de Pt-Sn que se desee alcanzar) de

los precursores metálicos (H_2PtCl_6 y SnSO_4 , Sigma-Aldrich) disueltos en 20 mL de agua ultrapura. La cantidad de precursor añadida correspondía a la necesaria para preparar un catalizador con un 20 % en peso de metal.

3.3.3 Síntesis de nanopartículas cúbicas de Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos

Para preparar este catalizador se empleó un método similar al descrito por Zhang y colaboradores [Zhang, 2009]. Se añadieron 0,032 mmoles de $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 8,0 mL de OAm y 2,0 mL de OA dentro de un matraz de tres bocas equipado con un condensador tipo Liebig. Posteriormente, el matraz se calentó hasta 130 °C bajo agitación y atmósfera de Ar. A esta temperatura se añadió 0,108 mmol de $\text{W}(\text{CO})_6$ rápidamente dentro del matraz. A continuación, una disolución del precursor de Sn, preparada disolviendo 0,032 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 4,0 mL de OAm y 1,0 mL de OA, se inyectó lentamente dentro del matraz y se aumentó la temperatura hasta 230 °C, manteniendo la mezcla en agitación a esta temperatura durante 30 min.

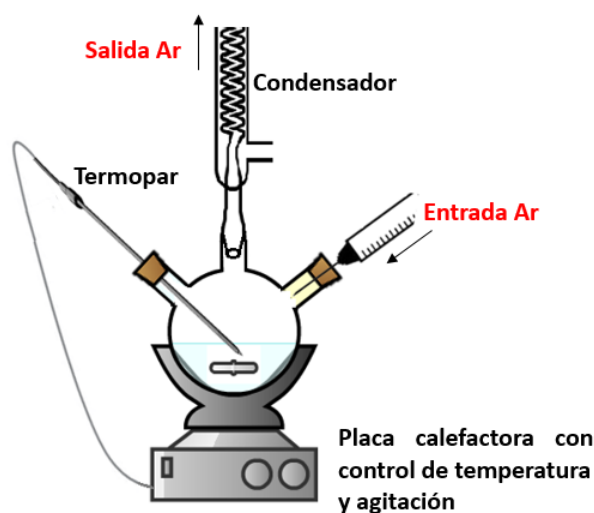


Figura 3.2. Esquema experimental para la síntesis de nanopartículas cúbicas de Pt-Sn

Una vez que el producto se enfrió a temperatura ambiente, los nanocubos de Pt-Sn se lavaron dos veces con una mezcla hexano/etanol (2:1) y se dispersaron en hexano. La suspensión en hexano se añadió sobre el soporte carbonoso (Vulcan XC-72R), dispersado previamente en hexano, y la mezcla final se introdujo en un baño de

ultrasonido durante 3 h y se dejó reposar durante toda la noche. Al día siguiente se añadió etanol a la suspensión de Pt-Sn/C disuelta en hexano y se centrifugó para favorecer la precipitación del sólido. El sólido obtenido se dispersó en ácido acético y se calentó a 60 °C durante 6 h bajo agitación. Finalmente, el catalizador se lavó con abundante cantidad de etanol varias veces, se filtró y se dejó secar en un horno a 70 °C toda una noche.

3.4 Caracterización fisicoquímica

A continuación se presentan todas las técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas durante la Tesis Doctoral. La caracterización fisicoquímica de los soportes carbonosos se realizó en el *Instituto de Carboquímica* en Zaragoza, mientras que la caracterización de los catalizadores de Pt y Pt-Sn se realizó mediante el uso de las técnicas de análisis disponibles en el *Servicio General de Apoyo a la Investigación* de la ULL (SEGAI), a excepción de las imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución de las partículas cúbicas de Pt-Sn, que se realizaron en el *Centro de Investigación de Materiales de la Universidad de Cornell* (CCMR) en Estados Unidos.

3.4.1 Caracterización de los soportes carbonosos

Para la caracterización de los soportes carbonosos se emplearon las técnicas de desorción a temperatura programada (TPD) y las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

3.4.1.1 Desorción a temperatura programada (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) ofrece información acerca de la cantidad de grupos oxigenados contenidos en la superficie de los materiales carbonosos, su estabilidad térmica y su naturaleza [Figueiredo, 1999; Sebastián 2011; Calvillo, 2008].

Mediante esta técnica se registran las curvas de desorción de CO y CO₂ como resultado de las emisiones causadas por la descomposición de los grupos superficiales

oxigenados en el soporte carbonoso. En función del grupo funcional presente en la superficie del soporte carbonoso, la temperatura de descomposición de los mismos es diferente, lo que permite que, por medio de la deconvolución de las curvas de desorción, sea posible estimar la composición superficial del material estudiado.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, en un reactor de lecho fijo con un flujo de 30 mL/min de He. La experiencia se realizó hasta 1050 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El contenido de CO y CO₂ se analizó mediante cromatografía de gases tomando un muestreo de la corriente gaseosa de salida en intervalos de 100 °C. Posteriormente, se deconvolucionaron las curvas de CO y CO₂ mediante el empleo del programa comercial Origin.

3.4.1.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

El análisis exhaustivo de las isotermas de adsorción permite adquirir información sobre la estructura porosa de los soportes carbonosos empleados. Una correcta interpretación de la forma de estas curvas permite conocer el posible mecanismo de adsorción. El modelo más comúnmente usado para la determinación del área superficial es el método BET (Brunauer, Emmett, Teller) [Brunauer, 1938; Sing, 2001] y es el que ha sido el empleado en la presente Tesis Doctoral. Con este método se determina la cantidad de nitrógeno necesario para formar una capa de espesor monomolecular sobre la superficie del soporte carbonoso a -196 °C. El área del soporte carbonoso se calcula a partir del área conocida ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Pero no sólo es posible obtener el área superficial del soporte carbonoso, sino también el volumen de poro así como la distribución de tamaños de poro mediante el uso del modelo apropiado. En este trabajo el volumen de poro se calculó a partir del método de un solo punto, la distribución de tamaños de poro mediante la ecuación BJH (Barrett, Joyner y Halenda) [Barrett, 1951] en la isoterma de desorción, y el área y volumen de microporos mediante el método *t-plot*.

Las medidas de TPD se realizaron en el equipo para medidas volumétricas de adsorción modelo Micromeritics ASAP 2020.

3.4.2 Caracterización de los catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos

Para la caracterización de los catalizadores de Pt y Pt-Sn se emplearon las técnicas de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS).

3.4.2.1 Energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (EELS)

El análisis EDX es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestras de tamaño micrométrico. El catalizador se bombardea con un haz de electrones, el cual excita un electrón de una capa interna expulsándolo de su órbita y haciendo que uno de los electrones de un nivel energético superior pueda ocupar el hueco liberado. Durante este proceso se emite un fotón de rayos X que es detectado y clasificado en función de su energía, registrando todo el espectro simultáneamente y permitiendo el análisis cualitativo de la composición de la muestra, ya que cada elemento de la tabla periódica emite en una longitud de onda característica. Se puede realizar tanto un análisis cualitativo como cuantitativo, determinando la cantidad de cada elemento presente en la muestra en base al número de fotones emitidos a cada energía. [Bertin, 1978].

Por su parte, se considera que EELS es una técnica complementaria a la de EDX. Mientras que en EDX se destaca la identificación de la composición atómica de un material, mediante EELS es posible, además, tener información acerca del enlace químico, las propiedades electrónicas de las bandas de valencia y de conducción, las propiedades superficiales del material y las funciones de distribución de pares de elementos específicos [Ahn, 2006].

En este trabajo se determinó la composición de los catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre carbono mediante el uso de un microanalizador de energías dispersivas de rayos X Oxford Instruments Microanalysis Group 6699 ATW, acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300. Los mapeos mediante la técnica

EELS para las partículas cúbicas de Pt-Sn se realizaron mediante el microscopio de transmisión FEI Titan Themis S/TEM operado a 300kV y equipado con un espectrómetro Gatan GIF Tridiem.

3.4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la difracción de rayos X se hace incidir un haz de estos rayos sobre un cristal contenido en la muestra a analizar. Este cristal permite que el haz se escinda en varias direcciones, en función a la agrupación atómica en la celdilla unidad del mismo, devolviendo, por difracción, un patrón de intensidades acorde a la estructura atómica del cristal, cuya interpretación sigue la ley de Bragg [Surynarayana, 2013].

Esta técnica permite conocer al detalle la estructura, cristalinidad, espaciamiento de red y tamaño de cristalita de las nanopartículas metálicas soportadas sobre materiales carbonosos. El tamaño promedio de cristalita de los catalizadores de Pt y Pt-Sn se calculó a partir del ensanchamiento y posición del pico (220), característico de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt, y de la ecuación de Scherrer (ecuación 3.2) [Perego, 1998]:

$$d_{Pt} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{220}\cos\theta_{220}} \quad (3.2)$$

donde d_{Pt} es el tamaño de cristal promedio, λ es la longitud de onda de la radiación, β_{220} es la anchura de pico a media altura, obtenida del ajuste del pico a una función pseudo-Voigt mediante el algoritmo de Marquardt [Marquardt, 1963] y corregida la contribución del equipo, y θ_{220} es el valor del ángulo de difracción del pico.

Además, mediante el mismo pico es posible calcular el parámetro de red (a_{fcc}) mediante la ecuación 3.3:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\sin\theta_{220}} \quad (3.3)$$

En este trabajo los difractogramas de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Panalytical X'Pert con un haz de Cu-K α operando a 40 kV y 30 mA.

3.4.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la excitación de los niveles energéticos más internos de los átomos mediante un haz de rayos X. Esta excitación provoca la emisión de fotoelectrones que proporcionan información acerca de la naturaleza de cada átomo emisor, pudiendo dilucidar así el estado de oxidación y el entorno químico de un átomo determinado basándose en el denominado efecto fotoeléctrico [Watts, 2003]. Dichos electrones son conducidos hasta un espectrómetro donde se analizan, permitiendo obtener el espectro fotoelectrónico de rayos X de la muestra analizada, el cual relaciona la intensidad con la energía de enlace.

El espectrómetro mide concretamente la energía cinética (E_c) del electrón emitido, aunque esta energía depende de la fuente de rayos X empleada para irradiar la muestra, es decir, dicha energía cinética no es una propiedad intrínseca del material. Por ello, es necesario definir la energía de enlace del electrón fotoemitido (E_B) en términos del elemento del cual procede y de su nivel energético mediante la siguiente ecuación, donde ϕ_s es la función trabajo del espectrómetro y $h\nu$ es la energía del fotón incidente:

$$E_B = h\nu - E_c - \phi_s \quad (3.4)$$

La radiación incidente empleada para la fotoexcitación electrónica requiere longitudes de onda propias de los rayos X, lo que implica una penetración en el material entre 1 y 10 μm , con lo que se trata de una técnica que permite únicamente el análisis superficial de la muestra. Los electrones que son fotoemitidos y eyectados de las capas internas de los átomos recorren un camino medio de 0,5 a 4 nm, constituyendo los picos característicos del espectro. Por otra parte, aquellos que sufren choques inelásticos y se dispersan, generan el denominado *background* del espectro, reproduciendo, de manera bastante exacta, la estructura electrónica del elemento en cuestión, siendo únicamente los electrones con una energía de enlace menor a la energía del fotón irradiado los que aparecen en dicho espectro [Watts, 2003].

En la presente Tesis Doctoral se empleó un espectrómetro Escalab 250 equipado con un ánodo dual de Al-Mg y una radiación monocromática de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) con un tamaño de haz de 650 μm . Los espectros se registraron en modo de energía de analizador constante (CAE), con una energía de paso de 20 eV y una resolución de

energía alrededor de 0,1 eV. Se utilizó una cámara de ultra alto vacío a una presión menor de $9,0 \times 10^{-9}$ mbar.

3.4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica, se bombardea una muestra con un haz finamente enfocado de electrones monocromáticos finamente enfocados. Estos electrones se centran, a través de un complejo sistema de campos electromagnéticos que actúan como lentes, hacia una región particular de la muestra. Los productos de la interacción del haz de electrones incidente con la muestra se detectan y transforman en una imagen [Carter, 2009].

Dependiendo de la fuerza de interacción, los electrones se dispersan débil o fuertemente por la muestra. Si la muestra es suficientemente delgada (hasta 200 nm de espesor) y la trayectoria del haz cambia en menos de un grado, se dice que un electrón se transmite, dando lugar a la denominada microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La gran profundidad de enfoque de la microscopía electrónica en combinación con una muestra cristalina adecuada, orientada a lo largo del eje de incidencia, permiten que sea posible conseguir dimensiones atómicas, obteniendo imágenes TEM de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM), por su parte, funciona enfocando el haz de electrones en un punto estrecho que se escanea sobre la muestra mientras se recogen las señales deseadas para formar una imagen [Yao, 2005]. En este modo se captan los electrones transmitidos, y en función de que éstos sean dispersados por la muestra o no, es posible captar imágenes de campo oscuro y campo claro. Esta técnica se utiliza sobre todo junto al EDX para realizar análisis de la presencia de elementos químicos por zonas, puntuales, de línea y mapeados.

Por otro lado, en el modo de campo brillante (BF), las regiones de la muestra que transmiten electrones aparecen brillantes mientras que las que se dispersan aparecen oscuras. En el campo oscuro (DF), por su parte, este esquema de contraste se invierte. Mediante el uso de un STEM con detector de campo oscuro anular de alto ángulo

(HAADF) (un detector STEM con un radio interior grande), se recogen los electrones que no son dispersados por ley de Bragg. Como tales imágenes HAADF-STEM muestran pocos o ningún efecto de difracción, su intensidad es aproximadamente proporcional a Z^2 , siendo Z el número atómico del átomo. Cuanto mayor sea la Z del átomo, mayor será la pérdida de energía cuando un electrón rebote de él. Los átomos con Z altos aparecen brillantes ya que se dispersan más fuertemente. Los átomos con Z bajos se dispersan débilmente y aparecen más oscuros. Por lo tanto, usando este método de contraste Z es posible detectar los cambios en la química en la escala sub-nanométrica [Nan Yao, 2005]

El microscopio de transmisión utilizado para observar los catalizadores de Pt y Pt-Sn sin forma controlada, soportados sobre materiales carbonosos, fue un JEOL JEM 2100 de 200 kV con un cañón de electrones de LaB_6 y una resolución de 0,23 nm.

Por otro lado, las imágenes TEM de las nanopartículas cúbicas de Pt-Sn fueron tomadas haciendo uso del equipo Tecnai F20 equipado con un detector de rayos X Oxford X-Max de 80 mm² operando a 200 kV.

3.5 Caracterización por técnicas electroquímicas

Para los estudios electroquímicos realizados en este trabajo se empleó una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato. A continuación se describen detalladamente cada uno de los componentes utilizados para la realización de dichas medidas y se describen aspectos teóricos que ayudan a comprender las experiencias realizadas durante esta Tesis Doctoral.

3.5.1 Potenciostato

Se han utilizado los potenciostatos-galvanostatos AUTOLAB (Eco Chemie) PGSTAT302 y PGSTAT30, que permiten controlar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia y medir la respuesta de corriente eléctrica que circula por él.

3.5.2 Celda electroquímica

La celda electroquímica consiste en una celda de vidrio con seis bocas esmeriladas en las que se introdujeron el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia, el contraelectrodo, el burbujeador de gases, el tubo de salida de disolución, así como una trampa para la salida de gases (Figura 3.3).



Figura 3.3. Celda electroquímica de seis bocas

Como electrodo de referencia se empleó un electro reversible de hidrógeno (ERH), el cual está constituido por un tubo de vidrio sellado por un extremo, con un alambre de Pt en su interior y relleno de la disolución de electrolito soporte. Antes de cada experiencia se genera una burbuja de hidrógeno mediante electrólisis y el electrodo se introduce en un capilar Luggin, permitiendo el contacto del electrodo con la disolución del electrolito soporte durante toda la experiencia. Todos los datos de potencial presentados en este trabajo están referidos a este electrodo de referencia.

Por otro lado, el material utilizado como contraelectrodo para los experimentos con catalizadores soportados sobre materiales carbonosos fue carbón vítreo de elevada área superficial, mientras que para los experimentos con monocristales de platino se empleó un hilo de Pt de alta pureza (99.999 %).

A continuación se describen los diferentes electrodos de trabajo utilizados.

3.5.2.1 Electrodo monocristalino de Pt

Se emplearon electrodos monocristalinos de Pt(111), Pt(100) y Pt(100) preparados por fusión y posterior cristalización lenta de un alambre de Pt de alta pureza que, después de un enfriamiento cuidadoso, se cortó y pulió siguiendo el procedimiento descrito por Clavilier en la década de los 80 [Clavilier, 1980]. Tras el pulido se obtiene una superficie con calidad "acabado a espejo". A continuación, el cristal se recuece en una llama de combustible-aire durante aproximadamente 20 min, con el fin de reorganizar la capa externa de átomos que resulta muy afectada tras el proceso de pulido.

Además, los electrodos monocristalinos deben descontaminarse antes de cada experimento electroquímico. Para ello se empleó el método de recocido a la llama. La temperatura alcanzada en este proceso es suficientemente alta como para oxidar todas las especies adsorbidas sobre el electrodo, produciendo al mismo tiempo la reorganización de los átomos en la superficie. Después, el cristal se traslada a un balón donde se hace fluir una mezcla reductora hidrógeno/argón (1:3), se deja enfriar en esta atmósfera y se sumerge en agua ultrapura, dentro del mismo balón, con el fin de proteger con la gota de agua el electrodo durante su traslado hasta la celda electroquímica.

3.5.2.2 Electrodo soportado sobre materiales carbonosos

Para preparar los catalizadores soportados sobre materiales carbonosos como electrodos de trabajo se utilizó la técnica de electrodo de capa ultrafina [Schmidt, 1998], que consiste en la preparación de una alícuota (20 μL) de una mezcla homogénea de 2,0 mg del catalizador, 500 μL de agua Milli-Q y 15 μL de Nafion®, que posteriormente se deposita sobre un disco de carbón vítreo pulido y se deja secar en atmósfera inerte.

3.5.3 Aspectos teóricos de las técnicas electroquímicas aplicadas

3.5.3.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Esta técnica es probablemente la más utilizada para la caracterización electroquímica de cualquier tipo de material. Se basa en la aplicación de un barrido de potencial al electrodo de trabajo, registrando el cambio de corriente experimentado tras el potencial aplicado. El barrido se realiza normalmente entre dos potenciales y cuando se alcanza el potencial final la dirección de escaneo se invierte hacia el potencial inicial.

Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ($0 < t < \tau$), la variación del potencial con el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_i + vt \quad (3.5)$$

y para el barrido negativo ($t > \tau$):

$$E = E_i + v\tau - vt \quad (3.6)$$

donde E_i es el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial (dE/dt), t el tiempo transcurrido y τ el tiempo de inversión del potencial.

La Figura 3.4(a) muestra la representación E - t , aunque la forma más común de representar los resultados de voltamperometría cíclica (VC) es en forma de curvas i - E , llamadas voltamperogramas cíclicos (Figura 3.4(b)). En un experimento VC, se pueden registrar una o varias exploraciones consecutivas, dependiendo de la información requerida.

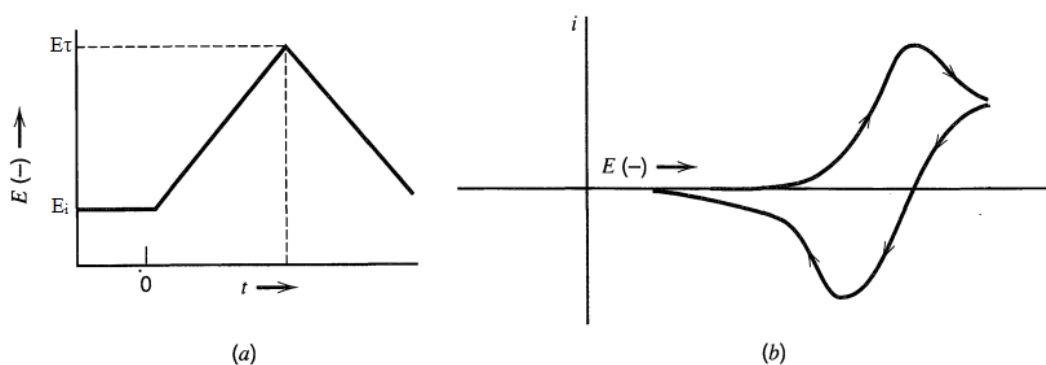


Figura 3.4. Representación de las curvas (a) E - t , (b) i - E [Bard, 1980]

A medida que aumenta la velocidad de barrido disminuye la influencia de los procesos controlados por el transporte de materia que condicionan las respuestas estacionarias del sistema y se ponen de manifiesto los procesos controlados por transferencia de carga [Bard, 1980].

3.5.3.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría evalúa cómo varía la corriente eléctrica en función del tiempo, a un valor de potencial fijo, tras la aplicación de un salto de potencial sobre el sistema. El salto de potencial, normalmente, se aplica desde un potencial inicial (E_i), en el cual no existen corrientes faradaicas, hasta otro potencial final (E_f) donde la corriente que circula corresponde a un comportamiento difusional del sistema, descrito por la ecuación de Cottrell [Bard, 1980]:

$$i_d(t) = \frac{nF D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.7)$$

siendo $i_d(t)$ la corriente limitada por difusión de la especie electroactiva involucrada en la reacción a un tiempo t , n el número de electrones intercambiados durante la reacción, D_0 el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y C_0^* la concentración de esta especie en el seno de la disolución.

Al potencial E_i la concentración en la superficie de la especie electroactiva es cero, pero tras aplicar el salto de potencial hasta un potencial E_f , la concentración en la superficie pasa a ser mayor que cero, obteniéndose una variación de corriente en función del tiempo (Figura 3.5).

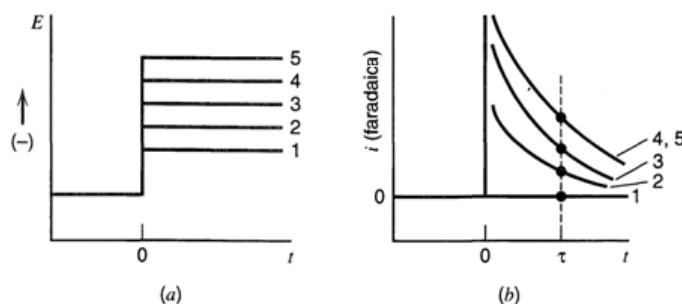


Figura 3.5. a) Representación de la aplicación de saltos de potencial en una serie de experimentos;

b) respuesta i - t correspondiente a la aplicación de los diferentes saltos de potencial

3.5.4 Aspectos experimentales de las técnicas electroquímicas aplicadas

Tras el montaje de la celda electroquímica descrita en el apartado 3.5.2, con el correspondiente electrodo de referencia y contraelectrodo, el electrodo de trabajo se introdujo en una disolución del electrolito soporte desoxigenada previamente con gas inerte para eliminar el oxígeno. Como electrolito soporte se empleó tanto una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 0,1 M (pH = 13) como una disolución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) de concentración 0,5 M (pH = 0). El uso de electrolitos soporte a diferentes pH permitió analizar la influencia del pH sobre las reacciones a estudiar.

Previamente a cada experimento electroquímico con catalizadores soportados se realiza un proceso de activación electroquímica por VC, con el fin de oxidar posibles impurezas en la superficie del catalizador. Este proceso consiste en la aplicación de sucesivos ciclos de potencial a 200 mV/s entre 0,05 V (potencial de inicio de la reacción de evolución de hidrógeno), hasta un potencial donde no se produce pérdida del material catalítico por disolución del mismo o agregación de las nanopartículas, pero suficientemente alto como para oxidar las impurezas presentes en la superficie del catalizador. Este mismo rango de potenciales se utiliza para los experimentos de electrooxidación de etanol y monóxido de carbono.

3.5.4.1 Estudio de la electrooxidación del CO adsorbido sobre Pt

El estudio de la oxidación del CO adsorbido sobre Pt nos da información acerca de la tolerancia del catalizador a esta molécula, es decir, permite establecer qué potencial es necesario aplicar al sistema para poder oxidar el veneno adsorbido sobre la superficie. Para llevar a cabo los experimentos de oxidación del CO se siguieron los siguientes pasos:

- ◆ En primer lugar se burbujeó CO dentro de la celda electroquímica y se fijó un potencial constante a un valor por debajo del potencial de inicio de su oxidación. En todos los experimentos de oxidación del CO en esta Tesis Doctoral se fijó un potencial de adsorción $E_{ad} = 0.07$ V, donde existe únicamente hidrógeno adsorbido sobre Pt.

- ◆ Se mantuvo este potencial el tiempo suficiente (10 min aproximadamente) con CO en disolución para asegurar el máximo recubrimiento de CO sobre la superficie de Pt.
- ◆ Pasado este tiempo se desplazó el CO remanente en la disolución con (unos 20-30 min).
- ◆ Finalmente, se registró la VC entre 0,05 V y 1,00 V a 20 mV/s. En el primer barrido se registran las corrientes generadas por la oxidación de la molécula adsorbida de CO a CO₂ y en los sucesivos barridos se recobra el perfil voltamperométrico de la superficie antes de adsorber CO. De esta manera es posible saber si se ha eliminado todo el CO de la disolución. Sin embargo, a veces se observan cambios con respecto al perfil inicial, los cuales no se deben a restos de CO en la disolución y pueden estar originados por alteraciones superficiales en la morfología y/o en la composición del catalizador debido a la fuerte adsorción del CO sobre la superficie de Pt, por lo que es importante repetir la experiencia.

3.5.4.2 Estudios de la ROE

Para estudiar la ROE sobre los diferentes catalizadores estudiados, se añadió la cantidad de etanol necesaria sobre el electrolito soporte, desoxigenado con anterioridad, hasta conseguir una concentración final 1 M de etanol.

Se introdujo la disolución dentro de la celda electroquímica y se realizó una VC entre los rangos de potencial mencionados en el apartado 3.5.4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s, así como una cronoamperometría, con un salto de potencial desde un valor donde no hay corrientes de oxidación de etanol ($E_i = 0,05$ V) a un potencial similar al potencial de trabajo de una pila de combustible ($E = 0,50$ V). La VC se realizó con el fin de estudiar la electroactividad de los catalizadores para la ROE en términos de corriente a tiempos cortos de reacción, mientras que la cronoamperometría permitió conocer cómo de rápido se desactiva el catalizador debido a la adsorción de venenos formados durante la ROE sobre el catalizador [Pastor, 1994].

3.6 Caracterización por técnicas espectroelectroquímicas

3.6.1 Aspectos teóricos de las técnicas espectroelectroquímicas

En esta Tesis Doctoral se ha hecho uso de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier *in situ* (FTIRS) adaptada a estudios electroquímicos *in situ* y la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). Estas técnicas espectroelectroquímicas, complementarias a la técnicas electroquímicas convencionales ya descritas anteriormente, se utilizaron con el fin de investigar acerca de los intermediarios y productos volátiles y adsorbidos formados durante la ROE, permitiendo conocer importantes aspectos acerca del mecanismo de dicha reacción sobre catalizadores de Pt y Pt-Sn.

3.6.1.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier *in situ* (FTIR)

La espectroscopía vibracional infrarroja se basa en el análisis de la información vibratoria contenida en un haz de IR que interactúa con una muestra. Se aplica para identificar especies generadas sobre la superficie de un electrodo o en la disolución. En particular, la espectroscopía infrarroja es una técnica muy útil para la caracterización interfacial, ya que las energías típicas de los modos vibracionales de las moléculas adsorbidas en los procesos electroquímicos involucrados en las pilas de combustible tipo DEFC, están dentro de la región de longitud de onda del IR medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Su aplicación está limitada por el tipo de especies IR implicadas, ya que sólo las transiciones de moléculas con un momento dipolar dinámico (μ) son activas [Li, 2012].

El núcleo del análisis de la información es la aplicación de una operación matemática, en concreto la transformada de Fourier, a la señal (interferograma) que llega al detector. El procesamiento de la señal da como resultado un espectro que representa la fracción de radiación IR absorbida (% A) o transmitida (% T) en función de la energía vibratoria (expresada en términos de frecuencia o número de onda). Esta energía vibratoria es característica de cada enlace químico, proporcionando así la

identificación de las especies implicadas que tienen modos de vibración activos en el intervalo IR [Lindon, 2016].

Hay varias maneras de realizar experimentos FTIR, cada una basada en los diferentes modos de interacción del haz con la muestra (Figura 3.6) [Ashley, 1988]:

- a) Transmisión: el haz IR viaja en una trayectoria recta a través de la muestra.
- b) Reflectancia difusa (DRIFT): la luz IR de una muestra se refleja y se transmite con diferente intensidad dependiendo de las propiedades del material.
- c) Reflectancia total atenuada (ATR): el haz está orientado para que se refleje en la interfaz entre el prisma y el medio donde se encuentra la muestra.
- d) Reflexión-absorción (FTIRRA): el haz IR se refleja en el plano exterior de un metal. Permite investigar capas delgadas de las moléculas de interés adsorbidas sobre esa superficie.

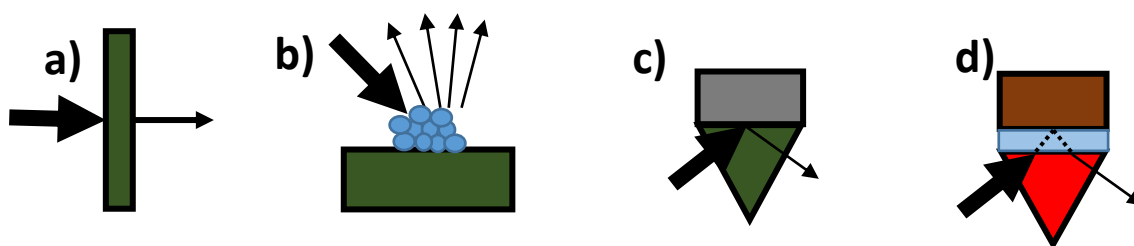


Figura 3.6. Diferentes modos de experimentos FTIR: a) transmisión, b) reflectancia difusa, c) reflectancia total atenuada y d) reflexión-absorción

Con respecto a FTIRRAS, es posible realizar experimentos electroquímicos *in situ* utilizando modos de reflexión interna o externa. En el modo de reflexión interna, la ventana IR se utiliza como sustrato para depositar una película metálica delgada que actúa como electrodo de trabajo y la penetración del haz IR en la interfaz entre la superficie y la disolución está limitada a una fracción de micrón [Osawa, 1997; Ataka, 1998; Rodes, 2003; Wandlowski, 2004]. Las limitaciones principales de este modo experimental están relacionadas con la estabilidad de los electrodos de película delgada y el control de la estructura superficial [Wandlowski, 2004; Osawa, 1997].

En la configuración de reflexión externa, la superficie del electrodo se empuja contra una ventana de infrarrojos con un índice de refracción bajo, de tal manera que el espesor de la capa de disolución muestreada por la radiación se reduce a unas micras [Greenler, 1966]. La mayor desventaja en el método de reflexión externa radica en la alta resistencia eléctrica en la disolución comprendida en la capa delgada, debida a condiciones de transporte de masa impedidas, y la interferencia producida por la absorción infrarroja del disolvente. Para evitar este problema, los espectros se toman generalmente a dos potenciales y luego se restan para eliminar las contribuciones del disolvente. Además, se registran varios espectros (entre 100 y 200) y se toma el promedio total de todos ellos para minimizar las señales de ruido aleatorias y obtener el espectro final. Los experimentos de reflexión externa son muy útiles, ya que permiten la detección espectroscópica del consumo y/o la formación de reactivos o intermedios, permitiendo la detección de cantidades, incluso a niveles por debajo de una monocapa, de especies en la interfase electrodo-electrolito. Además, esta configuración también se adapta al uso de electrodos monocristalinos o incluso nanopartículas depositadas sobre una superficie reflectante.

FTIRRAS se basa en el análisis de la intensidad de la reflexión desde la superficie metálica, en contacto con una disolución, en función del número de onda de la radiación incidente. La absorción de la radiación ocurre por parte de las especies en la superficie metálica y de las moléculas que coinciden en la trayectoria del haz [Greenler, 1966]. La absorción del haz por parte de las moléculas viene dada por la interacción del campo eléctrico del mismo y el momento dipolar dinámico de las moléculas.

La onda electromagnética incidente consta de dos componentes: paralela y perpendicular a la superficie. En este sentido, el haz de luz infrarroja puede polarizarse en un plano perpendicular a la superficie del electrodo (luz polarizada “s”) o en un plano paralelo a la superficie (luz polarizada “p”) (Figura 3.7). La regla de selección de la superficie, que se aplica a las moléculas adsorbidas sobre ella, establece que sólo las vibraciones con un componente del momento dipolar dinámico alineado perpendicular al plano de la superficie pueden interactuar con la luz polarizada “p”. Por lo tanto, la luz polarizada “p” contendrá información sobre las especies presentes tanto en la superficie como en la capa delgada de disolución entre el electrodo y la ventana, mientras que con

la polarización “s” sólo son visibles las bandas resultantes de las vibraciones de las especies en disolución.

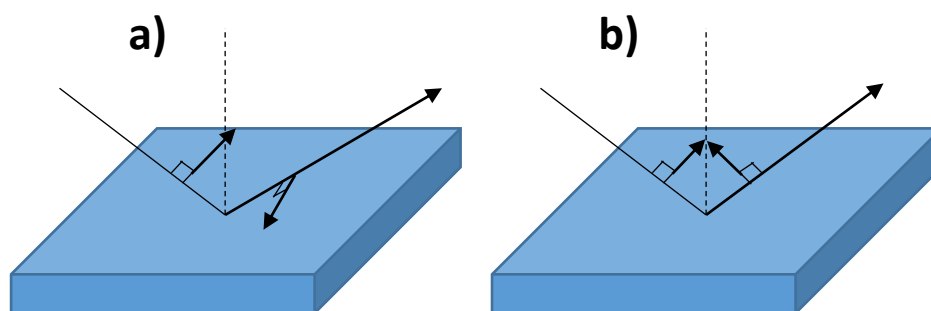


Figura 3.7. a) Reflexión de luz “s” (perpendicular) y b) “p” (paralela) sobre una superficie conductora

La variación del potencial aplicado sobre el electrodo entre dos valores (E_1 y E_2) produce cambios en las bandas de IR, proporcionando información sobre las especies adsorbidas, productos intermedios generados y productos de desorción de la superficie del electrodo, así como del sistema electrolítico circundante durante el proceso catalítico. Normalmente, se selecciona un potencial constante (E_1) como referencia y el otro potencial (E_2) se hace variar a lo largo del rango de interés. En la práctica, la señal infrarroja se mide como un cambio en la reflectividad de la superficie del electrodo (ΔR), definido a partir de la reflectividad en presencia (R) y en ausencia (R_0) de la especie que adsorbe la radiación, según la siguiente ecuación [Hansen, 1968]:

$$\Delta = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (3.8)$$

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado la técnica FTIRRAS en su configuración de reflexión externa.

3.6.1.2 Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

Mediante DEMS es posible la detección de los productos e intermedios volátiles y gaseosos generados durante la reacción electroquímica de estudio. Esta técnica acopla un espectrómetro de masas a una celda electroquímica, de manera que las especies volátiles/gaseosas que se forman en el transcurso de la reacción en la celda electroquímica son captadas por el sistema de vacío y aceleradas hacia el espectrómetro,

donde las especies formadas se detectan en función a su relación masa/carga. De esta forma se puede relacionar la corriente iónica, originada por una determinada especie y medida con el espectrómetro, con la corriente faradaica obtenida en el potenciostato. Se detectan así las especies volátiles o gaseosas formadas durante una voltamperometría cíclica a la vez que están siendo generadas en la celda electroquímica, con una gran sensibilidad y con un tiempo de respuesta corto.

El primer autor en sugerir la idea de conectar una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue Bruckenstein [Bruckenstein, 1971]. Sin embargo, no fue hasta 1982 cuando Wolter y Heibaum desarrollaron el acoplamiento de las dos técnicas por medio de un sistema de vacío empleando dos bombas turbomoleculares [Wolter, 1984]. En este sistema, la primera cámara de vacío elimina la mayoría de gases que entran en el sistema, mientras que el resto de los gases atraviesan la segunda cámara para llegar al detector.

Posteriormente surgió la idea de depositar metales nobles sobre una membrana hidrófoba de teflón, de tal forma que las especies generadas durante la reacción llegan a la cámara de ionización, son detectadas y se eliminan rápidamente, permitiendo una detección de las especies de forma casi simultánea a su formación [Wolter, 1984].

Sin embargo, la velocidad de barrido a la que se puede realizar la voltamperometría cíclica para que no haya un desfase de tiempo entre la corriente faradaica, registrada por el potenciostato, y la corriente iónica, medida en el espectrómetro, viene limitada por el recorrido de las especies desde la membrana de teflón en el electrodo de trabajo hasta el detector, que es característico para cada sistema de DEMS (al no ser un sistema comercial).

La intensidad de la señal de masas ofrece detalles con respecto a las especies que están formándose en la superficie del electrodo (siempre y cuando sean volátiles o gaseosas), pudiendo considerarse las corrientes faradaicas obtenidas en la VC como la respuesta global de todas las especies involucradas en la reacción detectadas en el espectrómetro de masas. Mediante la selección de la relación carga/masa apropiada de las especies que se detectan en el espectrómetro, es posible la obtención de un masograma cíclico (MSVC), el cual relaciona la intensidad iónica de asociada a las masas generadas durante la reacción frente al potencial.

Para poder realizar un análisis cuantitativo adecuado de los resultados obtenidos a partir del DEMS, se debe calibrar el equipo con respecto a la sustancia analizada, teniendo en cuenta que existe una relación entre la corriente iónica y la corriente faradaica producida a partir de las reacciones electroquímicas que suceden en el electrodo. Así, la eficiencia hacia la producción de CO₂ en la ROE sobre Pt y sus aleaciones puede establecerse fácilmente por esta técnica. Para ello es necesario determinar la constante para este compuesto mediante un experimento de oxidación del CO adsorbido sobre Pt descrito anteriormente (Sección 3.5.4.1). El único producto de la reacción es CO₂, y por lo tanto, es posible relacionar la corriente iónica para la señal registrada en el MSVC, correspondiente a la relación masa-carga $m/z = 22$ ([CO₂]⁺), con la corriente faradaica en el VC, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K^{CO_2} = 2 \frac{Q_i^{CO_2}}{Q_f^{CO_2}} \quad (3.9)$$

donde K^{CO_2} es la constante de calibración, $Q_i^{CO_2}$ es la carga iónica obtenida al integrar la señal del CO₂ ($m/z = 22$), $Q_f^{CO_2}$ la carga faradaica generada al oxidar el CO a CO₂ y 2 es el número de electrones intercambiados en la oxidación de una molécula de CO.

De esta forma, una vez tenemos el valor de K^{CO_2} del experimento anterior, es posible calcular la eficiencia de conversión de la molécula de etanol a CO₂ durante la ROE mediante la ecuación:

$$E^{CO_2} = \frac{6 * Q_i^{CO_2}}{K^{CO_2} * Q_f^T} \quad (3.10)$$

donde Q_f^T corresponde a la carga faradaica producida durante la ROE.

3.6.2 Aspectos experimentales de las técnicas de caracterización espectroelectroquímicas

3.6.2.1 *In situ* FTIRS

Esta técnica se empleó en el estudio de la oxidación del CO adsorbido y la ROE sobre catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos. Los experimentos se realizaron en un espectrofotómetro de la marca Bruker, modelo Vector 22, equipado con una fuente láser He/Ne, un detector MCT (mercurio-cadmio-teluro) y un polarizador constituido por una rejilla de 0,12 μm de ancho de aluminio sobre un sustrato de talio (KRS-5), el cual permite trabajar con luz polarizada paralela “p” y perpendicular “s” al plano de incidencia. Todos los experimentos se realizaron en medio ácido, empleando una disolución 0,1 M de HClO_4 , en vez de H_2SO_4 , como electrolito soporte, para evitar que las posibles bandas atribuidas a sulfatos adsorbidos sobre Pt en el espectro IR, puedan interferir en la interpretación de otras bandas obtenidas durante los experimentos de ROE y oxidación del CO adsorbido.

El banco óptico empleado para estas medidas consta de dos espejos de oro que permiten la desviación del haz IR de forma que la celda electroquímica quede situada verticalmente sobre la cámara de muestra del espectrómetro de IR, manteniendo el ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie del electrodo próximo al valor óptimo (entorno a 85 °). La plataforma que sustenta la celda se fija al soporte de los espejos con el fin de evitar tener que ajustar la óptica en cada medida. Además, la cámara viene sellada con una tapa especialmente diseñada para evitar que entren vapor de agua y dióxido de carbono, que puedan interferir en las medidas. La parte inferior de la celda se sella con un prisma de CaF_2 transparente a la radiación IR, que permite trabajar en el rango de número de onda entre 4000 y 1000 cm^{-1} .

La celda empleada incorpora también una boca de entrada y otra de salida de disolución, que permite su cambio bajo control de potencial. De esta forma es posible estudiar la adsorción irreversible de especies orgánicas durante la ROE. La celda también dispone, como en una celda convencional, de bocas que permiten acoplar un contraelectrodo, un capilar de *luggin* para el contacto del electrodo de referencia con el electrolito soporte, así como otra boca central más gruesa donde se introduce el

electrodo de trabajo. Este último consiste en un tubo de 5 cm de alto con la superficie interna esmerilada, donde se introduce un émbolo que contiene el electrodo de trabajo. De esta manera, presionando éste contra el prisma situado en la parte inferior de la celda, es posible trabajar en configuración de capa delgada. La Figura 3.8 muestra el montaje de la celda y los espejos empleados en el equipo de FTIR.

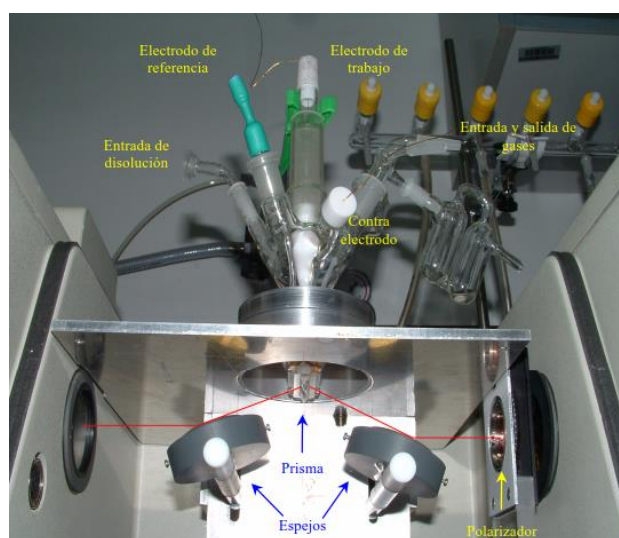


Figura 3.8. Montaje de la celda y los espejos empleados en el equipo de FTIR

Los espectros IR corresponden al promedio resultante de 128 barridos de frecuencia con una resolución de 8 cm^{-1} . Para estudiar los cambios en la distribución de especies en la superficie del electrodo de trabajo con el potencial, en primer lugar, se registra un espectro R_0 a un potencial en el cual no tiene lugar la reacción de interés. Este espectro se empleará como referencia para normalizar los sucesivos espectros obtenidos a distintos potenciales. A continuación, se aplican saltos de potencial de 0,05 V adquiriendo en cada uno de ellos los correspondientes espectros IR, lo que permite seguir la reacción en el rango de potencial de estudio. Estos espectros se normalizan con respecto al espectro R_0 (R/R_0), obteniéndose como resultado una serie de bandas positivas y negativas que corresponden a la formación y consumo de especies en la superficie del electrodo de trabajo, respectivamente. También pueden observarse bandas bipolares generadas por la variación de la frecuencia de vibración de la especie con el potencial aplicado, aunque en ocasiones aparecen bandas similares cuando tiene lugar el consumo y producción de especies muy próximas en número de onda.

3.6.2.2 DEMS

La configuración de DEMS empleada en este trabajo ha sido desarrollada por el Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna. En esta configuración, la sonda de un espectrómetro de masas comercial Omnistar Pfeiffer-Vacuum (detector Prisma QMS 200) se adapta al electrodo de trabajo. Este último consistió en un disco de vidrio de carbono (7,0 mm de diámetro exterior, SIGRADUR® G) con una cavidad interna de 1,5 mm de diámetro, donde se colocó con precisión una membrana de PTFE (Goretex), permitiendo la detección de productos volátiles y gaseosos e intermedios generados en las reacciones electroquímicas con excelente sensibilidad (Figura 3.9). Se utilizó una célula electroquímica convencional y se adoptó la configuración de menisco que permitió la adquisición simultánea de MSVCs y VCs registrados a una velocidad de exploración de $0,005 \text{ V s}^{-1}$.

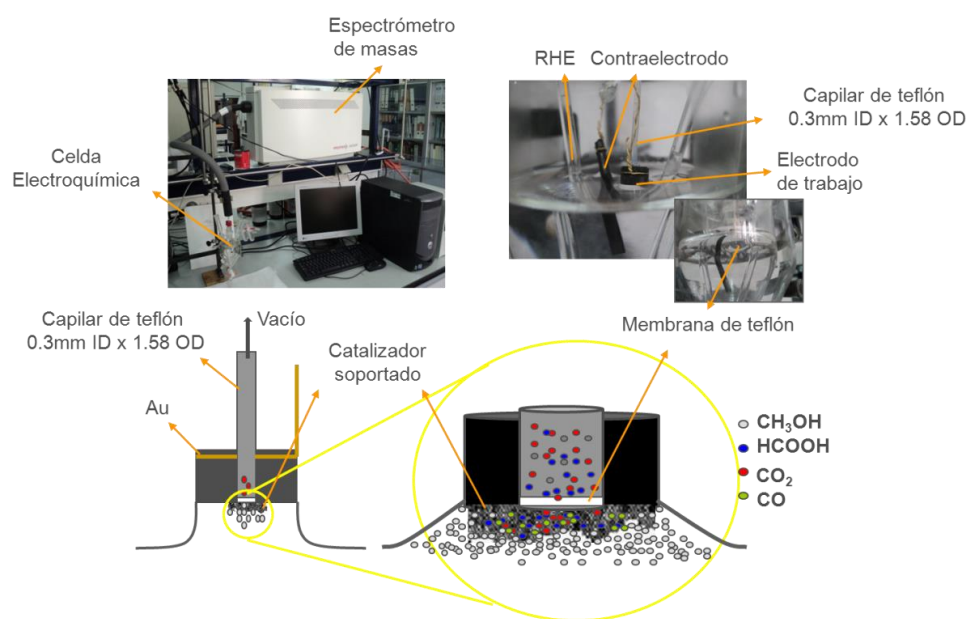


Figura 3.9. Espectrómetro de masas comercial acoplado a una celda electroquímica y configuración del electrodo de trabajo

Bibliografía

Ahn, C. C. *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*. (John Wiley & Sons, New York 2006).

Ataka, K.-i. & Osawa, M. In situ infrared study of water-sulfate coadsorption on gold (111) in sulfuric acid solutions. *Langmuir* **14**, 951-959 (1998).

Ashley, K., & Pons, S. Infrared spectroelectrochemistry. *Chemical Reviews*, **88**, 673-690 (1988).

Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2 (Wiley New York, 1980).

Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* **73**, 373-380 (1951).

Bertin, E. P. in *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis* 231-253 (Springer, 1978).

Bruckenstein, S. & Gadde, R. R. Use of a porous electrode for in situ mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products. *Journal of the American Chemical Society* **93**, 793-794 (1971).

Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **60**, 309-319 (1938).

Calvillo, L. Catalysts for polymeric electrolyte fuel cells. PhD thesis, University of Zaragoza (2008).

Carter, C. B. & Williams, D. B. *Transmission electron microscopy*. (Springer-Verlag US, 2009).

Clavilier, J. The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **107**, 211-216 (1980).

El-Shafei, A. A. & Eiswirth, M. Electrochemical activity of Sn-modified Pt single crystal electrodes for ethanol oxidation. *Surface Science* **604**, 862-867 (2010).

Figueiredo, J., Pereira, M., Freitas, M. & Orfao, J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **37**, 1379-1389 (1999).

Greenler, R. G. Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 310-315 (1966).

Gonzalez, E.R., Pinheiro, A.L.N. & Perez, J. INPI-SP, **00321**, Brazil, (1997).

Hansen, W. N. Electric fields produced by the propagation of plane coherent electromagnetic radiation in a stratified medium. *Journal of the Optical Society of America* **58**, 380-390 (1968).

Iwasita, T. & Pastor, E. A. DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta* **39**, 531-537 (1994).

- Li, J. T., Zhou, Z. Y., Broadwell, I., & Sun, S. G. In-situ infrared spectroscopic studies of electrochemical energy conversion and storage. *Accounts of Chemical Research*, 45, 485-494 (2012).
- Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press (2016).
- Marquardt, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **11**, 431-441 (1963).
- Nan Yao, Z. L. W., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers: New York, (2005).
- Osawa, M. & Yoshii, K. In situ and real-time surface-enhanced infrared study of electrochemical reactions. *Applied spectroscopy* **51**, 512-518 (1997).
- Perego, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. *Catalysis today* **41**, 251-259 (1998).
- Rizo, R., Pastor, E. & Koper, M. T. CO electrooxidation on Sn-modified Pt single crystals in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2016).
- Rodes, A., Orts, J., Perez, J., Feliu, J. & Aldaz, A. Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy. *Electrochemistry communications* **5**, 56-60 (2003).
- Schmidt, T., Gasteiger, H., Stäb, G., Urban, P., Kolb, D. & Behm, R. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 2354-2358 (1998).
- Sebastián, D. Estructuras y propiedades de las nanofibras de carbono, aplicación como soporte de electrocatalizadores. PhD thesis, University of Zaragoza (2011).
- Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **187**, 3-9 (2001).
- Suryanarayana, C. & Norton, M. G. *X-ray diffraction: a practical approach*. (Springer Science & Business Media, 2013).
- Wandlowski, T., Ataka, K., Pronkin, S. & Diesing, D. Surface enhanced infrared spectroscopy—Au (1 1 1-20nm)/sulphuric acid—new aspects and challenges. *Electrochimica Acta* **49**, 1233-1247 (2004).
- Watts, J. F. & Wolstenholme, J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, by John F. Watts, John Wolstenholme, pp. 224. ISBN 0-470-84713-1. Wiley-VCH, May 2003., 224 (2003).
- Wolter, O. & Heitbaum, J. Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS)—a new method for the study of electrode processes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **88**, 2-6 (1984).
- Yao, N. & Wang, Z. L. *Handbook of Microscopy for nanotechnology*. (Springer, 2005).

3. Metodología

Zhang, J. & Fang, J. A general strategy for preparation of Pt 3d-transition metal (Co, Fe, Ni) nanocubes. *Journal of American Chemical Society* **131**, 18543-18547 (2009).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la actualidad existe un gran interés por la búsqueda de nuevos sistemas energéticos alternativos al uso de combustibles fósiles y basados en energías renovables. Un claro ejemplo de este tipo de sistemas son las DEFC, que emplean etanol como combustible, el cual puede obtenerse directamente a partir de la biomasa y su oxidación permite la obtención de una gran cantidad de energía [Lamy, 2001; Leger, 2005]. Sin embargo, la principal limitación de esta nueva tecnología radica en el desarrollo de catalizadores de bajo coste altamente eficientes para la ROE.

A pesar de que los catalizadores de Pt presentan una buena actividad para la ROE, son muy caros y se inactivan muy rápido durante la reacción [Souza, 2002; Iwasita, 1994], lo que hace necesario investigar sobre el desarrollo de nuevos catalizadores más baratos y eficientes. Para poder alcanzar este objetivo, la síntesis de nanopartículas con área superficial elevada, la combinación de Pt con otros metales [Rizo, 2017; Ianniello, 1999; Erini, 2014; Moraes, 2016], así como el control de la estructura superficial del metal noble, con el fin de exponer al etanol facetas altamente energéticas del cristal [Figueiredo, 2015; Buso, 2016; Wei 2012], son tres aspectos importantes a tener en cuenta. Sin embargo, la combinación de estas tres propiedades no es para nada trivial. En este sentido, aunque se ha demostrado que los catalizadores de Pt-Sn son los catalizadores bimetálicos más activos para la ROE y que esta reacción es sumamente sensible al plano cristalino del metal expuesto [Lai, 2009; Colmati, 2009; Buso, 2014; Abd-El-Latif, 2010; Rizo, 2016], no es posible encontrar trabajos sobre la síntesis y estudio de nanopartículas de Pt-Sn para la ROE con forma controlada.

Con el fin de alcanzar este último objetivo, en este trabajo se abarca tanto el estudio de la influencia de la estructura superficial del catalizador, utilizando monocristales de Pt decorados con Sn, como la síntesis de nanopartículas poliorientadas de Pt-Sn para la ROE. Finalmente, la combinación de ambos conocimientos adquiridos, condujo a la preparación de catalizadores de Pt-Sn con forma cúbica, altamente eficientes y estables para la ROE.

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han dado lugar a una serie de trabajos relacionados entre sí (algunos de ellos ya publicados en revistas internacionales, otros en fase de escritura/publicación), cuya temática se ha dividido en tres grandes apartados.

El primero de estos bloques abarca la síntesis de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos, dando lugar a la publicación de tres artículos en el marco de la colaboración del Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de la Laguna y el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica de la Agencia Estatal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC) en Zaragoza, establecida entre las directoras de la presente Tesis Doctoral. Se estudia no sólo la influencia de la composición de Pt-Sn en la ROE, sino también la influencia del soporte carbonoso en el mecanismo de dichas reacciones.

El segundo de ellos lo conforma una publicación correspondiente al estudio de la ROE sobre monocristales de Pt decorados con Sn. Estos estudios fueron realizados en el Grupo de Catálisis y Química de Superficies de la Universidad de Leiden (Holanda) durante una de las estancias financiadas por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO) y permitieron conocer en detalle la influencia de la estructura superficial del metal noble decorado con Sn en la ROE.

Para finalizar, se combinaron los conocimientos adquiridos en los estudios previos con el fin de sintetizar y caracterizar nanopartículas cúbicas de Pt-Sn altamente activas y estables para la ROE. Este último trabajo fue fruto de la colaboración entre los Grupos de la ULL y el ICB-CSIC con el Grupo de Electroquímica de Superficies de la Universidad de Alicante y el Centro de Energía y Materiales de la Universidad de Cornell (Estados Unidos), en el que se realizó la última estancia contemplada en la beca del MINECO.

A continuación se expondrán los logros más relevantes de las investigaciones realizadas en la presente Tesis Doctoral, que han dado lugar a las publicaciones que se describen.

4.1 Estudio de la reacción de oxidación de etanol y CO sobre nanopartículas de Pt y Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos

4.1.1 Influencia del soporte carbonoso en la actividad de catalizadores de Pt/C para la reacción de oxidación de etanol y monóxido de carbono

Ruben Rizo, David Sebastián, José Luis Rodríguez, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, “Influence of the nature of the carbon support on the activity of Pt/C catalysts for ethanol and carbon monoxide oxidation”, *Journal of Catalysis* (2017) 348, p. 22-28

El estudio se centró en la electrooxidación del etanol y el monóxido de carbono en nanopartículas de Pt soportadas sobre nanofibras de carbono, negro de carbón Vulcan XC-7 y Vulcan tratado con nítrico y sulfúrico NSTa0.5. Independientemente del soporte carbonoso empleado, se encontraron características fisicoquímicas bastante similares, incluyendo tamaño de partícula y fases cristalinas. Mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría se observó una mejora catalítica para la ROE del electrodo de Pt sobre CNF que sobre Vulcan (Figura 4.1), siguiendo el siguiente orden:



El empleo de técnicas espectroelectroquímicas *in situ*, FTIRS y DEMS, permitió identificar los productos e intermedios generados en la reacción, tanto adsorbidos sobre el catalizador como en disolución. El catalizador soportado sobre CNF presentó una mayor tolerancia al monóxido de carbono adsorbido en comparación con Pt/Vulcan, con una numerosa cantidad de sitios activos de Pt disponibles durante la ROE, lo que se traduce en una mejora en la actividad electroquímica.

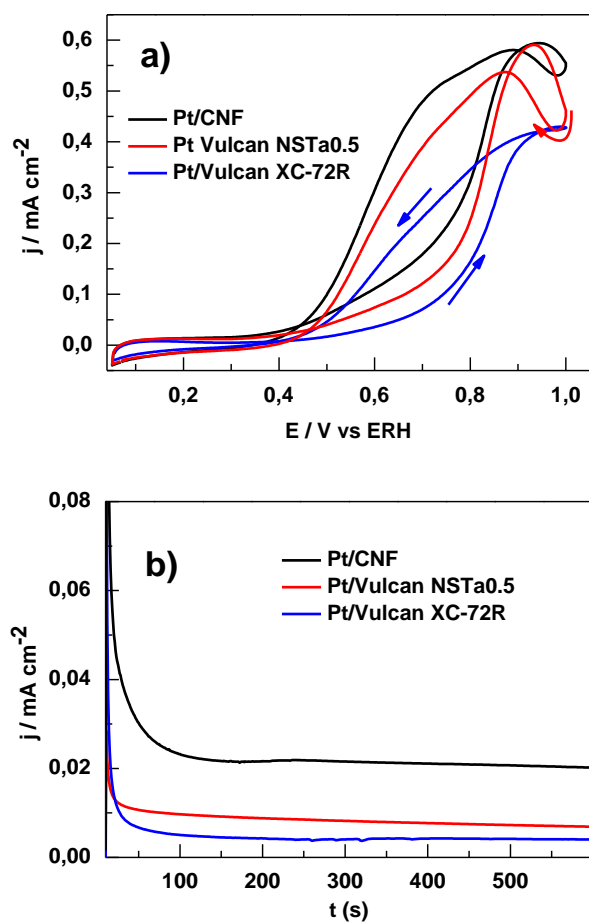


Figura 4.1. a) Voltamperometrías cíclicas y b) cronoamperometrías registradas durante la reacción de oxidación de etanol sobre Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente

4.1.2 Estudios espectroelectroquímicos para la reacción de oxidación de monóxido de carbono y etanol sobre catalizadores de Pt/C, Pt-Sn 3:1 / C y Pt-Sn 1:1 / C

Rubén Rizo, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, Gonzalo García, “Spectroelectrochemical study of carbon monoxide and ethanol oxidation on Pt/C, PtSn (3:1)/C and PtSn(1:1)/C catalysts”, *Molecules* (2016) 21, p.1225-1237

Con el fin de obtener una mayor comprensión sobre la influencia de Sn en la oxidación de monóxido de carbono y la ROE en medio ácido, se realizó un estudio espectroelectroquímico sistemático con los catalizadores de Pt-Sn (Pt-Sn 3:1 y Pt-Sn 1:1). La espectroscopía FTIR y la técnica de DEMS mostraron una disminución del CO_{ad} adsorbido en forma puente (*bridge CO*) sobre Pt con la cantidad de Sn, así como una mayor tolerancia hacia dicha molécula. Con respecto al efecto de la composición de Pt-Sn sobre la ROE, se observó también un aumento de la actividad catalítica del electrodo con la cantidad de Sn. Los análisis FTIRS y DEMS (Figura 4.2) indicaron que la ruptura del enlace C-C tiene lugar a bajos potenciales y que el inicio de la ROE ocurre al mismo valor de potencial, independientemente de la cantidad de Sn. Sin embargo, la cantidad de productos procedentes de la ruptura del enlace C-C disminuye con el aumento de Sn en el material catalítico.

Por lo tanto, se puede concluir que la alta actividad catalítica para la reacción de oxidación de etanol en los electrodos de Pt-Sn se asocia, principalmente, a un aumento en la tolerancia al CO y una mayor cantidad de productos tipo C_2 con el contenido de Sn.

4. Resultados y discusión

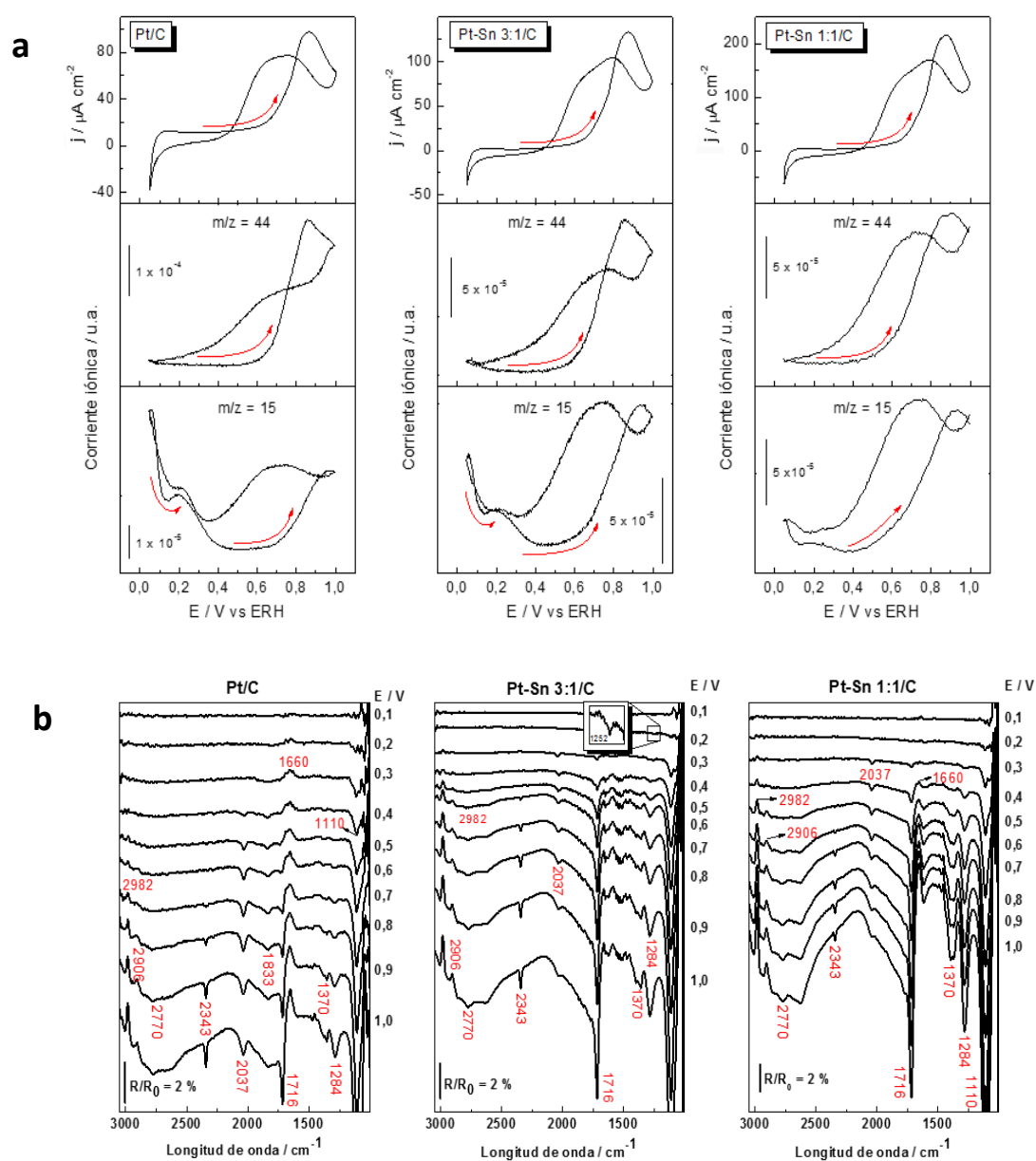


Figura 4.2. a) Voltamperometrias cíclicas y corrientes iónicas correspondientes a las masas $m/z = 44$ y $m/z = 15$ y **b)** espectros de FTIR a diferentes potenciales, sobre Pt/C, Pt-Sn 3:1/C y Pt-Sn 1:1/C en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 M + H_2SO_4 0,5 M a temperatura ambiente

4.1.3 Diseño de catalizadores eficientes de Pt-Sn para la oxidación de monóxido de carbono y etanol en medio ácido y alcalino

Rubén Rizo, David Sebastián, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, “On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media”, Applied Catalysis B: Environmental (2017) 200, p. 246-254

En este trabajo se explora la influencia tanto de la composición de Pt-Sn como del soporte carbonoso y el pH del electrolito de fondo, sobre la reacción de oxidación del CO_{ad} y la ROE en catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales carbonosos. Para ello se sintetizaron catalizadores de Pt-Sn mediante el método del ácido fórmico (FAM), con tres relaciones atómicas Pt:Sn (3:1, 1:1, 1:3), y soportados sobre diferentes materiales carbonosos (CNF, Vulcan XC-72R y Vulcan NSTa0.5). Los catalizadores y soportes carbonosos se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas como XRD, EDX, XPS, TEM y TPD.

En todos los catalizadores se observó una buena dispersión de las partículas sobre el soporte, tamaños de partícula similares (alrededor de 4-5 nm) y la presencia de óxidos de estaño. La inserción de Sn favoreció el desarrollo de la fase cristalina Pt_3Sn_1 y la oxidación de ambos metales en la superficie del catalizador.

Se estudió posteriormente la reacción de oxidación del etanol y el CO_{ad} sobre estos materiales, tanto en medio ácido como alcalino, aplicando la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Las VCs mostraron menor actividad para Pt-Sn 1:3 que para los catalizadores de Pt-Sn 1:1. Sin embargo, las corrientes estacionarias registradas mediante cronoamperometría fueron similares para ambas formulaciones. Hay que destacar el aumento de la relación actividad/precio conseguido, teniendo en cuenta el bajo contenido en metal noble del catalizador de Pt-Sn 1:3 y su alta actividad, superior que para Pt puro.

Por otro lado, los materiales soportados sobre CNF fueron los que mostraron una mayor tolerancia al monóxido de carbono y una mejor actividad catalítica hacia la ROE (Figura 4.3).

4. Resultados y discusión

Además, como era de esperar, la actividad hacia la ROE de los electrodos en medio alcalino fue superior que en ácido sulfúrico, lo que hace de estos catalizadores buenos candidatos para su uso en pilas alcalinas de combustible de etanol directo.

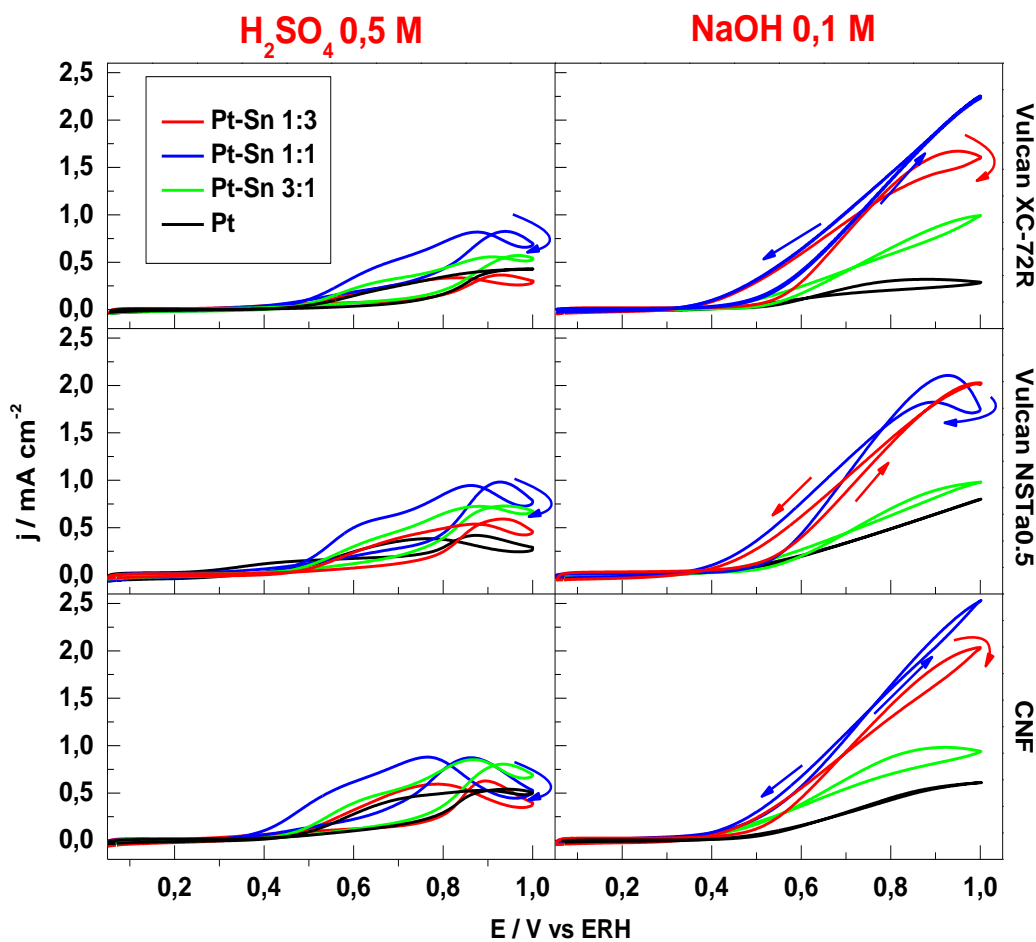


Figura 4.3. Voltamperometría cíclica para todos los catalizadores empleados en etanol 1 M a $20\ mV\ s^{-1}$ y temperatura ambiente en H_2SO_4 0,5 M (izquierda) y NaOH 0,1 M (derecha). Las corrientes están normalizadas por el área electroactiva del Pt obtenida a partir de los experimentos de oxidación del CO_{ad}

4.2 Estudio de la reacción de oxidación de etanol sobre monocristales de Pt decorados con Sn

4.2.1 Oxidación de etanol sobre electrodos monocristalinos de Pt modificados con Sn: Nuevas aportaciones al mecanismo mediante el empleo de la espectrometría de masas electroquímica en línea

Rubén Rizo, María Jesús Lázaro, Elena Pastor, Marc Koper, “Ethanol oxidation on Sn-modified Pt single-crystal electrodes: New mechanistic insights from on-line electrochemical mass spectrometry”, ChemElectroChem (2016) 3, p. 2196-2201

En esta Sección se investigó acerca de cómo influye la modificación de superficies monocristalinas de platino con Sn (Sn/Pt (111), Sn/Pt (100) y Sn/Pt (110)) en la ROE. En las tres superficies, la presencia de Sn a niveles menores de una monocapa produjo un aumento en la electroactividad del electrodo de Pt. Se determinó el recubrimiento de Sn óptimo en el que la actividad del electrodo era máxima para la ROE, que resultó ser dependiente de la geometría superficial del Pt, siendo este valor aproximadamente 0,60, 0,48 y 0,58 para Pt(100), Pt(111) y Pt(110), respectivamente. De las tres superficies con recubrimientos de Sn óptimos, la superficie Sn/Pt(110) presentó la mayor actividad.

Por otro lado, aplicando la espectrometría de masas electroquímica se comprobó que, tanto en Pt(111) como en Pt(110), la presencia de Sn favorece la oxidación de etanol hacia acetaldehído (Figura 4.4). Sin embargo, la posterior oxidación de la molécula de acetaldehído es sensible a la estructura superficial de Pt: en Pt (110) existen sitios activos capaces de romper el enlace C-C de la molécula de acetaldehído para formar CO₂, mientras que en Pt (111) dichos sitios no están disponibles, favoreciéndose la oxidación incompleta de acetaldehído a ácido acético.

4. Resultados y discusión

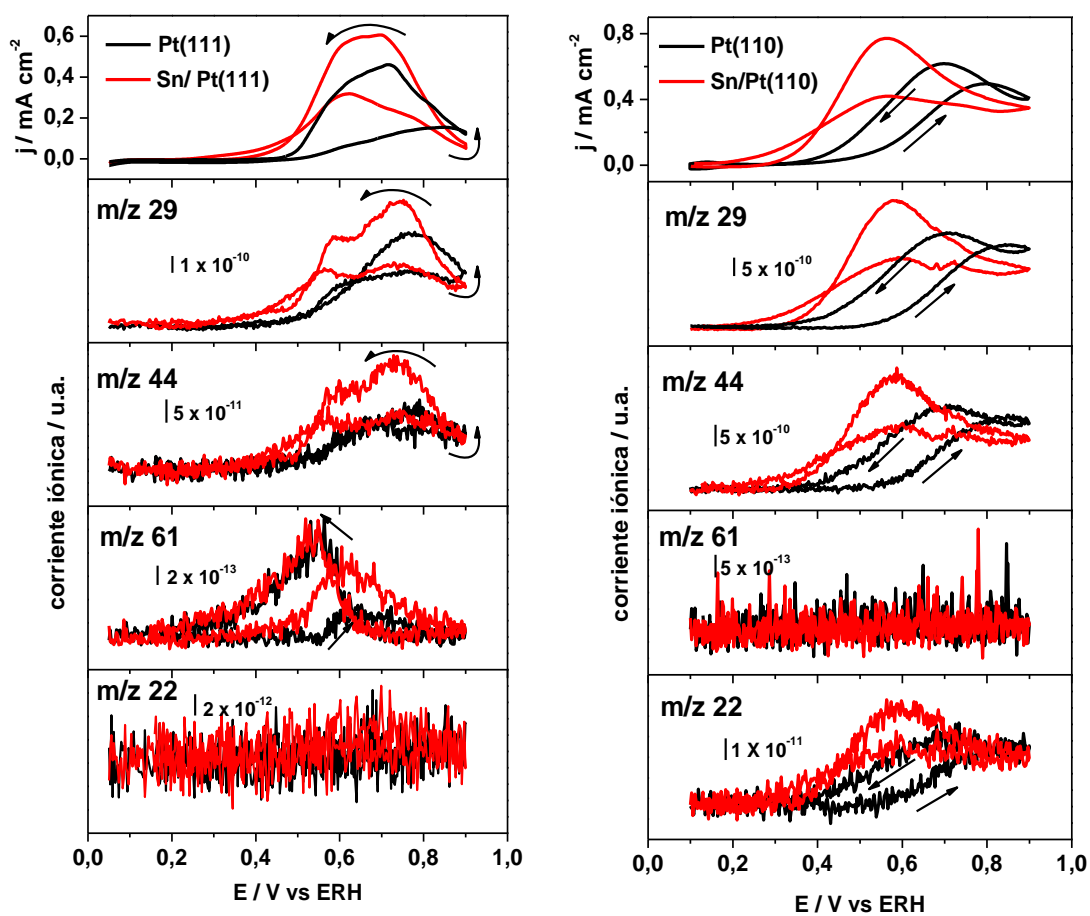


Figura 4.4. VCs y MSVCs correspondientes a las masas $m/z = 29$, $m/z = 44$, $m/z = 61$ y $m/z = 22$ durante la ROE sobre Pt(111) y Sn/Pt(111) con recubrimiento de Sn 0,23 (izquierda) y sobre Pt(110) y Sn/Pt(110) con recubrimiento de Sn 0,50 (derecha) en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 M + HClO_4 0,1 M a 1mV s^{-1}

4.3 Síntesis de nanocubos de Pt-Sn como catalizadores altamente eficientes y estables para la reacción de oxidación de etanol

4.3.1 Nanocubos de Pt-Sn altamente eficientes y estables para la reacción de oxidación de etanol

Rubén Rizo, Rosa M. Arán-Ais, Elliot Padgett, David A. Muller, M^a Jesús Lázaro, José Solla-Gullón, Juan M. Feliu, Elena Pastor, Héctor D. Abruña, “Pt-Sn nanocubes as highly active and stable electrocatalysts for ethanol oxidation reaction”, Nature Materials (2016) en preparación

Como se ha comprobado anteriormente, la presencia de Sn mejora la actividad de los catalizadores de Pt para la ROE y la estructura superficial del catalizador influye, en gran medida, sobre el mecanismo de dicha reacción. La síntesis de nanopartículas de Pt-Sn con forma definida permitió obtener catalizadores con alta actividad y estabilidad para la ROE. Las nanopartículas sintetizadas consisten en estructuras cúbicas tipo *core-shell* (núcleo-coraza) con un *core* cúbico de Pt-Sn rico en Pt y un *shell* rico en Sn.

Se realizaron ensayos de estabilidad haciendo ciclar las partículas entre 0,05 y 0,90 V (vs ERH) y se observó que conservaban su estructura superficial y se mantenían bien dispersas sobre el soporte carbonoso después de 5000 ciclos, mientras que, en el mismo ensayo de estabilidad, las partículas cúbicas de Pt puro presentaban una aglomeración severa. De esta forma quedó demostrada la alta estabilidad que la presencia de Sn confiere a las partículas cúbicas, aunque se comprobó que el *core* rico en Sn no es del todo estable y un gran número de átomos de Sn se disuelven después del ensayo de estabilidad (Figura 4.5).

Para finalizar, se comprobó su actividad para la ROE con gran éxito, observando corrientes tres veces más altas que para las nanopartículas de Pt-Sn sin forma presentadas en el apartado anterior, y seis veces más altas en comparación con partículas cúbicas de Pt puro.

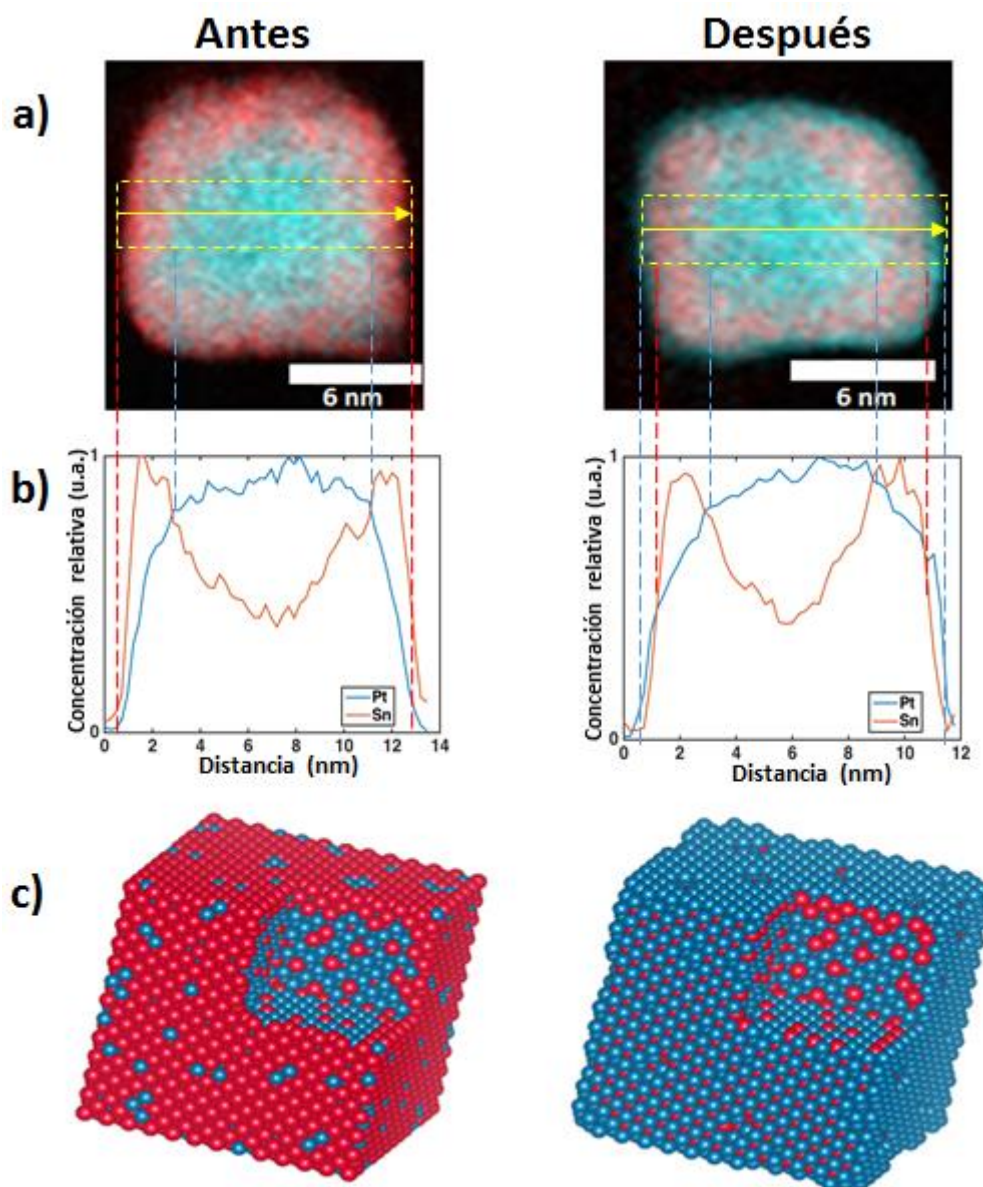


Figura 4.5. a) Imágenes EELS-STEM, b) escaneo lineal de la composición de Pt y Sn a partir del mapeo EELS realizado a través de la región transversal indicada mediante la flecha amarilla y c) representación 3D de las nanopartículas cúbicas de Pt-Sn antes y después de ciclarlas durante 5000 ciclos entre 0,05 V y 0,90 V en H_2SO_4 0,5 M a 100 mV s^{-1} .

Bibliografía

Abd-El-Latif, A., Mostafa, E., Huxter, S., Attard, G. & Baltruschat, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. *Electrochimica Acta* **55**, 7951-7960 (2010).

Busó-Rogero, C., Brimaud, S., Solla-Gullon, J., Vidal-Iglesias, F. J., Herrero, E., Behm, R. J. & Feliu, J. M. Ethanol oxidation on shape-controlled platinum nanoparticles at different pHs: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **763**, 116-124 (2016).

Busó-Rogero, C., Herrero, E. & Feliu, J. M. Ethanol Oxidation on Pt Single-Crystal Electrodes: Surface-Structure Effects in Alkaline Medium. *ChemPhysChem* **15**, 2019-2028 (2014).

Colmati, F., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Berna, A., Herrero, E. & Feliu, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 9114-9123 (2009).

De Souza, J., Queiroz, S., Bergamaski, K., Gonzalez, E. & Nart, F. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9825-9830 (2002).

Erini, N., Loukrakpam, Rameshwori, Petkov, V., Baranova, E. A., Yang, R., Teschner, D., Huang, Y., Brankovic, S. R. & Strasser, P. Ethanol Electro-Oxidation on Ternary Platinum–Rhodium–Tin Nanocatalysts: Insights in the Atomic 3D Structure of the Active Catalytic Phase. *ACS Catalysis* **4**, 1859-1867 (2014).

Figueiredo, M. C., Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F. J., Nisula, M., Feliu, J. M. & Kallio, T. Carbon-supported shape-controlled Pt nanoparticle electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Electrochemistry Communications* **55**, 47-50 (2015).

Ianniello, R., Schmidt, V. M., Rodríguez, J. L. & Pastor, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **471**, 167-179 (1999).

Iwasita, T. & Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta* **39**, 531-537 (1994).

Lai, S. C. & Koper, M. T. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 10446-10456 (2009).

Lamy, C., Belgsir, E. & Leger, J. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *Journal of Applied Electrochemistry* **31**, 799-809 (2001).

Léger, J.-M., Rousseau, S., Coutanceau, C., Hahn, F. & Lamy, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: example of ethanol oxidation and comparison to methanol. *Electrochimica Acta* **50**, 5118-5125 (2005).

Moraes, T. S., Neto, R. C. R., Ribeiro, M. C., Mattos, L. V., Kourtelesis, M., Ladas, S., Verykios, X. & Noronha, F. B. Ethanol conversion at low temperature over CeO₂—Supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst. *Applied Catalysis B:Environmental* **181**, 754-768 (2016).

Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E. & Koper, M. Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry. *ChemElectroChem* **3**, 2196-2201 (2016).

Rizo, R., Sebastián, D., Lázaro, M. J. & Pastor, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B:Environmental* **200**, 246-254 (2017).

Wei, L., Fan, Y.-J., Wang, H.-H., Tian, N., Zhou, Z.-Y. & Sun, S.-G. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta* **76**, 468-474 (2012).

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

5.1 Estudio de la reacción de oxidación de etanol y CO sobre nanopartículas de Pt y Pt-Sn soportadas sobre materiales carbonosos: influencia de la composición de Pt-Sn y del soporte carbonoso

- ◆ Se estudió la influencia del soporte carbonoso como de la composición de Pt-Sn en las reacciones de oxidación del etanol (ROE) y del CO adsorbido, sobre catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados en materiales carbonosos, sintetizados mediante el método de reducción con ácido fórmico (FAM).
- ◆ En el catalizador se emplearon Vulcan XC-72R, Vulcan funcionalizado en medio ácido (Vulcan NSTa0.5) y nanofibras de carbono (CNFs) como soporte, obteniéndose características fisicoquímicas de las nanopartículas formadas bastante similares independientemente de la naturaleza del mismo.
- ◆ Los experimentos de oxidación del CO adsorbido mostraron una mayor tolerancia para los catalizadores soportados sobre CNFs en comparación con los soportados sobre Vulcan (tanto funcionalizados como sin funcionalizar).
- ◆ Mediante voltamperometría y cronoamperometría se estudió la ROE en los tres soportes y la actividad de los catalizadores siguió el orden:

$$\text{Pt / Vulcan} < \text{Pt / Vulcan NSTa0.5} < \text{Pt / CNFs}$$

- ◆ Se aplicaron técnicas espectroelectroquímicas *in situ*, en concreto la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIRS) y la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). Los resultados

obtenidos sugirieron que el Pt soportado sobre CNFs presenta mayor tolerancia al monóxido de carbono adsorbido, lo que se traduce en una alta densidad de sitios activos de Pt disponibles para poder oxidar la molécula de etanol, resultando en una más elevada densidad de corriente para dicha reacción. Sin embargo, las CNFs favorecen una mayor selectividad a acetaldehído/ácido acético, por lo que la alta densidad de corriente para el catalizador Pt/CNFs resulta de la producción de una mayor cantidad de productos tipo C₂ durante la oxidación incompleta del etanol.

- ◆ Se emplearon catalizadores de Pt-Sn con distinta relación atómica Pt-Sn (3:1, 1:1, 1:3) soportados sobre los materiales carbonosos mencionados anteriormente, en los cuales se observó una gran cantidad de Sn en su estado oxidado, siendo más elevada la cantidad de óxidos y de fases cristalinas tipo Pt₃Sn₁ cuanto más alto es el contenido de Sn en el catalizador.
- ◆ La presencia de Sn desplazó el potencial de inicio para la oxidación de monóxido de carbono adsorbido hacia valores más negativos. En cambio, la relación atómica Pt-Sn no influyó significativamente en el comportamiento del catalizador para dicha reacción.
- ◆ La actividad del catalizador para la ROE mejoró con la adición de Sn y, aunque el catalizador con relación Pt-Sn 1:3 presentó una menor actividad en las voltamperometrías cíclicas que el catalizador Pt-Sn 1:1, las corrientes estacionarias para ambas formulaciones en las cronoamperometrías fueron similares.
- ◆ En todos los casos, la actividad de los catalizadores para la ROE fue más elevada en medio alcalino que en medio ácido sulfúrico.

- ◆ Mediante FTIR y DEMS se comprobó que la tolerancia a la molécula de monóxido de carbono adsorbido sobre Pt aumenta con la cantidad de Sn, incrementándose la cantidad de monóxido de carbono puente (*bridge*) al disminuir la relación atómica Pt:Sn.
- ◆ Se detectó un incremento en la cantidad de ácido acético y acetaldehído, así como una disminución de la cantidad de dióxido de carbono formado durante la ROE, al aumentar la cantidad de Sn en el catalizador. Esto último indica que la mejora en la actividad catalítica se debe principalmente a la mayor cantidad de productos obtenidos derivados de la oxidación incompleta de la molécula de etanol al incrementar la cantidad de Sn.

5.2 Estudio de la reacción de oxidación de etanol sobre monocristales de Pt decorados con Sn

- ◆ Se decoraron los tres planos base de Pt ((111), (100) y (110)) con adátomos de Sn y se estudió la geometría con la cual los adátomos de Sn se adsorben sobre las tres superficies de Pt. Posteriormente se estudió la reacción de oxidación del CO adsorbido y la ROE sobre los electrodos modificados y sin modificar.
- ◆ En las tres superficies modificadas la presencia de Sn bloqueó la adsorción de hidrógeno sobre platino y condujo a la aparición de un nuevo pico de oxidación atribuido a la oxidación del adátomo, desde su estado metálico Sn (0) hasta su estado oxidado Sn (IV), con un intercambio total de 4 electrones. Sobre Pt (111), esta oxidación ocurre a 0,6 V (vs ERH) aproximadamente, sobre Pt (100) tiene lugar a 0,7-0,8 V (vs ERH), y sobre Pt (110) alrededor de 0,5 V (vs ERH).

- ◆ El valor del recubrimiento de Sn máximo sobre Pt dependió de la geometría del plano basal, siendo 0,33 y 0,50 para Pt (111) y Pt (100), respectivamente. Por otro lado, para Pt (110), aunque la estequiometría para la reacción de oxidación del adátomo en la superficie del electrodo no está completamente clara, el recubrimiento máximo, suponiendo el intercambio de cuatro electrones para la reacción de oxidación del adátomo, fue de 0,25.
- ◆ Los resultados obtenidos para la oxidación del CO adsorbido sobre Sn/Pt (111), Sn/Pt (100) y Sn/Pt (110) demostraron que la adsorción irreversible de Sn aumenta la electroactividad de los electrodos para esta reacción independientemente de su estructura superficial.
- ◆ En Sn/Pt (111) y Sn/Pt (110), la oxidación del CO adsorbido se produce en dos regiones de potencial distintas: una región *pre-pico* a potenciales por debajo de 0,50 V (vs ERH) y un pico principal por encima de este valor. De la dependencia de la carga del *pre-pico* con el recubrimiento de Sn, se concluye que la oxidación del CO adsorbido en dicho rango de potenciales tiene lugar en la interfase directa entre el Pt y el Sn a través de la formación de especies de agua activadas sobre el Sn. En cambio, la oxidación responsable del pico principal se atribuye a la reacción de oxidación del CO adsorbido a través de un mecanismo bifuncional clásico, debido a especies OH adsorbidas sobre el Sn que favorecen la oxidación del CO adsorbido sobre átomos de Pt no adyacentes a átomos de Sn. Por el contrario, sobre Sn/Pt (100) no se observa el *pre-pico* a bajos valores de potencial.
- ◆ La modificación de los planos base del Pt con Sn también conlleva un aumento en la actividad del electrodo para la ROE, registrándose corrientes mayores para dicha reacción a valores de potencial bajos.

- ◆ Se calculó el recubrimiento óptimo de Sn, considerado como el valor de recubrimiento con el cual se obtienen las mayores corrientes para la ROE. Este valor resultó ser dependiente de la cristalografía del Pt, con un valor de aproximadamente 0,26, 0,48 y 0,58 para Pt (100), Pt (111) y Pt (110), respectivamente, siendo el Sn/Pt (110) la superficie que presenta la mayor actividad.
- ◆ Los experimentos mediante DEMS mostraron que, tanto en Pt (111) como Pt (110), la presencia de Sn favorece la oxidación del etanol a acetaldehído. Sin embargo, la oxidación adicional del acetaldehído es sensible a la estructura de superficie: en Pt (110) existen sitios capaces de romper el enlace C-C del acetaldehído para formar CO₂, mientras que en Pt (111) tales sitios no están disponibles y el acetaldehído se oxida a ácido acético.

5.3 Síntesis de catalizadores con estructura “core-shell” cúbicos de Pt-Sn altamente eficientes y estables para la reacción de oxidación de etanol

- ◆ Se desarrolló una nueva síntesis de nanopartículas de Pt-Sn, con alta actividad para la ROE, consistentes en estructuras *core-shell* (núcleo-coraza) cúbicas de Pt-Sn con un *core* rico en Pt, compuesto por facetas de geometría (100), predominantemente, y con por una *shell* rica en Sn.
- ◆ Se realizaron ensayos de estabilidad, los cuales mostraron que el catalizador conservaba su estructura superficial y se mantenía bien disperso sobre el soporte carbonoso después de 5000 ciclos en el rango entre 0,05 y 0,90 V (vs ERH), mientras que el mismo ensayo con catalizadores cúbicos de Pt, sin Sn, mostraron

una aglomeración severa de las partículas de Pt. Sin embargo, se disolvió un gran número de átomos de Sn de la superficie tras el ensayo de estabilidad.

- ◆ Se estudió la actividad de estas partículas en la ROE, observándose corrientes tres veces más altas que para las nanopartículas de Pt-Sn sin forma definida, sintetizadas anteriormente, y seis veces más altas en comparación con las partículas cúbicas de Pt.

CONCLUSIONS

5.1 Ethanol and CO oxidation reactions on Pt and Pt-Sn nanoparticles supported on carbon: Pt-Sn composition and carbon support influence on the reactions

- ◆ The influence of the carbon support and the Pt-Sn composition on the EOR and CO oxidation reactions was studied by employing Pt and Pt-Sn catalysts synthesized by the formic acid method (FAM).
- ◆ Vulcan XC-72R, functionalized Vulcan in acid media (Vulcan NSTa0.5) and carbon nanofibers (CNF) were used as catalyst support, obtaining similar physicochemical characteristics of the catalysts regardless the carbon support employed.
- ◆ Higher CO tolerance was observed for those catalysts supported on CNF.
- ◆ Cyclic voltammetry and current transient curves were employed to investigate the EOR on the three different catalysts evidencing the following order of activity:

$$\text{Pt / Vulcan} < \text{Pt / Vulcan NSTa0,5} < \text{Pt / CNFs}$$

- ◆ *In situ* spectroelectrochemical techniques, such as FTIRS and DEMS were also applied to identify adsorbed reaction intermediates and products during the EOR, and volatile reaction products, respectively. The results obtained by using these techniques suggest that Pt supported on CNF shows the highest CO tolerance, allowing an upper density of available Pt active sites for the EOR than carbon black-supported Pt, which results in greater current densities. However, a higher selectivity to acetaldehyde/acetic acid was favored on Pt/CNF, thus, the

enhancement of current density for Pt/CNFs catalyst results from obtaining higher amount of C₂ products during the incomplete oxidation of ethanol.

- ◆ Pt-Sn catalysts with different Pt-Sn atomic ratios (3:1, 1:1, 1:3) were prepared supported on the different carbon supports mentioned above. A high amount of Sn oxide was observed with a development of Pt₃Sn₁ phases and superior oxidation states of both metals with Sn content in the catalyst.
- ◆ The addition of Sn shifted the onset potential for adsorbed CO oxidation to more negative values with respect to bare Pt. Instead, it appeared that the atomic Pt:Sn ratio did not significantly influence the CO oxidation behavior.
- ◆ The addition of Sn strongly improved the catalytic activity. Cyclic voltammograms showed lower activity for Pt-Sn 1:3 than for Pt-Sn 1:1, but similar stationary currents were found for both formulations in current transient curves, regardless the carbon support and electrolyte.
- ◆ As expected, a great improvement of the EOR activity was found in alkaline media compare with sulfuric acid media.
- ◆ FTIRS and DEMS indicated that Sn diminishes the amount of bridge bonded CO (CO_B) and greatly improves the CO tolerance of Pt-based catalysts.
- ◆ A decrease in the amount of acetic acid and acetaldehyde and an increase in the carbon dioxide production were detected during the EOR with Sn content. The last indicated that the enhanced catalytic activity toward the EOR is mainly due to the incomplete EOR.

5.2 Ethanol oxidation reaction study on Sn modified Pt single crystals

- ◆ The irreversible adsorption of Sn on the three Pt basal planes (Pt (111), Pt (100) and Pt (110)) was studied and the surface stoichiometry for the adatom surface reaction was also estimated. After modification, the ethanol oxidation reaction on these electrodes was studied.
- ◆ On the three basal planes, the presence of Sn adatoms block the adsorption of hydrogen on platinum, and lead to the observation of a new oxidation peak ascribed to the four-electron oxidation of the Sn adatom, from Sn (0) to Sn (IV). This oxidation took place around 0.6 V (vs RHE) on Pt (111), between 0.7 and 0.8 V (vs RHE) on Pt (100) and at approximately 0.5 V (vs RHE) on Pt (110).
- ◆ The estimated maximum Sn coverage was 0.33 on Pt (111) and 0.50 on Pt (100) whereas for Pt (110) the surface stoichiometry for the adatom surface reaction is not fully clear but most likely corresponds to 0.25.
- ◆ The CO adsorbed oxidation experiments on Sn/Pt (111), Sn/Pt (100) y Sn/Pt (110) demonstrated that this reaction is enhanced by the presence of Sn on all three Pt single crystals.
- ◆ On Sn/Pt (111) and Sn/Pt (110), oxidation of adsorbed CO occurs in two distinct potential regions: a pre-peak region at potentials below 0.50 V and the main peak at higher potentials. In the pre-peak, the oxidation of adsorbed CO is suggested to take place at the direct interface between Pt and Sn through the formation of an activated water species on Sn that is not observable in the blank voltammetry. In the main peak, the CO_{ad} oxidation reaction is suggested to occur through the classical bifunctional mechanism of OH adsorbed on Sn with CO

adsorbed on Pt atoms no adjacent to Sn atoms. On Sn/Pt(100), the “pre-peak mechanism” is not observed.

- ◆ The modification of low-index Pt single crystals with a submonolayer coverage of Sn enhanced the activity of the electrode for the ethanol oxidation process in terms of a lower onset potential and a higher oxidation current.
- ◆ The optimum Sn coverage for ethanol oxidation depends on the Pt crystallography, found to be ca. 0.26, 0.48, and 0.58 for Pt(100), Pt(111) and Pt(110) respectively, being the Sn/Pt(110) system the surface that exhibited the highest activity.
- ◆ On-line electrochemical mass spectrometry experiments showed that both on Pt(111) and Pt(110), the presence of Sn enhanced the oxidation of ethanol to acetaldehyde. However, the further oxidation of acetaldehyde was sensitive to the Pt surface structure: on Pt(110) there are sites able to break the C-C bond in acetaldehyde to form CO₂, whereas on Pt(111) such sites are not available and acetaldehyde was oxidized further to acetic acid.

5.3 Highly efficient and stable Pt-Sn cubic core-shells for the ethanol oxidation reaction

- ◆ Cubic Pt-Sn alloyed nanoparticles consisting of (100) faceted core-shell nanoparticles, with a Pt-rich core and a Sn-rich shell, were synthesized.
- ◆ Stability tests showed that this catalyst preserves its morphology and remains well-dispersed on the carbon support after 5000 potential cycles between 0.05 and 0.90 V (vs RHE), whereas for a cubic Pt catalyst severe agglomeration of the nanoparticles was found after the same stability protocol. However, it was observed that Sn dissolves from the outer part of the shell after potential cycling.

- ◆ The activity of this bimetallic core-shell nanostructures towards EOR was investigated, showing currents about three times higher than unshaped Pt-Sn nanoparticles and six times upper than Pt nanocubes.

ANEXO I (ABREVIATURAS)

AFC	Pila de combustible alcalinas
BM	Método de síntesis mediante reducción con borohidruro
CO_{ad}	Monóxido de carbono adsorbido
CNF	Nanofibras de carbono
DAFC	Pila de combustible de alcohol directo
DEFC	Pila de combustible de etanol directo
DEMS	Espectrometría de masas diferencial electroquímica
DMFC	Pila de combustible de metanol directo
ED	Electrodeposición
EDX	Energía dispersiva de rayos X
EELS	Espectroscopía electrónica de pérdida de energía
ERH	Electrodo reversible de hidrógeno
FAM	Método de síntesis mediante reducción con ácido fórmico
fcc	Cúbica centrada en las caras
FTIRS	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HAADF	Detector de campo oscuro anular de ángulo alto
IRA	Adsorción irreversible
m/z	Relación masa carga
MCFC	Pila de combustible de carbonato fundido
MHP	Método de síntesis con poliol asistido por microondas
MSVC	Masograma cíclico
NPs	Nanopartículas
OH_{ads}	Hidroxilos adsorbidos
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico

PEMFC	Pila de combustible de membrana polimérica
ROE	Reacción de oxidación de etanol
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido
STEM	Microscopía electrónica de barrido y transmisión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TPD	Desorción a temperatura programada
UPD	Deposición mediante aplicación de potencial
VC	Voltamperometría cíclica
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

ANEXO II (PUBLICACIONES DE LA TESIS)



Influence of the nature of the carbon support on the activity of Pt/C catalysts for ethanol and carbon monoxide oxidation



R. Rizo^a, D. Sebastián^b, José L. Rodríguez^a, M^a Jesús Lázaro^{b,*}, Elena Pastor^{a,*}

^aDepartamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

^bInstituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 November 2016

Revised 16 January 2017

Accepted 10 February 2017

Keywords:

Ethanol electrooxidation

Pt electrocatalysts

Differential electrochemical mass spectrometry

Fourier transform infrared spectroscopy

Direct ethanol fuel cell

ABSTRACT

The electrooxidation of ethanol and carbon monoxide on Pt nanoparticles (NPs) supported on carbon nanofibers (CNFs) and carbon blacks (oxidized and non-oxidized) is studied. Quite similar characteristics are found for Pt NPs, including particle size and crystal phases, regardless of the nature of carbon support. Cyclic voltammeteries and current-transient curves show higher ethanol oxidation current density for Pt/CNF than for Pt/Vulcan. *In situ* spectroelectrochemical techniques including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), are employed in order to identify adsorbed reaction intermediates and products. Pt/CNF results in a lower CO poisoning of the NP surface compared to Pt/Vulcan, allowing higher amount of free Pt active sites for the oxidation of ethanol which leads to the formation of acetic acid during the reaction.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Ethanol is a very promising organic liquid fuel because it can be obtained from the fermentation of biomass in large quantities, has a high specific energy of 8.01 kWh kg⁻¹ [1,2] and is not toxic like methanol. Pt is considered the best monometallic catalyst toward ethanol oxidation reaction (EOR); however, the oxidation of the fuel involves the formation of intermediates (i.e. CO-like species) that adsorb on Pt active sites resulting in the inactivation of the catalyst [3]. This phenomenon, in combination with the scarcity and high cost of Pt, has seriously obstructed the commercialization of direct ethanol fuel cells.

One important aspect to consider is the catalyst support since it plays a key role in the electroactivity toward EOR. Carbon materials are the most employed metal supports because they provide a good electrical conductivity, suitable dispersion of metal particles, and appropriate resistance to acid and basic media. Many research groups have recently been working with different novel carbon supports such as nanotubes [4–7], nanofibers [8–10], carbon xerogels [11,12], and mesoporous carbons [13,14] for fuel cell applications. The oxidation of carbon supports has shown to influence the performance of the electrocatalysts for the EOR. In fact, it has been

recently demonstrated that the oxygenated groups created after oxidation treatment of carbon blacks support enhance the activity of the catalyst toward the EOR [10]. However, the functionalization of carbon nanofibers (CNFs) results in a diminution of their electrical conductivity [15] and, therefore, a decrease in the catalytic activity of the catalyst [8].

Trying to understand the pathways and potential mechanisms for the EOR is a challenge that has been reflected in many articles [16,17], owing to the number of possible steps that can take place. In this sense, *in situ* spectroscopic methods as *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) techniques [18,19] have been used in the last decades to elucidate the EOR mechanism.

In this work, Pt catalysts supported on CNFs and carbon black (Vulcan) were prepared by formic acid reduction method (FAM) [20], and their electrochemical behavior toward CO and ethanol electrooxidation reactions was studied. The catalytic performance of Pt/C catalysts was evaluated by cyclic voltammetry and current-time curves, as well as spectroscopic methods adapted to the electrochemical systems for *in situ* studies. The aim of this work was to elucidate different electrochemical behaviors and mechanistic insights influenced by the carbon support.

* Corresponding authors. Fax: +34 922 318002 (E. Pastor).

E-mail addresses: mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro), epastor@ull.edu.es (E. Pastor).

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

For obtaining the oxidized Vulcan (Vulcan NSTa0.5), the carbon Vulcan XC-72R (Cabot Co.) was treated with concentrated sulfuric and nitric acids (Sigma Aldrich) at room temperature. The mix remained under stirring conditions during 30 min [21]. On the other hand, carbon nanofibers (CNF) were synthesized by decomposition of methane on a NiCuAl₂O₃ catalyst at 750 °C [22]. Pt was supported on the different carbons by using the formic acid method as described in the literature [20]. H₂PtCl₆ (Sigma-Aldrich) was employed as metal precursor and the appropriate amount of this salt was used in order to obtain a nominal metal loading of 20 wt.% in all cases.

2.2. Physicochemical characterization

For the physicochemical characterization of all catalysts X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were employed.

XRD patterns of Pt/C catalysts were obtained by using a Panalytical X'Pert diffractometer, working with Cu K α radiation. Scans were registered at 3° min⁻¹ for 2 θ values between 20° and 100°.

VG-Microtech Mutilab 3000 spectrometer was employed to carry out the XPS analyses and the Pt metal loading was determined by EDX, connected to a scanning electron microscope (SEM) LEO Mod. 440.

2.3. Electrochemical characterization

A typical three-electrode cell was employed for the electrochemical characterization. The working electrode consisted of a glassy carbon disk (7 mm) where an aliquot of the catalyst ink was pipetted and dried, at ambient temperature under N₂ atmosphere, on top. To prepare the catalyst ink, 2 mg of the catalysts was mixed with 0.5 mL of ultrapure water and 15 μ L of nafion (5 wt.%) under ultrasonic conditions. A reversible hydrogen electrode (RHE) and a carbon rod with a high surface were employed as reference and counter electrode, respectively. All potentials in this article are referred to the RHE.

0.5 M H₂SO₄ (Merck p.a.) aqueous solution was employed as support electrolyte and was deoxygenated by bubbling pure Ar (99.998%, Air Liquide). When necessary, ethanol (Merck p.a.) was subsequently added to the support electrolyte achieving a 1 M concentration.

The CO oxidation was studied by stripping experiments. First, CO (99.997%, Air Liquide) was bubbled in the solution for 10 min and the electrode was polarized at 0.07 V vs. RHE, then the non-adsorbed CO was removed by bubbling Ar for 20 min, and finally the electrode was scanned up to 1 V vs. RHE at 20 mV s⁻¹. Cyclic voltammograms (CVs) and current transient curves were recorded in the presence of 1 M ethanol. CVs were scanned at 20 mV s⁻¹, whereas chronoamperometries were recorded during 600 s obtained by stepping the potential from 0.05 V vs. RHE to 0.55 V vs. RHE (potential close to the anode potential under operation of a direct ethanol fuel cell).

2.4. Spectroelectrochemical characterization

Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) method details and cell designs can be found in the literature [23–25]. For detection of the ion current during mass spectrometric measurement, Balzers Omnistar mass spectrometer was employed coupled

to a conventional three-electrode cell. A glassy carbon disk with a small cavity of around 1.5 mm of diameter was employed as working electrode. Inside the cavity, a PTFE membrane (Scimat) was placed allowing the obtention of the mass spectrometric cyclic voltammograms (MSCVs) and the cyclic voltammograms (CVs) simultaneously with an optimum sensitivity, at a scan rate of 0.005 V s⁻¹.

The efficiency of the conversion of ethanol to CO₂ was calculated by employing the following equation:

$$E^{\text{CO}_2} = \frac{6 * Q_f^{\text{CO}_2}}{K^{\text{CO}_2} * Q_f^T} \quad (1)$$

where Q_f^T and $Q_f^{\text{CO}_2}$ correspond to the faradaic and ionic $m/z = 22$ charges, respectively, produced during the EOR. K^{CO_2} is the calibration constant of the $m/z = 22$ calculated from the CO stripping experiments, which correlates the number of CO₂ molecules generated during the reaction and the amount of these molecules detected by the spectrometer (see Ref. [18] for more information).

In situ Fourier transform infrared spectra (FTIRS) were recorded by using a Bruker Vector 22 spectrometer coupled to an electrochemical glass cell with a 60° CaF₂ prism at the bottom, designed to work in a thin layer configuration. FTIR spectra were recorded by applying potential steps of 0.05 V from an initial potential of 0.05 V vs. RHE, where ethanol is not oxidized, to a final potential of 1.0 V vs. RHE. The spectra are represented as the ratio between the reflectance measured at a given potential (R) and the reflectance measured at the initial potential (R_0).

3. Results and discussion

3.1. Carbon support physicochemical characterization

The surface chemistry, in particular the amount of oxygen groups, was evaluated by temperature programmed desorption (TPD) experiments and reported in our previous work [10]. Main important outcomes indicate the following: (i) only small amount of quinone groups can be seen in the untreated Vulcan XC-72R; (ii) the oxidation of carbon Vulcan entails the formation of a large amount of phenolic groups and some lactones, carboxylic acids and anhydrides, whereas the amount of quinones decreases; and (iii) the total amount of oxygenated groups is lower in CNFs (252 $\mu\text{mol g}^{-1}$) than in the untreated Vulcan XC-72R (317 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

The morphology and the metal distribution on CNF [8–10,26] and Vulcan [8,10] were also evaluated in our previous works, concluding that CNF present a fibrous structure, whereas Vulcan XC-72R is formed by spheroidal agglomerates. A good dispersion and size distribution of metal particles on the supports were obtained in the three carbon supports, although CNFs present some agglomerates.

3.2. Electrocatalyst physicochemical characterization

The XRD spectra of the three Pt/C catalysts are given in Fig. 1, where the (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) and (2 2 2) crystalline peaks of the face centered cubic (fcc) Pt structure and the graphitic (0 0 2) reflection plane of carbon support at 2 $\theta = 24.5^\circ$ can be identified. The high graphitization degree of CNFs is reflected by the significantly higher intensity of the C (0 0 2) peak compared to the carbon blacks Vulcan XC-72R and Vulcan NSTa0.5.

As can be observed in Table 1, Pt crystallite size, calculated from the Scherrer equation, results in similar values for platinum NPs supported on Vulcan around 3.5–3.8 nm, and slightly higher for Pt supported on CNF (5.3 nm). Pt lattice parameter, determined from the Bragg equation, was quite close to 3.92 Å for all of them,

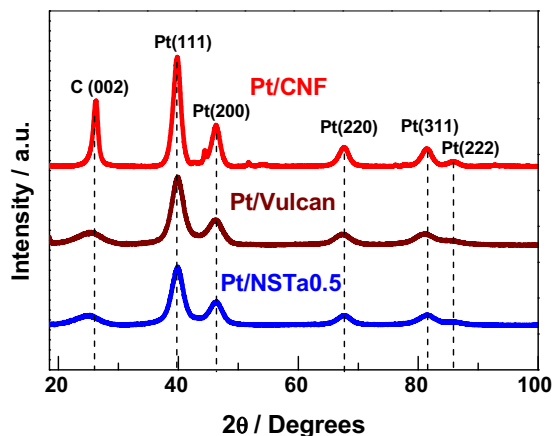


Fig. 1. X-ray diffractograms of Pt/C catalysts.

Table 1
Composition and structural characteristics obtained from EDX (*) and XRD (**).

Catalyst	Metal content* (wt.%)	Crystallite size** (nm)	Lattice parameter** (Å)
Pt/Vulcan XC-72R	19	3.5	3.92
Pt/Vulcan NSTa0.5	18.5	3.8	3.92
Pt/CNF	19	5.3	3.92

value generally assigned to platinum supported on carbon. The metal loading of the catalysts was determined by EDX, showing approximately 20 wt.% of Pt in all Pt/C catalysts, regardless of the carbon support employed.

The Pt 4f XPS spectra for the three catalysts are shown in Fig. 2, which can be deconvoluted into three contributions attributed to Pt (0), Pt (II) and Pt (IV) species at ca. 71.3, 72.3 and 74.0 eV, respectively. Table 2 summarizes the results regarding the deconvolution of Pt 4f peaks which reflect that Pt is mostly in its reduced state in all catalysts (63–81%). The catalyst supported on CNF showed the lowest amount of metallic Pt, while the one supported on oxidized Vulcan (NSTa0.5) exhibited the highest content of Pt (0), revealing that, although Vulcan NSTa0.5 is the carbon with the highest content of oxygenated groups on its surface within the three studied supports [10], it appears that Pt is not oxidized by such groups. Furthermore, as can be seen in Table 2, the weight percentage of carbon on the surface (57%) was significantly lower than nominal (80%) when CNF was the support employed. This fact evidences that the metal is more exposed on the surface of CNF when compared to the carbon black supports. Higher metal content on the surface may provide a higher density of catalytic active sites where ethanol molecules can react, and consequently, a better performance of catalysts supported on CNF could be expected.

3.3. CO electrooxidation

CO-stripping voltammetry was used to characterize the catalyst surface and study their CO poisoning tolerance. Fig. 3 shows the CVs for the oxidation of a monolayer of CO adsorbed on Pt for all catalysts at 5 mV s⁻¹ and the second cycle that corresponds to the voltammogram in the supporting electrolyte (deaerated 0.5 M H₂SO₄), and the corresponding MSCVs for CO stripping. The mass to charge (*m/z*) ratio *m/z* = 44 corresponds to the ion current of [CO₂]⁺ and the *m/z* = 22 to doubly ionized carbon dioxide [CO₂]⁺⁺. Prior to the stripping, CO was bubbled at 0.07 V vs. RHE. The current density (*j*) is normalized by the electroactive surface

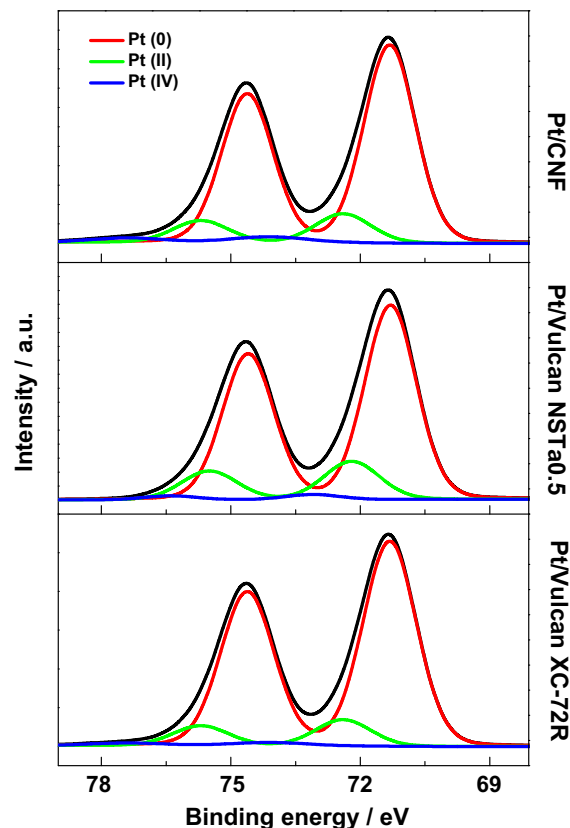


Fig. 2. Pt 4f XPS spectra of Pt/C catalysts.

area calculated from the oxidation of the CO adsorbed monolayer during the CO stripping experiments. 420 μC cm⁻² was considered as the oxidation charge of a CO monolayer on a Pt polycrystalline surface. Two clear peaks were observed for Pt/CNF at 0.66 and 0.75 V vs. RHE. MSCVs in Fig. 3a indicated that the first peak is not due to CO₂ formation, since no significant ion current signal appeared, suggesting that this peak might be attributed to a different surface reaction. However, the CVs for the other two carbon supports (Vulcan-based) revealed the absence or very small contribution of the first peak at 0.66 V vs. RHE, whereas the second peak is shifted to 0.77 V vs. RHE. The nature of this first faradaic peak for CO oxidation at Pt/CNF will be discussed later with the FTIR spectra.

On the other hand, it was established that the onset potential for CO₂ production took place at practically the same potentials for all the catalysts (around 0.4 V vs. RHE), but taking into account the position of the main CO oxidation peak at 0.75 V vs. RHE, it can be concluded that Pt supported on CNF presents the highest tolerance to CO poisoning, since at 0.75 V most of the CO_{ad} is removed from the surface of the catalyst supported on CNF, while on Pt/Vulcan this main oxidation peak takes place at higher potentials (0.77 V vs. RHE).

The *in situ* FTIR technique was also employed to study the oxidation process of CO adsorbed on Pt/C catalysts. Fig. 4 shows sequences of *in situ* FTIR spectra recorded during CO electrooxidation on Pt/CNF, Pt/Vulcan and Pt/Vulcan NSTa0.5 catalysts while varying the electrode potential from 0.05 to 1.0 V vs. RHE. The bipolar band located at ca. 2029 cm⁻¹ is assigned to linearly bonded O–C, the negative band at 2342 cm⁻¹ is ascribed to the O–C–O asymmetric stretching mode and the positive band around 1257 cm⁻¹ for Pt/CNF can be attributed to the C–O stretch of the C–OH groups [27].

Table 2
Weight percentages of the different Pt species and carbon extracted from XPS experiments.

Catalyst	% Pt (IV)	% Pt (II)	% Pt (0)	% C1s
Pt/Vulcan XC-72R	9	19	72	75
Pt/Vulcan NSTa0.5	2	17	81	73
Pt/CNF	6	31	63	57

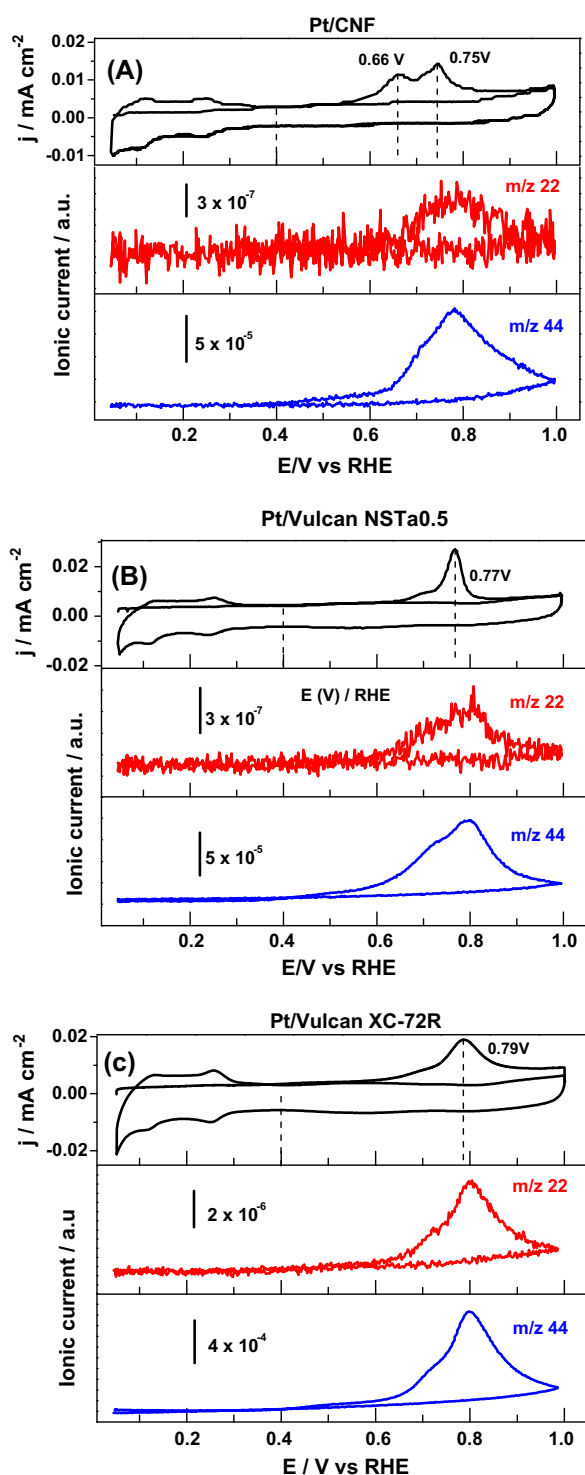


Fig. 3. Simultaneously recorded CV and MSCVs for $m/z = 22$, $m/z = 44$ for CO stripping on (a) Pt/CNF, (b) Pt/Vulcan NSTa0.5 and (c) Pt/Vulcan XC-72R, in 0.5 M H_2SO_4 at room temperature.

As can be seen in Fig. 4, the initial bipolar feature of the CO band became a monopolar band at 1.0 V vs. RHE for Pt/Vulcan NSTa0.5. However, for Pt/Vulcan XC-72R and Pt/CNF the initial bipolar band was still bipolar at this potential. The latter suggests that the oxidation of CO_{ad} was faster on Vulcan NSTa0.5 with respect to Vulcan XC-72R, which might be due to the faster diffusion of CO_{ad} to the more reactive sites of Pt and/or because of the presence of higher oxygenated groups on the surface of this carbon support [10], facilitating the oxidation of the CO_{ad} and making more reactive the Pt surface active sites.

The behavior for the CO band for Pt/CNF is related to the presence of the positive band at 1257 cm^{-1} which is only apparent for Pt/CNF, with an onset at around 0.50 V. This band can be ascribed to C–OH adsorbed species that can be formed during CO adsorption at 0.07 V (the Pt surface is covered by H_{ad} at this potential) that transforms into linear adsorbed CO with stepping the potential, producing protons and an anodic current, e.g. this is a surface reaction involving a charge transfer in the cyclic voltammogram but not accompanied by the production of CO_2 . Thus, this behavior suggests that the peak at 0.66 V in the CV during the CO stripping experiment (Fig. 3) might be attributed to this surface reaction, being this the reason why no CO_2 was observed in the MSCV at this potential and also why the bipolar band for CO is still present at more positive potentials than on Pt on Vulcan materials (linear adsorbed CO is continuously formed from C–OH species). Additionally, the positive band at 1257 cm^{-1} is not present for Vulcan based catalysts, where the peak at 0.66 V is also missing, as only CO_{ad} is formed.

The potential dependence of the band intensities for the signal at 2342 cm^{-1} is given in Fig. 5. The graph reveals that the onset for CO oxidation on Pt/CNF catalyst took place at lower potentials (ca. 0.3 V vs. RHE) than on Pt/Vulcan NSTa0.5 (ca. 0.35 V vs. RHE) and Pt/Vulcan XC-72R (ca. 0.4 V vs. RHE). Thus, Pt/CNF is the most tolerant catalyst to CO poisoning, which is in agreement with DEMS and CVs results.

3.4. Ethanol electrooxidation

Cyclic Voltammetry was employed to investigate the EOR on Pt catalysts supported on CNF, Vulcan XC-72R and Vulcan NSTa0.5 at room temperature. The working electrode was placed into the solution at 0.05 V vs. RHE, where no ethanol was oxidizing, and then a cyclic voltammogram was recorded up to 1 V vs. RHE at 20 mV s^{-1} . Fig. 6a shows the stable profiles (corresponding to the third cycle) for the three catalysts employed. The best electroactivity toward EOR was found on the Pt/CNF catalyst, followed by Pt/Vulcan NSTa0.5. Current transient curves (Fig. 6b) showed the same trend of EOR electro-activity among catalysts as in the cyclic voltammeteries, confirming that it follows the tentative order:

Pt/CNF > Pt/Vulcan NSTa0.5 > Pt/Vulcan XC-72R

DEMS studies were employed to follow the formation of gaseous and volatile intermediates and products during the EOR. CVs and the corresponding MSCVs are shown in Fig. 7 for EOR on Pt/CNF, Pt/Vulcan XC-72R and Pt/Vulcan NSTa0.5 catalyst. Since the $m/z = 44$ corresponds to the ion current of $[\text{CO}_2]^+$ and $[\text{CH}_3\text{-CHO}]^+$, the formation of CO_2 and acetaldehyde was selectively

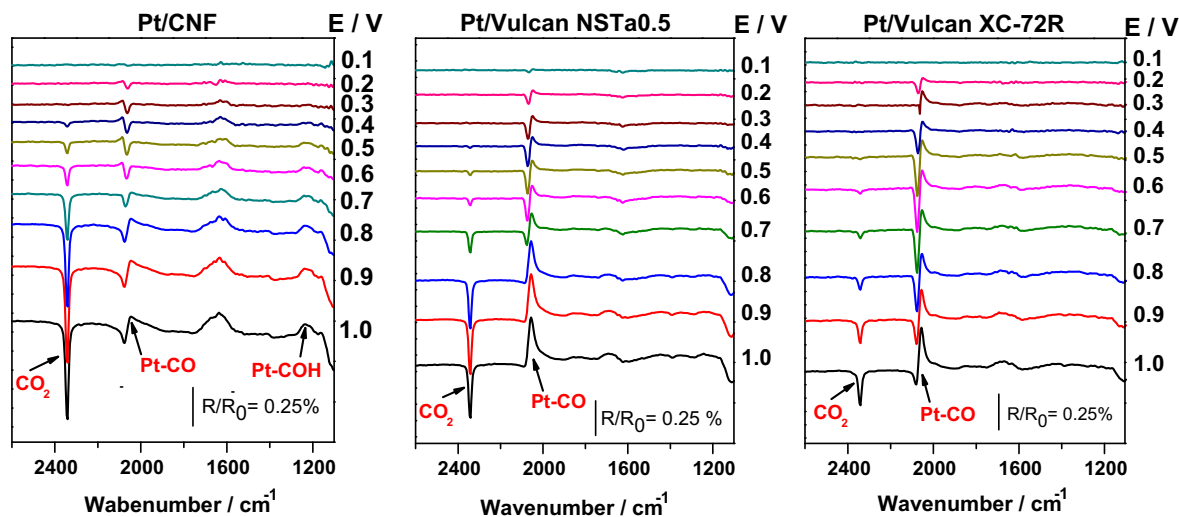


Fig. 4. *In situ* FTIR spectra recorded during CO stripping on the Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R catalysts in 0.5 M HClO₄.

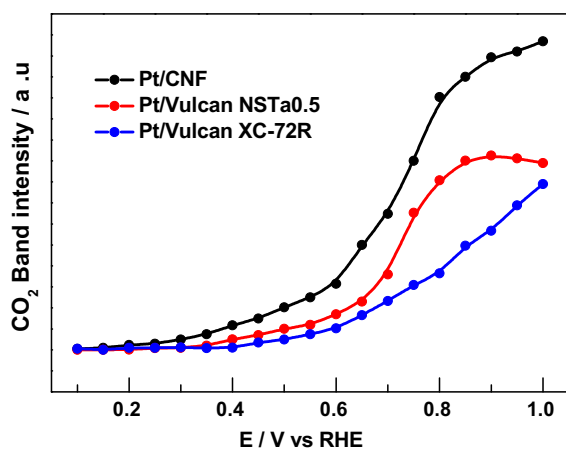


Fig. 5. Comparative of CO₂ (2342 cm⁻¹) band intensities on the Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R catalysts at different potentials during CO stripping.

investigated by monitoring the $m/z = 22$ ([CO₂]⁺⁺) and $m/z = 29$ ([COH]⁺, main fragment of acetaldehyde), respectively. On the other hand, the $m/z = 15$ was monitored to follow methane at $E < 0.20$ V and other ionic fragment of acetaldehyde formation ([CH₃]⁺) for $E > 0.2$ V. Besides, due to the low concentration in the electrolyte solution and its dissociation, no potential dependence for $m/z = 60$ signal could be detected. However, acetic acid can be indirectly detected by ethylacetate ester formation during the reaction monitoring the fragment at $m/z = 61$ [CH₃CH₂CH₂-OH₂]⁺. As observed in Fig. 7, generally $m/z = 22$ signal, ascribed to CO₂ production, was lower and occurred at more positive potentials than the signals associated with acetaldehyde ($m/z = 15$, 44 and 29), which suggests that the complete oxidation of ethanol to CO₂ is not dominant. Comparing the MSCVs for the three different catalysts during EOR, it can be observed that the signal for $m/z = 15$ at potentials below 0.2 V, attributed to methane formation, was quite higher on Pt/Vulcan than on Pt/CNF catalysts. This fact, in combination with the lower intensity of the signals associated with acetaldehyde ($m/z = 15$, 44 and 29) and acetic acid ($m/z = 61$) in the backward scan on Pt/Vulcan, suggests that the breaking of the C–C bond is less favored on Pt/CNF and the higher currents by using this support are due to the higher production of C₂ products (acetaldehyde and acetic acid). Noticeable was the

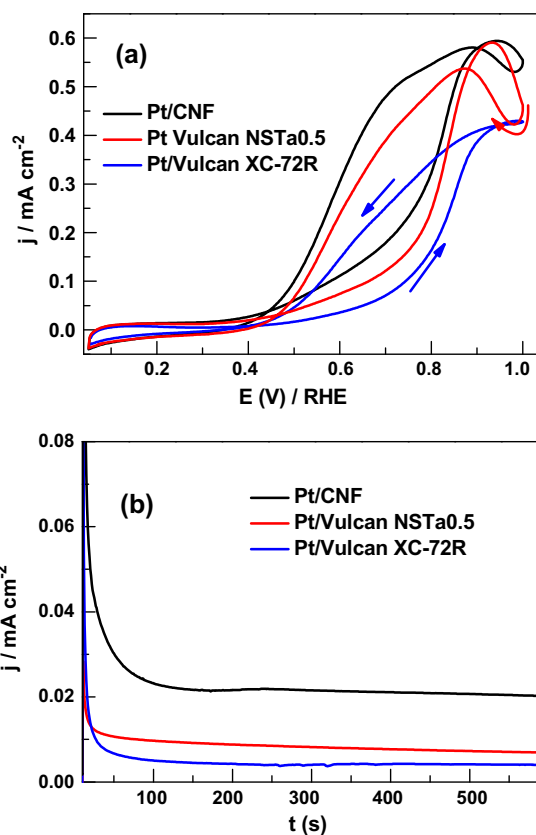


Fig. 6. Cyclic voltammograms (a) and current-transient curves (b) recorded during ethanol oxidation reaction on Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R in 1 M CH₃CH₂OH + 0.5 M H₂SO₄ at room temperature.

lower formation of CO₂ and methane with the functionalization of Vulcan. It can be explained because of the higher amount of oxygenated groups on Vulcan NSTa0.5, which does not aid in the breaking of the C–C bond and the incomplete ethanol oxidation is favored.

For a better comparison between the catalysts, Table 3 summarizes the CO₂ conversion efficiency during the forward scans of the CV and MSCV, calculated from the $m/z = 22$ signal (CO₂ formation) after a calibration procedure following the equations described in

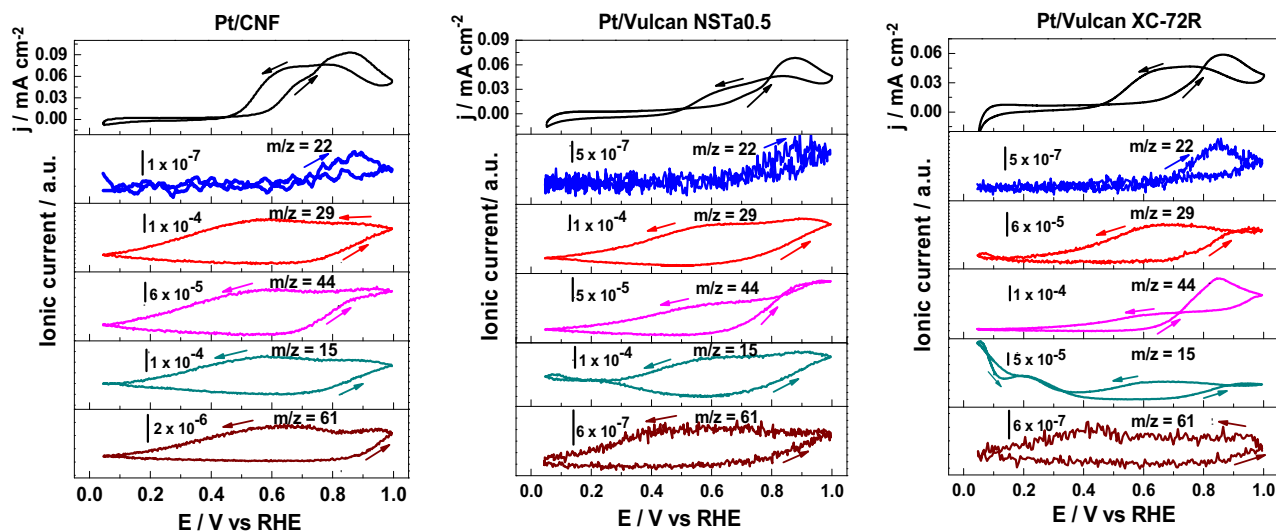


Fig. 7. Simultaneously recorded CVs and MSCVs for $m/z = 22$, $m/z = 29$, $m/z = 44$, $m/z = 15$ for ethanol on Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R in 0.05 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and $m/z = 61$ in 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0.5$ M H_2SO_4 at room temperature.

Table 3

Calculated average efficiency to CO_2 .

Catalyst	CO_2 conversion efficiency (%)
Pt/Vulcan XC-72R	4
Pt/Vulcan NSTa0.5	3.5
Pt/CNF	2

the Section 2.3. As can be seen, CNF-based catalyst showed the lowest conversion efficiency of ethanol to CO_2 , whereas the Vulcan-based catalyst presented the highest conversion.

Fig. 8 shows FTIR spectra for Pt/CNF, Pt/Vulcan, and Pt/Vulcan NSTa0.5 catalysts acquired during successive potential steps (100 mV each) between $E = 0.05$ and 1.0 V vs. RHE in 0.1 M $\text{HClO}_4 + 1$ M ethanol. The band at 2029 cm^{-1} is attributed to linearly adsorbed CO on Pt (Pt-CO) from the dissociative adsorption of ethanol on the Pt surface. The negative band at ca. 2342 cm^{-1} is due to stretch vibration of CO_2 . Furthermore, it can be observed a band at around 1720 cm^{-1} due to the $\nu(\text{C}-\text{O})$ stretching mode of

the carbonyl groups in acetic acid and/or acetaldehyde, although it is difficult to separate the carbonyl group signals from both species, since the bands appear at very close frequencies (1713 and 1715 cm^{-1} , respectively) in the spectra [28]. On the other hand, the band at 1280 cm^{-1} is attributed to the O-H deformation vibrations in acetic acid and the bands at 1392 and 1370 cm^{-1} are assigned to the C-O stretch in acetic acid and CH_3 symmetric deformation in acetaldehyde, respectively [29]. Finally, it can be distinguished a signal at ca. 1110 cm^{-1} due to perchloric acid solution, used as base electrolyte.

It is difficult to discern between acetic acid and acetaldehyde signals because all of them take place at similar wavelengths. Only the band at 1280 cm^{-1} , related to acetic acid formation, is clearly separated from the others. The CO , CO_2 , CH_3COOH integrated band intensities at different potentials for each catalyst can be better analyzed as plotted in Fig. 9. The relative band intensity of CO_{ad} was found to be significantly lower during the EOR on Pt/CNF catalyst than on Pt/Vulcan catalysts, especially at low EOR overpotentials. On the other hand, the band intensity ascribed to acetic acid

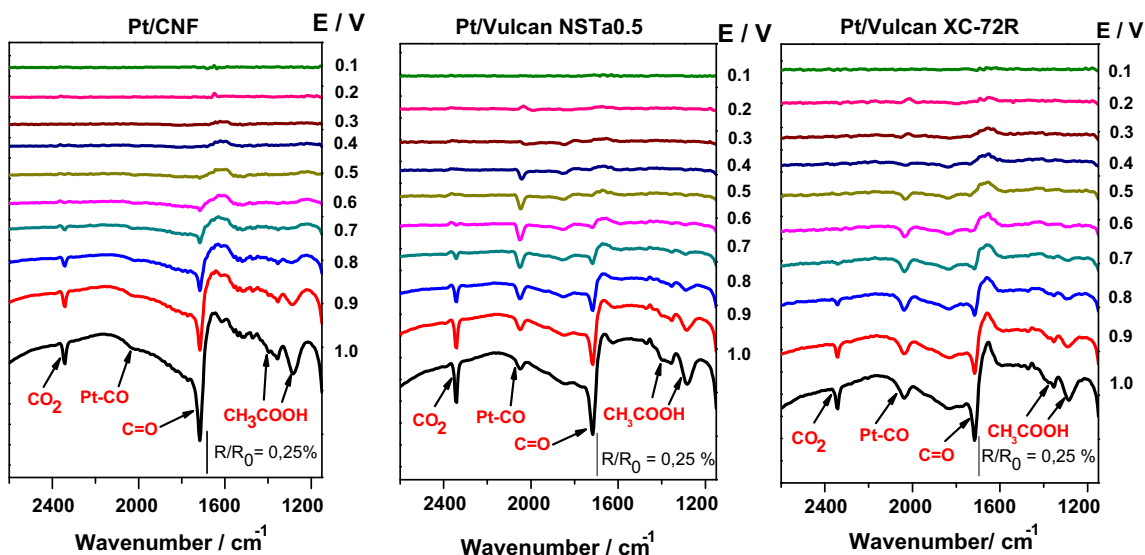


Fig. 8. *In situ* FTIR spectra recorded during ethanol electrooxidation on Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R in 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0.5$ HClO_4 .

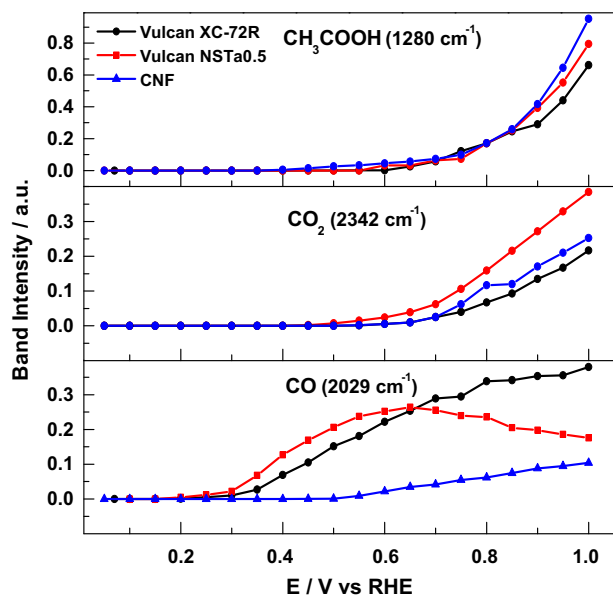


Fig. 9. CO (2029 cm^{-1}), CO_2 (2342 cm^{-1}) and CH_3COOH (1280 cm^{-1}) band intensities on Pt/CNF, Pt/Vulcan NSTa0.5 and Pt/Vulcan XC-72R at different potentials.

(CH_3COOH) was slightly higher on the Pt/CNF catalyst. These results suggest that the EOR via acetic acid formation is more favored when CNF is the carbon support, which is in total agreement with DEMS experiments. The low signal for CO_{ad} produced on Pt/CNF may explain the highest current densities for the EOR found (Fig. 6), since the number of Pt active sites available during the EOR is increased. Additionally, the eventual low amounts of CO_{ad} formed on the Pt/CNF catalyst are more easily oxidized at lower overpotentials, as seen previously (Section 3.3).

4. Conclusions

In this article the influence of the carbonaceous support in the electroactivity of Pt/C catalysts toward CO and ethanol oxidation reactions was studied. The carbon supports employed were in-house synthesized carbon nanofibers, Vulcan and functionalized Vulcan, i.e. with higher amount of surface oxygenated groups. All Pt/C catalysts were synthesized via the formic acid method, obtaining quite similar structural characteristics as particle size or crystal phases.

CO stripping voltammograms for Pt/Vulcan and Pt/Vulcan NSTa0.5 showed one single peak at 0.77 V vs. RHE, while Pt/CNF displayed two oxidation peaks, the main one taking place at 0.75 V vs. RHE and the second one at more negative potential (0.66 V vs. RHE), suggesting a higher CO tolerance of the catalysts supported on CNF compared to those on Vulcan (either functionalized or not).

CV and current transient curves were employed to investigate the EOR on the three different catalysts evidencing the following order of activity:

Pt/Vulcan < Pt/Vulcan NSTa0.5 < Pt/CNF

In situ spectroelectrochemical techniques such as FTIR and DEMS were also applied to identify adsorbed reaction intermediates and products during the EOR, and volatile reaction products, respectively. The results obtained by using these techniques suggest that Pt supported on CNF shows the highest CO tolerance, allowing a higher density of available Pt active sites for the EOR than carbon black-supported Pt, which results in higher current densities. However, a higher selectivity to acetaldehyde/acetic acid was favored on Pt/CNF; thus, the enhancement of current density for Pt/CNF catalyst results from obtaining higher amount of C_2 products during the incomplete oxidation of ethanol.

Acknowledgments

This work has been supported by Fundación Cajacanarias (project BIOGRAF) and the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the project ENE2014-52158-C2-2-R and -1-R (co-funded by FEDER). The authors acknowledge the SEGAI services of Universidad de La Laguna for technical assistance and R. R also thanks the MINECO for the pre-doctoral grant.

References

- [1] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu, R.R. Adzic, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4331.
- [2] U.B. Demirci, *J. Power Sourc.* 173 (2007) 11.
- [3] J.J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* 25 (2001) 695.
- [4] Benyounes, S. Louisia, R. Axet, Z. Mahfoud, M. Kacimi, P. Serp, *Catal. Today* 249 (2015) 137.
- [5] M. Huang, G. Dong, C. Wu, L. Guan, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4266.
- [6] A.N. Geraldes, D.F. da Silva, J.C.M. da Silva, O.A. de Sá, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. C. dos Santos, *J. Power Sourc.* 275 (2015) 189.
- [7] C. Johansson, J.V. Larsen, M.A. Verheijen, K.B. Haugshøj, H.F. Clausen, W.M. Kessels, E.V. Thomsen, *J. Catal.* 311 (2014) 481.
- [8] J. Asgardí, J.C. Calderón, F. Alcaide, A. Querejeta, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B* 168 (2015) 33.
- [9] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, A. Stassi, V. Baglio, A.S. Aricò, *Appl. Catal. B* 132 (2013) 22.
- [10] R. Rizo, D. Sebastián, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B* 200 (2017) 246.
- [11] C. Alegre, M.E. Gálvez, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Catalysts* 5 (2015) 392.
- [12] C. Alegre Gresa, G. Parruca, M. Elena, R. Moliner Álvarez, V. Baglio, A. Stassi, M. Jesús, *Chem. Cat. Chem.* 5 (2013) 3770.
- [13] J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Álvarez, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *J. Power Sourc.* 195 (2010) 4022.
- [14] L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. García-Borjeje, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, J.J. Quintana, *J. Power Sourc.* 169 (2007) 59.
- [15] D. Sebastián, A.G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *J. Mat. Sci.* 48 (2013) 1423.
- [16] G.A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal Chem.* 578 (2005) 315.
- [17] L. Colmenares, H. Wang, Z. Jusys, L. Jiang, S. Yan, G.Q. Sun, R.J. Behm, *Electrochim. Acta* 56 (2006) 221.
- [18] A.B. Delpeuch, F. Maillard, M. Chatenet, P. Soudant, C. Cremers, *Appl. Catal. B* 181 (2015) 672.
- [19] J. Flórez-Montaño, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, P. Cappellari, G.A. Planes, *J. Power Sourc.* 282 (2015) 34.
- [20] E.R. Gonzalez, T.E.A., A.L.N. Pinheiro, J. Perez, INPI-SP, vol. 00321, Brazil, 1997.
- [21] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 335.
- [22] D. Sebastián, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, *J. Power Sourc.* 192 (2009) 51.
- [23] S. Pérez-Rodríguez, N. Rillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B* 163 (2015) 83.
- [24] G.A. Planes, E. Moran, J.L. Rodríguez, C. Barbero, E. Pastor, *Langmuir* 19 (2003) 8899.
- [25] O. Guillén-Villafuerte, G. García, M.C. Arévalo, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *Electrochem. Comm.* 63 (2016) 48.
- [26] D. Sebastián, A.G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A.S. Aricò, *Appl. Catal. B* 115 (2012) 269.
- [27] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
- [28] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1073.
- [29] Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S.G. Sun, Y.X. Jiang, S.P. Chen, Z. Jusys, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2686.

Article

Spectroelectrochemical Study of Carbon Monoxide and Ethanol Oxidation on Pt/C, PtSn(3:1)/C and PtSn(1:1)/C Catalysts

Rubén Rizo ¹, María Jesús Lázaro ², Elena Pastor ^{1,*} and Gonzalo García ^{1,*}

¹ Departamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, La Laguna 38071, Santa Cruz de Tenerife, Spain; rjrizo57@gmail.com

² Instituto de Carboquímica (CSIC) Miguel Luesma Castan 4, Zaragoza 50018, Spain; mlazaro@icb.csic.es

* Correspondence: epastor@ull.edu.es (E.P.); ggarcia@ull.edu.es (G.G.);

Tel.: +34-922-318-071 (E.P. & G.G.); Fax: +34-922-318-002 (E.P. & G.G.)

Academic Editors: Nicola Cioffi, Antonio Monopoli and Massimo Innocenti

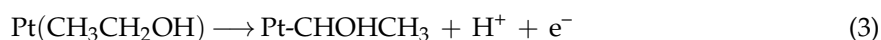
Received: 17 July 2016; Accepted: 7 September 2016; Published: 12 September 2016

Abstract: PtSn-based catalysts are one of the most active materials toward that contribute ethanol oxidation reaction (EOR). In order to gain a better understanding of the Sn influence on the carbon monoxide (principal catalyst poison) and ethanol oxidation reactions in acidic media, a systematic spectroelectrochemical study was carried out. With this end, carbon-supported PtSn_x (x = 0, 1/3 and 1) materials were synthesized and employed as anodic catalysts for both reactions. In situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS) and differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) indicate that Sn diminishes the amount of bridge bonded CO (CO_B) and greatly improves the CO tolerance of Pt-based catalysts. Regarding the effect of Sn loading on the EOR, it enhances the catalytic activity and decreases the onset potential. FTIRS and DEMS analysis indicate that the C-C bond scission occurs at low overpotentials and at the same potential values regardless of the Sn loading, although the amount of C-C bond breaking decreases with the rise of Sn in the catalytic material. Therefore, the elevated catalytic activity toward the EOR at PtSn-based electrodes is mainly associated with the improved CO tolerance and the incomplete oxidation of ethanol to form acetic acid and acetaldehyde species, causing the formation of a higher amount of both C2 products with the rise of Sn loading.

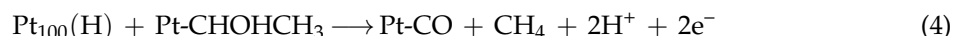
Keywords: ethanol electrooxidation; Pt-Sn electrocatalysts; DEMS; FTIRS; direct ethanol fuel cell

1. Introduction

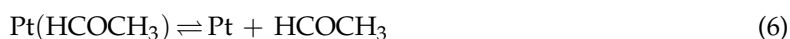
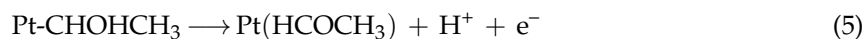
Fuel cells are widely recognized as an important topic of research for being an alternative power supply which allows the reduction of greenhouse gas emissions [1–3]. Since ethanol is the major renewable bio-fuel and less toxic than other alcohols, it is a promising power source for Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) [1–5]. The full oxidation of ethanol to carbon dioxide has a favorable thermodynamic potential of 0.08 V (vs. RHE), although the efficiency of direct ethanol fuel cells is drastically limited by the formation of acetaldehyde, acetic acid and strongly adsorbed intermediates such as carbon monoxide (CO_{ad}) [1–19]. The ethanol oxidation reaction (EOR) at Pt-based electrodes is complicated and still not fully clear, although recently we reported new insights in its reaction mechanism [6,7]. At low overpotentials, the initial steps involve the dissociative adsorption of ethanol to produce adsorbed intermediate species. In this context, ethanol possesses two reactive sites (OH group and the α -carbon atom) that may interact with Pt surface sites, and therefore two possible adsorbate species can be considered (Equations (2) and (3)):



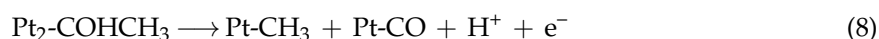
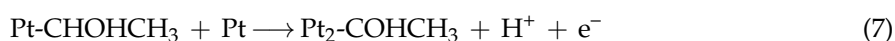
At $E < 0.4$ V (in the hydrogen adsorption/desorption region), alcohol intermediate species reacts mainly with adsorbed hydrogen (H_{ad}) on defect sites with (100) orientation to produce methane and adsorbed CO. The last is supported by the relatively stability of the ethoxi species and because the alcohol intermediate species appears to be favored in acidic media:



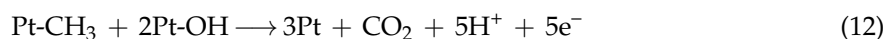
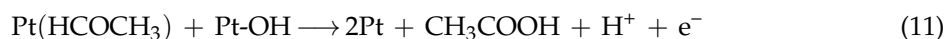
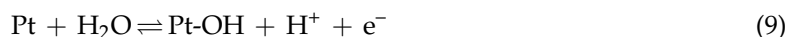
At $E > 0.4$ V (after the hydrogen adsorption/desorption region), further deprotonation of the adsorbate formed in Equation (3) produces acetaldehyde:



In addition to acetaldehyde, further deprotonation of the intermediate formed in Equation (3) may produce adsorbed CH_3 and CO species:



Then, at more positive potentials ($E > 0.6$ V for Pt/C), in which the water dissociation reaction occurs (Equation (9)), the following reactions may happen:



It is remarkable that reaction (12) does not represent the elementary steps of the oxidation of adsorbed CH_3 species, which probably involves a CO-like intermediate.

In order to enhance the performance of DAFC, one of the principal strategies involves the development of new materials to enhance the water dissociation reaction (Equation (9)) and therefore improve the oxidation reaction of strongly adsorbed species (Equations (10) and (12)), which are the main catalyst poisons. In this regard, PtSn-based catalysts are the most employed materials for the ethanol oxidation reaction (EOR) in acidic media. Sn seems to provide oxygenated species (Equation (9)) at more negative potentials than Pt and therefore the CO tolerance increases at PtSn-based electrodes. In this sense, previous studies for ethanol oxidation on PtSn-based catalysts reported lower overpotentials and higher current density during the EOR in comparison to Pt electrodes [9–33]. In situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was employed by Lamy et al. [33] to study the EOR at PtSn-based electrodes. They suggested that the presence of Sn on Pt electrodes increases the dissociative adsorption of ethanol (and therefore favours the C-C bond breaking) at low overpotentials and the production of acetic acid and acetaldehyde at high overpotentials. Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) was employed by Behm et al. [29] to follow the volatile and gaseous products and intermediates generated during the EOR at carbon-supported PtSn and PtRu. They found that the addition of Sn or Ru into the Pt-based catalyst decreases the overpotentials for the EOR and better

catalytic activity at carbon-supported Pt₃Sn catalyst was observed. Nevertheless, they reported that the insertion of Sn or Ru does not improve the ethanol conversion efficiency to CO₂.

In order to gain a deeper understanding of the operating mechanism for the EOR at PtSn-based catalysts, the present work employ carbon-supported PtSn with different Pt:Sn atomic ratios (3:1 and 1:1) and the results are compared with those achieved at carbon supported Pt. The EOR in acidic media was studied by conventional (cyclic voltammetry and chronoamperometry) and non-conventional spectroelectrochemical (DEMS and FTIRS) techniques.

2. Results and Discussion

2.1. Physicochemical Characterization

The physicochemical parameters of all catalysts were studied by TEM, XRD, EDX and XPS techniques and reported in our previous work [24]. Main important outcomes indicate: (i) similar metal distribution onto the carbon support (TEM); (ii) similar particle sizes (3–5 nm, XRD and TEM); (iii) similar metal content and Pt:Sn bulk atomic ratios to the nominal ones (EDX); (iv) similar Pt:Sn surface atomic ratios and Pt:Sn bulk atomic ratios (XPS and EDX), which suggest negligible metal segregation to the surface; (v) similar chemical state of Pt and Sn species into the surface (XPS) (vi) lattice parameter values, degree of alloying between Pt and Sn and the relative amount of crystalline SnO₂ phases increase in the order Pt < Pt–Sn 3:1 < Pt–Sn 1:1 (XRD).

2.2. Adsorbed CO Electrooxidation (CO Stripping)

The activities of the catalysts toward carbon monoxide electrooxidation provide insight about their tolerance toward CO poisoning, which is one of the most important issues concerning the alcohol electrooxidation in direct alcohol fuel cell anodes, as adsorbed CO (CO_{ad}) is the principal catalyst poison produced during alcohol oxidation [2,34]. Therefore, CO_{ad} monolayer oxidation measurements (“CO stripping experiments”) were performed at 0.005 V·s^{−1} in sulphuric acid solution at room temperature. The anodic charge obtained from the CO stripping measurements was used to achieve the electroactive surface area (ECSA).

Cyclic voltammograms (CVs) and mass spectrometric cyclic voltammograms (MSCVs) for the oxidative desorption of a CO monolayer previously adsorbed at 0.07 V vs. RHE were recorded simultaneously. Figure 1 shows the CVs (top panel) and the corresponding MSCVs (bottom panel) for the $m/z = 44$ (CO₂⁺) signal for all catalysts in acidic media recorded at 0.005 V·s^{−1}. It is observed that faradaic and ionic currents rise and develop a peak centered at 0.79 V for Pt/C electrode. On the other hand, a broad anodic current peaking at ca. 0.38 V, 0.68 and 0.76 V was developed for both PtSn-based materials. The latter is confirmed by the MSCVs, which indicate that the CO oxidation reaction takes place in a broad potential region. Therefore, it seems that the CO surface diffusion toward the most Pt active site is more impeded at PtSn-based catalysts than at Pt/C electrode [2,5,10]. Another important parameter to study the CO tolerance is the onset potential for the CO oxidation reaction. In this regard, it is clearly observed that the insertion of Sn into the catalyst strongly enhances the CO tolerance since the onset potential is about 0.25 V more negative at PtSn-based electrodes than at Pt/C catalyst. Interestingly, both PtSn materials develop similar onset potential, suggesting that the CO tolerance is not strongly influenced by the amount of Sn. In order to gain a better understanding of the CO oxidation reaction at PtSn-based electrodes, FTIRS experiments were carried out.

In situ FTIRS was employed to investigate the CO_{ad} oxidation process on Pt/C, Pt–Sn 3:1/C and Pt–Sn 1:1/C catalysts in perchloric acid medium to avoid the IR absorption by sulfate species at wavenumbers lower than 1400 cm^{−1}. Therefore, a series of spectra acquired during the oxidation of a monolayer CO, with a reference spectrum obtained at 0.07 V, is given in Figure 2. The negative band at 2343 cm^{−1} corresponds to the production of CO₂ and it is apparent at $E \geq 0.50$ V for Pt/C and at $E \geq 0.3$ V for PtSn-based materials. The last is in complete agreement with previous DEMS results. Another signal is observed that first appears as bipolar at ca. 2080–2030 cm^{−1} and turns positive at

higher potentials. The bipolar feature is related to an adsorbate that is still present at the surface and suffers an important wavenumber shift as a consequence of increasing the potential (stark effect) [34]. In this case, this band is well known and is related to linear adsorbed CO (CO_L). Also, a small band is apparent at 1873 cm^{-1} that is associated with bridge bonded CO (CO_B). The intensity of the last band decreases with the Sn loading in the material, being absent at the Pt-Sn 1:1/C catalyst.

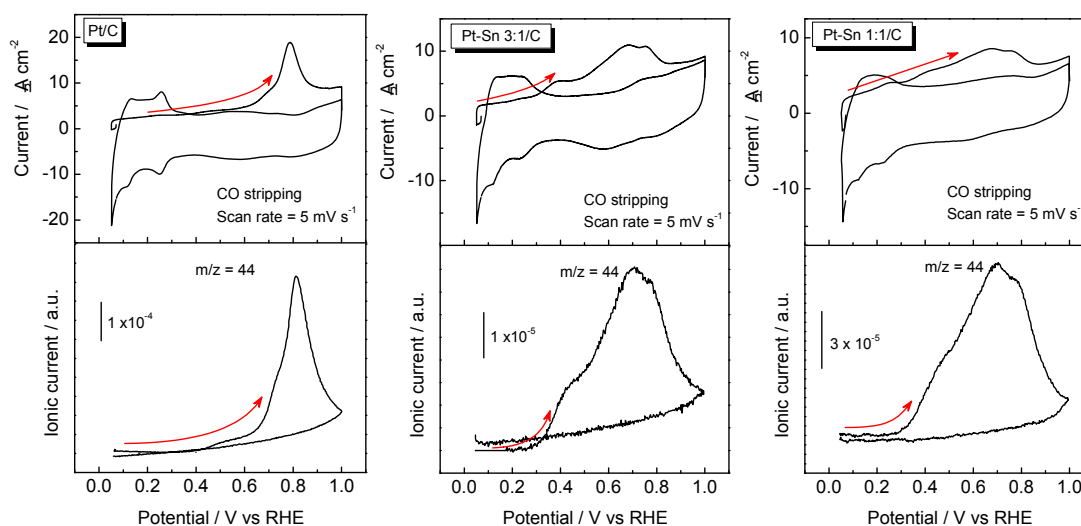


Figure 1. Cyclic voltammograms (CV) and mass spectrometric CV (MSCV) for CO stripping. Faradaic current (**top panel**) and ionic current for $m/z = 44$ signal (**bottom panel**) registered during a CO_{ad} monolayer electrooxidation on Pt/C, Pt-Sn 3:1/C and Pt-Sn 1:1/C in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ at room temperature. $v = 0.005\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

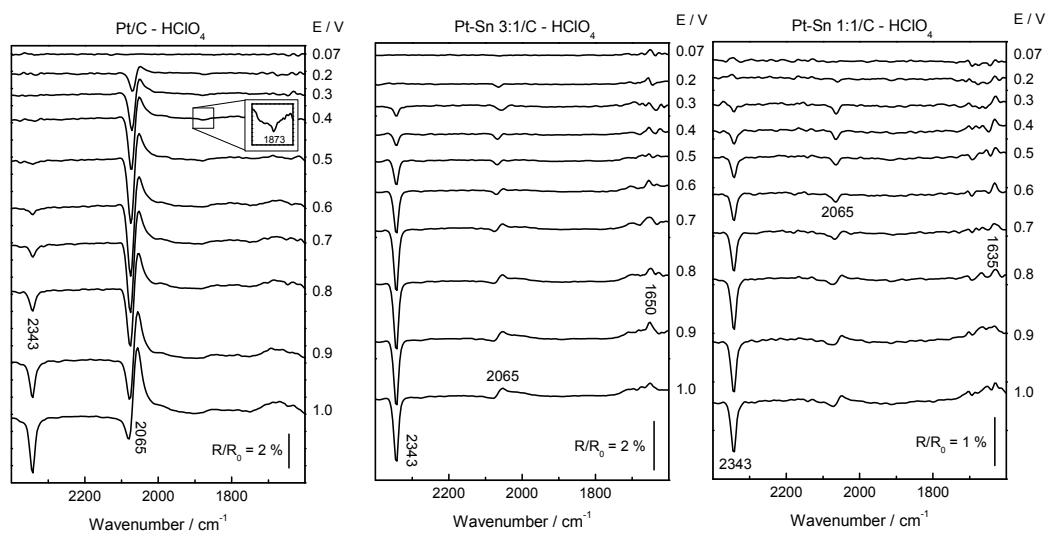


Figure 2. In situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra recorded during a CO_{ad} monolayer electrooxidation on Pt/C, Pt-Sn 3:1/C and Pt-Sn 1:1/C catalysts in 0.1 M HClO_4 at room temperature. $E_{\text{ad}} = R_0 = 0.07\text{ V}$.

Therefore, both in situ techniques (DEMS and FTIRS) reveal an enhancement of the CO tolerance by Sn, and the bifunctional mechanism [1–5,9–16,35,36] appears to be mainly responsible since physicochemical analysis indicate negligible electronic effects by Sn addition [24].

2.3. Ethanol Electrooxidation

Ethanol electrooxidation reaction (EOR) was studied on Pt/C, Pt–Sn 3:1/C and Pt–Sn 1:1/C catalysts by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature. The working electrode was introduced at controlled potential (0.05 V vs. RHE) where the oxidation of the ethanol molecule is negligible and afterwards CVs were performed between 0.05 and 1 V vs. RHE at $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 3a) or a potentiostatic pulse at 0.5 V was applied during 10 min (Figure 3b). As was described before, the faradaic currents were normalized by the ECSA calculated from CO stripping experiments. Thus, Figure 3a shows the third CVs (subsequent CVs reveal similar and stable profiles) for the three catalysts. It is observed an increment of the faradaic current and a diminution of the onset potential with the rise of the Sn loading. In agreement with CVs results, current transients recorded at 0.5 V (Figure 3b) reveal an enhancement of the catalytic activity toward the ethanol oxidation reaction (EOR) with the rise of the Sn loading. Therefore, the catalytic activity toward the EOR increases in a subsequent way: Pt/C < Pt–Sn 3:1/C < Pt–Sn 1:1/C. These results are in agreement with those reported by Tsiakaras et al. [12], in which Pt–Sn catalysts with metallic ratios ranging from Pt₁Sn₁ to Pt₄Sn₁ were employed. They found that the maximum power density obtained in a direct ethanol fuel cell (DEFC) exhibits a “volcano-type” behavior with the Sn content in the catalyst. It was reported that the optimal Sn loading is about 30%–40% for intermediate working temperatures ($60 < T < 90 \text{ }^\circ\text{C}$) [13], and slightly increases (50%) for room working temperature [14,15]. In this regard, we recently reported that catalytic materials containing 75% of Sn show similar performances toward the EOR to those including 50% of Sn loading under steady-state conditions [24]. However, the results belonging to the Pt₁Sn₃ catalyst are not included in the current work due to the low intensity of the IR spectra.

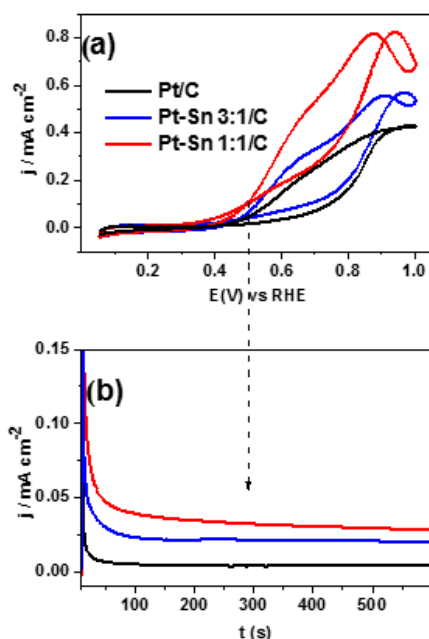


Figure 3. Ethanol electrooxidation on Pt/C, Pt–Sn 3:1/C and Pt–Sn 1:1/C catalysts in 1 M CH₃CH₂OH + 0.5 M H₂SO₄ at room temperature. (a) CVs recorded at $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) current-transients recorded at 0.5 V.

The formation of gaseous and volatile intermediates and products during the EOR on Pt/C, Pt–Sn 3:1/C and Pt–Sn 1:1/C catalysts was followed by DEMS. Figure 4 shows the third CVs and the corresponding MSCVs for the $m/z = 15$ (CH₃⁺) and $m/z = 44$ (CO₂⁺ and CH₃CHO⁺) signals during the electrooxidation of ethanol at Pt/C, Pt–Sn 3:1/C and Pt–Sn 1:1/C electrodes in acidic media recorded at $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. The signals for $m/z = 15$ and 44 can be related to the production of two species. Indeed, the m/z signal 15 is associated with methane and acetaldehyde production

(CH_3^+ fragment from both compounds) at low ($E < 0.5$ V in the forward scan and $E < 0.3$ V in the negative sweep) and high ($E > 0.5$ V in the forward scan and $E > 0.3$ V in the negative sweep) potentials, respectively [6,7]. The signal for $m/z = 15$ could be associated with the production of acetaldehyde in the whole potential range. However, a detailed comparison of the MSCVs for $m/z = 15$ and 44 (the latter related to acetaldehyde and/or carbon dioxide formation at $E > 0.5$ V), shows that both MSCVs are similar for $E > 0.5$ V but at $E < 0.5$ V the features in the MSCV for $m/z = 15$ are not present for $m/z = 44$. Therefore, in this potential range the signal for $m/z = 15$ has to be related to the formation of methane (Equation (4)). Methane formation is of main relevance because only can take place after C-C cleavage. In this regard, our group recently reported for the first time the production of methane at Pt/C and mesoporous Pt during the anodic scan at $E > 0.1$ V [6,7]. A close inspection of Figure 4 reveals an increment of acetaldehyde and/or carbon dioxide with the rise of Sn loading in the catalysts (Equations (6) and (12)), meanwhile the opposite happens with the methane production. Additionally, it is perceived that the onset potential for the $m/z = 44$ shifts toward more negative potentials as the amount of Sn increases.

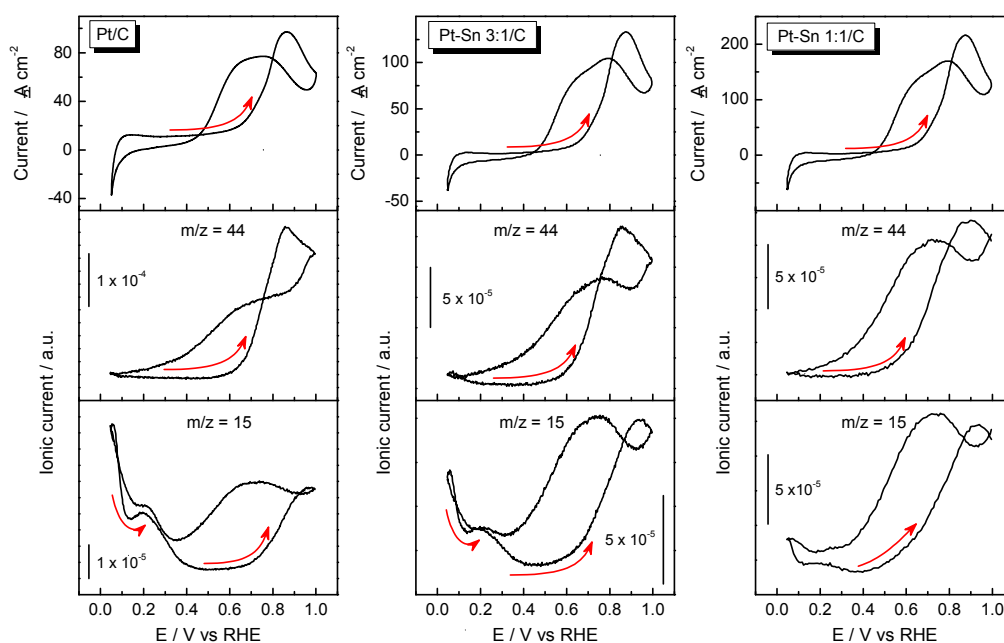


Figure 4. Ethanol electrooxidation on Pt/C, Pt-Sn 3:1/C and Pt-Sn 1:1/C catalysts in 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M H_2SO_4 recorded at room temperature and $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. CVs (top panel) and MACVs for $m/z = 44$ (middle panel) and $m/z = 15$ (bottom panel).

All these results suggest that C-C bond breaking is disfavored and consequently by-side products (acetaldehyde and acetic acid) increase with the amount of Sn into the catalytic material. Indeed, methane production decreases and the $m/z = 44$ signal increases with the rise of the Sn loading. As was described above, the $m/z = 44$ signal can be related to acetaldehyde and/or carbon dioxide production. So, in order to discern between both products and gain a better understanding of the EOR, FTIRS experiments were conducted.

Figure 5 shows sequences of in situ FTIR spectra recorded during ethanol electrooxidation on Pt/C, Pt-Sn 3:1/C and Pt-Sn 1:1/C in perchloric acid media to avoid the IR absorption by sulfate species, while varying the electrode potential stepwise from 0.05 to 1.0 V ($R_0 = 0.05$ V). From these spectra, similar bands appear for all catalysts that develop with different intensity and potential dependence according to the Sn loading in the catalytic material. Pt/C catalyst develops two positive bands at ca. 2982 and 2906 cm^{-1} , as well as eight negative-going contributions are apparent around 2770, 2343, 2037, 1716, 1650, 1370, 1284, 1110 cm^{-1} . We consider now the assignment of these bands. The small band around 1650 cm^{-1} is due to the O-H bending mode of water, which may disturb

the spectral region between 1700 and 1400 cm^{-1} , meanwhile the signal at ca. 1110 cm^{-1} is related to the electrolyte (perchlorate ions) that hinders signals close to this spectral region. The positive going (loss) bands at 2982 and 2906 cm^{-1} are related to the consumption of ethanol (asymmetric stretching vibrations of CH_3 and CH_2 , respectively). The negative going bands (gain) at 2343 cm^{-1} is due to the asymmetric stretching vibration of CO_2 and the negative contribution at ca. 2037 cm^{-1} is related to linearly adsorbed CO on Pt (CO_L). The band at around 1716 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) is assigned to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching mode of the carbonyl groups in both acetaldehyde and/or acetic acid, but actually it is very difficult to differentiate a carbonyl from an acid or aldehyde group because the $\text{C}=\text{O}$ band for both groups are separated by around 5 cm^{-1} in the spectra [4,17,37–40]. Nevertheless, acetic acid formation can be discerned from the bands at 2770 and 1284 cm^{-1} that are associated with the O-H stretching and O-H deformation vibrations in acetic acid. The broad band at ca. 1370 cm^{-1} is attributed to acetic acid (C-O stretching) and acetaldehyde (CH_3 symmetric deformation and C-H wagging vibrations) [38]. Interestingly, Pt/C is the only catalyst that develops a negative contribution about 1833 cm^{-1} that is associated with bridge bonded CO (CO_B). Additionally, PtSn-based electrodes develop at $E < 0.4$ V a small but visible negative band at 1252 cm^{-1} . According with data in the literature, a band located approximately at this wavenumber is expected for an adsorbed tertiary alcohol (C-OH stretch), which may be in the current work either as adsorbed COH or COHCH₃ species [34,39,40].

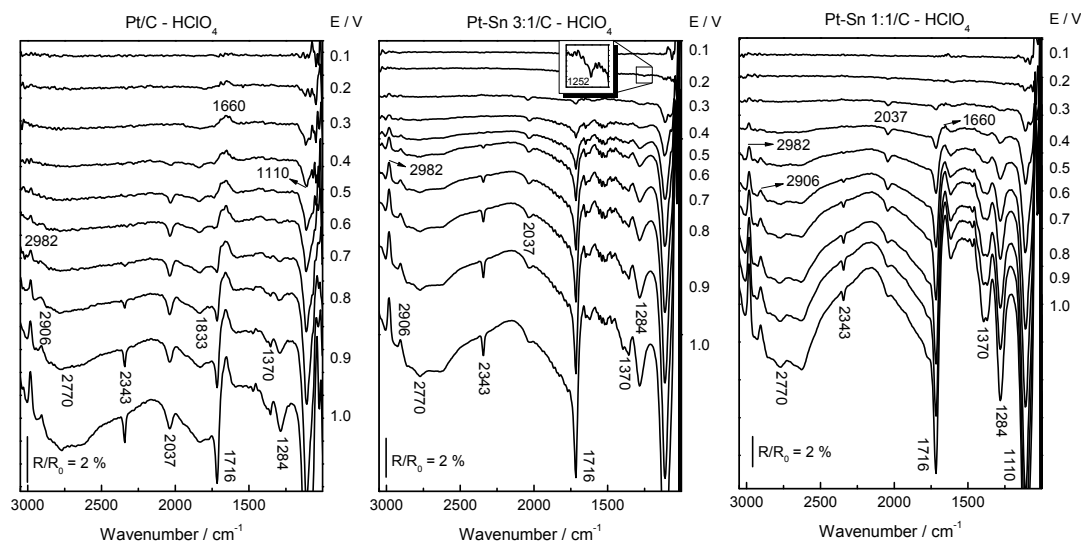


Figure 5. In situ FTIR spectra recorded during the ethanol electrooxidation on Pt/C, Pt-Sn 3:1/C and Pt-Sn 1:1/C catalysts in 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.1 M HClO_4 . $R_i = R_0 = 0.05$ V.

At $E \geq 0.2$ V, adsorbed CO (CO_B for Pt/C and CO_L for Pt-Sn based electrodes) is produced (Equation (4)) that is in agreement with DEMS results in which methane was elucidated during the forward scan in the same potential range ($m/z = 15$ in Figure 4). Therefore, it can be stated that C-C cleavage occurs at Pt-based electrodes at low overpotentials in acidic media [6,7]. Moreover, the presence of Sn diminishes the production of methane and CO_{ad} species and therefore it seems to hinder C-C scission.

Carbon dioxide formation (Equations (10) and (12)) is apparent at $E \geq 0.7$ for Pt/C and at $E \geq 0.5$ V for PtSn-based electrodes. Thus, Sn improves the fuel conversion efficiency at $E < 0.5$ V mainly by the bifunctional effect as was described before during the CO stripping experiments and confirmed by the physicochemical analysis in which electronic effects were not discerned [24]. In this regard, Sn provides adsorbed oxygenated species at more negative potentials than Pt (Equation (9)) and therefore the CO tolerance of the material is enhanced (Equations (10) and (12)). Nevertheless, the production of carbon dioxide decreases with the rise of Sn loading, which may be ascribed to a diminution of the C-C cleavage at PtSn-based materials. The latter may be occasioned by a reduction of the active phase (i.e., Pt) by the second element.

Interestingly, the band at ca. 2770 cm^{-1} , which is associated only to acetic acid (Equation (11)), increases at $E \geq 0.7$ and $E \geq 0.5$ V for Pt/C and PtSn-based electrodes, respectively, i.e., the same potential values for carbon dioxide formation (Equations (10) and (12)). Indeed, the water dissociation reaction (OH_{ad} formation, Equation (9)), which is enhanced by Sn species, is necessary for the production of both species. In this context, the band at ca. 1284 cm^{-1} must be used with great caution since Nafion (a catalyst ink component) absorbs IR radiation in this spectral region [41].

The onset potential for the acetaldehyde formation (Equations (5) and (6)) is clearly discerned from the negative contribution at ca. 1716 cm^{-1} . The last increases at higher potentials than 0.3 and 0.5 V for PtSn-based and Pt/C catalysts, respectively. Interestingly, these potential values are in agreement with those developed in the CVs (Figure 3a). In addition, it is observed that the intensity of this band increases with the rise of Sn loading into the catalytic material. It must be taken into account that this band belongs only to acetaldehyde at potentials lower than 0.5 and 0.7 V for PtSn-based and Pt/C catalysts, respectively. At higher potentials, acetic acid also absorbs IR radiation at this wavenumber.

3. Materials and Methods

3.1. Catalysts Preparation and Physicochemical Characterization

The preparation and physicochemical characterization of the catalysts have been already described in our previous work [24]. Briefly, Pt and PtSn catalysts supported on commercial carbon Vulcan XC-72R (Cabot Co., Boston, MA, USA) were prepared by the formic acid method (FAM) at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42]. Appropriate amounts of metal precursors (H_2PtCl_6 and SnSO_4 , Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) were slowly added to the previous carbon dispersion to obtain a metal loading of 20 wt %. Transmission electron microscopy (TEM, JEOL-2000 FX II microscope, Tokyo, Japan), X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer, Eindhoven, The Netherlands), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, coupled to the scanning electron microscope Jeol JSM 6300) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo-Scientific equipment, Waltham, MA, USA) were employed for the physicochemical characterization of catalysts. Main results are described below during the results and discussion section.

3.2. Electrochemical Characterization

The catalyst ink was prepared by mixing 2 mg of the catalyst in 0.5 mL of ultrapure water (Millipore, Darmstadt, Germany, $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ of resistivity) and 15 μL of Nafion (5 wt %, Sigma-Aldrich). This mixture was dispersed in an ultrasonic bath and an aliquot of the suspension was pipetted on the top of the working electrode, consisting of a glassy carbon disk (7 mm), and dried at ambient temperature under N_2 atmosphere. After preparation, the electrode was immersed into the electrochemical cell at controlled potential of 0.05 V.

A thermostated three electrodes electrochemical cell was used to perform all the experiments. This cell allows solution exchange under working electrode potential control. A carbon rod was used as counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the electrolyte as reference electrode. All potentials in this work are given against the RHE. Electrochemical measurements were performed with a PC Autolab potentiostat-galvanostat PGSTAT30.

Experiments were carried out in 0.5 M aqueous sulphuric solutions prepared from high purity reagents (Merck p.a., Kenilworth, NJ, USA) and ultra-pure water (Millipore MilliQ gradient A10 system, $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$, 2 ppb total organic carbon). Argon (N50) was used to deoxygenate all solutions and CO (N47) to dose CO. CO stripping experiments were obtained after bubbling CO through the cell for 15 min while keeping the working electrode at 0.07 V, followed by argon purging and electrolyte exchange to remove the excess of CO. CO stripping voltammograms were recorded, by first scanning negatively until 0.05 V so that entire hydrogen region was explored, and then scanning positively up to 1.0 V.

The charge involved in the CO oxidation peak was used to determine the electroactive surface area (ECSA), assuming a charge of $388 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ involved in the oxidation of 0.93 monolayer of linearly adsorbed CO. Current densities given in the present paper were calculated with the previously achieved ECSA.

Potentiodynamic and potentiostatic experiences of ethanol (Merck p.a.) oxidation were performed with 1 M alcohol concentration. First the working electrode was fixed to 0.05 V and later the alcohol solution was introduced into the electrochemical cell. Next, cyclic voltammograms (CVs) or current transients (CTs) were obtained by sweeping/stepping the potential from 0.05 V to the final oxidation potential.

3.3. EC-MS Set-Up

Gaseous and volatile species produced on the electroactive surface were continuously detected by a new electrochemical mass spectrometry (EC-MS) configuration recently reported [6,7]. Briefly, the analysis system is a commercial mass spectrometer (Omnistar™, Pfeiffer, Asslar, Germany) with a PTFE capillary (Supelco) as inlet. The electrochemical mass electrode (EC-ME) consists of a PTFE capillary fixed in a carbon disk with a hole in the middle and a small porous PTFE membrane (Gore-Tex) located onto the tip. Then, 10 μL of the catalytic ink was dried onto the PTFE membrane of EC-ME, so only very small amounts of catalysts are needed for the studies. With this EC-MS set-up, a meniscus configuration can be adopted in a conventional electrochemical cell. Thus, mass spectrometry cyclic voltammograms (MSCVs) can be recorded simultaneously with the corresponding cyclic voltammograms (CVs).

3.4. In-Situ FTIRS

FTIRS experiments were performed with a Bruker Vector 22 spectrometer equipped with a mercury cadmium telluride detector. A small glass flow cell with a 60° CaF_2 prism at its bottom was used. The cell and experimental arrangements have been described in detail elsewhere [35,43]. FTIR spectra were acquired from the average of 128 scans, obtained with 8 cm^{-1} resolution at selected potentials, by applying 0.05 V single potential steps from a reference potential, in the positive going direction. The reflectance ratio R/R_0 was calculated, where R and R_0 are the reflectances measured at the sample and the reference potential, respectively. In this way, positive and negative bands represent the loss and gain of species at the sampling potential, respectively.

The working electrodes consisted of a certain amount of the metal/C catalysts deposited as a thin layer over a polycrystalline gold disk. The geometric area of the disk was 0.785 cm^2 . An aqueous suspension of $4.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of the metal/C catalyst was prepared by ultrasonically dispersing it in 15 mL of Nafion (5 wt %, Aldrich) and pure water (Millipore). An aliquot (20 mL) of the dispersed suspension was pipetted on the top of the gold disk and dried at ambient temperature. In order to avoid the absorption by sulfate species, experiments were carried out in 0.5 M perchloric solutions prepared from high purity reagents (Merck p.a.) and ultra-pure water.

4. Conclusions

Carbon monoxide and ethanol oxidation reactions at carbon-supported Pt, Pt-Sn 3:1 and Pt-Sn 1:1 in acidic media were scrutinized by conventional (cyclic voltammetry and chronoamperometry) and non-conventional spectroelectrochemical techniques (FTIRS and DEMS).

CO tolerance increases with the addition of Sn into the catalytic material, which is mainly associated with the bifunctional effect. FTIRS analysis indicates a diminution of the bridge bonded CO (CO_B) at Pt with the Sn loading in the catalytic material.

The catalytic activity toward the ethanol oxidation reaction (EOR) was found to increase in the following order: $\text{Pt}/\text{C} < \text{Pt-Sn } 3:1/\text{C} < \text{Pt-Sn } 1:1/\text{C}$. The opposite trend was found for the onset potential of the EOR. In this regard, FTIRS and DEMS analysis showed that the C-C scission occurs at low overpotentials and at the same values independently of the Sn loading. However, the amount of C-C bond breaking decreases with the rise of Sn in the catalyst, which is attributed to the dilution

of the active phase. Additionally, both spectroelectrochemical techniques indicate that the catalytic activity and the onset potential for the EOR are improved by the promotional effect of Sn on bimetallic PtSn/C catalysts for the water oxidation reaction. The last provides oxygenated species (OH_{ad}) at low overpotentials (about 0.5 V) to liberate the active phase from the main catalyst poison (CO_{ad}) and to produce acetic acid. Indeed, it was detected that acetic acid and acetaldehyde increases meanwhile carbon dioxide decreases with the Sn loading in the catalyst, indicating that the enhanced catalytic activity toward the EOR is mainly due to the incomplete EOR.

Acknowledgments: This research was funded by Fundación Cajacanarias (project BIOGRAF) the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under projects CTQ2011-28913-C02 and ENE2014-52158-C02 (co-funded by FEDER). R.R. acknowledges the FPI program (MINECO) for financial support.

Author Contributions: R.R., M.J.L. and E.P. conceived and designed the experiments; R.R. synthesized the catalysts and performed the experiments. R.R., M.J.L., E.P. and G.G. analyzed the data; E.P. and M.J.L. contributed reagents/materials/analysis tools; G.G. wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Vielstich, W.; Paganin, V.A.; Alves, O.B.; Ciapina, E.G. *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications*; Vielstich, W., Lamm, A., Gaseiger, H.A., Eds.; Wiley: New York, NY, USA, 2003; pp. 174–182.
2. García, G.; Koper, M. Carbon monoxide oxidation on Pt single crystal electrodes: Understanding the catalysis for low temperature fuel cells. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 2064–2072. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Li, M.; Adzic, R.R. Low-Platinum-Content Electrocatalysts for Methanol and Ethanol Electrooxidation. In *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non-Low-Platinum Approach*; Shao, M., Ed.; Springer London: London, UK, 2013; pp. 1–25.
4. Martínez-Huerta, M.V.; Tsiouvaras, N.; García, G.; Peña, M.A.; Pastor, E.; Rodríguez, J.L.; Fierro, J.L. Carbon-Supported PtRuMo Electrocatalysts for Direct Alcohol Fuel Cells. *Catalysts* **2013**, *3*, 811–838.
5. Martínez Huerta, M.V.; García, G. Fabrication of electro-catalytic nano-particles and applications to proton exchange membrane fuel cells. In *Micro and Nano-Engineering of Fuel Cells*; Leung, D.Y.C., Xuan, J., Eds.; CRC Press: London, UK, 2015; pp. 95–129.
6. Flórez-Montaño, J.; García, G.; Guillén-Villafuerte, O.; Rodríguez, J.L.; Planes, G.A.; Pastor, E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 121–131. [[CrossRef](#)]
7. Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Arévalo, M.C.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E. New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration. *Electrochem. Comm.* **2016**, *63*, 48–51. [[CrossRef](#)]
8. Calvillo, L.; García, G.; Paduano, A.; Guillen-Villafuerte, O.; Valero-Vidal, C.; Vittadini, A.; Bellini, M.; Lavacchi, A.; Agnoli, S.; Martucci, A.; et al. Electrochemical Behavior of TiO_xC_y as Catalyst Support for Direct Ethanol Fuel Cells at Intermediate Temperature: From Planar Systems to Powders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 716–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Roca-Ayats, M.; García, G.; Soler-Vicedo, M.; Pastor, E.; Lázaro, M.J.; Martínez-Huerta, M.V. The role of Sn, Ru and Ir. on the ethanol electrooxidation on $\text{Pt}_3\text{M}/\text{TiCN}$ electrocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2015**, *40*, 14519–14528. [[CrossRef](#)]
10. Asgardí, J.; Calderón, J.C.; Alcaide, F.; Querejeta, A.; Calvillo, L.; Lázaro, M.J.; García, G.; Pastor, E. Carbon monoxide and ethanol oxidation on PtSn supported catalysts: Effect of the nature of the carbon support and Pt: Sn composition. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168*, 33–41. [[CrossRef](#)]
11. Flórez-Montaño, J.; García, G.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E.; Cappellari, P.; Planes, G.A. On the design of Pt based catalysts. Combining porous architecture with surface modification by Sn for electrocatalytic activity enhancement. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 34–44. [[CrossRef](#)]
12. Zhou, W.J.; Song, S.Q.; Li, W.Z.; Zhou, Z.H.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.; Tsiakaras, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: The effect of Sn content on the fuel cell performance. *J. Power Sources* **2005**, *140*, 50–58. [[CrossRef](#)]
13. Tsiakaras, P.E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 107–112. [[CrossRef](#)]

14. Kim, J.H.; Choi, S.M.; Nam, S.H.; Seo, M.H.; Choi, S.H.; Kim, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *App. Catal. B Environ.* **2008**, *82*, 89–102. [[CrossRef](#)]
15. Antolini, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 1–12. [[CrossRef](#)]
16. García, G.; Silva-Chong, J.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E. Spectroscopic elucidation of reaction pathways of acetaldehyde on platinum and palladium in acidic media. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 1205–1213. [[CrossRef](#)]
17. García, G.; Tsiouvaras, N.; Pastor, E.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Martínez-Huerta, M.V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7131–7140. [[CrossRef](#)]
18. García, G.; Bruno, M.M.; Planes, G.A.; Rodríguez, J.L.; Barbero, C.A.; Pastor, E. Probe beam deflection studies of nanostructured catalyst materials for fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6677–6685. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Godoi, D.R.; Villullas, H.M.; Zhu, F.C.; Jiang, Y.X.; Sun, S.G.; Guo, J.; Chen, R. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. *J. Power Sources* **2016**, *311*, 81–90. [[CrossRef](#)]
20. Busó-Rogero, C.; Brimaud, S.; Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F.J.; Herrero, E.; Behm, R.J.; Feliu, J.M. Ethanol oxidation on shape-controlled platinum nanoparticles at different pHs: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *763*, 116–124. [[CrossRef](#)]
21. Busó-Rogero, C.; Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F.J.; Herrero, E.; Feliu, J.M. Adatom modified shape-controlled platinum nanoparticles towards ethanol oxidation. *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 270–279. [[CrossRef](#)]
22. De Souza, J.; Queiroz, S.L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E.R.; Nart, F.C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9825–9830.
23. Iwasita, T.; Pastor, E. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 547–551.
24. Rizo, R.; Sebastián, D.; Lázaro, M.J.; Pastor, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 246–254. [[CrossRef](#)]
25. Akhairi, M.A.F.; Kamarudin, S.K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 4214–4228. [[CrossRef](#)]
26. Soares, L.A.; Morais, C.; Napporn, T.W.; Kokoh, K.B.; Olivi, P. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. *J. Power Sources* **2016**, *315*, 47–55. [[CrossRef](#)]
27. Wu, F.; Zhang, D.; Peng, M.; Yu, Z.; Wang, X.; Guo, G.; Sun, Y. Microfluidic Synthesis Enables Dense and Uniform Loading of Surfactant-Free PtSn Nanocrystals on Carbon Supports for Enhanced Ethanol Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4952–4956. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Colmati, F.; Antolini, E.; Gonzalez, E.R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 98–103. [[CrossRef](#)]
29. Wang, H.; Jusys, Z.; Behm, R.J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. *J. Power Sources* **2006**, *154*, 351–359. [[CrossRef](#)]
30. Zhou, W.P.; Axnanda, S.; White, M.G.; Adzic, R.R.; Hrbek, J. Enhancement in ethanol electrooxidation by SnO_x nanoislands grown on Pt (111): Effect of metal oxide–metal interface sites. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16467–16473. [[CrossRef](#)]
31. Zhou, W.; Zhou, Z.; Song, S.; Li, W.; Sun, G.; Tsiakaras, P.; Xin, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B* **2003**, *46*, 273–285. [[CrossRef](#)]
32. Antolini, E.; Gonzalez, E.R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catal. Today* **2011**, *160*, 28–38. [[CrossRef](#)]
33. Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F.; Belgsir, E.M.; Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *563*, 81–94. [[CrossRef](#)]
34. Garcia, G.; Silva-Chong, J.; Guillen-Villafuerte, O.; Rodriguez, J.L.; Gonzalez, E.; Pastor, E. CO tolerant catalysts for PEM fuel cells: Spectroelectrochemical studies. *Catal. Today* **2006**, *116*, 415–421. [[CrossRef](#)]

35. Roca-Ayats, M.; García, G.; Galante, J.L.; Peña, M.A.; Martínez-Huerta, M.V. TiC, TiCN, and TiN supported Pt electrocatalysts for CO and methanol oxidation in acidic and alkaline media. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20769–20777. [[CrossRef](#)]
36. Roca-Ayats, M.; García, G.; Peña, M.A.; Martínez-Huerta, M.V. Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: Modifying Pt–Ti interface properties by electrochemical potential cycling. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18786–18790. [[CrossRef](#)]
37. Iwasita, T.; Rasch, B.; Cattaneo, E.; Vielstich, W. A SNIPTIRS study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1073–1079. [[CrossRef](#)]
38. Wang, Q.; Sun, G.Q.; Jiang, L.H.; Xin, Q.; Sun, S.G.; Jiang, Y.X.; Chen, S.P.; Jusys, Z.; Behm, R.J. Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2686–2696. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Iwasita, T.; Nart, F.C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. *Prog. Surf. Sci.* **1997**, *55*, 271–340. [[CrossRef](#)]
40. Iwasita, T.; Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 531–537. [[CrossRef](#)]
41. Liang, Z.; Chen, W.; Liu, J.; Wang, S.; Zhou, Z.; Li, W.; Sun, G.; Xin, Q. FT-IR study of the microstructure of Nafion[®] membrane. *J. Membr. Sci.* **2004**, *233*, 39–44. [[CrossRef](#)]
42. Gonzalez, E.R.; Ticianelli, E.A.; Pinheiro, A.L.N.; Perez, J. Braz. Patent INPI-SP no. 00321, 1997.
43. García, G.; Rodríguez, J.L.; Lacconi, G.I.; Pastor, E. Adsorption and oxidation pathways of thiourea at polycrystalline platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *588*, 169–178. [[CrossRef](#)]

Sample Availability: Samples of the compounds are available from the authors.



© 2016 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 (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media



Rubén Rizo^a, David Sebastián^b, M^a Jesús Lázaro^b, Elena Pastor^{a,*}

^a Departamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

^b Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 April 2016

Received in revised form 13 June 2016

Accepted 14 July 2016

Available online 15 July 2016

Keywords:

Ethanol electrooxidation

Pt-Sn electrocatalysts

Carbon nanofibers

Direct ethanol fuel cell

Alkaline media

ABSTRACT

Pt-Sn catalysts supported on carbon, with different Pt-Sn atomic ratios (3:1, 1:1, 1:3), were prepared through the formic acid method (FAM) and supported on different carbon supports (nanofibers and carbon blacks) to study their behavior toward CO stripping and ethanol oxidation reaction (EOR). PtSn/C catalysts and supports were physicochemically characterized by XRD, EDX, XPS, TEM and TPD. Good particle dispersion onto the carbon support, similar particle sizes (around 4–5 nm) and the presence of tin oxides were observed in all cases. Sn insertion favored the development of the Pt₃Sn₁ phase and the presence of higher oxidation states of both metals in the catalyst. Ethanol and adsorbed CO oxidation were studied at these materials both in acid and alkaline media, by linear sweep voltammetry and chronoamperometry. Higher EOR current densities were obtained with the increase in the amount of Sn in the samples, been those materials supported on CNF the ones with the best CO tolerance and catalytic activity toward this reaction. As expected, a great improvement of the EOR activity was found in alkaline media compared to sulfuric acid media, providing good expectative for these materials as catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the importance of finding alternatives to petroleum is a worldwide concern, as oil extraction is costly and environmentally damaging, the burn of hydrocarbons releases carbon dioxide to the atmosphere, contributing to the global warming, and oil reserves are becoming scarce. Hydrogen used as an energy vector is the simplest and most efficient way to convert energy, but the required infrastructure is yet limited mainly due to the production costs and storage difficulties.

One good alternative to hydrogen is the use of small organic molecules containing hydrogen atoms (methanol, ethanol, formic acid, etc.) directly as a fuel in low temperature fuel cells. Ethanol presents several advantages: it can be obtained from the fermentation of biomass in large quantities (renewable), it is not toxic like methanol and has a high energy density [1,2]. The catalytic activity of Pt for the electrooxidation of hydrogen is very satisfactory but,

when electrooxidizing ethanol, the use of Pt as electrode entails some disadvantages. Among them, its low selectivity to the complete oxidation of ethanol to CO₂ leads to low fuel efficiency and, thus, low power densities when compared for example to methanol even if the former has a higher theoretical energy density. Actually, the main ethanol electrooxidation products are acetic acid and acetaldehyde [3–5]. Pt needs high overpotentials to break the C–C bond from ethanol, forming some adsorbed C₂ species in addition to CO-like intermediates which also need high overpotentials to be oxidized [6–8]. As a consequence, a fast Pt surface poisoning takes place, resulting in low ethanol oxidation reaction (EOR) currents.

Pt-Sn catalysts are currently considered the best binary formulation toward EOR. The properties of Pt-Sn/C catalysts have been extensively investigated for their application as anode materials for direct ethanol fuel cells (DEFCs) in the last years. Tsiakaras et al. studied the influence of Pt-Sn composition on the ethanol oxidation reaction, with metallic ratios ranging from Pt₁Sn₁ to Pt₄Sn₁ catalysts that were prepared by reduction with ethylene glycol [9]. They showed that the maximum power density obtained in a DEFC exhibits a “volcano-type” behavior with the Sn content in the catalyst. The apex of the volcano was attributed to an interplay of

* Corresponding author.

E-mail addresses: epastor@ull.edu.es, elena_pastor_tejera@yahoo.es (E. Pastor).

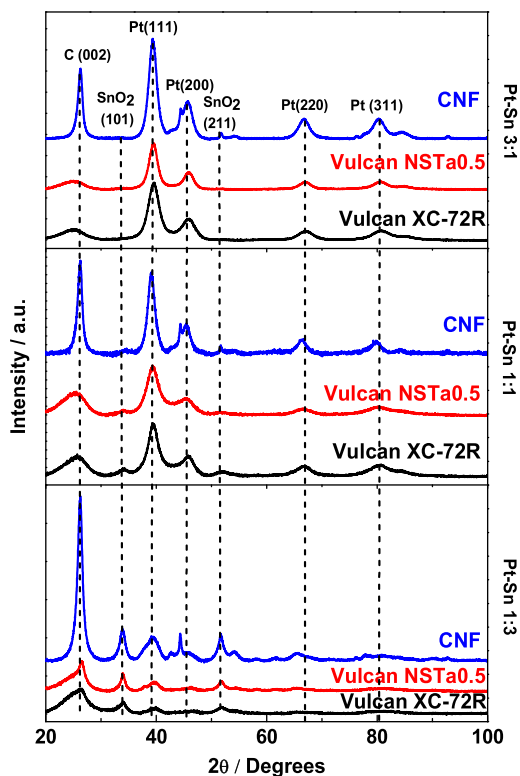


Fig. 1. X-ray diffractograms of samples.

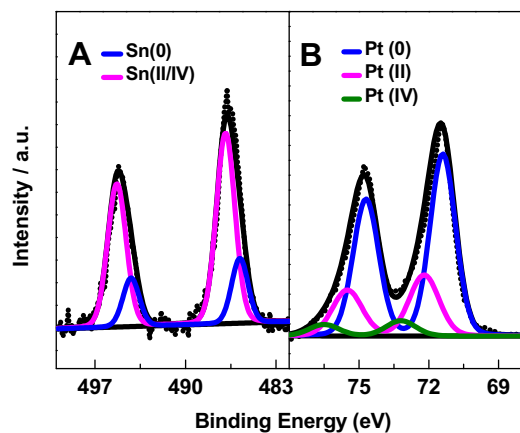


Fig. 2. (A) Sn 3d and (B) Pt 4f XPS spectra of Pt-Sn 3:1/Vulcan XC-72R.

enhanced activity with expanding lattice parameter and decreased conductivity with higher amounts of semiconducting tin oxide or decreased number of active sites of Pt partly covered by Sn [9]. The optimal Sn content for temperatures from 60 to 90 °C was found to be 30–40% [10], whereas a slightly higher optimum value of 50% [11,12] was reported for EOR at room temperature.

The higher electroactivity of this bimetallic formulation with respect to Pt has been explained by a bifunctional mechanism, i.e. Sn provides OH species at lower overpotentials than Pt, favoring the oxidation of intermediate species [13–15]. Other explanation is based on an electronic effect, which consists of the change of the electronic state of Pt atoms with the introduction of Sn, forcing the former to acquire different energy levels from the equilibrium. In this way, the weakening of Pt-CO bond is favored, which results in an easier removal of this adsorbate during the EOR [16]. However, the currents obtained in acid electrolytes by using Pt-Sn catalysts, although better than those for Pt, are still low.

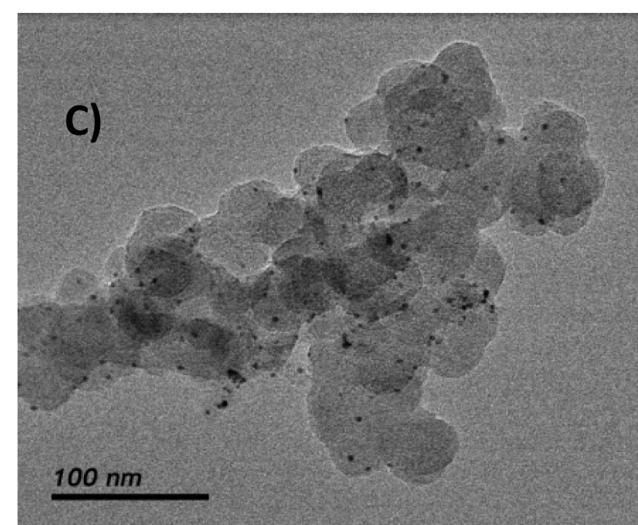
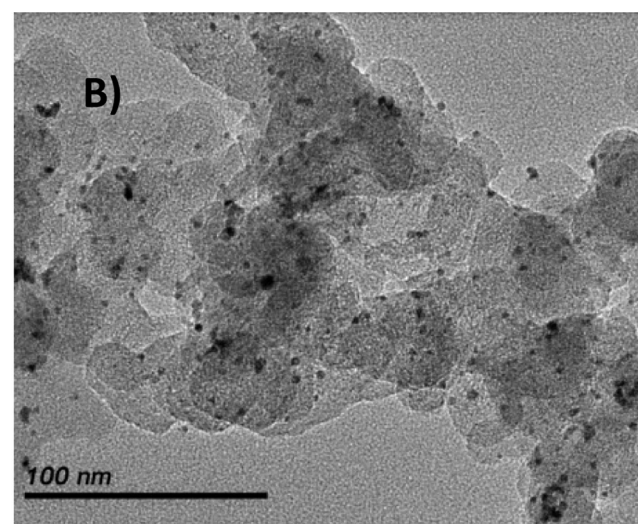
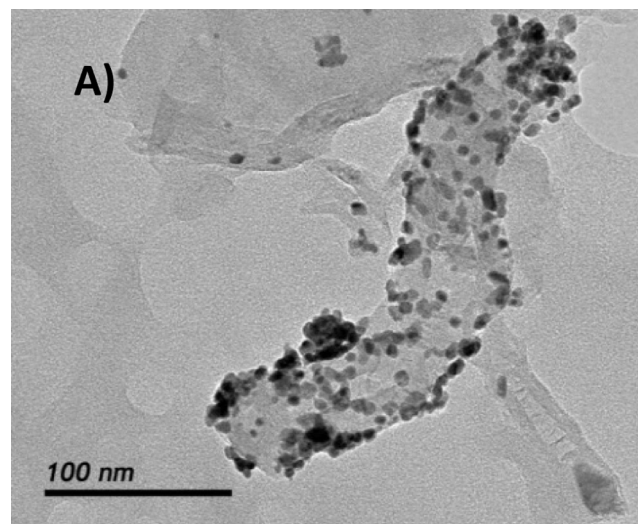


Fig. 3. TEM images of Pt-Sn 3:1 supported on: A) CNF B) Vulcan XC-72R C) Vulcan NSTa0.5.

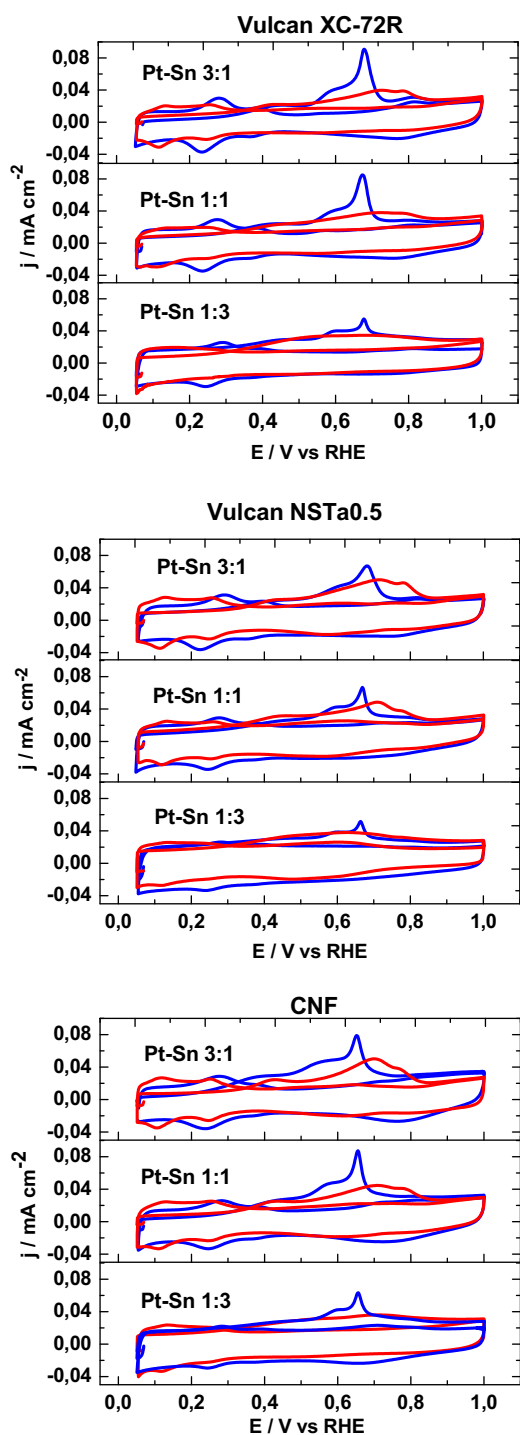


Fig. 4. CO-stripping voltammetry and CV in the base electrolyte for all catalysts recorded at 20 mV/s and 20 °C (0.5 M H₂SO₄ (red solid line) and 0.1 M NaOH (blue dash-dot line)). Currents were normalized by the electrochemically active surface area obtained from CO-stripping measurements. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

On the other hand, Pt based catalysts exhibit better activity and stability toward the EOR in alkaline media. This behavior has been attributed, at least in part, to the higher OH_{ad} coverage at lower overpotentials [17]. Nevertheless, in alkaline media the electrolyte is prone to a progressive carbonation by the CO₂ generated in the EOR and from the atmosphere, which blocks the electrode porosity and reduces the catalytic efficiency. Some technologies

are being recently developed in order to solve this kind of problems, as the development of alkaline solid polymer membranes, which can greatly reduce the carbonation problems [18,19], or the employment of electrolyte recirculation systems which allows a continuous CO₂ removal [20].

Moreover, the support could also play a key role in the electroactivity of the catalyst toward the EOR. Carbon materials are generally used as support because they provide good electrical conductivity, good porosity where reactant molecules can easily transfer and react, high surface area for a suitable dispersion of metal particles and appropriate resistance to acid/alkaline environments [21–25]. The surface chemistry of carbon is also an important aspect to be considered for the design of highly active catalysts. It has been shown that the presence of oxygenated groups on the carbon surface improve the catalytic activity toward the EOR and favors the anchorage of metal nanoparticles on the carbon support [26,27]. In the present work, the functionalization of a carbon black (Vulcan XC-72R) with concentrated nitric and sulfuric acids was performed in order to create oxygenated groups on the surface [28].

Carbon nanofibers (CNFs) were also investigated as carbon support because they show interesting textural properties like low content in micropores (about 1% while Vulcan XC-72R has about 10%), where ethanol cannot transfer and react, and a graphitic structure which provides a high electrical and thermal conductivity as well as oxidation resistance [26,29,30].

Although CO and ethanol oxidation reactions on Pt-Sn/C catalysts have been extensively studied [9–16,31–33], no papers comparing the influence of the carbon support in different electrolytes and designing highly catalytically active Pt-Sn catalysts with atomic percentages of Sn higher than Pt have been published up to our knowledge.

In the present paper, Pt-Sn catalysts with different atomic ratios and supported on CNF, Vulcan and oxidized Vulcan, were synthesized and studied in acid and alkaline media in order to design an optimized material with the appropriate composition and carbon support to provide the highest catalytic activity toward EOR.

2. Experimental

2.1. Carbon support preparation

Oxidized Vulcan (labeled as Vulcan NSTa0.5) was prepared by oxidation of carbon black (Vulcan XC-72R from Cabot Co.) with concentrated nitric and sulfuric acids (Sigma Aldrich) at room temperature during 30 min under stirring conditions [28]. The oxidized carbon was then copiously washed with deionized water and dried at 110 °C overnight.

CNFs were synthesized by the catalytic decomposition of methane on a nickel-based catalyst (NiCuAl₂O₃) at 750 °C. The catalyst precursor (based on nickel-copper oxides) was firstly reduced in pure hydrogen at 550 °C for 1 h. The system was subsequently heated at 750 °C in an inert gas atmosphere and then pure methane was fed to the reactor (10 L g⁻¹ h⁻¹) during 10 h. Further details can be found elsewhere [34].

2.2. Catalysts preparation

Pt-Sn catalysts supported on carbon were prepared by reduction of metal precursors with formic acid [35], by addition of a formic acid solution to the carbon support at 80 °C. Appropriate amounts of metal precursors (H₂PtCl₆ and SnSO₄, Sigma-Aldrich) were slowly added to the previous dispersion to obtain a metal loading of 20 wt.% in all cases.

2.3. Physicochemical characterization

Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption (TPD) and N₂ adsorption-desorption isotherms were employed for the physicochemical characterization of catalysts and/or carbonaceous supports.

N₂ adsorption-desorption isotherms of the carbon supports were measured at –196 °C using a Micromeritics ASAP 2020. The total surface area was calculated from BET (Brunauer, Emmett and Teller) equation and the total pore volume was determined using the single point method at P/P₀ = 0.99. Pore size distribution (PSD) curves were obtained from the analysis of the desorption branch of the N₂ isotherm using the BJH (Barrett, Joyner and Halenda) method.

The surface chemistry of the carbon materials was analyzed by TPD. The experiments were accomplished in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument, under a flow of helium and using a heating rate of 10 °C min⁻¹ from 150 °C up to 1050 °C. The amounts of CO and CO₂ desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography.

Powder XRD patterns of Pt-Sn/C catalysts were recorded with a Panalytical X'Pert diffractometer using Cu-K α radiation. Scans were collected at 3° min⁻¹ for 2 θ values between 20° and 100°.

The XPS analyses were performed with a VG-Microtech Multi-lab 3000 spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser and a MgAl α X-ray source. The constant charging of the samples was corrected by referencing all energies to the C_{1s} peak at 284.6 eV.

Pt-Sn atomic ratios and metal loading were determined by EDX, coupled to a scanning electron microscopy (SEM) LEO Mod. 440.

2.4. Electrochemical characterization

Electrochemical experiments were carried out in a conventional three-electrodes cell connected to an electrochemical analyzer (Autolab PGSTAT 302N). A high surface area carbon rod was used as counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte was employed as reference electrode. All potentials will be referred to the latter electrode.

The catalyst ink was prepared by ultrasonically dispersing 2 mg of the catalysts in 0.5 mL of ultrapure water (Millipore) and 15 μ L of Nafion (5 wt%). An aliquot of the suspension was pipetted on the top of the working electrode consisting of a glassy carbon disk (7 mm), and dried at ambient temperature under N₂ atmosphere. The experiments were carried out in 0.1 M NaOH (99.99%, Merck) or 0.5 M H₂SO₄ (Merck p.a.) aqueous solutions. First, the electrolyte was deaerated with pure Ar (99.998%, Air Liquide) and subsequently ethanol (Merck p.a.) was added for a 1 M concentration.

For the electrochemical characterization, cyclic voltammetry (CV) was employed, which consists of scanning the working electrode potential linearly versus time between two potential limits, recording the current generated. The CO stripping was performed bubbling the gas (99.997%, Air Liquide) for 10 min while polarizing the electrode at 0.07 V, then replacing non-adsorbed CO by bubbling Ar for 20 min, and subsequently scanning the potential up to 1 V at 20 mV s⁻¹.

Current-time curves at constant potential (0.50 V) were recorded during 600 s to estimate the steady-state activity of the catalysts towards the EOR at a potential close to that at the anode side of a DEFC in the activation controlled region [36]. Current transients were carried out from 0.05 V, potential step where the

ethanol oxidation is negligible and then no adsorbed intermediates on Pt are present, to a potential of 0.50 V.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization

The textural properties of the different carbon supports, analyzed by N₂-physisorption measurements, are given in Table 1 [37]. As can be seen, only the total pore volume is slightly modified with the functionalization of the Vulcan support. CNFs show lower specific surface area (95 m² g⁻¹) than carbon Vulcan (218 m² g⁻¹), but approximately the 30% of the area of the later corresponds to micropores whereas for CNFs this contribution amounts only to 4%. This may lead to less mass transfer constraints in the catalytic layer based on CNFs support, facilitating ethanol molecules diffusion to catalytic sites.

The surface chemistry, in particular the amount of oxygen groups was evaluated by TPD experiments. The total amount of desorbed CO₂ and CO as well as the quantity of the different oxygenated groups is summarized in Table 2 [37]. It is shown that the chemical treatment of carbon Vulcan leads to a considerable increase in the presence of oxygenated groups on the carbon surface. Only small quantity of quinone groups can be seen in the untreated Vulcan XC-72R. After functionalization, a large amount of phenolic groups is created (1144 μ mol g⁻¹) along with some carboxylic acids, lactones and anhydrides (in decreasing order of quantity), whereas the amount of quinones diminishes to about the half. CNFs show a lower total contribution of oxygen groups (252 μ mol g⁻¹) compared to untreated Vulcan XC-72R. According to these results, the chemical functionalization treatment in acid results in the formation of oxygenated surface groups which can enhance the hydrophilicity of the support and may favor the metal particle anchoring, maintaining the textural properties of the untreated carbonaceous material.

XPS, XRD and EDX results are summarized in Table 3. Metal loading and Pt-Sn atomic ratios of the catalyst were determined by EDX analysis. The metal content and the Pt:Sn bulk atomic ratios (EDX) were similar to the nominal ones in all Pt-Sn/C catalysts, so there is no significant effect of carbon features on the metallic composition. Pt:Sn atomic ratios were also determined by XPS, showing similar values to those obtained by EDX, indicating that no significant metal segregation occurs at the surface.

X-ray diffractograms of Pt-Sn/C catalysts are given in Fig. 1. The typical face centered cubic (fcc) crystalline peaks of Pt are identified, namely the planes (111), (200), (220), (311) and (222). Apart from the Pt crystallographic structure signals, the graphitic carbon reflection plane (002) at 2 θ = 24.5° and the tin oxide phase (SnO₂) characteristic peaks at 2 θ c.a. 34° and 52° are also identified, the latter for the Pt₁Sn₁/C and especially the Pt₁Sn₃/C samples. The CNF-supported catalysts present also two Ni fcc related reflections at 2 θ values of about 44° and 52°, which come from the presence of Ni traces in the CNF.

The Pt lattice parameter was calculated from the Bragg equation for all Pt-Sn/C catalysts (Table 3). Regardless the support and metallic composition, all catalysts present higher lattice parameter values than that for pure platinum supported on carbon (3.92 Å), which may lead to an improvement of Pt-Sn interactions. In this sense, Antolini et al. found that the formic acid method allows the highest degree of Pt-Sn alloying compared to the most commonly employed synthesis methods for Pt-Sn/C catalysts [38]. It is important to note that Pt and Sn produce solid fcc alloys when the Sn content is lower than 25 at.% and hexagonal close packing (hcp) alloys when higher than 25 at.%. [8,39,40,41]. Since only fcc phases were observed at X-ray diffractograms, the amount of Sn alloyed to

Table 1
Textural properties of carbon supports.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_{Total} (m ³ /g)	$V_{\text{Micropore}}$ (cm ³ /g)	V_{Mesopore} (cm ³ /g)	$S_{\text{Micropore}}$ (m ² /g)	S_{Mesopore} (m ² /g)
XC-72R	218	0.41	0.03	0.38	65	153
XC-72R NSTa0.5	218	0.58	0.04	0.54	65	153
CNF	95.7	0.23	0.001	0.23	4.0	91.7

Table 2
CO₂ and CO desorbed in TPD experiments from oxygen surface groups in the carbon materials.

Sample	CO ₂ peak area (μmol/g)		CO peak area (μmol/g)			CO + CO ₂ (μmol/g)	CO/CO ₂
	Carboxyl	Lactone	Anhydride	Phenol	Carbonyl Quinone		
Vulcan XC-72R	0	0	0	0	317	317	–
Vulcan NSTa0.5	464	231	55	1144	140	2089	1.80
CNF	11	20	0	68	153	252	6.90

Table 3
Composition and structural characteristics obtained from XPS (*), EDX (**), and XRD (****).

Catalyst	Carbon support	Pt:Sn atomic ratio*	Pt:Sn atomic ratio**	Carbon content* (wt %)	Metal content** (wt %)	Crystallite size*** (nm)	Lattice parameter**** (Å)
Pt-Sn 3:1/C	Vulcan XC-72R	72:28	76:24	75	18	3.1	3.953
	Vulcan NSTa0.5	68:32	74:26	73	18.5	3.8	3.957
	CNF	70:30	73:27	57	19	4.1	3.968
Pt-Sn 1:1/C	Vulcan XC-72R	42:58	46:54	80	18	3.1	3.962
	Vulcan NSTa0.5	42:58	45:55	74	19	2.8	3.976
	CNF	45:54	46:54	61	18	5.1	3.988
Pt-Sn 1:3/C	Vulcan XC-72R	30:70	27:73	83	17.5	3.6	3.976
	Vulcan NSTa0.5	17:83	24:76	73	18.5	3.8	3.992
	CNF	20:80	23:77	54	18	3.2	3.993

Pt should be as high as 25 at%. Also the intensity of the peaks related to SnO₂ species increases with the amount of Sn in the catalyst and the lattice parameter gets closer to 4.001 Å, value which is ascribed to the pure intermetallic Pt₃Sn₁ alloy (JPCDS 00-035-1360). These results indicate that both the degree of alloying between Pt and Sn and the relative amount of SnO₂ phases increase in the order Pt-Sn 3:1 < Pt-Sn 1:1 < Pt-Sn 1:3, independently of the carbon support. In addition, CNF-supported Pt-Sn catalysts exhibit higher Pt lattice parameter than those supported on Vulcan XC-72R and Vulcan NSTa0.5, which reveals that the formation of Pt₃Sn₁ phases is slightly favored when CNF is employed as support.

Pt crystallite sizes were calculated from the Scherrer equation and the broadening of the Pt (220) peak, resulting in similar values in the range 3–5 nm for all of them. It appears that there is not a clear effect of the support (functionalized or not) or the Pt:Sn composition on the Pt crystallite size. Finally, it is also noticeable that the relative intensity of the graphite-related peak (c.a. 2θ = 26°) is significantly higher for CNF compared to the carbon blacks (Vulcan XC-72R and Vulcan NSTa0.5), as expected from the high graphitization degree of CNF.

Fig. 2 shows the XPS of Pt 4f and Sn 4d spectra for the Pt-Sn 3:1 catalyst supported on Vulcan XC-72R, as a representative example. Pt 4f spectrum can be deconvoluted into three contributions ascribed to Pt (0), Pt (II) y Pt (IV) species, which appears at 71.4, 72.4 and 74.1 eV, respectively. On the other hand, the Sn 3d spectrum can be deconvoluted into two peaks attributed to Sn (0) at 485.8 eV and Sn (II/IV) at 487.4 eV. Discriminating between Sn (II) and Sn (IV) oxides is difficult because both species appears at very close binding energies. Table 4 summarizes the results regarding the deconvolution of Pt 4f and Sn 3d spectra for PtSn/C catalysts. It is observed that Sn is mostly in its oxidized state for all catalysts (61–97%). Pt and Sn tend to be in their oxidized form with the increase of Sn content, which suggests that Sn promotes the oxida-

tion of both metals in the material. Other interesting feature is that the weight percentage of carbon on the surface was lower than the nominal value (between 54 and 61%) for CNF supported catalysts, as can be seen in Table 3. This fact indicates that metal particles are more exposed on the surface of CNF-based catalysts compared to the other two carbon supports. An increase in the metal content on the surface may provide a higher density of catalytic active sites where the ethanol molecule can react, and consequently, a better performance of CNFs-based catalysts should be expected.

TEM images obtained for the Pt-Sn 3:1 catalysts supported on the different carbon supports employed are given in Fig. 3. The typical fibrous structure is envisaged for the CNF (Fig. 3a) whereas carbon black is formed by spheroidal agglomerates (Figs. 3b and c). A good distribution of metal particles on the supports was attained in all cases, with a regular particle size regardless the support, although some agglomerates were observed on the CNFs. This could be caused by the lower BET surface area of the nanofibers (Table 1).

3.2. Adsorbed CO electrooxidation (CO stripping)

First and second cyclic voltammograms (CVs) for the electrooxidation of CO adsorbed at 0.07 V vs. RHE (CO stripping), are given in Fig. 4 for the three Pt-Sn compositions and the three supports (CNF, Vulcan XC-72R and Vulcan NSTa0.5). The current density (j) has been normalized by the electroactive surface area estimated from the electrooxidation of a CO adsorbed monolayer. In a strict sense, this active surface area is assigned to Pt as only Pt atoms (and not Sn) adsorb CO. These CVs provide insights about the CO poisoning tolerance of synthesized materials, which is an important point to be considered for their use in direct alcohol fuel cell anodes, as CO is the main poisoning intermediate formed during alcohol oxidation. The onset for CO oxidation at Pt-Sn/C takes place at more negative potentials with respect to bare Pt catalysts in both acid and alkali-

Table 4
Weight percentages of the different Pt and Sn species extracted from XPS experiment.

Catalyst	Carbon support	% Pt (IV)	% Pt (II)	% Pt	% Sn (II/IV)	% Sn
Pt-Sn 3:1/C	Vulcan XC-72R	9	19	72	77	23
	Vulcan NSTa0.5	2	17	81	65	35
	CNF	6	31	63	61	39
Pt-Sn 1:1/C	Vulcan XC-72R	10	20	70	83	17
	Vulcan NSTa0.5	14	24	62	74	26
	CNF	11	32	57	82	18
Pt-Sn 1-3/C	Vulcan XC-72R	12	31	57	89	11
	Vulcan NSTa0.5	16	29	55	95	5
	CNF	24	31	45	97	3

line electrolytes [42], indicating an increase in CO tolerance with the insertion of Sn. However, all materials developed an onset for CO oxidation at similar potentials (around 0.25 V), irrespective of carbon support or Pt:Sn ratio, which is in agreement with results from Lim and coworkers [43].

Three different contributions for CO oxidation are generally obtained in the stripping CVs for Pt-Sn catalyst in both electrolytes. This multiplicity of peaks can be explained by the presence of different active sites with diverse CO adsorption energy, the blocking effect by adsorbed species, as well as a slow CO surface diffusion towards reactive sites [44]. The first CO oxidation peak takes place at 0.45 V vs. RHE in alkaline and acidic media. It resembles a peak associated to Pt characterized by low coordinated sites or grain boundary [45]. The main oxidation peak is sharper in alkaline electrolyte than in sulfuric acid electrolyte, presumably due to the presence of sulfate anions in the latter which adsorbs on Pt active sites, making more difficult the mobility of CO on the surface in this medium. This main peak is located at more negative potentials on Pt-Sn/CNF (0.70 V vs. RHE in acid and 0.65 V vs. RHE in alkaline electrolyte) compared to Pt-Sn/Vulcan with and without functionalization (0.73 V vs. RHE in acid media and 0.68 V vs. RHE in alkaline electrolyte). CNF is thus the support that leads to a higher CO tolerance for Pt-Sn catalysts, while Vulcan functionalization doesn't improve significantly the activity of the catalysts toward CO oxidation.

The second cyclic voltammogram after CO stripping (CV in the base electrolytes), shows the hydrogen adsorption/desorption region typical for Pt catalysts in the 0.05–0.35 V potential range. A suppression of the currents in this region can be seen when the amount of Sn increases, which can be explained by the more facile adsorption of OH species with the presence of Sn or Sn oxides which hinders the hydrogen adsorption; the blockage of Pt adsorption sites; or a significant change in the electronic properties of Pt is produced by Sn insertion, as evidenced in XPS analyses [46]. The hydrogen adsorption/desorption peaks on sites with (110) and (100) orientations are more clearly pronounced in alkaline media (located at 0.25 and 0.35 V vs RHE, respectively) than in sulfuric acid (centered at 0.12 and 0.25 V vs RHE, respectively) [47], where sulfates anions are adsorbed on Pt blocking defect sites [48].

Furthermore, an anodic process takes place in the characteristic double layer region for Pt surfaces, which is related with catalyst surface oxidation promoted by Sn oxides [43]. On bare Pt catalysts supported on carbon Vulcan, surface oxidation takes place at potentials higher than 0.70 V vs. RHE [49], but after Sn insertion, the oxidation of the surface is shifted to more negative potentials (around 0.40 V vs. RHE), which suggests that the activation of H₂O is promoted by Sn/SnO_x species [50]. In alkaline media, however, hydrogen desorption is immediately followed by the oxidation of the surface because of the higher availability of OH in the electrolyte [51].

3.3. Ethanol electrooxidation

EOR was studied on Pt-Sn catalysts supported on Vulcan XC-72R, Vulcan NSTa0.5 and CNF by cyclic voltammetry in alkaline and acid electrolytes at room temperature. The working electrode was introduced into the solution at 0.05 V vs. RHE, where there is a negligible adsorption and electrooxidation of ethanol, and then a cyclic voltammogram was recorded up to 1.00 V vs. RHE at 0.02 V s⁻¹. Fig. 5 shows the stable profiles (corresponding to the third cycle) in acid and alkaline electrolytes for all catalysts. Currents were again normalized by the electroactive surface area calculated from CO stripping experiments.

By comparing the currents and the onset potentials in the CVs for EOR, it is possible to establish the activity of the catalysts, being those which show lower onset potentials for the EOR and higher currents the most actives ones. Hence, clearly, higher currents and more negative onset potentials (i.e. higher activities), are observed in alkaline medium than in sulfuric acid electrolyte. Two phenomena explain this increase in alkaline media: the absence of sulfate anions in the NaOH electrolyte, which adsorbs on Pt blocking some active sites [52]; and/or the higher coverage of adsorbed OH at low potentials in alkaline media, required for the removal of ethoxy residues, among others, during EOR [53]. It is also noticeable that the best electroactivity of the catalysts toward EOR is found for the catalysts with Pt:Sn atomic ratios 1:1, regardless the carbon support or the electrolyte, followed by Pt:Sn 1:3 based catalyst. The existence of an optimum Pt:Sn ratio implies that Sn species facilitate the ethanol oxidation at lower overpotentials than bare Pt, by means of bifunctional mechanism or electronic effect, as described in the introduction section; but ethanol adsorption and C–C bond dissociation requires Pt ensembles to accommodate the resulting dissociative-adsorption fragments during EOR [5–7,54,55]. The number of Pt active sites are limited when the Pt:Sn atomic ratio is 1:3. In this sense, Pt-Sn 1:1 appears to be the best formulation, in good agreement with the results found in Refs. [56] and [57].

Current transient curves at constant potential for EOR (1M ethanol solutions) in acid and alkaline electrolytes for all catalyst are displayed in Fig. 6. The transients were carried out stepping from a potential where the ethanol oxidation is negligible ($E_i = 0.05$ V vs RHE) to a potential of 0.50 V (typical potential for fuel cells in operation) during 600 s. The typical behavior for Pt-based electrodes was found in all cases, namely, a sharp current decay at short times finally attaining a stationary value. The current decrease rate depends on catalyst poisoning, most likely caused by CO_{ad} and CH_{x,ad} intermediates formed on the catalyst surface during the ethanol electrooxidation [58,6,7]. The catalyst with Pt:Sn atomic ratio equal to 1:1 was the one with the highest initial EOR currents, in agreement with the cyclic voltammeteries. However, the stationary currents for Pt-Sn 1:1 and 1:3 catalysts were quite similar. Pt-Sn 1:3 catalysts are characterized by a quite low content of Pt, which is prone to poisoning by reaction intermediates. Moreover, Sn addition entails a crystalline structure effect leading to an increase of Pt₃Sn₁ alloy content, as previously discussed, phase

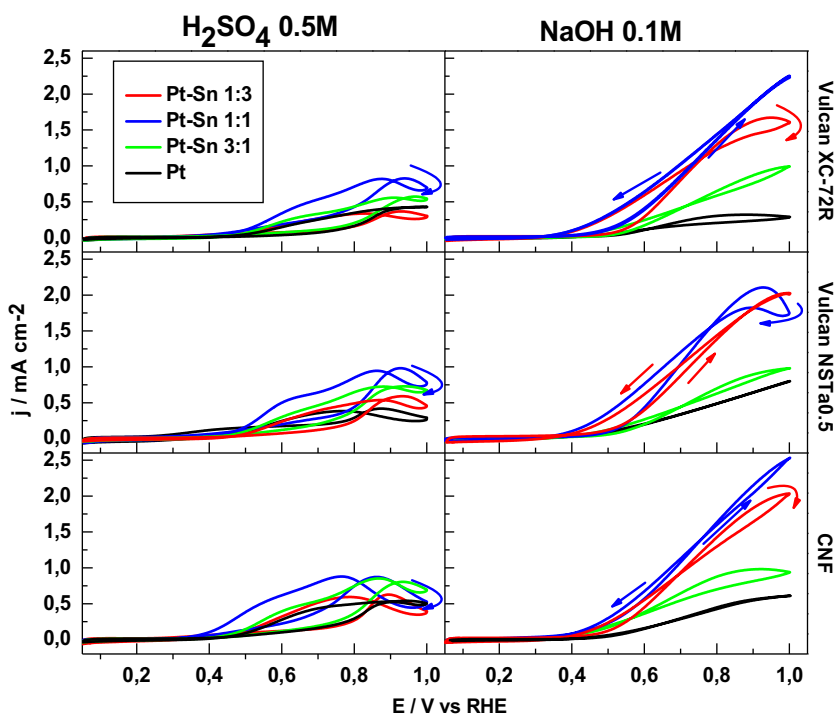


Fig. 5. Cyclic voltammograms for all catalysts recorded in 1 M ethanol at 20 mV/s and 20 °C in 0.5 M H₂SO₄ (left) or 0.1 M NaOH (right). Currents were normalized by the electrochemically active surface area obtained from CO-stripping experiments.

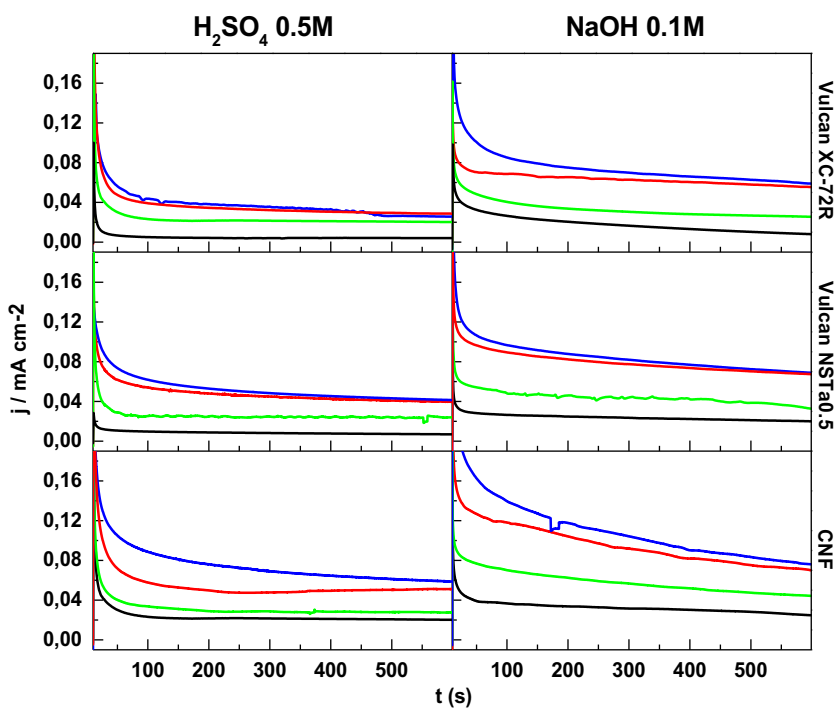


Fig. 6. Current-time curves for ethanol 1 M electrooxidation: comparison of Pt-(black solid line), Pt-Sn 3:1 (green solid line), Pt-Sn 1:1 (blue solid line) and Pt-Sn 1:3 (red solid line) recorded at 0.5 V in 0.5 M H₂SO₄ (left) and 0.1 M NaOH (right) at 20 °C. Currents were normalized by the electrochemically active surface area obtained from CO-stripping experiments. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

that has been ascribed in the literature as a promising catalyst for EOR [59]. Thus, although some works argue that the optimal atomic Sn content at room temperature is around 50% [11,12], this result suggests that catalysts with 75% of atomic Sn content show performances as high as those of catalysts with 50% Sn under steady-state conditions.

For an appropriate comparison of the effect of carbon supports, Fig. 7 shows the current-time curves of catalyst organized by the different Pt-Sn atomic ratios. Regardless the Pt-Sn composition or the electrolyte, the order of the activity for EOR decreases in this way: CNF > Vulcan NSTa0.5 > Vulcan XC-72R. The enhanced behavior of CNF-based Pt and Pt_xSn_y catalysts can be attributed

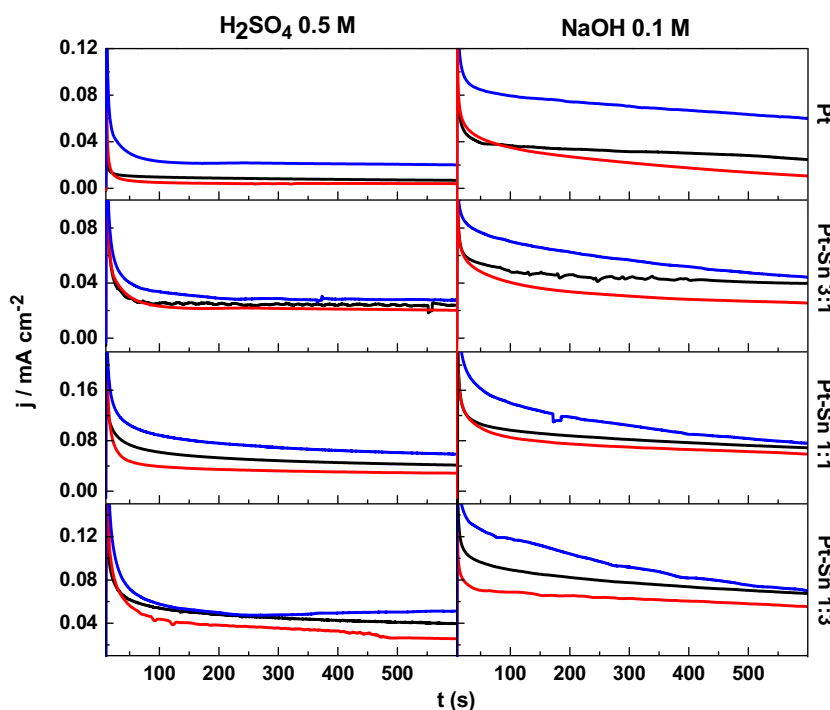


Fig. 7. Current-time curves for ethanol 1 M electrooxidation: comparison of CNF (blue solid line), Vulcan NSTa0.5 (black solid line) and Vulcan XC-72R (red solid line) recorded at 0.5 V in 0.5 M H₂SO₄ (left) and 0.1 M NaOH (right) at 20 °C. Currents were normalized by the electrochemically active surface area obtained from CO-stripping experiments. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to several factors, including: CNF provides higher electrical conductivity than Vulcan XC-72R, due to its highly graphitic structure [25]; metal nanoparticles are more exposed on the surface of the catalyst, favoring the interaction between the metal onto the carbon and the ethanol molecule; the extent of the Pt₃Sn₁ phase in the materials is slightly higher in CNF-supported catalysts, as evidenced by XRD; and the mesoporous area of CNFs is much higher than that of Vulcan, facilitating the mass transfer of the ethanol molecule and reaction products to/from the active sites of the catalysts. It seems also that oxygen surface groups promote the EOR, since Vulcan NSTa0.5 shows higher activity than Vulcan without functionalization.

In conclusion, it has been found that CNF is the support which develops the best behavior toward EOR and the Pt-Sn supported catalyst with atomic ratios 1:3 seems to be the best candidate in terms of high stationary currents at low Pt content.

4. Conclusions

Formic acid reduction method (FAM) allowed the preparation of Pt-Sn catalysts supported on different carbon materials with metal loading and atomic ratios close to nominal values and a good dispersion. XPS analyses indicated that Sn is mostly in an oxidized state and promotes the oxidation of both metals in the catalysts. XRD results evidenced the presence of SnO₂ along with Pt, finding Pt crystallite sizes in the order of 3–5 nm. The relative quantity of Pt₃Sn₁ crystallite phase in the materials increased with Sn content, having an important effect on the whole catalytic behavior towards CO and ethanol oxidation reactions.

The addition of Sn shifted the onset potential for adsorbed CO oxidation to more negative values with respect to bare Pt. Instead, it appeared that the atomic Pt:Sn ratio did not significantly influence the CO oxidation behavior, whereas the carbonaceous support affected the CO tolerance, being CNF the one with the lowest oxidation potential in both acid and alkaline electrolytes.

The chemical functionalization of Vulcan apparently did not significantly improve the tolerance toward CO oxidation.

Regarding the ethanol electrooxidation, the addition of Sn and, consequently, the content of Pt₃Sn₁ crystallite phase, strongly improved the catalytic activity. Cyclic voltammograms showed lower activity for Pt-Sn 1:3 than for the Pt-Sn 1:1 catalysts, but similar stationary currents were found for both formulations in current transient curves, regardless the carbon support and electrolyte. This is an important result considering the low noble metal content of the Pt-Sn 1:3 material. In all cases, the activity of the catalysts toward EOR was higher in alkaline media than in sulfuric acid media.

An effect of carbon support on the Pt-Sn catalytic activity was also found, being CNF the one which showed the highest activities toward CO stripping and EOR. The oxidation treatment of Vulcan was also found to positively influence the EOR activity.

Summarizing, results in the present work provide an appropriate route to enhance the activity of Pt-Sn/C materials towards the ethanol electrooxidation from the point of view of catalyst formulation, by choosing appropriate support and metal composition.

Acknowledgements

This work has been supported by Fundación Cajacanarias (project BIOGRAF) and the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the projects CTQ2011-28913-C02-02 and ENE2014-52158-C2-2-R. R.R. is also indebted with the MINECO for the pre-doctoral grant.

References

- [1] C. Lamy, E.M. Belgsir, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 799.
- [2] J.-M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5118.
- [3] S.C. Zignani, V. Baglio, J.J. Linares, G. Monforte, E.R. Gonzalez, A.S. Aricò, *Electrochim. Acta* 70 (2012) 255.
- [4] Y. Paik, S.S. Kim, O.H. Han, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 302.

- [5] D.D. James, D.V. Bennett, G. Li, A. Ghumman, R.J. Helleur, P.G. Pickup, *Electrochim. Commun.* 11 (2009) 1877.
- [6] J. De Souza, S. Queiroz, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9825.
- [7] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
- [8] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 547.
- [9] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 140 (2005) 50.
- [10] P.E. Tsiakaras, *J. Power Sources* 171 (2007) 107.
- [11] J.H. Kim, S.M. Choi, S.H. Nam, M.H. Seo, S.H. Choi, W.B. Kim, *Appl. Catal. B: Environ.* 82 (2008) 89.
- [12] E. Antolini, *J. Power Sources* 170 (2007) 1.
- [13] M. Arenz, C.A. Lucas, M.E. Gallagher, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 2736.
- [14] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 181.
- [15] K. Grass, H. Lintz, *J. Catal.* 452 (1997) 446.
- [16] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6485.
- [17] A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3707.
- [18] F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, *J. Power Sources* 187 (2009) 39.
- [19] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 195 (2010) 3431.
- [20] A.S. Hollinger, P.J.A. Kenis, *J. Power Sources* 240 (2013) 486.
- [21] J.C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J.L. Rodríguez, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 676.
- [22] C. Alegre, M.E. Gálvez, R. Moliner, V. Baglio, A.S. Aricò, M.J. Lázaro, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 947.
- [23] V. Celorrio, J. Flórez-Montaño, R. Moliner, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5371.
- [24] M. Wang, F. Xu, J. Xie, *Electrochim. Acta* 63 (2012) 295.
- [25] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 173 (2007) 891.
- [26] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 4421.
- [27] C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7180.
- [28] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 335.
- [29] D. Sebastián, J.C. Calderón, J.A. González-Expósito, E. Pastor, M.V. Martínez-Huerta, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9934.
- [30] D. Sebastián, I. Suelves, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Appl. Catal. B: Environ.* 132–133 (2013) 13.
- [31] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9438.
- [32] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 371.
- [33] A. Brouzgou, A. Podias, P. Tsiakaras, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 119.
- [34] D. Sebastián, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, *J. Power Sources* 192 (2009) 51.
- [35] E.R. Gonzalez, T.E.A., A.L.N. Pinheiro, J. Perez, INPI-SP, vol. 00321 Brazil, 1997.
- [36] S.C. Zignani, V. Baglio, D. Sebastián, S. Siracusano, A.S. Aricò, *Electrochim. Acta* 191 (2016) 183.
- [37] J. Asgardi, J.C. Calderón, F. Alcaide, A. Quejreja, L. Calvillo, M.J. Lázaro, G. García, E. Pastor, *Appl. Catal. B: Environ.* 168–169 (2015) 33.
- [38] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Catal. Today* 160 (2011) 28.
- [39] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3901.
- [40] Á. Lerhun, F. Delime, C. Lamy, A. Lima, C. Coutanceau, J. Le, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [41] W. Zhou, B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 126 (2004) 16.
- [42] A.C. Xps, *R.D.E. Study*, 145 (1998) 925.
- [43] D.-H. Lim, D.-H. Choi, W.-D. Lee, H.-I. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 484.
- [44] G. García, M.T.M. Koper, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2064.
- [45] O. Guillén-Villafuerte, G. García, A. Orive, B. Anula, A. Creus, E. Pastor, *Electrocatalysis* 2 (2011) 231.
- [46] F.B. Passos, M. Schmal, M.A. Vannice, *J. Catal.* 117 (1996) 106.
- [47] Francisco J. Vidal-Iglesias, Rosa M. Arán-Ais, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, Juan M. Feliu, *ACS Catal.* 2 (2012) 901.
- [48] A.V. Tripković, K.D. Popović, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Marković, *Electrochim. Acta* 47 (2002) (3707).
- [49] O. Guillén-Villafuerte, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, R. Guil-López, E. Nieto, J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 7811.
- [50] J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993, pp. 4.
- [51] L. Ma, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 11185.
- [52] D.V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. Van Der Vliet, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 25.
- [53] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 365.
- [54] O. Guillén-Villafuerte, G. García, C. Arévalo, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *Electrochim. Commun.* 63 (2015) 48.
- [55] J. Flórez-Montaño, G. García, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, G.A. Planes, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 121.
- [56] W. Zhou, *Solid State Ionics* 175 (2004) 797.
- [57] E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, *Electrochim. Commun.* 7 (2005) 365.
- [58] J. Ribeiro, D.M. dos Anjos, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6997.
- [59] R.F.B. De Souza, L.S. Parreira, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, E. Teixeira-Neto, M.L. Calegari, E.V. Spinace, A.O. Neto, M.C. Santos, *J. Power Sources* 195 (2010) 1589.



Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry

Ruben Rizo,^[a] M. Jesús Lázaro,^[b] Elena Pastor,^[a] and Marc T. M. Koper*^[c]

Dedicated to Professor Christian Amatore on the occasion of his 65th birthday

The modification of low-index Pt single crystals with a submonolayer coverage of Sn enhances the electroactivity of the electrode for the ethanol oxidation process in perchloric acid solution. The optimum Sn coverage for ethanol oxidation depends on the Pt crystallography, found to be approximately 0.26, 0.48, and 0.58 for Pt(100), Pt(111), and Pt(110), respectively; the Sn/Pt(110) system being the surface that exhibits the highest activity. On-line electrochemical mass spectrometry ex-

periments show that both on Pt(111) and Pt(110), the presence of Sn enhances the oxidation of ethanol to acetaldehyde. The further oxidation of acetaldehyde is sensitive to the Pt surface structure: on Pt(110) there are sites able to break the C–C bond in acetaldehyde to form CO₂, whereas on Pt(111) such sites are not available and acetaldehyde is oxidized further to acetic acid.

1. Introduction

There is an increasing interest in the use of ethanol as a fuel in fuel cells, as it is considered to be renewable because it can be obtained in large quantities from the fermentation of biomass, it is not toxic like methanol, and it has a high energy density because its complete oxidation to CO₂ involves the exchange of 12 electrons. However, it is difficult to break the C–C bond in ethanol at low temperature, leading to the formation of acetic acid and/or acetaldehyde, delivering only four or two electrons, respectively.^[1–4] Platinum is one of the most efficient monometallic catalysts for the ethanol oxidation reaction (EOR). However, strongly adsorbed intermediate species block the catalyst, thereby reducing the activity of the electrode. To solve this poisoning problem, foreign elements such as Sn have been widely used, leading to a significant enhancement in the electrocatalytic activity of Pt, attributed to a bifunctional mechanism and/or changes in the electronic properties of the Pt electrode.^[5–13]

Previous studies have clearly shown that the platinum surface structure greatly influences the EOR, both in terms of activity and selectivity.^[14–20] Zheng et al.^[21] have studied the influ-

ence of irreversible adsorption of Sn on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) on the EOR in perchloric acid, and they found that the modification of the Pt(100) electrode by Sn decreases the activity for EOR and for that on Pt(111) the electrocatalytic activity the EOR is enhanced, whereas on Pt(110) Sn does not adsorb significantly. Later, El Shafei and Eiswirth^[22] demonstrated that Sn can be adsorbed irreversibly on Pt(110) by a forced deposition technique, which consists of dipping the sample into the Sn solution and subsequent reduction of the Sn species by exposing the wet sample to a hydrogen atmosphere. Accordingly, they tested the three low-index-plane Pt single-crystal electrodes modified with Sn for the EOR in sulfuric acid media. They observed that the enhancement factor for this reaction depends on both substrate crystallography and Sn coverage. Recently, we confirmed that irreversible adsorption of Sn adatoms on the Pt(110) electrode can be achieved without employing the forced Sn deposition technique^[23] by paying attention to the importance of the cooling atmosphere after the flame-annealing process of the Pt single crystal. Accordingly, Sn/Pt(111), Sn/Pt(100), and Sn/Pt(110) were tested for the CO stripping reaction, showing that the presence of Sn improves the electrocatalytic activity of each Pt single crystal.

In this work, we provide new insights into the electrocatalytic properties for the EOR of Sn-modified Pt single crystals in perchloric acid media and study the influence of Sn in the EOR mechanism on the three Pt basal planes by employing on-line electrochemical mass spectrometry.

Experimental Section

Pt(111), Pt(100), and Pt(110) single crystals, prepared according to the Clavilier method,^[24] were used in this study. Before each experi-

[a] R. Rizo, Prof. E. Pastor
Departamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología
Universidad de La Laguna
Apdo. 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife (Spain)

[b] Prof. M. J. Lázaro
Instituto de Carboquímica, CSIC
Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza (Spain)

[c] Prof. M. T. M. Koper
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
PO Box 9502, 2300 RA Leiden (The Netherlands)
E-mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl

This is an invited contribution for the Christian Amatore Festschrift

ment, the single-crystal electrode was annealed in an oxygen-gas flame, cooled to room temperature in a hydrogen/argon atmosphere (1:3), and quenched in ultrapure water in equilibrium with this atmosphere. Next, the electrode was transferred to the cell under the protection of a drop of ultrapure water to avoid contact with impurities during the transfer process. Experiments were carried out at room temperature (22–25 °C) in a classical two-compartment electrochemical cell connected to an electrochemical analyzer (Autolab PGSTAT 302N). The cell included a platinum counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) as a reference electrode. All potentials in the text were referred to this electrode. Solutions were prepared by using HClO₄ (Merck p.a.) and ultrapure water (Millipore MilliQ gradient A10 system, 18.2 MΩcm, 2 ppb total organic carbon). The electrolyte was deaerated with pure Ar (N66, Air Liquide) and voltammetric curves were obtained with the electrode in hanging meniscus configuration. The method for irreversible adsorption of Sn adatoms on Pt single was discussed in our previous work^[23] and the resulting Sn coverage was calculated from the suppression of the hydrogen adsorption charge according to the following Equation (1):^[22,23]

$$\theta_{\text{Sn}} = (Q_{\text{Pt}}^{\text{H}} - Q_{\text{Pt,Sn}}^{\text{H}}) / Q_{\text{Pt}}^{\text{H}} \quad (1)$$

where Q_{Pt}^{H} and $Q_{\text{Pt,Sn}}^{\text{H}}$ are the charges for hydrogen adsorption in the absence and presence of deposited Sn, respectively.

The volatile and gaseous products and intermediates generated during the EOR were detected by using on-line electrochemical mass spectroscopy (OLEMS)^[25] with an evolution mass spectrometer system (European Spectrometry Systems Ltd). A porous Teflon tip (inner diameter, 0.5 mm) with a pore size of 10–14 μm was positioned close (ca. 10 μm) to the center of the electrode. The gas products were collected through a polyether ether ketone (PEEK) capillary into the mass spectrometer. The experimental setup allows the simultaneous acquisition of mass spectrometric cyclic voltammograms (MSCVs) for selected masses, and conventional voltammograms (CVs) were recorded at a scan rate of 0.001 V s⁻¹.

2. Results and Discussion

2.1. Electrocatalytic Properties of Sn/Pt(111), Sn/Pt(100), and Sn/Pt(110) toward the EOR

Figure 1 displays the voltammetric profiles for the EOR on Pt(111) and Sn-modified Pt(111) [Sn/Pt(111)] with different Sn coverages in 0.1 M HClO₄ + 1 M ethanol. For the sake of clarity,

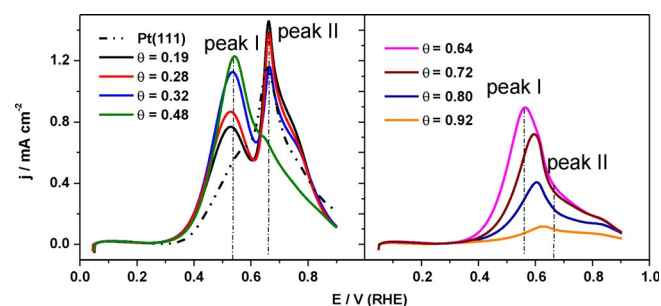


Figure 1. Cyclic voltammograms of Pt(111) and Sn/Pt(111) electrodes with different Sn coverages in 0.1 M HClO₄ + 1 M EtOH (positive-going scan); sweep rate 50 mV s⁻¹.

only the stable positive-going scan (corresponding to the third cycle) is displayed, because the same trend was observed and the same conclusions can be extracted from the negative-going sweep. The voltammogram shows two clearly differentiated peaks for low Sn coverages: a broad peak centered at 0.53 V (peak I) and a sharp peak at 0.66 V (peak II). These two different peaks are presumably linked to different active sites for the ethanol oxidation. As peak II is also observed on unmodified Pt(111), it must be attributed to ethanol oxidation on the Pt sites not influenced by the Sn atoms. Peak I arises at more negative potentials and should be attributed to ethanol oxidation at sites that involve both Pt and Sn. The intensity of peak II decreases with Sn coverage, being almost negligible at a Sn coverage higher than around 0.48. However, the intensity of peak I shows a maximum as a function of Sn coverage. Figures 2a and 2b show the variation with the Sn coverage of

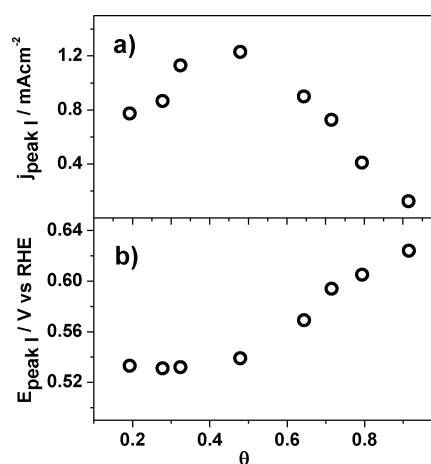


Figure 2. Variation of the peak potential and the maximum current density of peak I for ethanol oxidation with Sn coverage on Sn/Pt(111).

the maximum current intensity and the peak potential for peak I, respectively. An optimum catalytic activity is observed at around 0.48 Sn coverage. The full monolayer coverage of Sn on Pt(111) corresponds to a coverage of 0.33 with respect to the Pt surface, which we will call the “real” coverage.^[23] Thus, the relative coverage of 0.48, as determined as a fraction of the maximum coverage, corresponds to a “real” coverage of 0.17. For higher Sn coverages, the reaction is impeded, which is reflected by a decrease in the peak current and by a shift of the peak to more positive potentials, probably induced by the high local coverage of Sn adatoms.

The current–potential curves for ethanol oxidation on Pt(100) with and without Sn modification are given in Figure 3. Again, only the positive-going sweeps are shown. The EOR profile for pure Pt(100) shows one peak centered at 0.75 V. However, after modification of Pt(100) with Sn, it is clearly seen that the onset of the EOR shifts to more negative potentials, with the growth of a new peak or pre-wave centered at approximately 0.55 V (peak I) that overlaps with a second main sharp peak centered between 0.75 and 0.80 V (peak II). Similarly to Pt(111), these two peaks can be linked to different active

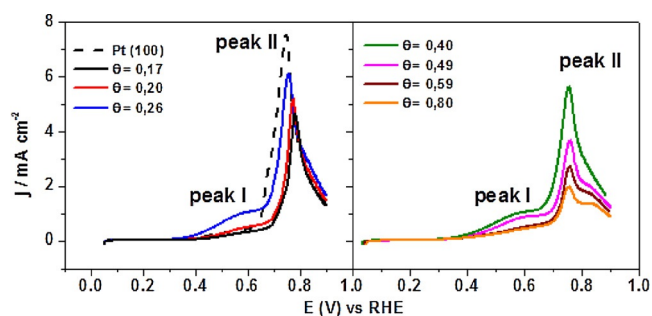


Figure 3. Cyclic voltammograms of Pt(100) and Sn/Pt(100) electrodes with different Sn coverages in 0.1 M HClO₄ + 1 M EtOH (positive-going scan); sweep rate 50 mV s⁻¹.

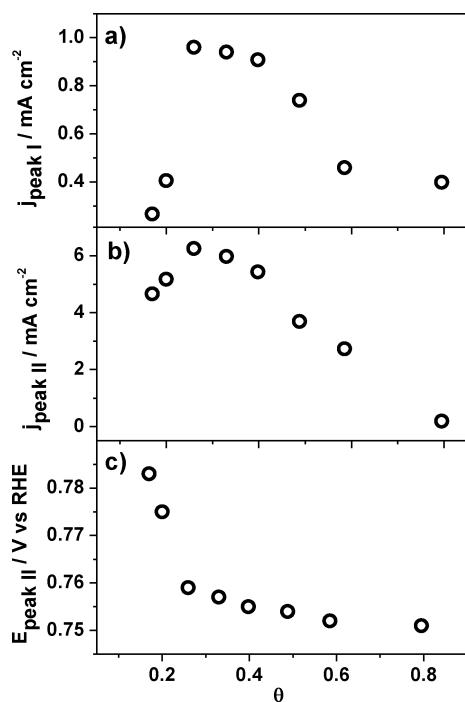


Figure 4. Variation of the peak potential of peak II and the maximum current density of peaks I and II from ethanol oxidation with Sn coverage on Sn/Pt(100).

sites, that is, peak I should be related to oxidation of ethanol on Pt sites close to Sn atoms and peak II to oxidation on Pt atoms unaffected by Sn atoms. Figures 4a and 4b show the variation of the maximum current density of peaks I and II, respectively, with Sn coverage. An optimum Sn coverage of around 0.26 is observed for both peaks. For Pt(100) we estimated the maximum Sn coverage to be approximately 0.5 ML,^[23] it therefore corresponds to a “real” coverage of around 1/8 ML. When the Sn coverage is higher than this value, the surrounding Sn atoms block the active sites, resulting in a decrease in the current density of peaks I and II. Note from the variation in peak potential of peak II with Sn coverage (Figure 4c) that the oxidation of ethanol on Pt shifts to more negative potentials after modification, which is very similar to what happens for CO oxidation,^[23] suggesting that the onset of this peak may be triggered by CO_{ads} oxidation.

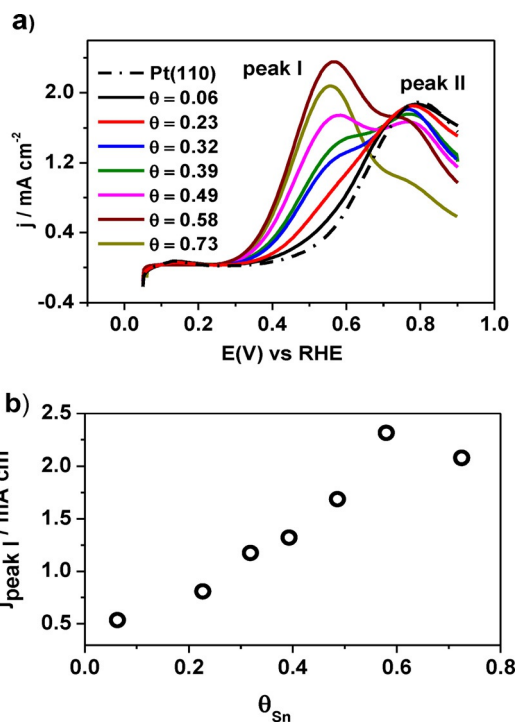


Figure 5. a) Cyclic voltammograms (positive-going scan) at 50 mV s⁻¹ and b) variation of the maximum current density of peak I with Sn coverage in 0.1 M HClO₄ + 1 M EtOH on Pt(110) and Sn/Pt(110) electrodes.

In Figure 5a, the voltammetric curves for ethanol oxidation on Sn/Pt(110) are compared for various Sn coverages. Only the third positive-going sweeps (subsequent CVs reveal similar and stable profiles) are plotted, as the same behavior was found in the negative-going scan. The ethanol oxidation on Pt(110) takes place in one well-defined peak centered at 0.80 V. It is also clearly seen that a sub-monolayer coverage of Sn shifts the onset of the ethanol oxidation to less positive potential values, with the appearance of a peak at approximately 0.56 V (peak I) and a decrease of the peak at 0.80 V (peak II), in a similar way to that observed for Sn/Pt(111) and Sn/Pt(100). Accordingly, the peak at 0.56 V may be attributed to ethanol oxidation on Pt atoms coordinating to Sn surface atoms, and the peak at 0.80 V may be attributed to oxidation on Pt sites that are not influenced by Sn adatoms. Figure 5b shows the variation of the current intensity of peak I with Sn coverage. The optimum coverage yielding the maximum enhancement of catalytic activity at 0.56 V is approximately 0.58. On Pt(110), we estimated the maximum Sn coverage to be 0.25 ML,^[23] so that this value corresponds to a “real” coverage of approximately 1/8 ML. Raising the Sn coverage beyond this value results in a decrease in the electrode activity.

To draw further conclusions about the influence of the Sn adlayer on the three low-index Pt single crystals, Figures 6a and 6b compare the cyclic voltammograms for the oxidation of ethanol on unmodified Pt and Sn-modified Pt single crystals with the optimum Sn coverage, respectively. Taking into account the currents measured at low potentials, for example, at 0.55 V, the trend observed for the activity of Pt electrodes is Pt(100) < Pt(110) < Pt(111). However, taking into account the

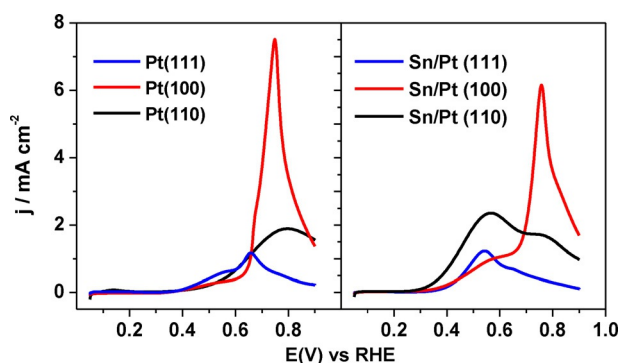


Figure 6. Cyclic voltammograms (positive-going scan) of the low-index plane Pt single crystals (left) and Sn-modified low-index plane Pt(111), Pt(100), and Pt(110) with Sn coverage of 0.25, 0.20, and 0.52, respectively (right), in 0.1 M HClO₄ + 1 M EtOH; sweep rate 50 mV s⁻¹

maximum current, the order becomes Pt(111) < Pt(110) < Pt(100). On the other hand, the cyclic voltammograms for Sn-modified electrodes show that the optimum Sn coverage for the EOR depends on the substrate crystallography. These coverages were found to be about 0.26 (ca. 1/6 ML), 0.48 (ca. 1/8 ML), and 0.58 (ca. 1/8 ML) for Pt(100), Pt(111), and Pt(110), respectively, suggesting a different Pt/Sn stoichiometry of the active sites on the different crystal planes. The values in perchloric acid are higher than the values found for ethanol oxidation in sulfuric acid,^[22] which are 0.2, 0.25, and 0.52 in the same order.

For Sn-modified Pt single crystals, taking into account the current measured at 0.55 V, the activity of the electrodes follows the order: Sn/Pt(100) < Sn/Pt(111) < Sn/Pt(110). In contrast to unmodified Pt single crystals, Sn-modified Pt(110) is the surface showing the highest activity at more negative potentials, with an enhancement factor (ratio of oxidation currents at 0.55 V for Pt with and without Sn) of around 6.2, whereas for Pt(100) and Pt(111) this ratio is 4.5 and 2.1, respectively.

2.2. Mechanism Elucidation for the EOR on Pt and Sn-modified Low-Index-Plane Pt Single-Crystal Electrodes by using OLEMS

The effect of Sn modification of Pt single crystals on the selectivity for the EOR was studied by using OLEMS. As Pt(110) and Pt(111) modified with Sn showed the highest electroactivity at low potentials, these measurements were performed only for Sn/Pt(110) and Sn/Pt(111).

Figure 7 shows the CV and the mass spectrometric CVs (MSCVs) for ethanol oxidation on Pt(111) and Sn-modified Pt(111) with the optimum Sn coverage. The masses were: *m/z*=29, corresponding to [COH]⁺, main fragment of acetaldehyde; *m/z*=44, corresponding to a mix of the ion current of [CO₂]⁺ and [CH₃CHO]⁺ fragments, that is, the formation of CO₂ and acetaldehyde; *m/z*=61, owing to the formation of the ethylacetate ester ([CH₃CO₂H₂]⁺) via nucleophilic attack of an ethanol molecule to an adsorbed reaction intermediate^[26] similar to that of methylformate production during methanol

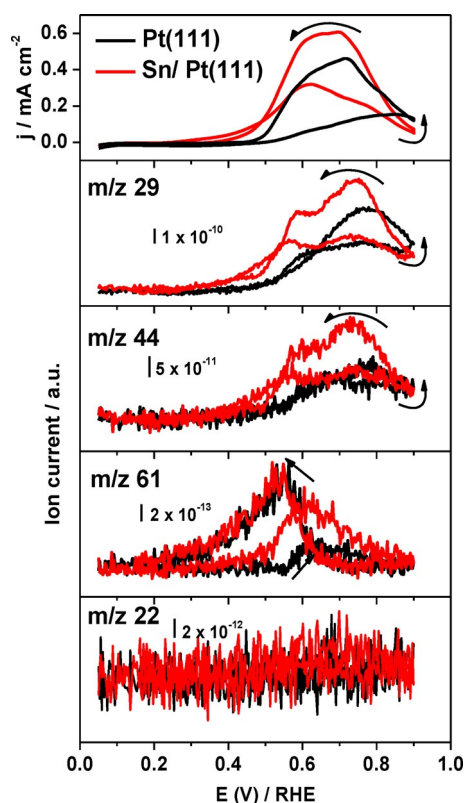
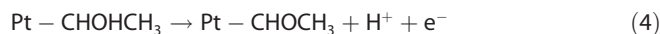
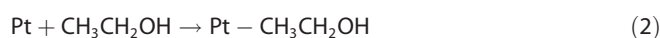


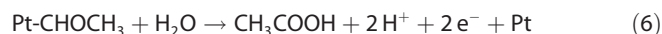
Figure 7. Simultaneously recorded CVs and MSCVs for *m/z*=29, *m/z*=44, *m/z*=61, and *m/z*=22 for the oxidation of ethanol on Pt(111) (black line) and Sn/Pt(111) with a Sn coverage of 0.23 (red line) in 1 M EtOH + 0.1 M HClO₄; sweep rate 1 mV s⁻¹.

electro-oxidation^[27] (acetic acid itself cannot be easily detected directly, owing to its low concentration and associated volatility); and *m/z*=22, corresponding to [CO₂]⁺. As can be observed in the positive-going sweep, the onset for the signals attributed to acetaldehyde (*m/z*=29 and 44) are around 0.45 V, the formation of which is assumed to take place through the interaction of the α -carbon atom of ethanol with the Pt sites [Eqs. (2)–(5)], which then dehydrogenates to produce acetaldehyde (Refs. [28–30]):



During the back scan, an increase of the faradaic current and acetaldehyde signals is observed between 0.90 and 0.75 V. This behavior is related to the reduction of Pt surface oxides, accompanied with re-adsorption and oxidation of ethanol. Acetic acid is detected at $E > 0.50$ V, both during the positive- and the negative-going scans, and from the observation that its detection somewhat lags behind the detection of acetaldehyde, we conclude that acetic acid is formed by the oxidation

of acetaldehyde by water [Eq. (6)] or by adsorbed oxygenated species (OH_{ads}) on the Pt(111) electrode:^[31]



Interestingly, the dissociative adsorption and C–C bond breaking of ethanol, as monitored by the presence of CO_2 ($m/z=22$), is almost negligible on Pt(111). This shows that, on this surface, the EOR takes place almost exclusively through an incomplete ethanol oxidation to form acetic acid and acetaldehyde, in agreement with previous FTIR studies.^[32]

With Sn modification of the Pt(111) electrode, the onset of the signals attributed to acetaldehyde formation shift from approximately 0.45 to 0.25 V, and the signal for acetic acid shifts from 0.55 to 0.40 V. From the absence of a signal for CO_2 ($m/z=22$), we conclude that the promotion of the EOR on the Pt(111) electrode by Sn should be attributed to the enhancement of the two- and four-electron pathways to acetaldehyde and acetic acid, respectively, and that Sn has no effect on the ability of the Pt(111) surface to break the C–C bond.

On the other hand, for Pt(110), the ethanol oxidation mechanism is significantly different. Figure 8 shows the CV and the MSCVs for $m/z=29$, 44, 61, and 22 recorded during the oxidation of ethanol on Pt(110) and Sn-modified Pt(110) with the optimum Sn coverage. As can be observed, on the unmodified Pt(110) electrode, the mass responses of $m/z=29$ and 44 were

related to acetaldehyde formation and the faradaic current has an onset potential of 0.50 V. Remarkable is the absence of acetic acid formation, as demonstrated by the signal $m/z=61$. Therefore, on the Pt(110) electrode, the oxidation of acetaldehyde to acetic acid is almost negligible [Eq. (6)].

The presence of a signal for $m/z=22$ at $E>0.50$ V signifies the breaking of the C–C bond from ethanol or acetaldehyde to form CO_2 . We have previously shown^[16] that a scission of the C–C bond happens more easily in acetaldehyde and is catalyzed by (110) step sites. The resulting adsorbed CH_x and CO fragments are oxidized to CO_2 by oxygenated (OH_{ads}) generated from the oxidation of water. Surface hydroxyl OH_{ads} species are presumably also required for the conversion of acetaldehyde to acetic acid [Eq. (6)], though it cannot be excluded that hydration of acetaldehyde in the electrolyte solution leads to the precursor to acetic acid formation, similarly to what has been suggested for methanol oxidation.^[33]

The presence of Sn on Pt(110) electrode shifts the onset of the signals attributed to acetaldehyde formation from approximately 0.50 to 0.30 V. Therefore, Sn acts as a promotor for the oxidation of ethanol to acetaldehyde, similar to Pt(111). However, the further oxidation of acetaldehyde turns out to be highly sensitive to the Pt surface structure. On the more open Pt(110) surface, the C–C bond in acetaldehyde is more easily broken, and CO_2 is formed, and no acetic acid is detected, at least not in our experiments. On the other hand, on Pt(111), there are no active sites for the breaking of the C–C bond, and acetaldehyde is oxidized to acetic acid. The dual role of Sn, namely its promoting role in oxidizing ethanol to acetaldehyde and acetic acid as well as in oxidizing adsorbed CO, is in agreement with recent FTIR experiments using stepped Pt electrodes with Sn deposited in the steps.^[34] Sn itself, however, does not aid in the breaking of the C–C bond; such sites need to be provided by Pt.

3. Conclusions

In this work, it is demonstrated that the modification of low-index Pt single crystals with a sub-monolayer coverage of Sn enhances the activity of the electrode for the ethanol oxidation process in perchloric acid solution in terms of a lower onset potential and a higher oxidation current. The optimum Sn coverage for ethanol oxidation depends on the Pt crystallography, found to be approximately 0.26, 0.48, and 0.58 for Pt(100), Pt(111), and Pt(110), respectively, with the Sn/Pt(110) system being the surface that exhibits the highest activity. OLEMS experiments show that both on Pt(111) and Pt(110), the presence of Sn enhances the oxidation of ethanol to acetaldehyde. However, the further oxidation of acetaldehyde to the Pt surface structure: on Pt(110) there are sites able to break the C–C bond in acetaldehyde to form CO_2 , whereas on Pt(111) such sites are not available and acetaldehyde is oxidized further to acetic acid.

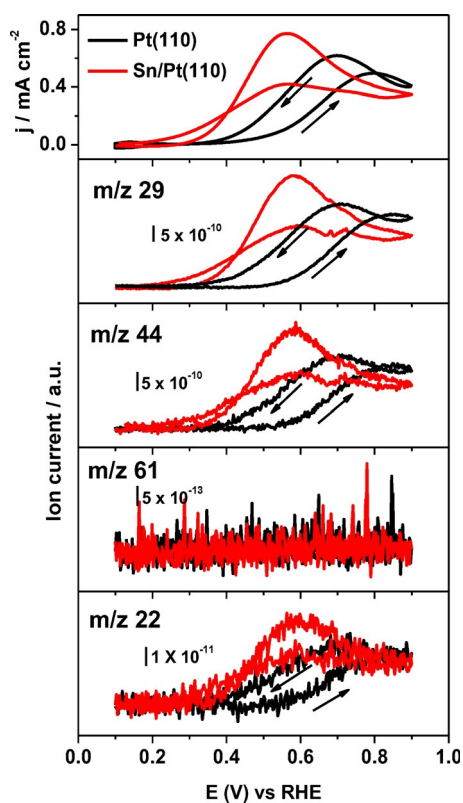


Figure 8. Simultaneously recorded CVs and MSCVs for $m/z=29$, $m/z=44$, $m/z=61$, and $m/z=22$ for oxidation of ethanol on Pt(110) (black line) and Sn/Pt(110) with Sn coverage 0.50 (red line) in 1 M EtOH + 0.1 M HClO_4 ; sweep rate 1 mVs^{-1} .

Acknowledgements

This work has been supported by Fundación Cajacanarias (project BIOGRAF) and the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the project ENE2014-52158-C2-2-R. R.R. is also indebted with the MINECO for the pre-doctoral grant.

Keywords: ethanol oxidation • online electrochemical mass spectrometry • platinum • single crystals • tin

- [1] G. A. Camara, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 578, 315.
- [2] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 194, 27.
- [3] P. Gao, S.-C. Chang, Z. Zhou, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 272, 161.
- [4] L.-W. H. Leung, S.-C. Chang, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 266, 317.
- [5] R. Rizo, D. Sebastián, M. J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B* under revision.
- [6] J. Asgardi, J. C. Calderón, F. Alcaide, A. Querejeta, L. Calvillo, M. J. Lázaro, G. García, E. Pastor, *Appl. Catal. B* **2015**, 168, 33.
- [7] J. Flórez-Montaño, G. García, J. L. Rodríguez, E. Pastor, P. Cappellari, G. A. Planes, *J. Power Sources* **2015**, 282, 34.
- [8] H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Power Sources* **2006**, 154, 351.
- [9] W. P. Zhou, S. Axnanda, M. G. White, R. R. Adzic, J. Hrbek, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 16467.
- [10] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B* **2003**, 46, 273.
- [11] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Catal. Today* **2011**, 160, 28.
- [12] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 81.
- [13] C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta* **2016**, 196, 270.
- [14] C. Busó-Rogero, E. Herrero, J. M. Feliu, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 2019.
- [15] M. C. Morin, C. Lamy, J. M. Leger, J. L. Vazquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 283, 287.
- [16] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *Faraday Discuss.* **2009**, 140, 399.
- [17] A. A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7951.
- [18] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1122.
- [19] C. Busó-Rogero, S. Brimaud, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, R. J. Behm, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 763, 116.
- [20] A. Ferre-Vilaplana, C. Buso-Rogero, J. M. Feliu, E. Herrero, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11590.
- [21] Q. W. Zheng, C. J. Fan, C. H. Zhen, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6081.
- [22] A. El-Shafei, M. Eiswirth, *Surf. Sci.* **2010**, 604, 862.
- [23] R. Rizo, E. Pastor, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* submitted.
- [24] J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 205, 267.
- [25] A. H. Wonders, T. H. M. Housmans, V. Rosca, M. T. M. Koper, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1215.
- [26] D. A. Cantane, W. F. Ambrosio, M. Chatenet, F. H. B. D. Lima, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 681, 56.
- [27] A. A. Abd-El-Latif, H. Baltruschat, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 662, 204.
- [28] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 531–537.
- [29] E. Pastor, T. Iwasita, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 547.
- [30] J. Flórez-Montaño, G. García, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, G. A. Planes, E. Pastor, *Electrochim. Acta* **2016**, 209, 121.
- [31] J. L. Rodríguez, E. Pastor, X. H. Xia, T. Iwasita, *Langmuir* **2000**, 16, 5479.
- [32] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J. M. Feliu, *Faraday Discuss.* **2009**, 140, 379.
- [33] T. H. M. Housmans, A. H. Wonders, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10021.
- [34] V. Del Colle, J. Souza-Garcia, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12163.

Manuscript received: July 22, 2016

Accepted Article published: September 23, 2016

Final Article published: October 20, 2016

Pt-rich_{core}/Sn-rich_{subsurface}/Pt_{skin} nanocubes as highly active and stable electrocatalysts for ethanol oxidation reaction.

Rubén Rizo¹, Rosa M. Arán-Ais², Elliot Padgett⁴, David A. Muller⁴, M^a Jesús Lázaro⁵,
José Solla-Gullón², Juan M. Feliu², Elena Pastor¹, Héctor D. Abruña^{3*}

¹*Departamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Apdo. 456,38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

²*Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, Spain*

³*Department of Chemistry and Chemical Biology, Baker Laboratory, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA*

⁴*School of Applied and Engineering Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA*

⁵*Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain*

Corresponding author: hdal@cornell.edu

Abstract

Nanocatalyst performance towards the ethanol oxidation reaction (EOR) for fuel cell applications can be enhanced by exploiting the benefits of structural and compositional sensitivity. We describe here the synthesis and characterization of cubic Pt-Sn alloyed nanoparticles consisting of (100) faceted Pt-Sn nanoparticles with a core-shell structure, with a Pt-rich core and a Sn-rich shell. Stability tests showed that this catalyst preserves its morphology and remains well-dispersed on the carbon support after 5000 potential cycles, whereas for a cubic Pt catalyst severe agglomeration of the nanoparticles was found after the same stability protocol. Analysis of the elemental distribution by STEM-EELS have shown that Sn dissolves from the outer part of the shell after potential cycling, forming a ~0.5 nm Pt skin. Finally, the activity of this bimetallic core-shell nanostructures towards EOR was investigated, showing currents about three times higher than unshaped Pt-Sn nanoparticles and six times higher than Pt nanocubes.

Keywords: Pt-Sn nanocubes, core-shells, EELS-mapping, ethanol oxidation reaction, stability test

Electrochemical energy conversion and storage plays an essential role in solving the global energy challenge. In particular, direct ethanol fuel cells (DEFC) are an attractive alternative to resources based on fossil fuel combustion for portable power generation. Ethanol is an eco-friendly and renewable fuel (naturally available in large quantities from biomass), and its complete oxidation to CO₂ (12e⁻ exchanged in the desired electrocatalytic process) would lead to high cell voltages and reversible energy efficiency under standard conditions. In addition, the easy handling, storage and transportation of a liquid fuel such as ethanol avoids some problems associated with hydrogen systems^{1,2}. Over the past decades, platinum (Pt) has shown to be the most active pure metal catalyst for the ethanol oxidation reaction (EOR). However, Pt is prone to deactivation by the adsorption of some intermediates and by-products during the different pathways of the reaction³⁻⁵. This fact, in combination with the high cost and scarcity of Pt, necessitates the exploration of more active and stable EOR catalysts. To fulfill this objective, the synthesis of nanoparticle catalysts (with high area/volume ratio), the combination of Pt with other metals such as Ru^{6,7}, Sn⁸⁻¹¹, Rh^{11,12}, Ni^{12,13} or Au^{14,15}, and the control of the exposed Pt surface structure¹⁶⁻²², have been extensively studied. However, the combination of these three approaches is not trivial.

Over the past years shape-controlled Pt-M (M = Ni, Co, Fe, Cu, Sn, Ir) nanoparticles²³⁻³⁸ have been extensively studied for the oxygen reduction reaction (ORR)^{24,25,28-31,33,35-37} and the methanol oxidation reaction (MOR)^{27,33,38}, but studies dealing with the EOR on shape-controlled Pt and Pt-based catalysts are rather scarce³⁹⁻⁴². Although Pt-Sn has been demonstrated to be the most active bimetallic electrocatalyst for the EOR^{8-11,20,22}

and shows highly facet-sensitive activity, the study of shaped Pt-Sn nanoparticles toward EOR has not yet been reported. Herein we report the first synthesis of Pt-Sn cubic core-shell nanoparticles with greatly enhanced activity towards EOR using a method previously described²³. These nanoparticles not only exhibit better EOR catalytic performance than current polyoriented Pt-Sn nanocatalysts⁸, but also higher durability under potential cycling, making them promising candidates for next generation of DEFCs.

Cubic morphology of Pt-Sn nanoparticles was achieved by the simultaneous use of oleylamine (OLA) and oleic acid (OA) as solvent and capping agents, and $W(CO)_6$ as a reducing agent²³. Figure S1 shows some representative transmission electron microscopy (TEM) images of the as-prepared, unsupported Pt-Sn nanoparticles, which show a predominantly cubic morphology with a homogeneous size distribution and a mean edge length of 10.6 nm with a standard deviation value of 0.4 nm (Figure S2). Spherical nanoparticles are occasionally observed as well, although these are a small minority of the total. The synthesized Pt-Sn nanocubes were supported on carbon (Vulcan XC72R) and washed following an acid treatment described elsewhere^{29,36}. Bright-field (BF) and annular dark-field (ADF) scanning electron microscopy (STEM) images of the carbon-supported Pt-Sn nanoparticles (henceforth named as Pt-Sn/C) display a good dispersion of the catalyst on the carbon support after the cleaning (Figure S3). The cubic morphology was again confirmed by higher magnification BF-STEM and ADF-STEM images (Figure 1a). The X-ray diffraction (XRD) pattern shown in Figure 1b displays the typical face-centered cubic (fcc) peaks of Pt, namely (111), (200), (220), (311) and (222), and the graphitic reflection plane of the carbon black support (002) at $2\theta = 24.5^\circ$. The peak positions in the XRD pattern are shifted to lower

angles, when compared with Pt/C, which indicate that at least part of Sn atoms are incorporating into the fcc Pt structure to form an alloy. The surface chemical composition of the nanoparticles was also investigated by employing X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure 2 shows XPS spectra of Pt 4f (Figure 2a), deconvoluted in three peaks attributed to Pt (0), Pt (II) and Pt (IV) species located at 70.4, 71.1 and 71.9 eV, respectively, and the Sn 3d (Figure 2b) spectra, deconvoluted in two different peaks assigned to Sn (0) at 485.0 eV and Sn (II/IV) at 486.4 eV. As can be seen, Pt is mostly in its reduced state (70.9 wt.% as Pt (0)) whereas only 20.5 wt.% and 8.6 wt.% of Pt (II) and Pt (IV) was found, respectively. However, Sn is mainly oxidized on the surface of the catalyst (78.9 wt.% Sn (II/IV)) and only a 21.1 wt.% of Sn (0) was observed. Finally, a Pt-Sn atomic ratio of 24:76 was calculated by XPS, which means that the amount of Sn is three times higher than the amount of Pt on the surface of the Pt-Sn nanocubes. This indicates that the thin, low density layer visible on the exterior of the Pt-Sn cube in Figure 1a is primarily composed of Sn oxide.

In order to investigate the distribution of Pt and Sn with the cubic nanoparticles, we performed STEM electron energy loss spectroscopy (EELS) to produce maps of the elemental composition. Figure 3 shows Pt and Sn EELS composition maps with a simultaneous ADF image of three Pt-Sn nanoparticles, including two cubic nanoparticles and a spherical one. The composition maps indicate that each cubic Pt-Sn nanoparticle contains a Pt-rich core surrounded by a Sn-rich shell that is approximately 2-3 nm thick. The spherical nanoparticles are Sn-rich and uniform in composition. This observation of Sn-rich shells on the cubes is in agreement with XPS analysis, where a higher content of Sn was found at the surface of the catalyst. EELS maps of Pt-Sn nanoparticles oriented near (111) direction (Figure S4) also shows that Sn-rich shell

appears to be uniform across the cube, not preferring edges, corners or faces. Energy dispersive X-ray (EDX) analysis was also employed to analyze the atomic composition of the Pt-Sn cubes at the nanoscale. Scanning the beam over a large area of the sample gives a total average composition of about Pt 56 at.% and Sn 44 at.% , whereas from some semi-quantitative estimation based on EDX line scans and an idealized geometry, the composition was found to be about Pt 70 at.% and Sn 30 at.% for the core and Pt 44 at.% and Sn 56 at.% for the shell.

It is generally accepted that on Pt-based catalysts, the onset of EOR usually takes place at electrode potentials where the less noble element is leached from the surface of the bimetallic alloy. In addition, it has been previously shown that potential cycling can induce severe changes on the surface structure of shape-controlled Pt nanocatalysts⁴³. For that reason, the chemical microstructural stability and durability of the Pt-Sn cubes was evaluated by STEM imaging and EELS after potential cycling. The cycling procedure consisted in sweeping the electrode potential between 0.05 and 0.90 V vs RHE for 5000 cycles in an Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of a 100 mV s⁻¹. The same protocol was applied to carbon supported Pt nanocubes (Pt/C) with a mean particle edge length around 8.2 nm and a standard deviation of 1.6 nm, obtained using the same synthetic procedure^{44,45}, which ADF-STEM image is shown in Figure S5, aiming a comparison between the stability of both Pt/C and Pt-Sn/C samples. STEM images of each sample were acquired before and after cycling to identify changes in the morphology and dispersion of the nanoparticles. Imaging of the Pt-Sn cubes (Figure S6a) shows that, after 5000 cycles, the particles maintain their cubic morphology as well as good dispersion on the carbon support, while the Pt cubes (Figure S6b), although they preserve their cubic morphology, suffer severe

agglomeration after cycling. The improved stability of the Pt-Sn nanoparticle dispersion may be attributed to a better affinity of Sn with the carbon support than Pt, which leads to preserve the good dispersion of the nanoparticles after potential cycling. EELS elemental mapping (Figure 4a) and the line-scans compositions, extracted from the Pt and Sn maps across the region indicated by the yellow arrow (Figure 4b), of cubic Pt-Sn nanoparticles before and after potential cycling shows that Sn is leached from the catalyst surface, forming a Pt layer approximately 0.5 nm thick, as has been observed in other Pt alloy catalysts in acidic media. The resulting structure formed is Pt-rich_{core}/Sn-rich_{subsurface}/Pt_{skin} which is schematically represented by models in Figure 4c.

Cyclic voltammetry was also employed to monitor changes induced on surface structure during potential cycling. The voltammetric profiles of Pt-Sn cubic nanoparticles in sulfuric acid after 1, 1000, 2000, 3000, 4000 and 5000 cycles are shown in Figure 5a. As can be seen, no reversible and well-defined Pt hydrogen adsorption/desorption peaks can be observed in the first cycle because the Sn-rich shell surrounding the Pt active sites. However, the initial voltammetric profile evolves to the typical response of pure Pt/C, where the characteristic peaks at 0.14 V and 0.26 V can be clearly observed with continued potential cycling. On the other hand, at potentials above 0.5 V (where OH adsorption/desorption and oxides formation occurs) the current density drops with increasing number of cycles. These results are in good agreement with dissolution of the non-noble metal (Sn) from the surface of the catalysts, and is consistent with what was previously observed by STEM-EELS (figure 4). One important thing to point out is that even after 5000 potential cycles, the Pt-Sn/C display the characteristic voltammetric response of cubic nanoparticles, namely the peak at 0.27 V and the feature centered at 0.37 V, associated to hydrogen adsorption/desorption on (100) steps and terrace borders

sites, and long (100) domains, respectively⁴⁶. This means that the Pt-Sn nanoparticles maintain not only their cubic morphology but also their preferential (100) surface structure after the stability test. For comparison, the stability of the cubic Pt/C sample was also tested by cyclic voltammetry (Figure 5b), which shows well-defined hydrogen adsorption-desorption peaks from the first cycle with a characteristic profile of Pt surfaces with predominantly (100) facets, as described above. Figure 5c shows the electrochemical surface areas (ECSAs) after a given number of potential cycles for cubic Pt-Sn/C and Pt/C samples, calculated from the charge involved in the adsorption of hydrogen (after double-layer subtraction) between 0.05 and 0.45 V⁴⁴ and normalized with respect to the ECSA value from the CV which exhibit the maximum Pt surface area. It can be seen that the ECSA for Pt nanocubes decreased more rapidly with potential cycling than the ECSA for Pt-Sn nanocubes, with a loss of 30 % and 15 % after 5000 cycles, respectively. In addition, Pt-Sn nanocubes maintained good dispersion on carbon support after potential cycling while Pt nanocubes suffered severe migration and aggregation

The catalytic activity of the prepared cubic Pt-Sn/C catalyst towards ethanol electrooxidation was evaluated in acidic electrolyte and compared with the cubic Pt/C sample and an unshaped Pt-Sn/C nanocatalyst, with Pt:Sn atomic ratio 1:1, used in previous contributions^{8,9}. Figure 6a shows the electrocatalytic EOR curves for the cubic Pt-Sn/C nanocatalyst, before and after 5000 potential cycles. The current recorded for the initial (non-cycled) cubic Pt-Sn/C catalysts is low, thus suggesting that under these conditions, the important amount of Sn in the Sn-rich shell hinders the oxidation of ethanol on Pt atoms (the active sites where this molecule can adsorb and subsequently react). Conversely, the dissolution of the superficial Sn after 5000 cycles in acid

medium would lead to more exposed Pt atoms with low coordination number available to react with ethanol. Hence, the electrocatalytic activity of the cycled Pt-Sn nanocubes was compared to that presented by the cubic Pt/C and unshaped Pt-Sn/C^{8,9} catalysts. The electrocatalytic EOR polarization curves for the three mentioned samples are shown in Figure 6b. The voltammetric profiles and the electrocatalytic activity towards EOR of cubic Pt/C and unshaped Pt-Sn/C catalysts after 5000 cycles were not tested due to the lower initial activity (in the first cycle) of these catalysts compared with the activity of Pt-Sn nanocubes after the stability test. Current densities (j) have been normalized by the ECSA to obtain the specific activities (in mA cm^{-2}) of the nanocatalysts. As can be observed, the cubic Pt-Sn/C sample exhibited the highest electrocatalytic activity among the three catalysts. The superior EOR catalytic performance and catalyst stability of the Pt-Sn nanocubes was further confirmed by potentiostatic chronoamperometry experiments at an electrode potential of 0.50 V (Figure 6c). The transients were carried out stepping from a potential where ethanol oxidation is negligible ($E_i = 0.05$ V vs RHE) to a potential of 0.50 V (typical potential for fuel cells in operation), holding at this later value during 600 s. The typical behavior for Pt-based electrodes was found in all cases, namely, a sharp current decay at short times, finally attaining a stationary value. The current decrease rate depends on the adsorption on Pt of intermediates as adsorbed strongly adsorbed CO (CO_{ad}) and $\text{CH}_{\text{x,ad}}$ species formed during the different reaction steps, which needs high potentials to be oxidized^{4,5}. The cycled cubic Pt-Sn/C electrocatalyst showed outstanding durability towards ethanol oxidation, exhibiting stationary currents about three times higher than unshaped Pt-Sn nanoparticles and six times higher than Pt nanocubes. The exceptional activity of the cycled Pt-Sn nanocubes can be ascribed to two factors. On the one hand, the high density of (100) sites, which favor the cleavage of the C-C bond of the ethanol

molecule¹⁷. On the other hand, the presence of Sn brings on the oxidation of intermediate species by an electronic effect (induced in the electronic state of Pt atoms on the surface). In fact, significant catalytic effect for EOR was recently observed by the modification of Pt nanocubes with Sn adatoms⁴⁷, because a faster removal of CO from the surface of Pt during the reaction.

In summary, this work presents a novel electrocatalyst for the EOR consisting on Pt-Sn nanocubes having a Pt-rich core, a Sn-rich subsurface layer and a Pt-skeleton surface structure (Pt-rich_{core}/Sn-rich_{subsurface}/Pt_{skeleton}). The results here presented show the exceptional performance of this catalyst, with activities three times higher than unshaped Pt-Sn catalysts and six times higher than cubic Pt nanoparticles. Additionally, this electrocatalyst not only shows superior EOR catalytic performance, but also greater durability with lower ECSA loss after 5000 cycles. Our study provides a promising electrocatalyst for DEFCs with relevant EOR activity and favorable stability.

Materials and methods

Reagents. Platinum(II) acetylacetonate (Pt(acac)₂, 97%), tin(II) chloride pentahydrate (SnCl₂ 5H₂O, 95 %), oleylamine (OAm, 70 %), oleic acid (OA, 90 %) and tungsten hexacarbonyl (W(CO)₆, 99.99 %) were purchased from Sigma-Aldrich. Acetic acid (HAc, 96 %) was obtained from Merck. Ethanol and acetone (Reag. Ph. Eur) were purchased from Panreac, and n-hexane (96 %) from Scharlau.

Catalysts' preparation. Pt-Sn cubic nanoparticles were prepared by using a similar method to that described by Zhang et al.²³. 0.032 mmol of Pt(acac)₂, 8.0 mL of OAm and 2.0 mL of OA

were added into a three-neck flask equipped with a condenser. Then, the solution was heated to 130 °C under mild stirring conditions and Ar atmosphere. At this temperature, $W(CO)_6$ (0.108 mmol) was rapidly added into the reaction mixture, and the Ar flow was turned off at the same time. Subsequently, a solution of Sn precursor, which was prepared by dissolving 0.032 mmol of $SnCl_2 \cdot 5H_2O$ in 4.0 mL of OAm and 1.0 mL of OA, was slowly injected into the flask, and the temperature was raised to 230 °C and kept at this value for 30 min. Once the reaction product naturally cooled down, the Pt-Sn nanocubes were washed twice with a mixture of hexane/ethanol (2:1) and finally dispersed in hexane. Then, the suspension of Pt-Sn nanocubes in hexane was added to a solution containing the appropriate amount of carbon Vulcan XC-72R (to obtain a metal loading of 20 wt. %), in hexane using a simple impregnation method, which consists in intermittently stir and ultrasonicate the mixture for 3 h, and age overnight. The suspension of Pt-Sn/C catalyst in hexane was precipitated by adding ethanol and further centrifugation. The resulting solid was dispersed in acetic acid and heated to 60 °C during 6 h under stirring conditions. Finally, the catalyst was washed with ethanol several times, filtered and dried in an oven at 70 °C overnight.

Cubic Pt/C and unshaped Pt-Sn/C catalysts were prepared following the procedure described in previous contributions^{8,44}. The total metal loading was 22.4 wt. % for cubic Pt/C and 19.1 wt. % for unshaped Pt-Sn/C.

Physicochemical characterization. Cubic Pt-Sn/C nanocatalyst was characterized by powder XRD using a Panalytical X'Pert diffractometer and Cu-K α radiation. Diffraction patterns were collected at 3 ° min⁻¹ for 2 θ values between 20 ° and 100 °. For the XPS analysis, a VG-Microtech Mutilab 3000 spectrometer with a hemispherical electron analyser and a MgAl α X-ray source was employed. The constant charging was corrected by referencing the energies to the C1s peak at 284.6 eV. TEM image for figure S1 was obtained with a JEOL JEM-1400 Plus microscope working at 120 kV. STEM images for figure 1, S3, S5 and S6 and EDX analysis were performed using a Tecnai F20 with a Shottky field emission gun operated at 200 kV and

equipped with an Oxford X-Max 80mm² X-ray detector. The STEM-EELS spectrum images were acquired on a FEI Titan Themis S/TEM operated at 300kV equipped with a Gatan GIF Tridiem spectrometer. Composition maps for Sn and Pt were extracted by integrating the signal from the Sn M_{4,5} and Pt M_{4,5} edges, respectively after background subtraction using a linear combination of power laws background fit with 1.5 pixel oversampling.

Electrochemical characterization. Electrochemical experiments were carried out in a de-aerated 0.5 M H₂SO₄ (98%, Merck) aqueous solution at room temperature (RT) employing a Solartron model 1280 B electrochemistry station. A high surface area carbon rod was used as counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) as reference electrode in the same electrolyte as the electrochemical cell. All potentials in the article are referred to this RHE. Catalysts' inks were prepared by ultrasonically dispersing 2 mg of the catalyst in 0.5 mL of ultrapure water (Millipore) and 15 μ L of Nafion (5 wt %). The working electrode was prepared by dropping a 20 μ L aliquot of the prepared ink onto a glassy carbon disk and drying under N₂ atmosphere. For EOR experiments, ethanol (Merck p.a.) was added to the de-aerated electrolyte to reach a final concentration of 1 M.

Cyclic voltammetry (CV) was employed over a potential range from 0.05 to 0.90 V at a scan rate of 50 and 20 mV s⁻¹ for ECSA and EOR studies, respectively. The area under the curves between 0.05 and 0.45 V from the CVs of Figure 5 were integrated to calculate the ECSA by using a conversion factor of 210 μ C cm⁻² ⁴⁵.

Chronoamperometry experiments at constant potential (0.50 V) were carried out to estimate the steady-state activity of the catalysts for the EOR during 600 s.

Acknowledgments

This work has been supported by Fundación Cajacanarias (project BIOGRAF), the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the projects CTQ2011-

28913-C02-02 and ENE2014-52158-C2-2-R (co-funded by FEDER) and the. The authors acknowledge the SEGAI services of Universidad de La Laguna for important technical assistance and R.R also thanks the funding received from MINECO (EEBB-I-16-11762) to carry out a predoctoral stay in a foreign R&D center. E.P. acknowledges support from a NSF Graduate Research Fellowship (DGE-1650441). Electron microscopy facility support from the NSF MRSEC program (DMR 1120296).

References

- 1 Antolini, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **170**, 1-12 (2007).
- 2 Lamy, C., Belgsir, E. M. & Léger, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J. Appl. Electrochem.* **31**, 799-809 (2001).
- 3 De Souza, J., Queiroz, S., Bergamaski, K., Gonzalez, E. & Nart, F. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9825-9830 (2002).
- 4 Pastor, E. & Iwasita, T. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. *Electrochim. acta* **39**, 547-551 (1994).
- 5 Iwasita, T. & Pastor, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta* **39**, 531-537 (1994).
- 6 Ianniello, R., Schmidt, V. M., Rodríguez, J. L. & Pastor, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. *J. Electroanal. Chem.* **471**, 167-179 (1999).
- 7 Dong, L., Gari, R. R. S., Li, Z., Craig, M. M. & Hou, S. Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon* **48**, 781-787 (2010).
- 8 Rizo, R., Sebastián, D., Lázaro, M. J. & Pastor, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Appl. Catal. B-Environ.* **200**, 246-254 (2017).

- 9 Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E. & García, G. Spectroelectrochemical Study of Carbon Monoxide and Ethanol Oxidation on Pt/C, PtSn (3: 1)/C and PtSn (1: 1)/C Catalysts. *Molecules* **21**, 1225 (2016).
- 10 Du, W., Yang, G., Wong, E., Deskins, N. A., Frenkel, A. I., Su, D. & Teng, X. Platinum-tin oxide core-shell catalysts for efficient electro-oxidation of ethanol. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10862-10865 (2014).
- 11 Erini, N., Loukrakpam, Rameshwori, Petkov, V., Baranova, E. A., Yang, R., Teschner, D., Huang, Y., Brankovic, S. R. & Strasser, P. Ethanol Electro-Oxidation on Ternary Platinum–Rhodium–Tin Nanocatalysts: Insights in the Atomic 3D Structure of the Active Catalytic Phase. *ACS Catal.* **4**, 1859-1867 (2014).
- 12 Erini, N., Rudi, S., Beermann, V., Krause, P., Yang, R., Huang, Y. & Strasser, P. Exceptional activity of a Pt–Rh–Ni ternary nanostructured catalyst for the electrochemical oxidation of ethanol. *ChemElectroChem* **2**, 903-908 (2015).
- 13 Moraes, T. S., Neto, R. C. R., Ribeiro, M. C., Mattos, L. V., Kourtelesis, M., Ladas, S., Verykios, X. & Noronha, F. B. Ethanol conversion at low temperature over CeO₂–Supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.* **181**, 754-768 (2016).
- 14 Wang, H., Jiang, K., Chen, Q., Xie, Z. & Cai, W.-B. Carbon monoxide mediated chemical deposition of Pt or Pd quasi-monolayer on Au surfaces with superior electrocatalysis for ethanol oxidation in alkaline media. *Chem. Comm.* **52**, 374-377 (2016).
- 15 Li, H., Wu, H., Zhai, Y., Xu, X. & Jin, Y. Synthesis of Monodisperse Plasmonic Au Core–Pt Shell Concave Nanocubes with Superior Catalytic and Electrocatalytic Activity. *ACS Catal.* **3**, 2045-2051 (2013).
- 16 Lai, S. C. & Koper, M. T. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10446-10456 (2009).

- 17 Colmati, F., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Berna, A., Herrero, E. & Feliu, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9114-9123 (2009).
- 18 Busó-Rogero, C., Herrero, E. & Feliu, J. M. Ethanol Oxidation on Pt Single-Crystal Electrodes: Surface-Structure Effects in Alkaline Medium. *ChemPhysChem* **15**, 2019-2028 (2014).
- 19 Abd-El-Latif, A., Mostafa, E., Huxter, S., Attard, G. & Baltruschat, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. *Electrochim. Acta* **55**, 7951-7960 (2010).
- 20 El-Shafei, A. A. & Eiswirth, M. Electrochemical activity of Sn-modified Pt single crystal electrodes for ethanol oxidation. *Surf. Sci.* **604**, 862-867 (2010).
- 21 Del Colle, V., Souza-Garcia, J., Tremiliosi-Filho, G., Herrero, E. & Feliu, J. M. Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12163-12172 (2011).
- 22 Rizo, R., Lázaro, M. J., Pastor, E. & Koper, M. Ethanol Oxidation on Sn-modified Pt Single-Crystal Electrodes: New Mechanistic Insights from On-line Electrochemical Mass Spectrometry. *ChemElectroChem* (2016).
- 23 Zhang, J. & Fang, J. A general strategy for preparation of Pt 3d-transition metal (Co, Fe, Ni) nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18543-18547 (2009).
- 24 Wu, J., Gross, A. & Yang, H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano letters* **11**, 798-802 (2011).
- 25 Choi, S.-I., Choi, R., Han, S. W. & Park, J. T. Synthesis and characterization of Pt₉Co nanocubes with high activity for oxygen reduction. *Chem. Comm.* **46**, 4950-4952 (2010).

- 26 Chou, S.-W., Zhu, C.-L., Neeleshwar, S., Chen, C.-L., Chen, Y.-Y. & Chen, C.-C. Controlled growth and magnetic property of FePt nanostructure: cuboctahedron, octapod, truncated cube, and cube. *Chem. Mater.* **21**, 4955-4961 (2009).
- 27 Xu, D., Liu, Z., Yang, H., Liu, Q., Zhang, J., Fang, J., Zou, S. & Sun, K. Solution-Based Evolution and Enhanced Methanol Oxidation Activity of Monodisperse Platinum–Copper Nanocubes. *Angew. Chem. Int. Edit.* **48**, 4217-4221 (2009).
- 28 Zhang, J., Yang, H., Fang, J. & Zou, S. Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra. *Nano letters* **10**, 638-644 (2010).
- 29 Choi, S.-I., Xie, S., Shao, M., Odell, J. H., Lu, N., Peng, H.-C., Protsailo, L., Guerrero, S., Park, J. & Xia, X. Synthesis and characterization of 9 nm Pt–Ni octahedra with a record high activity of 3.3 A/mgPt for the oxygen reduction reaction. *Nano letters* **13**, 3420-3425 (2013).
- 30 Cui, C., Gan, L., Li, H.-H., Yu, S.-H., Heggen, M. & Strasser, P. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition. *Nano letters* **12**, 5885-5889 (2012).
- 31 Cui, C., Gan, L., Heggen, M., Rudi, S. & Strasser, P. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis. *Nat. mater.* **12**, 765-771 (2013).
- 32 Gan, L., Cui, C., Heggen, M., Dionigi, F., Rudi, S. & Strasser, P. Element-specific anisotropic growth of shaped platinum alloy nanocrystals. *Science* **346**, 1502-1506 (2014).
- 33 Sun, X., Jiang, K., Zhang, N., Guo, S. & Huang, X. Crystalline control of {111} bounded Pt₃Cu nanocrystals: Multiply-twinned Pt₃Cu icosahedra with enhanced electrocatalytic properties. *ACS nano* **9**, 7634-7640 (2015).

- 34 Huaman, J. L. C., Fukao, S., Shinoda, K. & Jeyadevan, B. Novel standing Ni–Pt alloy nanocubes. *CrystEngComm* **13**, 3364-3369 (2011).
- 35 Wu, J., Zhang, J., Peng, Z., Yang, S., Wagner, F. T. & Yang, H. Truncated octahedral Pt₃Ni oxygen reduction reaction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4984-4985 (2010).
- 36 Arán-Ais, R. M., Solla-Gullón, J., Gocyla, M., Heggen, M., Dunin-Borkowski, R. E., Strasser, P., Herrero, E. & Feliu, J. M. The effect of interfacial pH on the surface atomic elemental distribution and on the catalytic reactivity of shape-selected bimetallic nanoparticles towards oxygen reduction. *Nano Energy* **27**, 390-401 (2016).
- 37 Arán-Ais, R. M., Dionigi, F., Merzdorf, T., Gocyla, M., Heggen, M., Dunin-Borkowski, R. E., Gliech, M., Solla-Gullón, J., Herrero, E. & Feliu, J. M. Elemental Anisotropic Growth and Atomic-Scale Structure of Shape-Controlled Octahedral Pt–Ni–Co Alloy Nanocatalysts. *Nano letters* **15**, 7473-7480 (2015).
- 38 Chen, Q., Yang, Y., Cao, Z., Kuang, Q., Du, G., Jiang, Y., Xie, Z. & Zheng, L. Excavated Cubic Platinum–Tin Alloy Nanocrystals Constructed from Ultrathin Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Activity. *Angew. Chem.* **128**, 9167-9171 (2016).
- 39 Busó-Rogero, C., Grozovski, V., Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Herrero, E. & Feliu, J. M. Surface structure and anion effects in the oxidation of ethanol on platinum nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7068-7076 (2013).
- 40 Figueiredo, M. C., Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F. J., Nisula, M., Feliu, J. M. & Kallio, T. Carbon-supported shape-controlled Pt nanoparticle electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Electrochem. Comm.* **55**, 47-50 (2015).
- 41 Busó-Rogero, C., Brimaud, S., Solla-Gullon, J., Vidal-Iglesias, F. J., Herrero, E., Behm, R. J. & Feliu, J. M. Ethanol oxidation on shape-controlled platinum nanoparticles at different pHs: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study. *J. Electroanal. Chem.* **763**, 116-124 (2016).

- 42 Wei, L., Fan, Y.-J., Wang, H.-H., Tian, N., Zhou, Z.-Y. & Sun, S.-G. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation. *Electrochim. Acta* **76**, 468-474 (2012).
- 43 Arán-Ais, R. M., Yu, Y., Hovden, R., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Feliu, J. M. & Abruña, H. D. Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site-Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disordering. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14992-14998 (2015).
- 44 Arán-Ais, R. M., Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Herrero, E. & Feliu, J. M. Electrochemical Characterization of Clean Shape-Controlled Pt Nanoparticles Prepared in Presence of Oleylamine/Oleic Acid. *Electroanal.* **27**, 945-956 (2015).
- 45 Arán-Ais, R. M., Vidal-Iglesias, F. J., Farias, M. J., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Herrero, E. & Feliu, J. M. Understanding CO oxidation reaction on platinum nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.* (2016).
- 46 Vidal-Iglesias, F., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Feliu, J. & Aldaz, A. Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt (100) nanoparticles. *J. Power Sources* **171**, 448-456 (2007).
- 47 Busó-Rogero, C., Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F. J., Herrero, E. & Feliu, J. M. Adatom modified shape-controlled platinum nanoparticles towards ethanol oxidation. *Electrochimica Acta* **196**, 270-279 (2016).

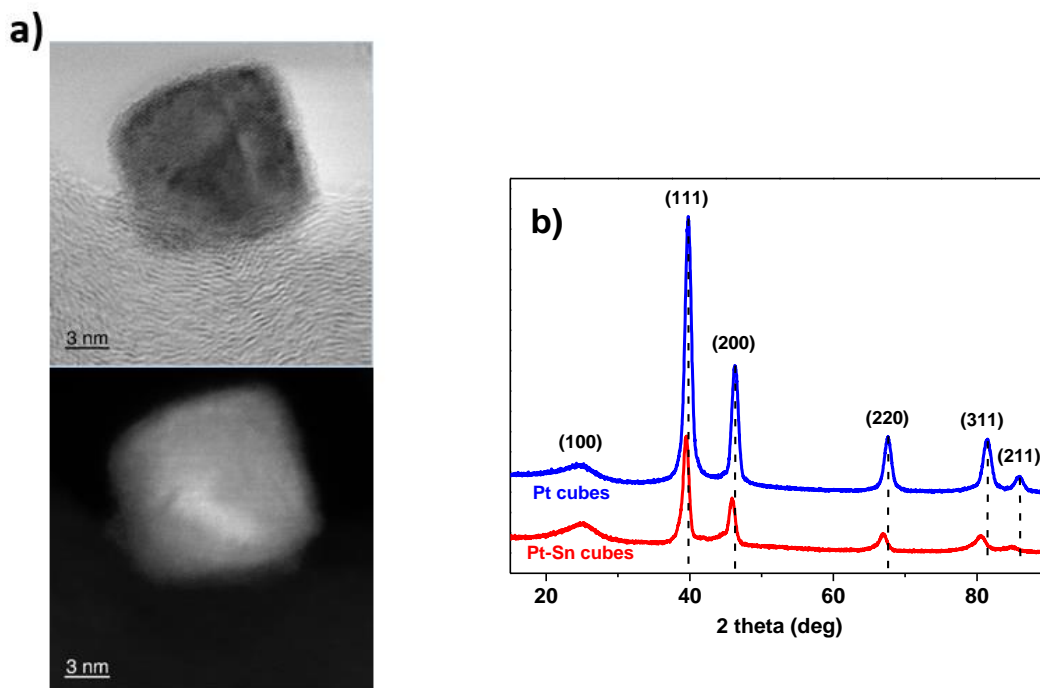


Fig. 1. a) BF-STEM (top) and ADF-STEM (bottom) images of carbon-supported Pt-Sn nanocube. b) XRD patterns of Pt and Pt-Sn nanocubes.

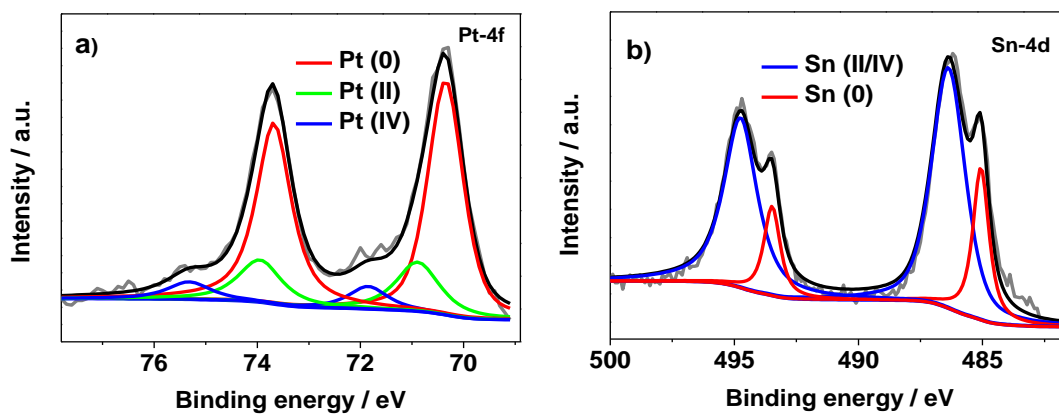


Fig. 2. a) Pt4f and b) Sn 3d deconvoluted XPS spectra of carbon supported Pt-Sn nanocubes.

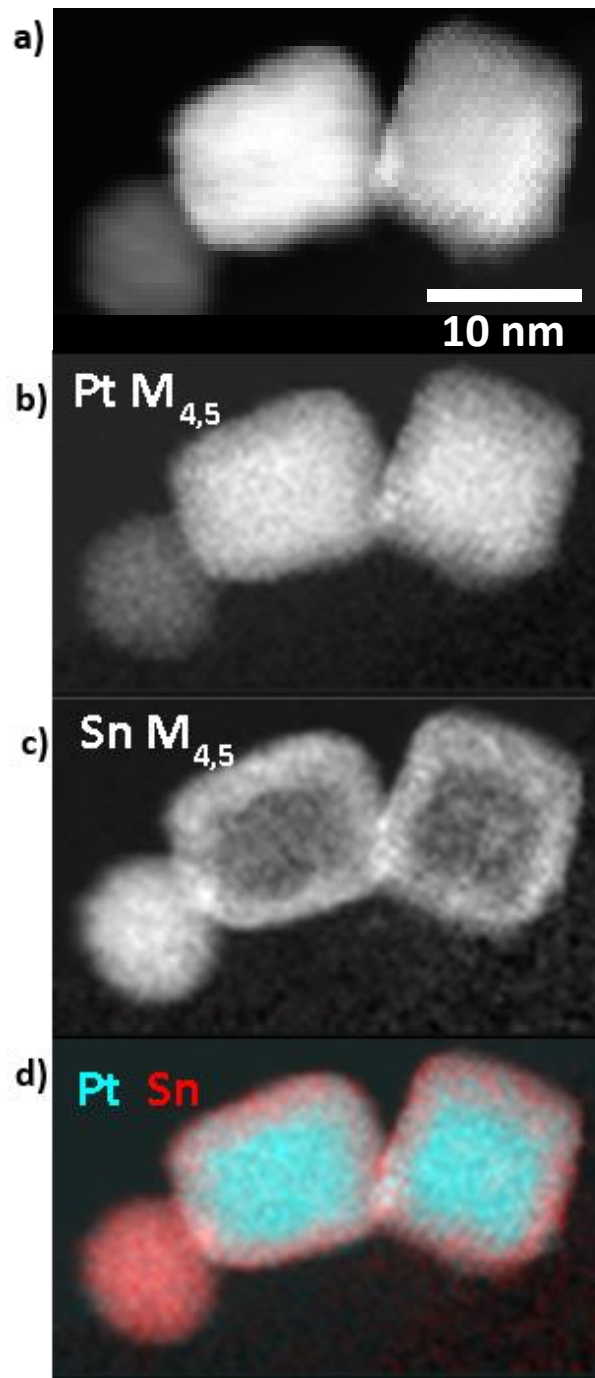


Fig. 3. a) ADF-STEM image of Pt-Sn nanoparticles, b) EELS maps of Pt, c) Sn, (d) and the composite Pt-Sn map with Sn in red and Pt in cyan.

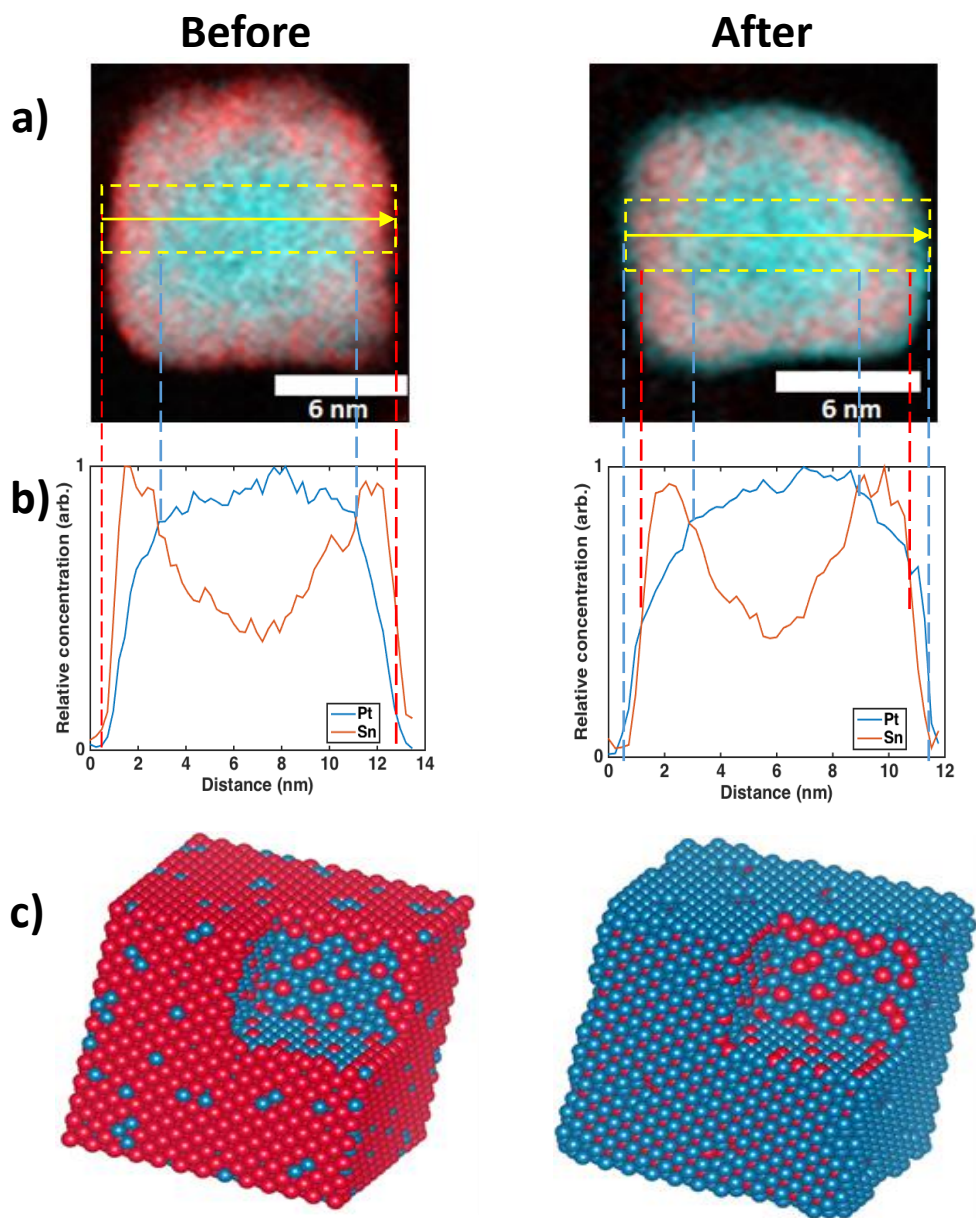


Fig. 4. a) STEM-EELS composite images with Sn in red and Pt in cyan. b) Cross-sectional composition line-scans from EELS maps for Pt and Sn recorded across the region indicated by the yellow arrow. c) Schematic 3D representation of a Pt-Sn cubic nanoparticle before and after subjecting the sample to a potential cycling process between 0.05 V and 0.90 V in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte at 100 mV s^{-1} .

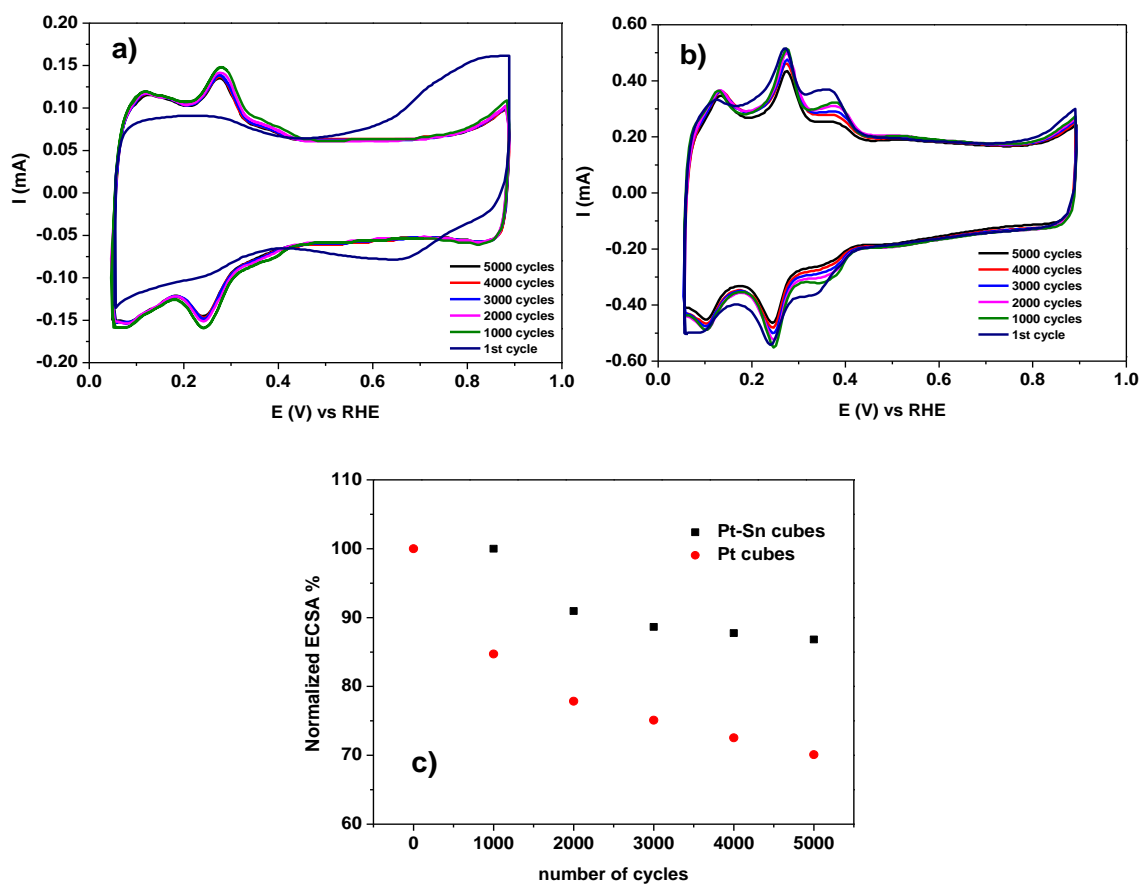


Fig. 5. Voltammetric profiles of a) Pt-Sn cubes and b) Pt cubes nanoparticles in Ar-purged 0.5 M H_2SO_4 solution for various numbers of potential cycles, as indicated, at a scan rate of 100 mV s^{-1} . c) % Normalized ECSA as a function of the number of voltammetric cycles for Pt-Sn (■) and Pt (●) catalysts.

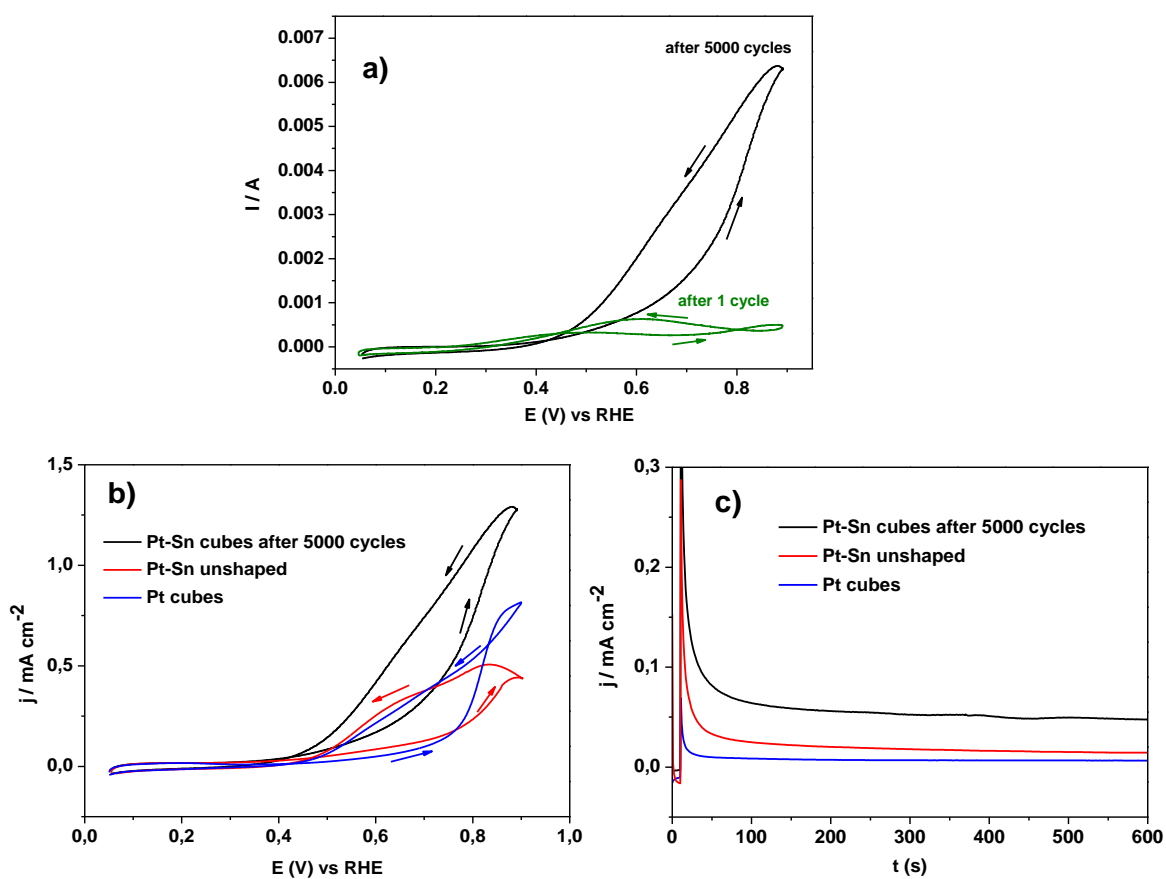


Fig. 6. a) Cyclic voltammety curves for EOR on Pt-Sn nano cubes after 1 and 5000 cycles at a scan rate of 20 mV s^{-1} . b) Comparison of EOR curves and c) current transients at 0.50 V of the activated Pt-Sn nanocubes (black), unshaped Pt-Sn nanoparticles (red) and Pt-cubic nanoparticles (blue) at a scan rate of 20 mVs^{-1} . in Ar-purged $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M EtOH}$ solution.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Pt-rich_{core}/Sn-rich_{subsurface}/Pt_{skin} nanocubes as highly active and stable electrocatalysts for ethanol oxidation reaction.

Rubén Rizo¹, Rosa M. Arán-Ais², Elliot Padgett⁴, David A. Muller⁴, M^a Jesús Lázaro⁵,

José Solla-Gullón², Juan M. Feliu², Elena Pastor¹, Héctor D. Abruña^{3*}

¹*Departamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Apdo. 456,38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

²*Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, Spain*

³*Department of Chemistry and Chemical Biology, Baker Laboratory, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA*

⁴*School of Applied and Engineering Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA*

⁵*Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain*

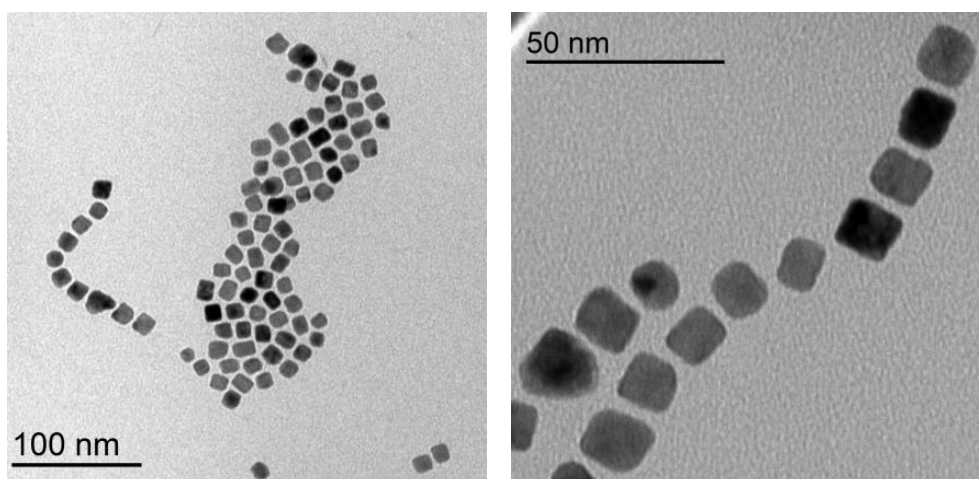


Fig. S1. TEM images of the as-prepared unsupported cubic Pt-Sn nanoparticles.

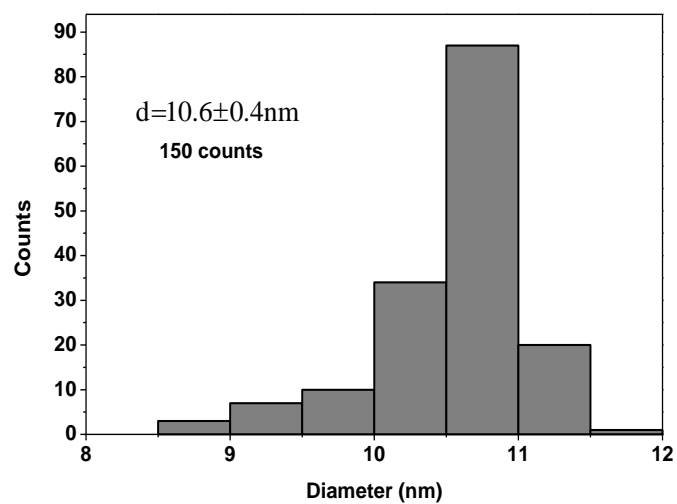


Fig. S2. Particles edge-length distribution of cubic Pt-Sn nanoparticles

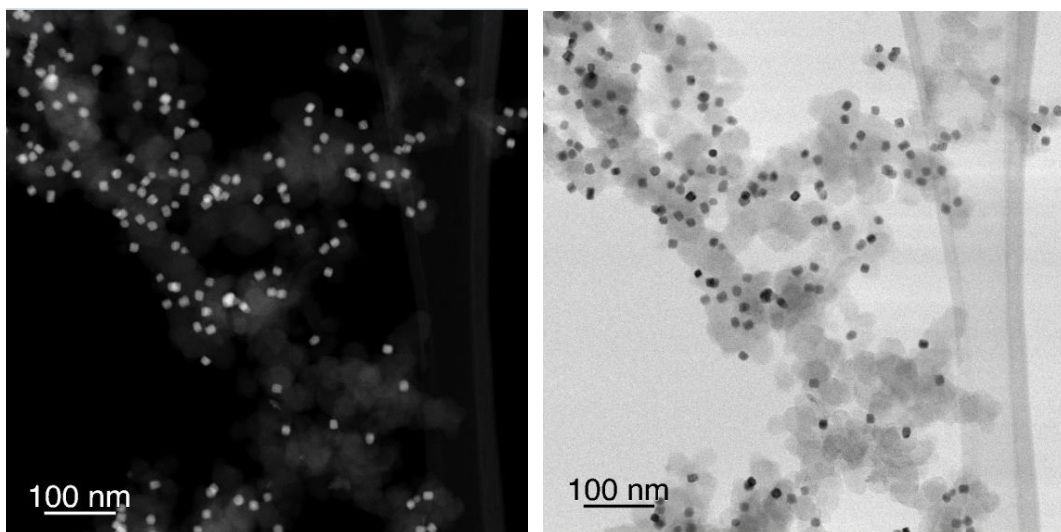


Fig. S3. ADF-STEM (left) and BF-STEM (right) images of the carbon-supported Pt-Sn nanoparticles before electrochemical cycling.

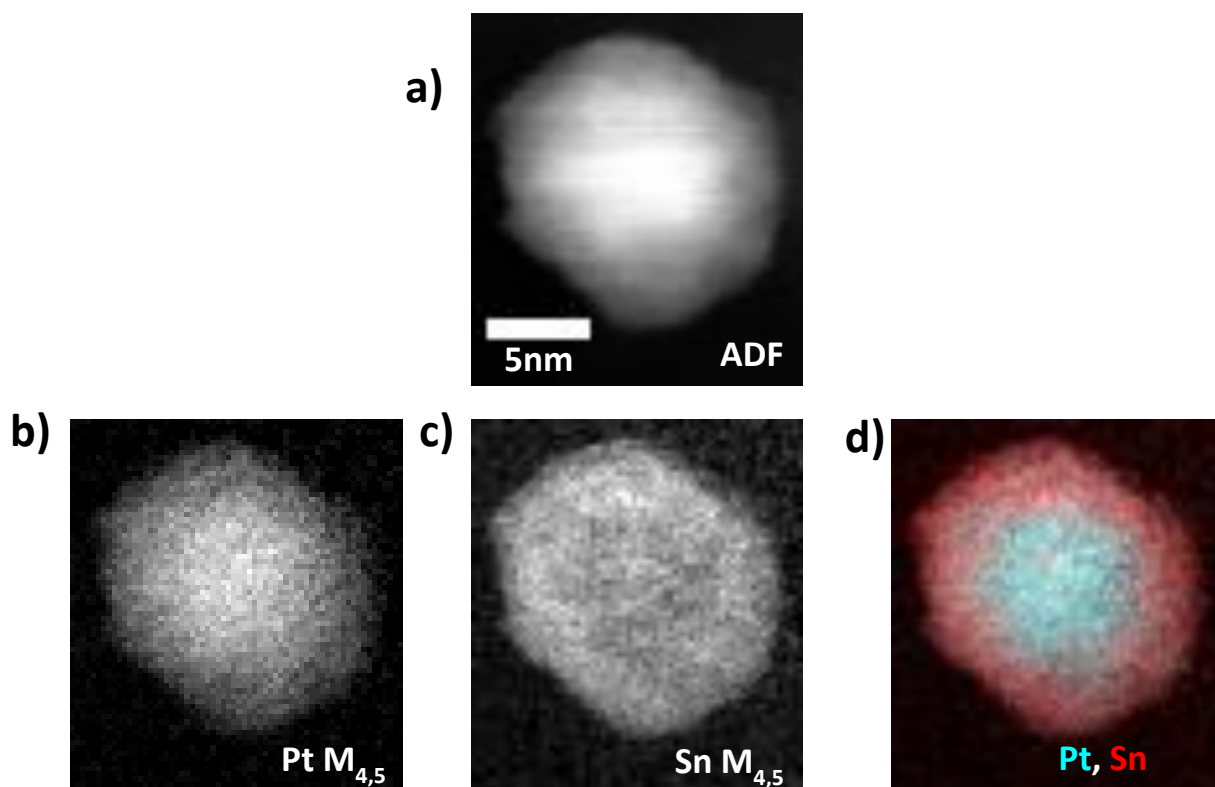


Fig. S4. a) ADF-STEM image, b-c) EELS maps of Pt, Sn and d) the composite Pt-Sn map with Sn in red and Pt in cyan for Pt-Sn cube oriented near (111) direction.

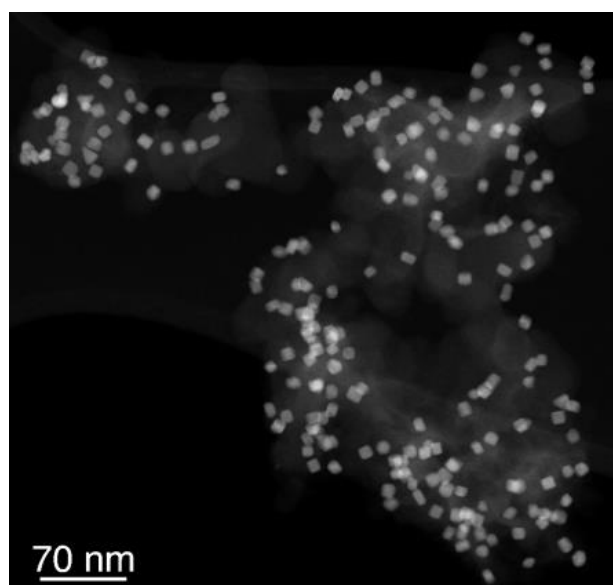


Fig. S5. ADF-STEM images of the carbon-supported cubic Pt nanoparticles before electrochemical cycling.

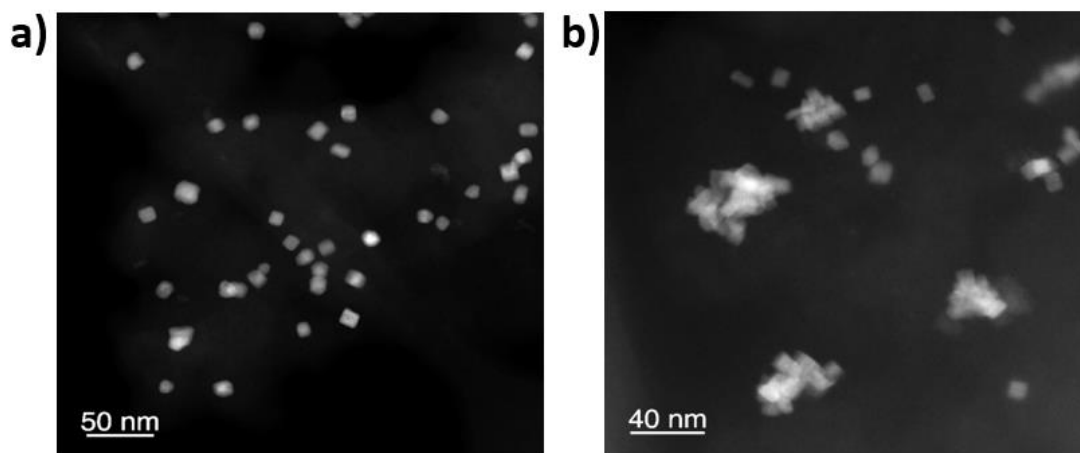


Fig. S6. ADF-STEM images of a) Pt-Sn and b) Pt cubic nanoparticles after 5000 cycles from 0.05 V to 0.90 V (vs RHE) in Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of a 100 mVs⁻¹.

**ANEXO III (PUBLICACIONES
RELACIONADAS CON LA TESIS)**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

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

CO electrooxidation on Sn-modified Pt single crystals in acid media[☆]

Ruben Rizo^a, Elena Pastor^a, Marc T.M. Koper^{b,*}

^a Departamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Apdo. 456, 38206 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

^b Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 July 2016

Received in revised form 26 September 2016

Accepted 7 October 2016

Available online xxxx

Keywords:

Carbon monoxide oxidation

Platinum-tin electrodes

Bifunctional mechanism

Electrocatalysis

ABSTRACT

The irreversible adsorption of Sn on the three Pt basal planes (Sn/Pt(111), Sn/Pt(100) and Sn/Pt(110)) and the oxidation of adsorbed carbon monoxide have been studied by cyclic and stripping voltammetry. The presence of Sn adatoms blocks the adsorption of hydrogen on platinum, and leads to the observation of a new oxidation peak ascribed to the four-electron oxidation of the Sn adatom at potentials above 0.5 V. The oxidation of adsorbed carbon monoxide is enhanced by the presence of Sn on all three Pt single crystals. On Sn/Pt(111) and Sn/Pt(110), oxidation of adsorbed CO occurs in two distinct potential regions: a pre-peak region at potentials below 0.50 V and the main peak at higher potentials. In the pre-peak, the oxidation of adsorbed CO is suggested to take place at the direct interface between Pt and Sn through the formation of an activated water species on Sn that is not observable in the blank voltammetry. In the main peak, the CO_{ad} oxidation reaction is suggested to occur through the classical bifunctional mechanism of OH adsorbed on Sn with CO adsorbed on Pt atoms no adjacent to Sn atoms. On Sn/Pt(100), the “pre-peak mechanism” is not observed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although Pt is very efficient for the oxidation of small organic molecules, there is general consensus that it is readily poisoned by even trace levels of carbon monoxide formed during the reaction [1]. Many studies have demonstrated that the combination of Pt with Sn modifies the electronic and chemical properties so as to improve the catalytic properties of Pt [2–10]. Moreover, it is now well established that the Pt surface structure greatly influences the CO oxidation reaction [11–29]. Adatom modified Pt single crystal surfaces have been studied extensively, mainly focused on the enhancement in the rates of CO oxidation [30–41]. A bifunctional mechanism was put forward to explain faster rates for CO oxidation on Pt single crystals modified by p-block elements (i.e., Bi, As, Sb, Sn). More specifically, a detailed understanding of the promotional effect of Sn remains a subject of conflicting results and debate. Hayden et al. [37] and Stamenkovic et al. [38,39] investigated the CO oxidation on well-defined (surface) alloy Pt₃Sn(111) electrodes prepared in Ultra High Vacuum (UHV). Hayden et al. presented evidence for the classical bifunctional mechanism of CO oxidation on PtSn by showing the formation of OH on the Sn sites at low potential (0.25 V vs. RHE), and CO oxidative stripping coincident with the adsorption of

OH on the Sn sites. Stamenkovic et al. [38] found by FTIR that, in contrast to the near invariant band of linearly bonded CO_{ad} on Pt(111), a splitting of the band and a corresponding change in frequency takes place for CO_{ad} on the Pt₃Sn(111) alloy. They suggested that the high-frequency CO_{ad} is a weakly adsorbed CO occupying Pt atoms which are adjacent to “OH_{ad}”-covered Sn atoms. In subsequent work, Stamenkovic et al. studied the CO oxidation on a Pt₃Sn(110) alloy and compared the results with those obtained on the Pt₃Sn(111) one [39]. For the Pt₃Sn(110) surface neither the splitting nor the “high-frequency” CO_{ad} band was found by FTIR. In terms of activity for the oxidation of adsorbed CO, they found that a continuous oxidative removal of adsorbed CO starts at potentials as low as E = 0.1 V on both Pt₃Sn surfaces, which is an important property for CO-tolerant catalysts. Well-defined PtSn surfaces can also be prepared by electrochemical deposition of Sn on Pt single-crystal electrodes. Massong et al. [40] modified the Pt(111) surface using Sn underpotential deposition (UPD), giving rise to a peak around 0.60 V (vs. RHE) ascribed to an adsorbed hydroxyl species, on which surface a significant decrease of the onset potential for CO oxidation was found in H₂SO₄ electrolyte. Zheng et al. [41] investigated the irreversible adsorption of Sn on the three Pt basal planes in sulfuric and perchloric acid media and found that Sn is adsorbed preferentially in the threefold hollow sites of Pt(111) surface and on the fourfold hollow sites of Pt(100), whereas no significantly irreversible adsorption was detected on the Pt(110) surface.

Although CO adsorption on Pt single crystal surfaces has been studied extensively, papers comparing the reactivity of Sn-modified Pt low-index surfaces have not yet been published. In this work, the surface

[☆] Dedicated to Professor Masatoshi Osawa on the occasion of his retirement from the Institute of Catalysis of Hokkaido University and in recognition to his seminal contributions to physical electrochemistry.

* Corresponding author.

E-mail address: m.koper@chem.leidenuniv.nl (M.T.M. Koper).

stoichiometry for the Sn surface reaction and the CO adlayer oxidation on Sn/Pt(111), Sn/Pt(100) and Sn/Pt(110) electrodes is studied for different Sn coverages using cyclic and stripping voltammetry. Our results suggest at least two different mechanisms through which Sn adatoms on the Pt surface can enhance the CO oxidation activity.

2. Experimental

Bead-type Pt single-crystal electrodes, prepared according to the Clavilier method, [42] have been used in this study. Prior to the experiments, the single crystal electrode was flame annealed and cooled down to room temperature in a hydrogen/argon atmosphere (1:3) and was transferred to the cell under the protection of a drop of ultra-pure water saturated with these gases. The experiments were carried out at room temperature in a classical three-electrode cell connected to an Autolab PGSTAT 302N potentiostat. A platinum wire was used as a counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte as the reference electrode. All potentials in the text are referred to this electrode. The electrolyte employed was 0.1 M HClO₄ prepared from HClO₄ (Merck p.a.) and ultra-pure water (Millipore MilliQ gradient A10 system, 18.2 MΩ cm, 2 ppb total organic carbon). The electrolyte was deaerated with pure Ar (N66, Air Liquide) to remove oxygen and CO (N47, Air Liquide) to dose CO. Voltammetric curves were obtained with the electrode in hanging meniscus configuration. The stability of the voltammetric profiles was carefully checked to ensure solution cleanliness and surface order. The CO stripping was studied by bubbling the gas in the bulk of the solution for 10 min while polarizing the electrode at 0.10 V followed by argon purging for 15 min to remove the excess CO. Next, the working electrode was brought back into the meniscus configuration and the oxidation of the CO adlayer was initiated by scanning the potential up to 0.90 V (vs. RHE) at 20 mV s⁻¹. The CO was introduced in the same cell in which the blank voltammograms for the Pt and Sn-covered Pt electrodes were recorded.

Deposition of Sn adatoms onto the Pt single crystals was carried out by immersion of the Pt single crystal, after flame-annealing process, into a solution containing 0.1 M HClO₄ and 10 mM Sn²⁺ ions for different time spans (2–15 min), depending on the coverage that we wanted to obtain. The resulting Sn coverage was calculated from the suppression of the hydrogen adsorption charge according to the following equation [40,43]:

$$\theta_{\text{Sn}} = \left(Q_{\text{Pt}}^{\text{H}} - Q_{\text{Pt,Sn}}^{\text{H}} \right) / Q_{\text{Pt}}^{\text{H}} \quad (1)$$

where Q_{Pt}^{H} and $Q_{\text{Pt,Sn}}^{\text{H}}$ are the charges for hydrogen adsorption in absence and presence of deposited Sn.

3. Results and discussion

3.1. Pt(111)

Fig. 1a shows the stable voltammetric profiles in 0.1 M HClO₄ obtained with Pt(111) and Sn/Pt(111) electrodes with different Sn coverage. On Pt(111) one observes the usual hydrogen adsorption region from 0.10 to 0.40 V, and the OH adsorption region from 0.55 to 0.90 V, characterized by a broad feature from 0.60 V and a sharp peak at 0.80 V. Sn adsorption leads a change in the voltammetric profile depending on the Sn coverage. At lower Sn coverage a small decrease in the hydrogen adsorption charge can be observed as well as a decrease of the charge of the peak at 0.80 V, while a new reversible peak arises at around 0.68 V. For Sn coverages between ca. 0.45 and 0.80, the adsorption of hydrogen is strongly inhibited and the initial peaks at 0.68 and 0.80 V evolve into two new peaks at 0.62 and 0.85 V. The integrated charge for the peak at 0.62 V is around 1/3 of the charge corresponding to the peak at 0.85 V, which suggest an overall oxidation process from Sn to

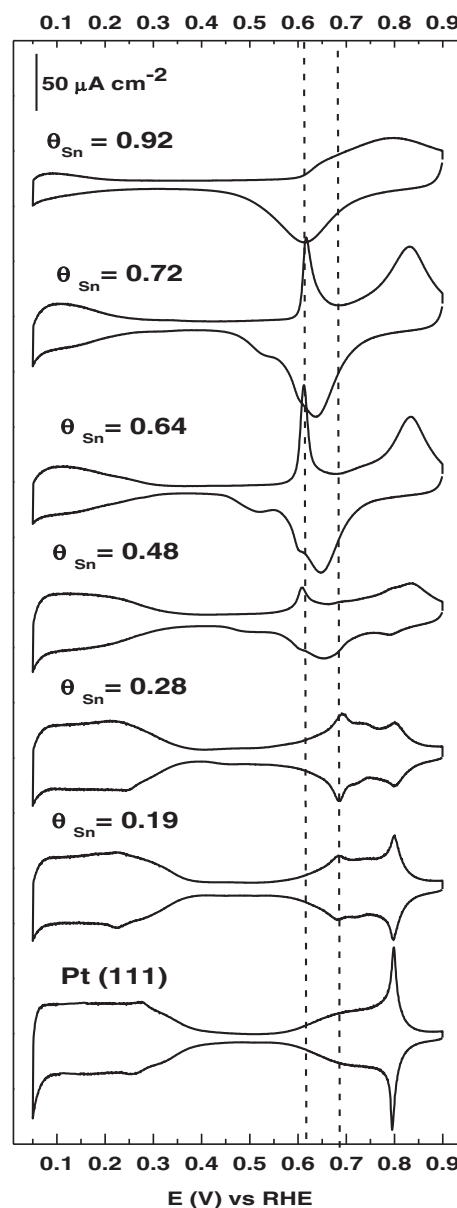


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Pt(111) and Sn/Pt(111) electrodes in 0.1 M HClO₄; sweep rate 50 mV s⁻¹.

Sn⁴⁺, and a one-electron process, such as OH adsorption, for the peak at 0.62 V, in agreement with previous suggestions [40,44]. The desorption of the OH from platinum in the negative-going scan appears to overlap with the reduction of oxidized Sn adatoms in a broad peak in the region between 0.50 and 0.70 V. If the Sn coverage is larger than 0.80, only a broad current peak due to the oxidation (from 0.60 to 0.90 V in the positive-going scan) and reduction (from 0.75 to 0.50 V in the negative-going scan) of the Sn adatom, is observed. In order to estimate the surface stoichiometry for the adatom surface reaction, Feliu et al. found in previous work with other adatoms [45] that the relationship between the Pt charge density (q_{Pt}), which involves hydrogen plus OH adsorption, and the charge density associated with the adatom redox process (in this case q_{Sn}), provides information about the stoichiometry of the adatom reaction. The quantity q_{Pt} is the sum of hydrogen and anion adsorption processes on the Pt sites (given the Sn coverage θ):

$$q_{\text{Pt}}^{\theta} = q_{\text{H}}^{\theta} + q_{\text{OH}}^{\theta}$$

The charge corresponding to hydrogen adsorption on the free Pt sites is given by:

$$q_H^\theta = q_H^{\theta=0}(1-m\theta) \quad 3$$

Similarly, the charge corresponding to OH adsorption is given by:

$$q_{OH}^\theta = q_{OH}^{\theta=0}(1-m\theta) \quad 4$$

where $q_{OH}^{\theta=0}$ and $q_H^{\theta=0}$ are the OH and hydrogen adsorption charge densities on the unmodified Pt(111), q_H^θ and q_{OH}^θ are the hydrogen and the OH adsorption charge densities on Sn/Pt(111) for a given Sn coverage θ , respectively, and m is the number of Pt sites blocked by 1 Sn atom (assuming m is the same for H and OH).

However, it is important to note that the adatom oxidation and OH adsorption on the free Pt sites overlap. Consequently, a refinement to the analysis would be to calculate $q_{OH}^{\theta=0}$ according to:

$$q_{OH}^\theta = q_{OH}^{\theta=0} \frac{q_H^\theta}{q_H^{\theta=0}} \quad 5$$

The charge density associated with the oxidation of adsorbed Sn, q_{Sn} , can be calculated by subtracting q_{OH}^θ from the total charge density measured in between 0.45 and 0.90 V (q_{OH+Sn}^θ) [46]:

$$q_{Sn}^\theta = q_{OH+Sn}^\theta - q_{OH}^{\theta=0} \frac{q_H^\theta}{q_H^{\theta=0}} \quad 6$$

Fig. 2 shows the relation between q_{Pt}^θ and q_{Sn}^θ . From the slope of the curve the relation between the numbers of blocked platinum sites with respect to the electrons exchanged per adsorbed Sn adatom can be calculated. In this case the value of the slope is around -0.83 . Therefore, assuming that 4 electrons are involved in the oxidation of the adatom (assuming the surface reaction $\text{Sn} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), it is estimated that each Sn adatom blocks 3 Pt(111) sites, suggesting that Sn adsorbs in three-fold hollow sites in a ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° structure, in agreement with suggestions made by previous work [47].

The effect of the irreversible adsorption of Sn on the oxidation of adsorbed CO is shown in Fig. 3. CO stripping on the unmodified Pt(111) (Fig. 3a) electrode occurs in one sharp oxidation peak at 0.74 V and a small pre-peak at around 0.65 V. The presence of this pre-peak is well documented in the literature, attributed to the oxidation of adsorbed CO by reaction with oxygenated species adsorbed at steps and defect sites [48].

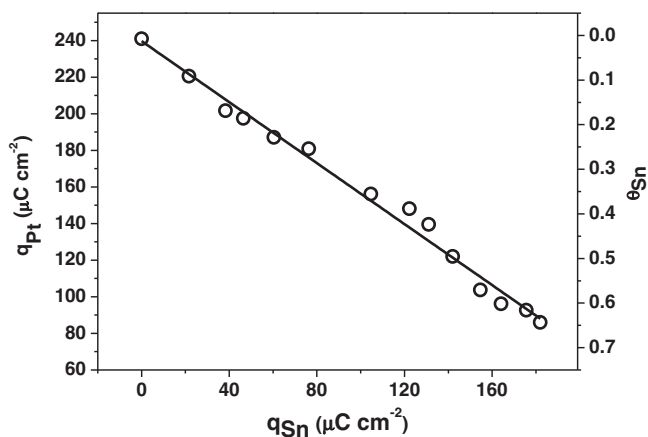


Fig. 2. Plot of the platinum surface charge density (as defined by Eq. (1)) and the corresponding Sn coverage vs. the charge density associated with Sn redox process on a Pt(111) electrode in 0.1 M HClO₄ solution.

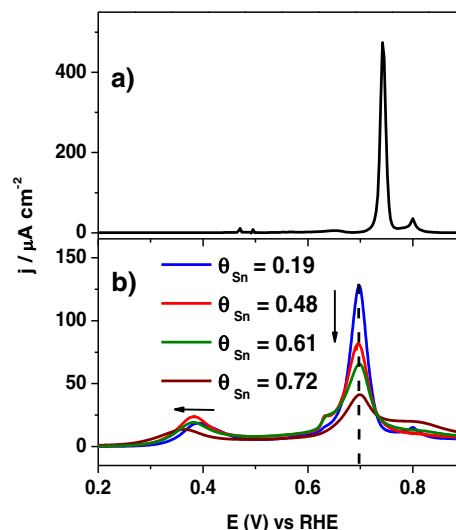


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the CO oxidation on Pt(111) (a) and Sn/Pt(111) electrodes (b) in 0.1 M HClO₄; sweep rate 20 mV s⁻¹.

The catalytic enhancement of the activity of the Pt electrode for CO oxidation by the irreversible adsorption of Sn, as characterized by a lower potential for the CO stripping peak, is illustrated in Fig. 3b. On the Sn/Pt(111) electrode, CO oxidation occurs in two distinct potential regions: the region above 0.50 V, which includes the main CO oxidation peak at 0.69 V, and the region below 0.50 V which we will call the pre-peak whose position in the voltammogram depends on Sn coverage. The onset for the main CO oxidation peak takes place at approximately 0.60 V, corresponding to the onset for OH adsorption on Sn/Pt(111) surface (peak at 0.62 V in Fig. 1). Thus, this peak may be assigned to CO oxidation by adsorbed OH through a bifunctional mechanism and then the enhancement in the activity for CO oxidation on Sn/Pt(111) electrodes can be explained by the fact that Sn atoms enable the electrochemical dissociation of water at more negative potentials compared with pure Pt(111).

On the other hand, the nature of the pre-peak is more difficult to explain. The pre-peak takes place at potentials below 0.50 V, where the voltammetry does not give any indication for the formation of OH. Moreover, the pre-peak shifts to more negative potentials with increasing Sn coverage (see Fig. 4a), which may be rationalized by the fact that smaller CO islands are forming giving rise to a more weakly bonded state of CO due to a higher number of CO adsorbed on Pt sites adjacent to Sn atoms.

Fig. 4b shows the charge corresponding to the two peaks as a function of Sn coverage. Whereas the charge corresponding to the high-potential peak decreases with Sn coverage, suggesting that this CO is oxidized at “free” Pt sites, the charge corresponding to the pre-peak appears to exhibit a maximum with Sn coverage. This would be in agreement with the idea that the pre-peak is associated with CO oxidation at the interface between Pt and Sn sites, because with increasing Sn coverage the number of CO molecules adsorbed on Pt adjacent to Sn atoms increases because the higher number of Pt surrounded by Sn. However, at high Sn coverage there are fewer Pt sites left for CO to adsorb, leading to a maximum in the charge corresponding to the pre-peak. The exact nature of this low-potential CO_{ad} oxidation remains somewhat speculative. The FTIR measurements by Stamenkovic et al. [38] and the DFT calculations by Dupont et al. [49] suggest that CO binds weaker to Pt near Sn sites in a Pt₃Sn alloy surface. Other DFT calculations [9,50] show that OH binds stronger to Sn than Pt sites, though we have not been able to resolve experimentally this low-potential OH formation on our Sn-modified Pt surfaces. In a theoretical work by Anderson, the CO oxidation in the pre-peak has been explained by oxidation at the edges of Sn surface islands, i.e., at Pt atoms in between Sn atoms, by a mechanism

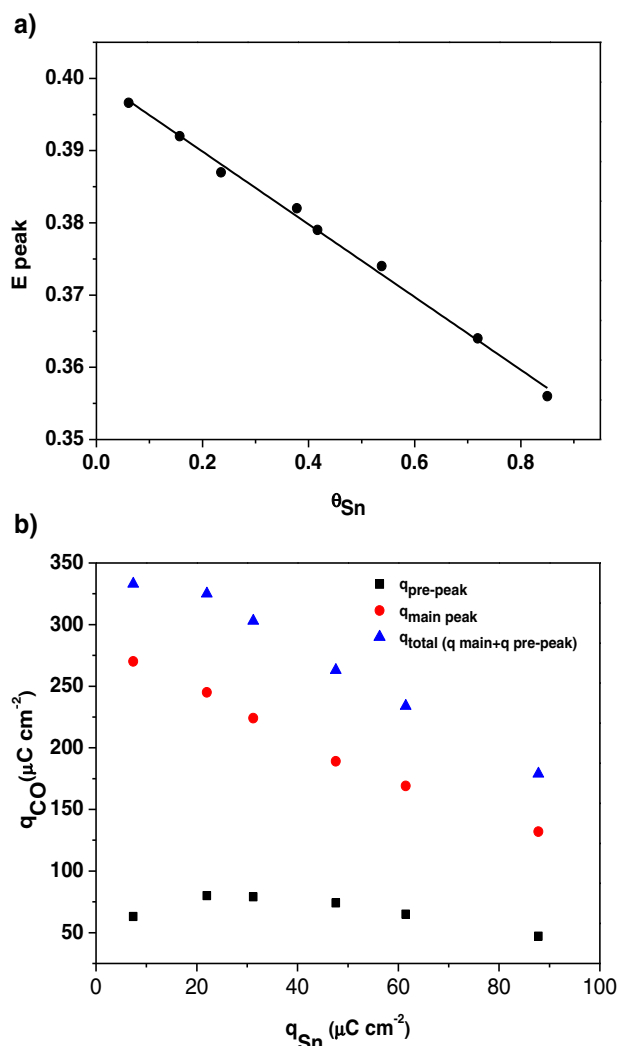


Fig. 4. Peak potential of the pre-peak (a) and CO charge (b) as a function of the Sn-coverage on the Sn/Pt(111) electrode in 0.1 M HClO₄. Values received by CO-oxidation voltammograms as shown in Fig. 3.

of direct attack by H₂O molecules [51]. An important aspect to point out is that the charge corresponding to the platinum states and the Sn oxidation peak are the same before CO adsorption and after CO oxidation, which indicates that CO does not induce the adatom desorption.

3.2. Pt(100)

Fig. 5 shows the blank voltammetric profiles for Pt(100) and Sn/Pt(100) in 0.1 M HClO₄. The profile for the unmodified Pt electrode is typical of a well-ordered Pt (100) surface and is delineated into various regions according to the electroadsorption process. The hydrogen adsorption region occurs from 0.15 to 0.40 V which consist of two states at approximately 0.30 and 0.40 V, although there is an overlap with a broad feature extending to about 0.60 V, associated with OH adsorption [52]. At potentials higher than 0.75 V the oxidation of the Pt(100) surface begins, associated with the formation of platinum oxide species [53], which is almost negligible in the potential range chosen here. With increasing Sn coverage, a suppression of the hydrogen adsorption charge is observed together with the development of a new peak in the region between 0.70 and 0.90 V in the positive-going scan and between 0.80 and 0.55 V in the negative-going scan. These features are attributed to the oxidation of Sn adatoms, which takes place simultaneously with the formation of platinum oxide. It is important to consider that the

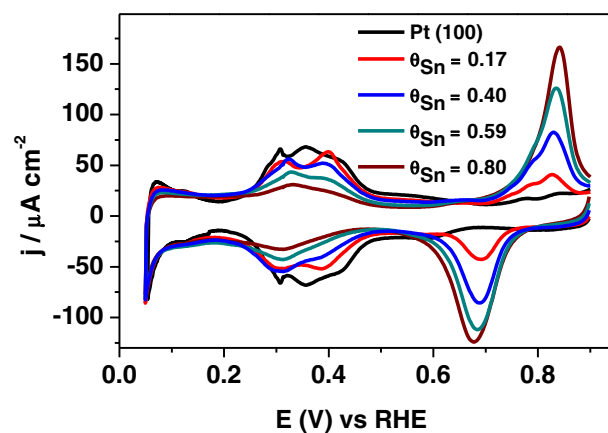


Fig. 5. Cyclic voltammograms of Pt(100) and Sn/Pt(100) electrodes in 0.1 M HClO₄; sweep rate 50 mV s⁻¹.

peaks due to OH adsorption observed on Sn/Pt(111) are not observed (or not easily discerned) on Sn/Pt(100) in the same potential range.

The surface stoichiometry for the adatom surface reaction on Pt(100) has been calculated in the same way as for Pt(111), although in this case no overlap exists between Sn oxidation and OH adsorption on Pt and the formation of Pt oxide in this potential range is almost negligible. Fig. 6 shows the linear correlation between Pt charge density (determined between 0.15 and 0.6 V) and the charge density associated with the Sn redox process. The slope of the curve is -0.5 . Assuming the transfer of 4 electrons in the adatom oxidation process, as was considered for Pt(111), this slope suggest that each Sn adatom blocks 2 Pt(100) sites, and consequently, Sn may be adsorbed in four-fold hollow sites in a $c(2 \times 2)$ structure, in agreement with suggestions made in a previous study [41].

Fig. 7 displays the profiles for the oxidative stripping of adsorbed CO on Pt(100) and Sn/Pt(100) electrodes. The oxidation of CO on Pt(100) electrode takes place in a single sharp peak at 0.76 V. In the presence of Sn on the Pt(100) surface, the oxidation of CO also occurs in one sharp peak, at lower potentials compared to clean Pt(100), with the peak potential becoming lower with increasing Sn coverage. The pre-peak observed on Sn/Pt(111) is not present on Sn/Pt(100). This enhancement in the activity of the electrode for CO oxidation on Pt(100) with Sn adsorption can be linked to a bifunctional mechanism through adatom oxidation since the onset potential for the oxidation of both

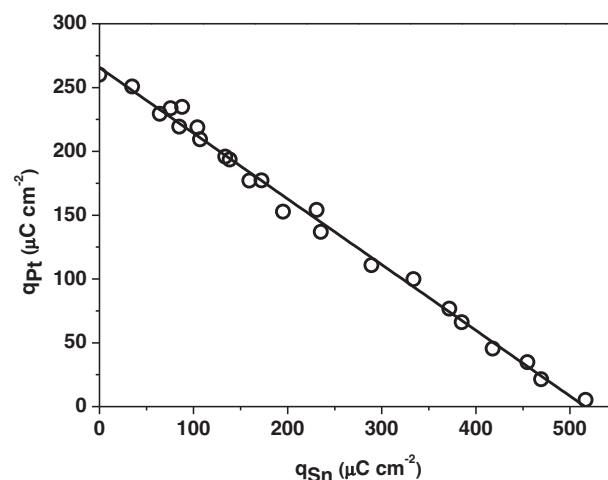


Fig. 6. Plot of the platinum surface charge density (as defined by Eq. (1)) and the corresponding Sn coverage vs. the charge density associated with Sn redox process on a Pt(100) electrode in 0.1 M HClO₄ solution.

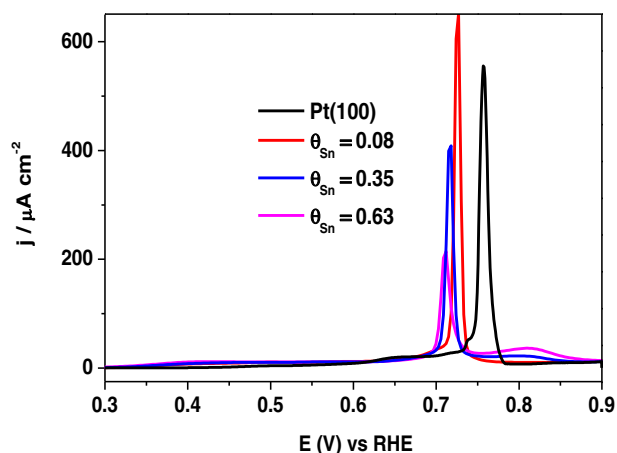


Fig. 7. Cyclic voltammograms of the CO oxidation on Pt(100) and Sn/Pt(100) electrodes in 0.1 M HClO₄; sweep rate 20 mV s⁻¹.

CO and the Sn adatom, takes place at a very similar potential. Once Sn starts to oxidize, a fast stripping of the CO adlayer occurs simultaneously. Finally, the Sn adlayer on Sn/Pt(100) remains unmodified after the CO stripping experiment, as indicated by the identical blank CVs before and after stripping.

3.3. Pt(110)

The blank cyclic voltammetric features for the unmodified Pt(110) and the Sn/Pt(110) surface are shown in Fig. 8. The hydrogen adsorption region, between 0.10 and 0.35 V, consist of two states at 0.15 and 0.25 V. The charge in this region is not only due to adsorption and desorption of hydrogen, but also to the replacement of adsorbed H with adsorbed O and/or OH [54]. In contrast to a previous work [41], in our experiments we were able to achieve the irreversible adsorption of Sn on Pt(110). This divergence with ref. 41 may be due to differences in the cooling process after flame-annealing of the electrode, as can be noted from the different shapes of the Pt(110) blank CV profiles. It is known that an appropriate cooling in Ar + H₂ stream produces a Pt(110)-(1 × 2) surface phase, characterized by two peaks between 0 and 0.40 V [55]. However, the Pt(110) profile in ref. [41] does not show two different states in the same potential region, suggesting a different platinum surface. Like with Pt(111) and Pt(100), the adsorption of Sn on Pt(110)-(1 × 2) leads to a decrease of the adsorption hydrogen charge and to a new peak due to the oxidation of Sn adatoms. The broad Sn redox

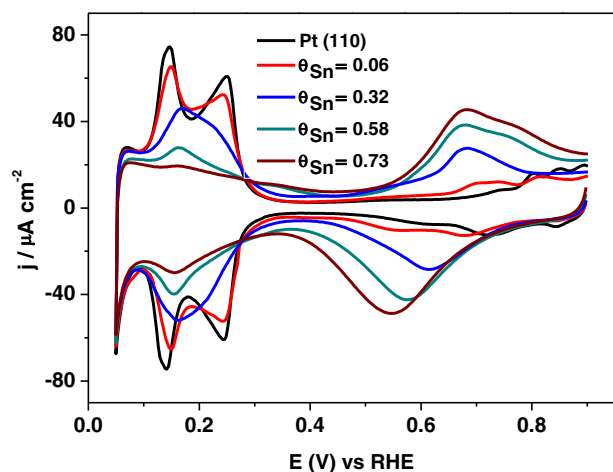


Fig. 8. Cyclic voltammograms of Pt(110) and Sn/Pt(110) electrodes in 0.1 M HClO₄; sweep rate 50 mV s⁻¹.

peak is centered at 0.70 V in the positive-going scan, and it becomes more irreversible with increasing Sn coverage with a shift to more negative potentials in the negative-going scan.

The surface stoichiometry for the adatom reaction on Pt(110) has been also obtained (Fig. 9). The slope of the curve is ca. -1, which implies that either 4e⁻ are involved in the oxidation of the adatom from Sn⁰ to Sn⁴⁺, or 2e⁻ are involved from Sn⁰ to Sn²⁺. In the first case (4e⁻), the slope suggests that each Sn adatom blocks 4 Pt atoms (coverage of 0.25 ML), and in the second case (2e⁻), each Sn adatom blocks 2 Pt atoms (coverage of 0.5 ML). To be consistent with the Sn adatom charge on Pt(111) and Pt(100), the 0.25 ML coverage seems more likely.

Fig. 10 shows the CO oxidative stripping profiles on Pt(110) and Sn/Pt(110). The oxidation on Pt(110) takes place in a single sharp peak with a peak potential at 0.66 V. As with Sn/Pt(111) and Sn/Pt(100), the blank cyclic voltammetry after the CO stripping experiment is the same as before CO stripping and, therefore, the adsorption of CO does not lead to the desorption of the adatom.

Modification of the electrode with Sn leads to significant changes in the CO oxidation profiles. Similar to Sn/Pt(111), two different CO oxidation regions can be observed: one pre-peak at low potentials and one main peak at higher potentials, which shift to more negative potentials with increasing Sn coverage. Moreover, the oxidation of the adatom takes place at potentials higher than that for CO oxidation which suggest that Sn does not act as a bifunctional catalyst but rather modifies the electronic properties of the Pt surface. In contrast to Pt(111) and Pt(100), the CO oxidation peak on Sn-modified Pt(110) is very broad and extends to potentials higher than the peak on unmodified Pt(110).

On the other hand, the nature of the pre-peak seems to be similar to the pre-peak on Pt(111), since it shows a shift to more negative potentials with increasing Sn coverage. The dependence of the charge of the two peaks on Sn coverage is shown in Fig. 11. The plot shows that the amount of CO oxidized in the pre-peak exhibits a maximum with Sn coverage, whereas that oxidized in the main peak decreases. It suggests that, similar to Sn/Pt(111), the CO oxidation in the main peak is due to CO adsorbed at "free" Pt sites while the pre-peak is associated with CO oxidation at Pt atoms vicinal to Sn atoms.

4. Conclusions

In this work we have demonstrated that Sn can be adsorbed irreversibly on all three basal planes of platinum and this adsorption is sensitive to the surface structure of Pt single crystals. On all modified surfaces, the presence of Sn blocks the adsorption of hydrogen on platinum, and leads to the observation of a new oxidation peak ascribed to

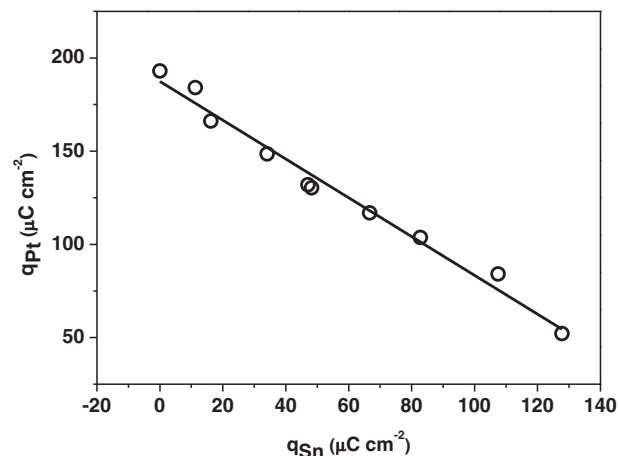


Fig. 9. Plot of the platinum surface charge density (as defined by Eq. (1)) and the corresponding Sn coverage vs. the charge density associated with Sn redox process on a Pt(110) electrode in 0.1 M HClO₄ solution.

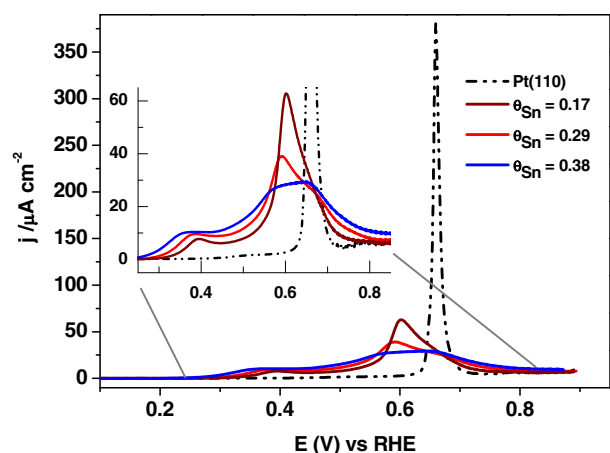


Fig. 10. Cyclic voltammograms of the CO oxidation on Pt(110) and Sn/Pt(100) electrodes in 0.1 M HClO₄; sweep rate 20 mV s⁻¹.

the four-electron oxidation of the Sn adatom. On Pt(111), this adatom oxidation happens near 0.6 V (vs. RHE), on Pt(100) at 0.7–0.8 V, and on Pt(110) from ca. 0.5 V. From the CVs, the estimated maximum Sn coverage is 0.33 (per surface Pt atom) on Pt(111) and 0.50 (per surface Pt atom) on Pt(100), whereas for Pt(110) the surface stoichiometry for the adatom surface reaction is not fully clear but most likely corresponds to 0.25 ML (per surface Pt atom).

The results obtained for CO_{ad} oxidation on Sn/Pt(111), Sn/Pt(100) and Sn/Pt(110) demonstrated that the irreversible adsorption of Sn enhances the electroactivity for this reaction on all three Pt single crystals. On Sn/Pt(111) and Sn/Pt(110), oxidation of adsorbed CO occurs in two distinct potential regions: a pre-peak region at potentials below 0.50 V and the main peak at potentials higher than 0.50 V. From the dependence of the charge of the pre-peak on the Sn coverage, we conclude that for the former potential window, the oxidation of adsorbed CO takes place at the direct interface between Pt and Sn through the formation of an activated water species on Sn that is not observable in the blank voltammetry. In the main peak, the CO_{ad} oxidation reaction is

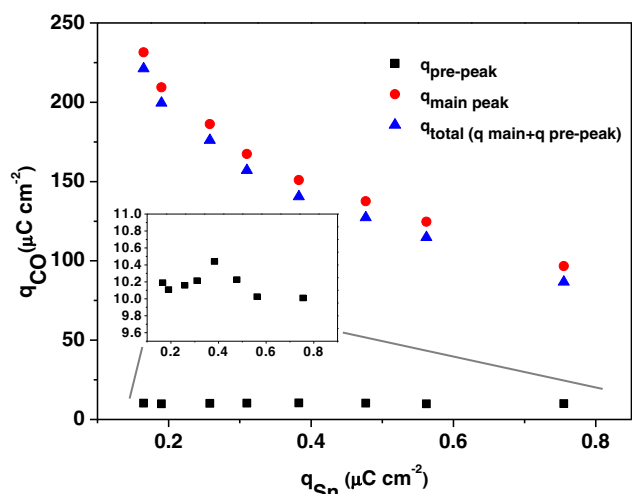


Fig. 11. CO charge as a function of the tin-coverage on the Sn/Pt(110) electrode in 0.1 M HClO₄. Values for the charges obtained by integrating the corresponding CO oxidation peak in the voltammograms as shown in Fig. 10. The charge for the CO oxidation in the pre-peak and the main peak were calculated by subtraction of a capacitive background charge estimated as a linear background between the onset potential of CO oxidation in the pre-peak and the onset of the main CO oxidation peak, and from the onset of the main peak to 0.90 V vs. RHE, respectively.

suggested to occur through the classical bifunctional mechanism of OH adsorbed on Sn with CO adsorbed on Pt atoms that are not in direct contact with Sn adatoms that is, on Pt atoms no adjacent to Sn atoms. On the contrary, the “pre-peak mechanism” is not observed on Sn/Pt(100).

Acknowledgement

R.R. is indebted to MINECO for the pre-doctoral grant in the project CTQ2011-28913-C02-02.

References

- [1] J.J. Baschuk, X. Li, Int. J. Energy Res. 25 (2001) 695.
- [2] J. Asgardí, J.C. Calderón, F. Alcaide, A. Querejeta, L. Calvillo, M.J. Lázaro, G. García, E. Pastor, Appl. Catal. B Environ. 168–169 (2015) 33.
- [3] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A Gen. 298 (2006) 181.
- [4] K. Grass, H. Lintz, J. Catal. 452 (1997) 446.
- [5] R. Rizo, D. Sebastián, M.J. Lázaro, E. Pastor, Appl. Catal. B 200 (2017) 246.
- [6] R. Rizo, M.J. Lázaro, E. Pastor, M.T.M. Koper, Chem. Electro. Chem. (2016), <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201600438>.
- [7] R. Rizo, M.J. Lázaro, E. Pastor, G. García, Molecules 21 (2016) 1225.
- [8] S. Stevanović, D. Tripković, V. Tripković, D. Minić, A. Gavrilović, A. Tripković, V.M. Jovanović, J. Phys. Chem. C 118 (2013) 278.
- [9] V. Tripković, Electrochim. Acta 168 (2015) 370.
- [10] F. McBride, G.R. Darling, K. Pussi, C.A. Lucas, Y. Grunder, M. Darlington, A. Hodgson, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 4032.
- [11] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, J. Electroanal. Chem. 487 (2000) 37.
- [12] G. García, M.T.M. Koper, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3802.
- [13] G. García, M.T.M. Koper, Chem. Phys. Chem. 12 (2011) 2064.
- [14] R. Gisbert, G. García, M.T.M. Koper, Electrochim. Acta 56 (2011) 2443.
- [15] J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, Electrochim. Commun. 8 (2006) 189.
- [16] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12938.
- [17] N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, R.A. Van Santen, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9863.
- [18] T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 12082.
- [19] J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 191–201.
- [20] M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, R. Imbühl, G. Ertl, J. Chem. Phys. 90 (1989) 510.
- [21] C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 71–77.
- [22] Q.S. Chen, A. Berna, V. Climent, S.G. Sun, J.M. Feliu, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 11407.
- [23] N.M. Marković, C.A. Lucas, A. Rodes, V. Stamenković, P.N. Ross, Surf. Sci. 499 (2002) L149–L158.
- [24] V. Stamenkovic, K.C. Chou, G.A. Somorjai, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 678–680.
- [25] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J.M. Orts, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 489.
- [26] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, Electrochim. Commun. 2 (2000) 487.
- [27] E. Herrero, B. Álvarez, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, J. Electroanal. Chem. 567 (2004) 139.
- [28] G. Samjeské, K.I. Komatsu, M. Osawa, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10222.
- [29] Y.Y. Yang, L.N. Zhang, M. Osawa, W.B. Cai, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1582.
- [30] V. Climent, E. Herrero, J.M. Feliu, Electrochim. Acta 44 (1998) 1403.
- [31] E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Catal. 152 (1995) 264–274.
- [32] V. Del Colle, J. Souza-García, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J.M. Feliu, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 12163–12172.
- [33] E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Electroanal. Chem. 412 (1996) 165–174.
- [34] W.F. Lin, M.S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6968.
- [35] J.C. Davies, B.E. Hayden, D.J. Pegg, Electrochim. Acta 44 (1998) 1181.
- [36] J.S. Spendlow, P.K. Babu, A. Wieckowski, Curr. Opin. Solid St. M. 9 (2005) 37.
- [37] B.E. Hayden, M.E. Rendall, O. South, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7738.
- [38] V.R. Stamenkovic, M. Arenz, C.A. Lucas, M.E. Gallagher, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Amer. Chem. Soc. 125 (2003) 2736.
- [39] V. Stamenković, M. Arenz, B.B. Blizanac, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Marković, Surf. Sci. 576 (2005) 145.
- [40] H. Massong, S. Tillmann, T. Langkau, E.A. El Meguid, H. Baltruschat, Electrochim. Acta 44 (1998) 1379.
- [41] Q.W. Zheng, C.J. Fan, C.H. Zhen, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, Electrochim. Acta 53 (2008) 6081.
- [42] J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun, M. Petit, J. Electroanal. Chem. 205 (1986) 267.
- [43] A. El-Shafei, M. Eiswirth, Surf. Sci. 604 (2010) 862.
- [44] X.Y. Xiao, S. Tillmann, H. Baltruschat, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 4044.
- [45] V. Climent, N. García-Araez, J.M. Feliu, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, 2009 209.
- [46] V. Climent, N. García-Araez, R.G. Compton, J.M. Feliu, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21092.
- [47] A.N. Haner, P.N. Ross, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3740.
- [48] A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, J. Electroanal. Chem. 579 (2005) 1.

- [49] C. Dupont, Y. Jugnet, D. Loffreda, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9129.
- [50] T.E. Shubina, M.T.M. Koper, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3621.
- [51] E. Grantscharova-Anderson, A.B. Anderson, *Electrochem. Acta* 44 (1999) 4543.
- [52] G.A. Attard, A. Brew, K. Hunter, J. Sharman, E. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2004) 13689.
- [53] Y.-F. Huang, P.J. Kooyman, M.T.M. Koper, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12440.
- [54] M.J.T.C. Van der Niet, N. Garcia-Araez, J. Hernández, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, *Catal. Today* 202 (2013) 105.
- [55] G.A. Attard, A. Brew, *J. Electroanal. Chem.* 747 (2015) 123.