



2019

Catalizadores catódicos altamente eficientes para pilas de combustible de electrolito polimérico

L.M.R.G

Esta tesis doctoral trata de contribuir al avance tecnológico de las pilas de combustible de electrolito polimérico alimentadas por hidrógeno (PEMFCs) y metanol (DMFCs), apostando por el desarrollo técnico y científico de distintos materiales para emplearse como catalizadores en el cátodo de estos dispositivos.

Se abordaron diferentes estrategias en el diseño de catalizadores selectivos a la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y tolerantes a los efectos del *crossover* de metanol, lo cual se tradujo en la mejora del rendimiento de estos prometedores dispositivos electroquímicos de conversión de energía.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
UNIDAD DEPARTAMENTAL DE QUÍMICA FÍSICA



TESIS DOCTORAL

---

**CATALIZADORES CATÓDICOS ALTAMENTE EFICIENTES  
PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO  
POLIMÉRICO**

---

**LUIS MIGUEL RIVERA GAVIDIA**

**2019**

Directora: **Elena Pastor Tejera**  
Catedrática U.D. Química Física  
Universidad de La Laguna (España)

Co-director: **Gonzalo García Silvestro**  
Investigador U.D. Química Física  
Universidad de La Laguna (España)

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

*A mi mamá y mis hermanos,  
A Marta y Eva  
A mis amigos*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## Agradecimientos

*Quiero dar mi infinita gratitud a la Dra. Elena pastor Tejera, artífice de mi formación académica durante esta etapa. Por el apoyo durante todos estos años para la realización de esta tesis doctoral, tanto dentro del laboratorio como fuera. Muchas gracias por todo Elena, por haber creído en el salvadoreño que te llegó. A la unidad departamental de Química Física, al Dr. José Luis Rodríguez por su apoyo y consejos y al Dr. Gonzalo García por su dedicación hacia mi aprendizaje. Gracias a todos por su amistad.*

*A mi facultad de Química y Farmacia. A Marcos y Katia, muchas gracias por el apoyo y cariño entregado durante todos estos años, y por haber creído siempre en mí. Gracias por su amistad. A Dalila, por hacer cada regreso a casa tan agradable, por sus consejos, enseñanzas y cariño, el cual es sin duda mutuo. A mi alma mater: Universidad de El Salvador, que tanto quiero, y que me permitió formarme académicamente pese a mis limitaciones económicas. En fin, ¡¡gracias a la educación pública de calidad!!*

*A toda la gente que llegó de estancia a los laboratorios de la laguna y pudimos coincidir: a Gustavo y Gabriel (Rio cuarto), Pancho (Chile), Sara (Zaragoza), John y Alfredo (Colombia), Thais (Brazil), Angélica y Paula, gio, reza , larua giamporcaro y Carmen. De cada uno, algo queda en mí. Gracias.*

*A toda la gente del CNR-ITAE (Messina,Sicilia), a Enzo y David. Por todas sus enseñanzas y acogerme muy cordialmente en el laboratorio. Gracias por su calidad y calidez. Se les quiere y aprecia mucho.*

*Al profesor Kalbac, Mila y Vaclav Vales por ayudarme en todo durante mi estancia en el instituto J. Heyrovsky of Physical Chemistry, de Republica Checa. Muchas gracias.*

*A todos los compañeros que han pasado por los laboratorios del grupo en la Laguna, a Jonathan, Ruben, Juan carlos, Miguel, Maricarmen, olmedo, Alejandro y Miriam, y más actualmente, Coello, Fajardo, Maxi, Stefan y Sthepanie. Gracias por la compañía y buenos deseos.*

*A los guayabos!. Por esos años en la universidad tan difíciles, y que juntos superamos tantas dificultades haciéndonos barra. Melisa, Inés, Boris, Willian, Mario y Nancy.*

*A Olmedo, yurima y familia. Por recibirme y mantenerse siempre vigentes en mi vida, convirtiéndose como una familia para mí en Tenerife. Al igual, Carlos Navarrete y diana. Gracias por su apoyo incondicional.*

*A mis amigos de Vijosa. A sarita, Lic. Urbina, Marina, Oscar y Lic.Méndez. Gracias por esa amistad perenne y sincera y siempre estar pendiente de mí a la distancia. A lic Mendez, hasta donde quiera que esté, gracias por sus consejos y ánimos. Finalmente lo conseguí. Lic. Urbina, quemé mi barco, pero no el avión!*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

*Y como no, a la L5 y todos sus personajes y amigos de la infancia. Beto, Elmer, Tyron, Pedro, Eduardo (el mexicano), que desde El Salvador no han hecho sino confirmarme su amistad y cariño. Gente vergona.*

*A todas las noches de trova en el jospital, donde pude participar con alguna que otra canción y puede desconectar unos minutos del quehacer semanal.*

*Al gen cedrés y todos sus integrantes. Gracias chicos por su amistad y convertirse en un respiradero para mí, durante los últimos años. Emilio, Andrés, Davisaso y Frigol. Algún día terminaremos de grabar ese disco....*

*A jose carlos y a Luchacho por los agradables momentos de música, ahora en casa drago como no!. A luis, por ser el único salmantino que conozco!.*

*A mi familia, que desde el principio me apoyaron para embarcarme en este viaje a tierras lejanas. A mis hermanos, a Alvaro que ha estado todo este tiempo dando soporte emocional a mi madre y a Natalia, por su paciencia y fuerza de voluntad. Gracias a vos Natalia, supe desarrollar la infinita paciencia que ahora cargo en todos lados. Todo lo que soy, mi humildad, mi forma de pensar y de ser, se lo debo a usted ma, nunca voy a poder pagarle todo lo el amor, la paciencia y comprensión que me ha entregado tanto a mi como a mi hermano toda esta vida. Este pequeño reconocimiento para todo su amor y esfuerzo durante todos estos años. La quiero mucho.*

*A la familia de Marta, Ángela, Antonio, Diego y David, que se han convertido ahora en mi familia. A marta, que ha sido mi compañera de batallas durante todo este tiempo y sigue enseñándome los diferentes colores de la vida. Gracias por todo lo que me das, y el reflejo tuyo en mí.*

*Quiero dedicar esta tesis, a todos aquellos estudiantes que al igual que yo en su momento, con muchas dificultades económicas están intentando terminar un estudio universitario para salir adelante. Animarles, que no caigan, siempre con mucho esfuerzo se puede lograr cualquier cosa. ¡si solo conservara uno la fe!.*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

*Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos. Pero los hay que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles.*

**Bertolt Brecht**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## ÍNDICE

0. RESUMEN.....	17
1. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL .....	25
2. INTRODUCCIÓN .....	31
2.1 Marco teórico y estado del arte.....	35
2.1.1 Pilas de combustible. Clasificación .....	35
2.1.2 Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFCs) y de metanol directo (DMFCs).....	39
2.1.3 Componentes básicos de una DMFC .....	41
2.1.4 Crossover .....	49
2.1.5 Caracterización de una PEMFC/DMFC .....	50
2.1.6 Catalizadores tolerantes al metanol .....	53
2.1.7 Reacción de reducción de oxígeno (ORR) .....	54
2.1.7.1 Estrategias para la mejora de la actividad hacia la ORR .....	61
2.1.7.2 ORR sobre materiales de carbón (MCs) y grafénicos (MGs) .....	65
3. OBJETIVOS.....	73
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	77
4.1 Reactivos, disoluciones y materiales .....	77
4.2 Síntesis de los materiales .....	78
4.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica.....	83
4.4 Técnicas de caracterización electroquímica.....	92
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	115
6. CONCLUSIONES .....	133
7 Bibliografía.....	145
Apéndice A .....	159
Apéndice B .....	165
Apéndice C .....	169

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**0. Resumen / Summary**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 0. RESUMEN

Las pilas de combustible (*FCs*, *Fuel Cells*) son dispositivos capaces de generar energía a partir de una reacción electroquímica y representan actualmente una de las alternativas más viables para la producción eficiente de electricidad desde una perspectiva libre de emisiones.

Entre ellas, las pilas de combustible que utilizan una membrana polimérica de intercambio protónico como electrolito (*PEMFCs*, *Polymer Exchange Membrane Fuel Cells*) trabajan a temperaturas relativamente bajas (25-100 °C), lo que las obliga a utilizar electrocatalizadores para su funcionamiento alcanzando una potencia de salida de hasta 1000 mW.cm<sup>-2</sup>. Este tipo de pilas suelen utilizar hidrógeno como combustible, el cual puede obtenerse a partir del reformado de combustibles fósiles o desde fuentes renovables (como la fotoelectrólisis del agua). El manejo en la distribución y almacenamiento del hidrógeno requiere precauciones especiales así como infraestructuras adecuadas para minimizar riesgos de fuga y accidentes localizados. Por este motivo, aunque con menos generación de potencia de salida (50-200 mW.cm<sup>-2</sup>), las pilas de combustible de membrana polimérica que utilizan metanol como combustible (*DMFCs*, *Direct Methanol Fuel Cells*) surgen como una alternativa a las PEMFCs, principalmente para aplicaciones en dispositivos portátiles.

Ambas pilas de combustible utilizan catalizadores basados en Pt, lo cual incrementa su costo y dificulta su comercialización. Además, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que ocurre en el cátodo de las PEMFCs/DMFCs presenta una cinética lenta sobre estos catalizadores, lo que hace disminuir el rendimiento global de la pila. Por otro lado, en las DMFCs tiene lugar el llamado *crossover* de metanol, que es el fenómeno que ocurre cuando el metanol que se emplea como combustible atraviesa la membrana polimérica desde el ánodo hacia el cátodo, ocasionando una drástica caída en el rendimiento de la pila debido a la generación de potenciales mixtos como consecuencia de la baja selectividad del catalizador catódico hacia la ORR.

La presente Tesis Doctoral aborda estos problemas y se centra en el desarrollo de catalizadores altamente eficientes para la ORR que sean tolerantes a los efectos del *crossover* de metanol para poder emplearse como cátodo en una PEMFC o una DMFC. Para ello, se han desarrollado diferentes estrategias en el diseño de catalizadores que

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

resulten menos costosos y presenten una elevada actividad electrocatalítica hacia la ORR.

En este contexto se sintetizaron catalizadores libres de Pt, basados en Pd y sus aleaciones bimetalicas (PdFe/C, PdIr/C) y trimetalica (PdFeIr/C) de Fe e Ir soportados sobre negro de carbono. La caracterización fisicoquímica de estos materiales reflejó una serie de cambios estructurales y electrónicos al introducir un segundo o tercer metal que acompañe al Pd, que afectan al desempeño final hacia la ORR tanto en los experimentos electroquímicos convencionales, como en el rendimiento alcanzado en las medidas en estación de pila de combustible de metanol. La eliminación del Pt y la reducción de la carga de Pd debido al uso de aleaciones supusieron una conjunción estratégica en la búsqueda de catalizadores de menor costo a los empleados tradicionalmente, electroactivos a la ORR y tolerantes a los efectos del *crossover* de metanol.

Con el mismo fin de disminuir el contenido de Pt en los catalizadores catódicos y aumentar la actividad hacia la ORR, se evaluó el efecto del tratamiento térmico en la síntesis de catalizadores trimetalicos de aleaciones de Pt con Cr y Co (Pt<sub>2</sub>CrCo) soportados sobre carbones mesoporosos ordenados (CMK3), en la respuesta electroquímica como cátodo tolerante al metanol. En este sentido, la búsqueda de un soporte carbonoso resistente a la corrosión, así como el uso de aleaciones metálicas (reducción del contenido de Pt) y la obtención de fases activas como consecuencia de un tratamiento térmico reductor adecuado, convergen juntas como opciones utilizadas en este trabajo para conseguir catalizadores eficientes para el cátodo de las DMFCs.

Finalmente, con el interés de obtener catalizadores basados en carbón libres de metales (*carbon metal-free catalysts*) se desarrollaron una serie de materiales carbonosos basados en grafeno (MGs). Estos MGs se obtuvieron a partir de la reducción química del óxido de grafeno (GO) utilizando diferentes agentes reductores, lo que permitió además realizar el dopado de la red grafénica y de esta forma incrementar y modular la catálisis para la ORR. En este sentido, se sintetizaron MGs dopados con heteroátomos como S y/o N, que mostraron buenas actividades hacia la ORR en medio básico.

La respuesta electrocatalítica hacia la ORR y la tolerancia al metanol de los catalizadores se evaluó utilizando las técnicas de disco rotatorio (RDE) y disco-anillo rotatorio (RRDE), además del estudio en monocelda de DMFC para el caso concreto de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

los materiales basados en Pd. Adicionalmente, la estabilidad de los MGs se estudió por medio de la técnica de espectroscopía Raman electroquímica (RESQCA).

En cuanto a la caracterización fisicoquímica se emplearon técnicas de rayos X como la difracción (XRD), espectroscopía fotoelectrónica (XPS) y energía dispersiva (EDX). También se utilizaron la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la espectroscopía Raman y el análisis elemental. Las técnicas fisicoquímicas que se utilizaron forman parte de las instalaciones del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la ULL, a excepción del espectrómetro Raman que pertenece al laboratorio de espectroscopía láser del departamento de Física de la ULL.

En resumen, esta Tesis Doctoral trata de contribuir al avance y desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible tipo PEM apostando por la mejora en el diseño y rendimiento de materiales para el cátodo de estos dispositivos electroquímicos de conversión de energía.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 0. SUMMARY

Fuel cells are devices able to produce energy from an electrochemical reaction and currently play an important role in efficient electricity generation from a free emission perspective.

Among them, there are fuel cells that use a protonic exchange polymeric membrane as an electrolyte (PEMFCs, Polymer Exchange Membrane Fuel Cells) and operate at relative low temperatures (25-100 °C), and therefore, electrocatalysts are needed for their correct operation achieving a power output up to 1000 mW.cm<sup>-2</sup>. Also, this type of fuel cells usually uses hydrogen as fuel, which can be obtained from fossil fuels reforming or from renewable sources (as photo-water splitting). Handling, storage and distribution of hydrogen entail some special care as well as adequate facilities to reduce leakage risk and possible accidents. For that reason, despite lower output power production (50-200 mW.cm<sup>-2</sup>), polymeric membrane fuel cells supplied by liquid methanol (DMFCs, Direct Methanol Fuel Cells) appear as an alternative for PEMFCs, mainly for application in portable devices.

Both fuel cells use Pt as a catalyst, which increases their operation cost and hinders their early commercialization. Also, oxygen reduction reaction (ORR) that occurs on the cathode side of PEMFCs/DMFCs presents a sluggish kinetic on these catalysts, which decrease the global fuel cell performance. On the other hand, in DMFCs take place the so called the methanol crossover, which is a process where the methanol employed as fuel passes across the electrolyte membrane from the anode to the cathode, causing a drastic performance decrease due to the production of mixed potentials as a consequence of the ORR low selectivity for the cathodic catalyst.

This PhD thesis deals with these issues and focus on the development of highly efficient catalysts toward the ORR with elevated tolerance to methanol, for the cathode of PEMFC and DMFC devices. With this aim, several strategies on the design of low cost catalysts with electrocatalytic activity toward the ORR have been developed.

In this context, Pt free catalysts based on Pd and its binary (PdFe/C, PdIr/C) and trimetallic (PdFeIr/C) alloys with Fe and Ir were supported on carbon black. Physicochemical characterization of these materials revealed significant structural and electronic changes when a second or third metal is inserted into Pd structure, which determines the final performance toward the ORR either in conventional

20

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

electrochemical experiments as well as in DMFC single cell tests. Pt removal and decrease of Pd loading due to the use of metallic alloys implied a strategic conjunction for searching cheaper catalysts than those traditionally used, with high electroactivity toward the ORR and tolerance to methanol.

With the same purpose of decreasing the Pt loading in the cathodic catalysts and increasing their activity toward ORR, the influence of a controlled thermal treatment of trimetallic catalysts of Pt alloys with Cr and Co (Pt<sub>2</sub>CrCo) supported on ordered mesoporous carbons (CMK3) on their electrochemical response as methanol tolerant cathode was evaluated. In this sense, searching for a corrosion resistant carbonaceous support, combined with the usage of metallic alloys (producing a Pt content decrease) and the finding of active phases as a consequence of a suitable reducing thermal treatment, converge as options employed in this study for achieving efficient DMFC cathodic catalysts.

Finally, with the purpose of obtaining carbon metal-free catalysts, several carbonaceous and graphene materials (MGs) were developed and tested. These GMs were obtained from graphene oxide (GO) chemical reduction using different reducing agents which allowed the graphene network doping, and thus, the increase and modulation of the ORR activity in alkaline electrolyte. In this sense, S and/or N doped MGs were synthesized, displaying good activity toward the ORR in alkaline medium.

The electrochemical response toward the ORR as well as methanol tolerance of these catalysts were evaluated through rotating disk electrode (RDE) and rotating ring-disk electrode techniques, also, Pd based materials were tested at a DMFC single fuel cell. Furthermore, the MGs stability was studied by means of Raman spectroelectrochemistry (RESQCA).

Regarding the physicochemical characterization, different X-ray techniques as diffraction (XRD), photoelectron spectroscopy (XPS) and dispersive energy (EDX) were used, in addition to transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and elemental analysis. Physicochemical analyses were developed at the Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) facilities, except Raman analysis which was performed at the Laser Spectroscopy Laboratory of the Physics Department of the ULL.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

In summary, this PhD attempts to contribute to the development and progress of the fuel cells technology, improving the design and performance of materials for the cathode of these energy conversion electrochemical devices.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 1. Justificación

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 1. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

El incremento de la demanda energética mundial está directamente relacionado con el crecimiento socio-económico e industrial de los países. Esto supone un problema inminente que exige el desarrollo de tecnologías capaces de sustentar dicha demanda por medio de estrategias coherentes para producir energía eléctrica de forma eficiente y limpia [1]. De acuerdo con el informe del año 2018 de la Agencia Internacional de Energía (IEA), en el año 2017 se produjeron aproximadamente 39 Gt de CO<sub>2</sub> y diferentes gases invernaderos (metano, óxido nítrico, etc.) provenientes principalmente de la producción de carbón y gas natural, y de la emisión de coches abastecidos por gasolina (> 1 billón de coches) [2].

En la actualidad el 87% de la demanda energética está cubierta por la quema de combustibles fósiles, lo que se traduce en graves consecuencias para el medio ambiente debido a la elevada cantidad de emisiones contaminantes a la atmósfera, promocionando el efecto invernadero y el calentamiento global [1,3].

En este contexto es donde la tecnología de las pilas de combustible (FCs) emerge como una alternativa limpia y libre de emisiones para la producción eficiente de energía. Las FCs tienen una amplia versatilidad en cuanto a aplicaciones se refiere, puesto que son dispositivos escalables y más eficientes que los motores de combustión interna, ya que no están limitadas por el ciclo de Carnot debido a la conversión directa de energía química a eléctrica (Figura 1.1) [4,5].

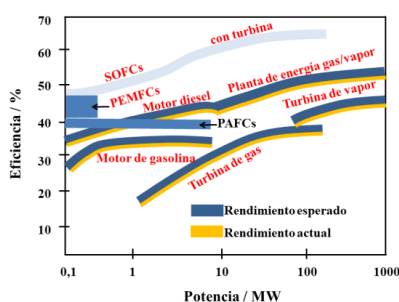


Figura 1.1. Representación de la eficiencia energética frente a la potencia alcanzada para diferentes tipos de FCs comparadas con otras tecnologías de conversión de energía.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Dentro de la economía del hidrógeno, las FCs juegan un papel importante en la conversión y producción de energía a partir de infraestructuras híbridas con fuentes de energía renovable (Figura 1.2) [1,4,6].

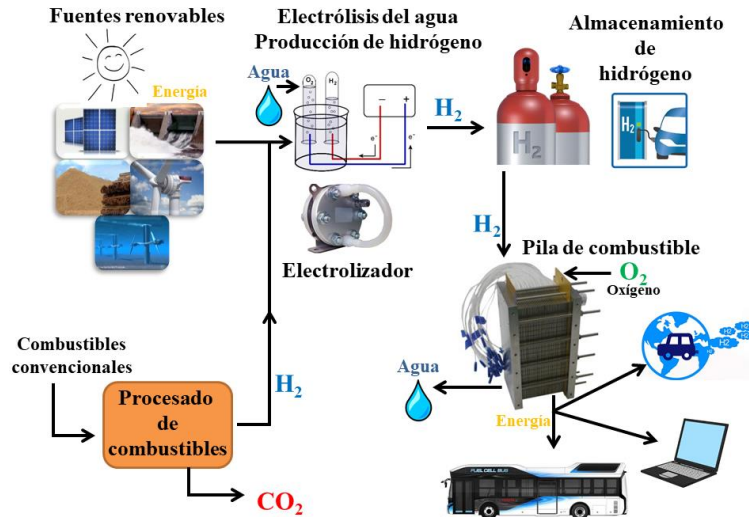


Figura 1.2. Concepto de economía del hidrógeno. Eventualmente se puede obtener hidrógeno a partir de fuentes renovables; sin embargo, los combustibles fósiles serán usados durante la transición.

El hidrógeno, al ser un gas, requiere de una infraestructura adecuada y segura para su manejo y almacenaje hasta su servicio, lo que también se traduce en otro reto a superar para estos dispositivos. Por ello, el uso de combustibles líquidos como alcoholes de bajo peso molecular (por ejemplo, el metanol) puede considerarse como una opción atractiva para contrarrestar este inconveniente. Sin embargo, esto tiene como consecuencia el decaimiento de la potencia final de salida para esos dispositivos (DMFCs), y por ello, se centran en aplicaciones de baja-mediana escala (dispositivos portátiles) a temperatura ambiente o próxima a ella [7,8].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2038358	Código de verificación: w/+L0rYY
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

El desarrollo tecnológico y su posterior inserción en el mercado de las PEMFCs/DMFCs están drásticamente restringidos por diferentes inconvenientes [1,5,7-14,15,16,]:

- *Costo elevado.* Reemplazar el uso de Pt como catalizador representa uno de los mayores retos para la comercialización de las PEMFCs/DMFCs debido a su elevado costo y escasez, que ha llevado a que estos dispositivos hayan quedado limitados a aplicaciones muy restringidas (misiones espaciales, tecnología militar, respaldo energético para grandes industrias).
- *Baja estabilidad y durabilidad de los catalizadores alternativos al Pt.* El Pt es un material noble y el más activo a las reacciones que ocurren en las FCs, por lo que su sustitución debe realizarse por otros materiales que presenten características semejantes de actividad, estabilidad y durabilidad a través del tiempo de uso (ciclos encendido-apagado), lo cual no es sencillo si se quiere evitar el uso de metales nobles.
- Dentro de un escenario con energías renovables, la *búsqueda de materiales foto-activos* para la obtención de hidrógeno a partir de la electrolisis del agua es un reto ineludible.
- *La selectividad del catalizador.* Evitar el efecto del *crossover* de hidrógeno y metanol a través de la membrana polimérica desde el ánodo hacia el cátodo de las PEMFCs y DMFCs, respectivamente, es uno de los mayores desafíos técnicos a resolver en el futuro. Particularmente, en las DMFCs los efectos del *crossover* son catastróficos para el cátodo, ya que se producen corrientes mixtas (parásitas) que ocasionan el decaimiento de la eficiencia global de la pila, por lo que son necesarios catalizadores catódicos más selectivos a la reducción de oxígeno (ORR). Por su parte, en el compartimento anódico también se precisan catalizadores selectivos para la oxidación de hidrógeno y metanol, en cada caso.
- *Baja cinética electroquímica en el cátodo.* La oxidación de metanol en las DMFCs es más lenta que la del hidrógeno en las PEMFCs, pero sigue siendo la ORR en los cátodos de ambas pilas el proceso limitante en la cinética global y, por tanto, en la generación de energía.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Todo esto plantea un panorama complicado para el desarrollo de esta tecnología, en el que es evidente que uno de los retos principales debe ser el desarrollo de materiales que favorezcan la cinética de la ORR. Con este fin, en esta Tesis Doctoral se han planteado diferentes estrategias para mejorar el rendimiento del cátodo de estas pilas. Se ha demostrado como materiales basados en Pd y aleaciones de este con otros metales de transición, presentan una alta tolerancia al *crossover* y una buena selectividad para la ORR cuando se emplean como cátodos en las DMFCs [17,18]. También la disminución en la carga de Pt en los catalizadores por medio del diseño de aleaciones bi y trimetálicas favorece la catálisis para la reducción de oxígeno por medio del efecto ligando [19]. Por otra parte, el uso de diferentes materiales carbonosos como soporte en el diseño de catalizadores catódicos, produce materiales más resistentes a la corrosión a potenciales de operación de la pila [19]. Además, estos mismos soportes carbonosos, al ser empleados como catalizadores libres de Pt, presentan buena respuesta en el cátodo de estos dispositivos [20].

En su conjunto, esta Tesis Doctoral afronta el desarrollo de distintos materiales para ser empleados como catalizadores para el cátodo de PEMFCs y/o DMFCs, abordando diferentes estrategias para su diseño: i) la síntesis de aleaciones trimetálicas y bimetálicas de Pt y Pd con diferentes metales de transición [17,19]; ii) el reemplazo del soporte carbonoso por otros materiales más resistentes a la corrosión (carbones mesoporosos, materiales grafénicos) [19]; iii) la aplicación de un tratamiento térmico a catalizadores soportados de aleaciones de Pt [19]; y iv) el empleo de materiales basados en grafeno como catalizadores libres de metales nobles (*metal-free catalysts*) para el cátodo [20,21].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 2. Introducción

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 2. INTRODUCCIÓN

En esta Tesis Doctoral se aborda un estudio detallado de materiales sintéticos que puedan emplearse como catalizadores catódicos para pilas de combustible de membrana polimérica, sean estas abastecidas con hidrógeno (PEMFC) y/o metanol (DMFC). El trabajo de investigación se extiende desde la síntesis de los materiales hasta su caracterización fisicoquímica, y posterior evaluación electroquímica. Para esto, se emplearon diversas técnicas que serán comentadas a fondo a continuación en el capítulo de metodología experimental. El trabajo experimental se realizó principalmente en los laboratorios del Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Unidad Departamental de Química Física de la Universidad de la Laguna, bajo la supervisión de la Dra. Elena Pastor y el Dr. Gonzalo García. El soporte económico durante el desarrollo de esta Tesis fue proporcionado por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información (ACIISI) mediante un contrato pre-doctoral (Nº Referencia: TESIS2015010093) desde el año 2016.

Algunos de los materiales carbonosos empleados se sintetizaron en el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica de Zaragoza. Además, cabe destacar que forman parte de este trabajo los resultados que se obtuvieron en dos estancias de investigación en diferentes centros extranjeros: el Grupo de Pilas de Combustible de Alcohol Directo y Electrólisis (GPADE) del Instituto de Tecnología Avanzada para la Energía (Nicola Giordano)/*Consiglio Nazionale delle Ricerche*, bajo la supervisión del Dr. Vincezo Bagaglio (Messina, Italia); y el Grupo de Nanocarbono (Grupo del Grafeno) del Instituto de Fisicoquímica J. Heyrovsky, bajo la supervisión del Dr. Martin Kalbac (Praga, República Checa).

Esta Tesis Doctoral se presenta en modalidad de compendio de publicaciones científicas y consta de 6 partes principales. Inicialmente, un resumen, seguido de una introducción compuesta por todo el bagaje conceptual y estado del arte del tema, seguida de la justificación del trabajo y planteamiento de los objetivos; a continuación se procede a la descripción y explicación de la metodología experimental empleada; como quinta parte, se exponen los resultados y discusión en los que se aporta un resumen de cada publicación científica (recogidas en el apéndice C); y finalmente, las conclusiones del trabajo.



A continuación se presentan las publicaciones que derivan de esta Tesis Doctoral. Las publicaciones desde la N°1 a la N°5, cumplen con los requisitos necesarios para la presentación de la tesis en modalidad de compendio de publicaciones. Se ha agregado la información de cada publicación de acuerdo al *Journal Citations Reports* (JCR). Las publicaciones desde la N°6 a la N°8 derivan del trabajo experimental de esta tesis doctoral, se encuentran redactadas y en trámite para su publicación. Por último, las publicaciones desde la N° 9 a la N° 11 son estudios en relacionados con la temática de esta Tesis desarrollados en el periodo de elaboración de la misma.

**Publicación N° 1. Título:** Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García, Dalila Anaya, Amaia Querejeta, Francisco Alcaide y Elena Pastor

**Cita:** *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016), 12-19. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021>

**Información de la revista (JCR):** Applied catalysis B, 12/147 (Q1, chemistry/physical), 3/137 (Q1, engineering, chemical), 1/50 (Q1, engineering, environmental).

**Publicación N° 2. Título:** Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, David Sebastián, Elena Pastor, Antonino S. Aricò y Vincenzo Baglio.

**Cita:** *Mater. 10* (2017), 580-294. Doi: 10.3390/ma10060580

**Información de la revista (JCR):** Materials, 111/285 (Q2, materials science, multidisciplinary).

**Publicación N° 3. Título:** Methanol tolerant Pt<sub>2</sub>CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García, Verónica. Celorrio, María Jesús Lázaro y Elena Pastor

**Cita:** *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016), 19645-19655. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.132>

---

**Información de la revista (JCR):** International Journal of Hydrogen Energy, 24/97 (Q1, energy & fuels), 8/28 (Q2, electrochemistry), 42/147 (Q2, chemistry, physical).

**Publicación N° 4. Título:** S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction.

**Autores:** Luis Miguel Rivera, Sergio Fajardo, María del Carmen Arévalo, Gonzalo García y Elena Pastor.

**Cita:** *Catal. 7 (2017), 278-290. Doi:10.3390/catal7090278*

**Información de la revista:** Catalysts, 55/147 (Q2, chemistry, physical).

**Publicación N° 5. Título:** Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García y Elena Pastor

**Cita:** *Curr. Opin. Electrochem. 9 (2018) 233–239. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.009>*

**Información de la revista:** Current Opinion in Electrochemistry. *Open access.*

**Publicación N° 6. Título:** Methanol tolerant Pd-based carbon supported catalysts for oxygen reduction reaction.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Elena Pastor y Gonzalo García.

**Información del artículo:** enviado

**Publicación N° 7. Título:** Bi-functional metal-free catalysts for unitized regenerative fuel cells.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Ignacio Fernandez, Verónica Celorrio, David Sebastián, María Jesús Lázaro, Elena Pastor y Gonzalo García.

**Información del artículo:** enviado

**Publicación N° 8. Título:** S- and N- Doped Graphene catalysts for the Oxygen Evolution Reaction.

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Milan Bousa, Vaclav Vales, Martin Kalbac, Elena Pastor y Gonzalo Gacía.

**Información del artículo:** enviado

**Publicación Nº 9. Título:** Highly active platinum supported on Mo-doped titanium nanotubes suboxide (Pt/TNTS-Mo) electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC.

**Cita:** *Renew. Energy* 2018, 120, p.209–219. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.077>

**Autores:** Reza Alipour Moghadam Esfah ani, **Luis Miguel Rivera Gavidia**, Gonzalo García, Elena Pastor, Stefania Specchia.

**Información de la revista (JCR):** *Renewable Energy*, 20/97 (Q1, energy & fuel), 7/33 (Q1, green & sustainable science & technology).

**Publicación Nº 10. Título:** A facile method for the fabrication of hierarchical nanosized metal catalysts.

**Cita:** *J. Catal.* 366(2018), 1-7. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.025>

**Autores:** Miriam C. Rodríguez González, **Luis M. Rivera**, Elena Pastor, Alberto Hernández Creus, Gonzalo García.

**Información de la revista (JCR):** *Journal of Catalysis*, 27/147 (Q1, chemistry, physical), 6/137 (Q1, engineering, chemical).

**Publicación Nº 11. Título:** Methanol oxidation on graphenic-supported platinum catalysts.

**Cita:** *Surfaces* .2(2019), 16-3. Doi: [10.3390/surfaces2010002](https://doi.org/10.3390/surfaces2010002)

**Autores:** Gladys Arteaga, **Luis M. Rivera-Gavidia**, Sthephanie J. Martínez, Rubén Rizo, Elena Pastor y Gonzalo García.

**Información de la revista:** *Surfaces*. Open access.

## 2.1 Marco teórico y estado del arte

### 2.1.1 Pilas de combustible. Clasificación

El profesor británico William R. Grove es reconocido como inventor del primer prototipo de pila de combustible (*FC*, *Fuel Cell*) de hidrógeno y oxígeno en medio ácido (ácido sulfúrico diluido), la cual está descrita en detalle en la revista *Philosophical Magazine* en el año de 1838 [22]. Sucesores de Grove trabajaron los años posteriores en la mejora de los componentes más importantes de estos dispositivos, como son los electrodos y el *set-up* empleado en las experiencias, lo que supuso 22 años después la primera patente en el campo de las pilas de combustible en Estados Unidos a nombre de M. Vergnes [23]. Sin embargo, no fue hasta 1894 cuando, gracias al quimicofísico alemán Friedrich Oswaldt (premio nobel en 1909), se concibe la idea de la obtención de electricidad por conversión directa de reacciones electroquímicas mediante dispositivos que no están limitados por el ciclo de Carnot (combustión fría). Desde Grove, todos los experimentos se realizaban utilizando un electrolito ácido, y fue 63 años más tarde cuando se obtendrían los primeros informes sobre las pilas de combustible alcalinas [24].

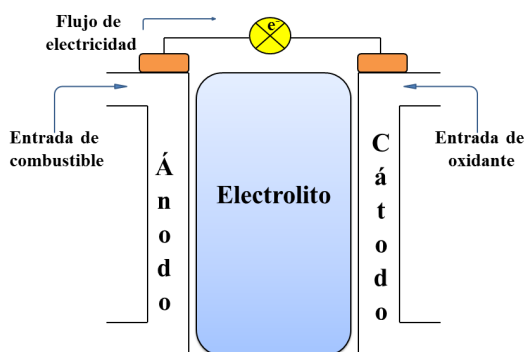


Figura 2.1. Esquema general de una pila de combustible.

En términos generales, el concepto de pila de combustible que se tiene hasta hoy en día, es la de un dispositivo electroquímico que convierte de forma directa la energía de una reacción química a energía eléctrica [4,6,25]. Están constituidas por dos electrodos separados por un electrolito. En un electrodo ocurre la oxidación del

combustible (ánodo) y en el otro la reducción del oxidante, ambos, están conectados por un circuito eléctrico externo, por donde circulan los electrones que se producen desde la reacción electroquímica [25] (Figura 2.1).

Existen diferentes pilas de combustible que pueden clasificarse de acuerdo al tipo de electrolito que utilizan o a la temperatura de operación [6,7]. Se distinguen cinco tipos principales: alcalinas (*AFC*, *Alkaline Fuel Cells*), de ácido fosfórico (*PAFCs*, *Phosphoric Acid Fuel Cells*), de carbonato fundido (*MCFCs*, *Molten Carbonate Fuel Cells*), de óxido sólido (*SOFCs*, *Solid Oxide Fuel Cells*) y las FCs de membrana de electrolito polimérico (*PEMFCs*, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*). Dentro de estas últimas se encuentran las FCs de líquido directo (*DLFCs*, *Direct Liquid Fuel Cells*), donde destacan las que emplean metanol como combustible (*DMFCs*, *Direct Methanol Fuel Cells*) [4,6,26,27]. Ambas, las PEMFCs y las DMFCs serán abordadas con más detalle en apartados posteriores, ya que centran el interés de esta Tesis.

– *Pilas de combustible alcalinas (AFC) [7]*

Este tipo de pila utiliza como electrolito una disolución de hidróxido de potasio cuya concentración puede variar desde 30% al 80% en peso. Los primeros electrodos que se emplearon fueron de níquel para el ánodo y níquel con litio en el cátodo [6]; luego se introdujeron electrodos más porosos de mezclas de níquel con aluminio en el ánodo y en el cátodo simplemente plata [7]. Estas FCs requieren del suministro de hidrógeno y oxígeno puro en el ánodo y cátodo respectivamente, ya que la presencia de CO<sub>2</sub> desactiva a los catalizadores y degrada el electrolito por la formación de carbonatos. No poseen placas bipolares, lo que abarata su coste, pero influye en la disminución de la eficiencia global. El manejo y distribución del agua en el compartimiento anódico no representa un reto tan difícil como cuando ocurre en el cátodo.

– *Pilas de ácido fosfórico (PAFCs) [6]*

Las PAFCs utilizan como electrolito ácido fosfórico puro (90-100%) retenido en una matriz porosa de carburo de silicio (SiC). Los catalizadores que emplean estas FCs son de platino y/o aleaciones de este con metales de transición (por ejemplo Cr, V, Co, etc.), soportado sobre una matriz de carbón, que luego se dispersa con ayuda de politetrafluoretileno (teflon) sobre un substrato poroso que suele ser papel de carbón. Inicialmente los electrodos usaban una carga de Pt de 9 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, sin

embargo luego se redujo a valores entre 0,25 y 0,5 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>. Su operación a una temperatura relativamente elevada (200°C) reduce el envenenamiento del ánodo por CO (1-2% CO en H<sub>2</sub>) y favorece el manejo del agua que se produce en el cátodo [7].

– *Pilas de carbonato fundido (MCFCs)* [6,7]

El electrolito de estas pilas es una mezcla de carbonatos de metales alcalinos como carbonatos de litio, sodio y/o potasio retenidos en una matriz de cerámica de LiAlO<sub>2</sub>. Trabajar a temperaturas elevadas (> 600°C) hace que el electrolito se funda y se convierta en conductor, en este caso el ion carbonato es el transportador de carga (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Los electrodos que se emplean son de Ni con cromo o aluminio para el ánodo, y óxido de Ni con litio, en el cátodo. Estas pilas producen CO<sub>2</sub> en el ánodo, el cual se puede recircular o suministrar externamente junto con O<sub>2</sub> hasta el cátodo donde se consume, ya que es necesario para la producción del ion carbonato. Además de hidrógeno puro, también se puede suministrar como combustible gas natural así como hidrógeno que contenga impurezas de CO, ya que con el vapor de agua que se encuentra en el ánodo es posible obtener de nuevo hidrógeno molecular (reacción de reformado con vapor para obtención de hidrógeno: CO + H<sub>2</sub>O<sub>(vapor)</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>).

– *Pila de combustible de óxido sólido (SOFCs)* [7,28]

Las SOFCs emplean un electrolito cerámico de óxido de zirconio (zirconia) dopado con óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre un 8-10% molar. En conjunto se le conoce con el nombre de zirconia estabilizada con itrio (YSZ). En estos dispositivos el ion oxígeno (O<sup>2-</sup>) es el ion transportador de carga desde cátodo hacia el ánodo. Como electrodos se emplean materiales cerámicos, en el caso del ánodo suele emplearse un cermet de zirconia con níquel, y para el cátodo manganita de lantano dopada con estroncio. Al igual que las MCFCs, no es necesario hidrógeno de alta pureza ya que el CO puede usarse como combustible en el ánodo.

– *Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs)* [6,7]

Estas pilas emplean como electrolito un polímero conductor de protones (PEM). Debido a que trabajan a temperatura relativamente baja (25-100°C), estos dispositivos requieren de catalizadores para su funcionamiento. En ambos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

electrodos suele emplearse catalizadores de platino y sus aleaciones [5,16]. La denominación PEMFCs se suele restringir a aquellas pilas en las que ocurre la oxidación del hidrógeno en el ánodo y en el cátodo la reducción de oxígeno.

– Pilas de combustible de líquido directo (DLFCs)

Estos dispositivos emplean una membrana polimérica como electrolito, por lo que suelen agruparse dentro de las PEMFCs; sin embargo, están abastecidas por un combustible líquido que puede ser muy diverso, como alcoholes (i.e. metanol, etanol, propanol, glicerol, etilenglicol), disoluciones de borohidruro de sodio o hidracina [5,7,29]. Entre ellas, las DMFCs en las que la oxidación del metanol ocurre en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo, se usan para aplicaciones de baja potencia ya que tienen un rendimiento más bajo que las PEMFCs.

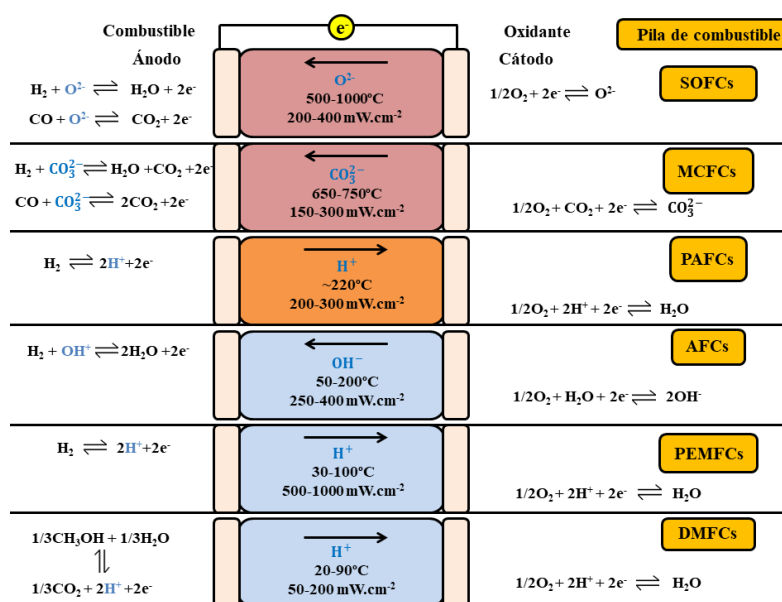


Figura 2.2 Resumen de las reacciones que ocurren en las distintas pilas de combustible. Adaptado de [30].

– Otros tipos de pila de combustible

Existen un gran número de pilas de combustible en desarrollo para diversas aplicaciones, de entre las cuales se pueden mencionar: las FCs de membrana de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2038358	Código de verificación: w/+L0rYY
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

intercambio aniónico (*AEMFCs*, *Anion Exchange Membrane Fuel Cells*) [31], FCs de fujo redox (de Fe-Cr o vanadio) [32], FCs biológicas (*BFCs*, *Biologic Fuel Cells*) dentro de las cuales se encuentran las FCs microbianas (*MFCs*, *Microbial Fuel Cells*) y las FCs enzimáticas (*EFCs*, *Enzymatic Fuel Cells*) [33,34]; las FCs de microfluído (*MFCs-Microfluidic Fuel Cells*) las cuales carecen de membrana física que separe los electrodos [35]; y las FCs regenerativas (*RFCs-Regenerative Fuel Cells*) que pueden trabajar como un electrolizador además de como FC [36].

En la Figura 2.2 se resumen las reacciones que ocurren así como los parámetros de operación y rango de potencia de las principales FCs.

### 2.1.2 Pilas de combustible de membrana polimérica (*PEMFCs*) y de metanol directo (*DMFCs*)

En esencia, ambos tipo de pila comparten muchos componentes debido a que las *DMFCs* se enmarcan dentro de las *PEMFCs* al utilizar una membrana polimérica como electrolito (*PEM*, *polymer electrolyte membrane*). Sin embargo, el uso de un combustible líquido y el bajo rendimiento que producen en términos de densidad de potencia comparado con las *PEMFCs*, hace que las *DMFCs* estén dirigidas a una aplicación en dispositivos de electrónica de consumo y portátiles [5,7,26].

En las *PEMFCs*, el ánodo se abastece con hidrógeno y el cátodo con oxígeno. El hidrógeno se oxida en el ánodo (ecuación 2.1) produciendo protones ( $H^+$ ) y electrones ( $e^-$ ) que viajan separadamente en dirección al cátodo a través de una membrana polimérica y un circuito externo, respectivamente. En el cátodo, el oxígeno los recupera y se reduce hasta agua (ecuación 2.2) [6].



Por su parte, en las *DMFCs* se suministra al ánodo una disolución acuosa de metanol (1-2 M) mientras en el cátodo reacciona el oxígeno. En el ánodo, el metanol se oxida produciendo dióxido de carbono ( $CO_2$ ), protones y electrones (ecuación 2.4); los protones y los electrones viajan hacia el cátodo a través de la membrana polimérica y un circuito externo, respectivamente. El  $CO_2$  producido en el ánodo es transportado con el

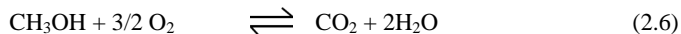
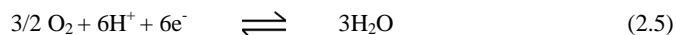
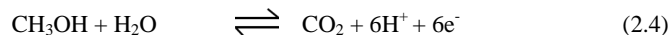
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



flujo del combustible, aunque a concentraciones altas de metanol pueden presentarse problemas de transferencia de masa [26,37].



En la Figura 2.3 se muestran los componentes básicos de una PEMFC y DMFC.

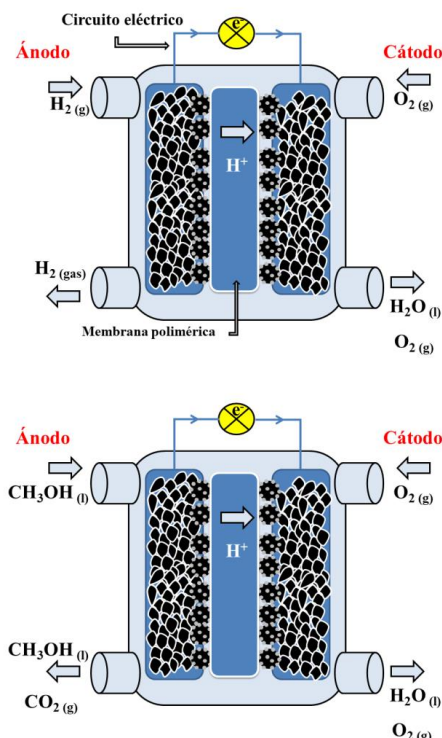


Figura 2.3. Componentes básicos de una PEMFC (arriba) y una DMFC (abajo).

Al empleo de metanol como combustible se le atribuyen ciertas ventajas comparado con el uso del hidrógeno. El metanol, como molécula portadora de hidrógeno, proporciona ciertas facilidades en su manejo, distribución y obtención por ser una sustancia líquida, además de poseer un contenido energético específico (6 kWh.kg<sup>-1</sup>) solo un poco más bajo que el de la gasolina (10 kWh.kg<sup>-1</sup>). Además, se puede obtener

desde la biomasa, por lo que algunas veces se menciona como alternativa en pilas de tamaño medio para coches de sistema eléctrico híbrido [7,38]. Por otro lado, aunque el suministro directo de metanol en el ánodo represente una ventaja debido a que no es necesario ningún proceso de reformado para obtener hidrógeno, también constituye una problemática, ya que la oxidación electroquímica de metanol en el ánodo de estas pilas es más lenta que la del hidrógeno en las PEMFCs. A pesar de estas desventajas, las DMFCs son muy atractivas para aplicaciones que demanden de baja a mediana potencia [39].

### 2.1.3 Componentes básicos de una DMFC

A continuación se detallan los componentes básicos que posee una DMFC para su correcto funcionamiento, entre los que se mencionaran: la membrana polimérica, los catalizadores (para cada electrodo, ánodo y cátodo) necesarios al trabajar a baja temperatura ( $< 200$  °C), los componentes de una monocelda para celdas tipo PEM: ensamble membrana-electrodo, las placas bipolares con campos de flujo, los colectores de corriente y las juntas [4,6].

#### 2.1.3.1 Membrana polimérica

La membrana que comúnmente usan este tipo de FCs es el Nafion® cuyas principales características son: la conductividad protónica, el transporte de agua y la permeabilidad a los gases y/o líquidos que depende en un alto grado de su hidratación. El Nafion® es un polímero sintético que se obtiene a partir de la sulfonación (introduciendo grupos  $\text{SO}_3^-$ ) del teflón (polietileno), al que previamente se le han sustituido los hidrógenos por flúor en su estructura.

Los grupos funcionales de ácido sulfónico se distribuyen y se localizan al final de las cadenas laterales del teflón per-fluorinado (Figura 2.4). La conducción iónica ( $\text{H}_3\text{O}^+$   $\text{SO}_3^-$ ) ocurre cuando la membrana está hidratada y los protones se transportan a través del ionómero en condiciones de alta y baja hidratación por medio del mecanismo de Grotthuss o el mecanismo vehicular, respectivamente [6,7].

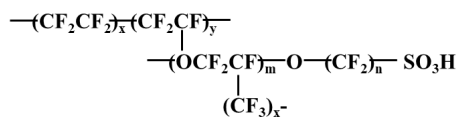
El Nafion también suele emplearse en las DMFCs, sin embargo además de suplir los requerimientos básicos como alta conductividad iónica, estabilidad química y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

térmica, (entre otros), debe poseer una baja capacidad de permeabilidad al metanol (crossover) ya que ocasiona efectos negativos al desempeño global de la pila [37,40].



**m=1, x=5-13,5, n=2, y=1 Dupont. Nafion 112,115,117 y 120**

**m=0,1, n=1-5 Asahi glass.Flemion-T,S y R**

**m=0, n=2-5,x=1,5-14 Asahi chemicals. Aciplex-s**

**m=0, n=2,x=3,6-10 Dow Chemical Dow**

Figura 2.4. Estructura del Nafion y otras membranas con sus respectivos fabricantes [7].

### 2.1.3.2 Catalizadores para PMFCs/DMFCs

Los catalizadores que emplean estos dispositivos pueden ser de dos tipos: soportados y no soportados. Los catalizadores soportados son aquellos que están compuestos por pequeñas nanopartículas (NPs) de metales de transición (por ejemplo Pt, Pd, Cr, Ni, Co, etc.) que se encuentran dispersadas en una matriz carbonosa (Figura 2.5) [10,41,42]. Por su lado, los catalizadores no soportados son materiales también basados en metales de transición con la diferencia que estos carecen de la matriz de carbón, lo cual contribuye a su durabilidad, ya que se elimina la degradación del catalizador por corrosión del soporte en condiciones de operación [43].

Los catalizadores que se emplean suelen ser de Pt soportado sobre carbón, lo cual es uno de los principales factores del costo final para estas FCs [43,44]. Sin embargo, hay un gran número de metales de transición no nobles que se pueden utilizar como catalizador ya sea en el ánodo como en el cátodo [38]. Esto es así, debido a que las reacciones electroquímicas que ocurren en cada compartimento son distintas. Así, la reacción de oxidación del hidrógeno es mucho más rápida que la reducción del oxígeno sobre Pt, y en el caso de las DMFCs, la oxidación de metanol y la permeabilidad de la membrana a este, demandan catalizadores activos en el ánodo y resistentes a la oxidación de metanol en el cátodo, respectivamente [10,17,38]. El diseño de un buen

catalizador radica en que presente valores altos de resistencia mecánica, conductividad, porosidad y actividad catalítica (elevada  $j_o$ ), además de ser resistente a la corrosión y de fabricación lo más económica posible [4,6].

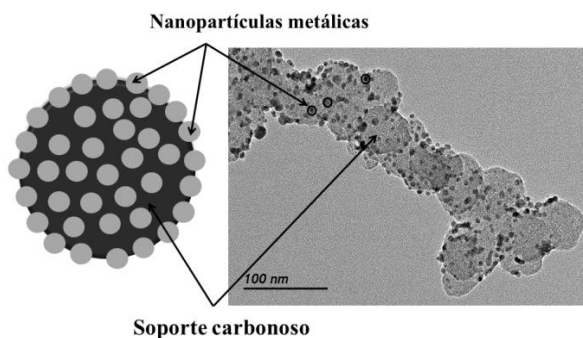


Figura 2.5. Izquierda: estructura simplificada de un catalizador de Pt soportado sobre un material carbonoso. Derecha: imagen TEM de un catalizador.

Un catalizador soportado está conformado por el agente activo, formado por NPs metálicas (de Pt, Pd, Au, Cr, Co, etc.), y por el soporte, que es una sustancia de baja reactividad con alta área superficial y elevada conductividad eléctrica, y tiene por objetivo dispersar al agente activo para estabilizar las NPs y obtener la mayor área superficial expuesta [41,45].

Como soporte carbonoso suelen emplearse materiales carbonosos entre los que pueden mencionarse: carbón Vulcan XC-72 [46,47], xerogeles de carbono [48], nanofibras de carbono [49], mesoporosos de carbono (CMK3) [19], nanobarras de carbono (*nanorods*) [47], nanobobinas de carbono (*nanocoils*) [50], entre otros. El desarrollo de estos materiales ha traído consigo un gran avance en la optimización de estos catalizadores, ya que está comprobado que las características intrínsecas y la actividad del catalizador se ven directamente afectadas por la interacción soporte-NP [13]. Tal es el caso que pueden encontrarse en la bibliografía catalizadores soportados sobre estructuras que van desde los fullerenos hasta nanotubos de carbono y grafeno [51,52]. Cada soporte se distingue de otro por sus características morfológicas, texturales y composicionales. El contenido de poro (microporo/mesoporo) y la carga de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2038358	Código de verificación: w/+L0rYY
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

metal soportado influyen de gran manera en la difusión y transporte de los reactivos en el catalizador durante el proceso catalítico [46,47].

Un soporte adecuado proporciona sitios activos (Figura 2.6) donde se llevará a cabo el anclaje y crecimiento de la NP metálica. El contenido de grupos oxigenados superficiales se convierte en un factor de gran relevancia para este proceso. En este sentido, una buena interacción entre la NP metálica y el soporte no solo hace disminuir la probabilidad de pérdida de eficiencia del catalizador, sino que además mejora la transferencia de carga y la estabilidad ante problemas como la disolución y aglomeración de las NPs y la difusión de estas a través del soporte (fenómeno de Oswald o *ripening* [43]).

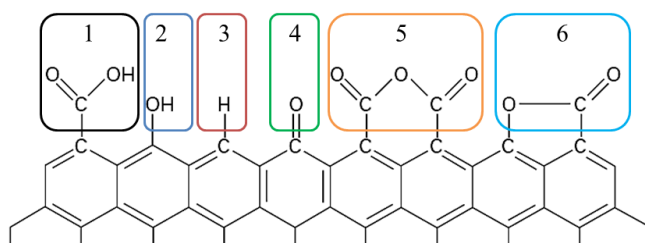


Figura 2.6. Grupos funcionales oxigenados en la superficie del soporte carbonoso. 1-carboxílico, 2-fenólico, 3-hidrógeno, 4-carbonílico, 5-ácido anhídrido y 6-lactona.

Existen diferentes métodos para depositar las NPs de Pt sobre un determinado soporte. Los más utilizados se basan en un proceso de impregnación, el cual consiste en someter al soporte de carbón a un tratamiento químico y/o físico junto al precursor del metal que quiere depositarse. Una vez adsorbido el precursor sobre el carbón, este se reduce con un agente que es el que define, en definitiva, las características de la nucleación y formación de la NP metálica que finalmente condiciona su comportamiento electroquímico [45,53].

En el ánodo de las DMFCs, el metanol se oxida sobre Pt sufriendo una serie de desprotonaciones hasta producir finalmente  $\text{CO}_{\text{ad}}$  en la superficie (ecuaciones 2.7-2.11), el cual a su vez necesita especies oxigenadas previamente adsorbidas (como el  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) para oxidarse completamente hasta  $\text{CO}_2$  (ecuaciones 2.12-2.14). Sobre la superficie de Pt la disociación del agua (dando  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) ocurre a potenciales relativamente altos (ecuación 2.15), lo que supone una barrera para la oxidación del  $\text{CO}_{\text{ad}}$ .

44

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Por esta razón, una de las estrategias más usadas para contrarrestar esta dificultad ha sido el empleo de aleaciones de Pt con Ru [54], ya que favorece la oxidación de estos adsorbatos por medio de un mecanismo bifuncional (Figura 2.7). Postulado por primera vez por Watanabe and Motoo [55], en el mecanismo bifuncional el Pt adsorbe y disocia al metanol hasta  $\text{CO}_{\text{ad}}$  y el Ru, debido a que disocia el agua a potenciales más bajos que el Pt (ecuación 2.16), promueve la generación de grupos oxigenados ( $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) en su superficie para que el CO pueda oxidarse completamente hasta  $\text{CO}_2$  (ecuación 2.17).

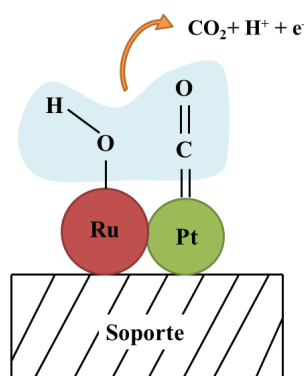
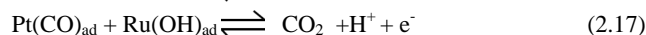
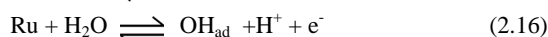
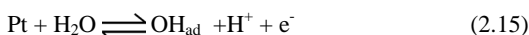
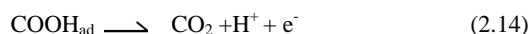
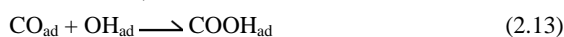
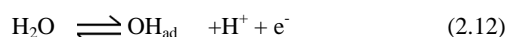
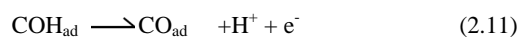
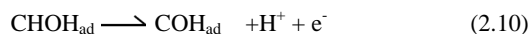
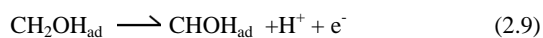
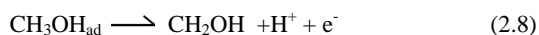


Figura 2.7. Representación del mecanismo bifuncional de la oxidación de CO para una aleación binaria de PtRu. Adaptada de [56].

### 2.1.3.3 Ensamble membrana electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly)

La MEA es el corazón de las FCs tipo PEM. La MEA consiste en un arreglo tipo *sandwich* donde la membrana se encuentra situada entre los dos electrodos (ánodo y cátodo), pero en este caso, cada electrodo consiste en el catalizador (capa catalítica) colocada/pintada sobre una capa de difusión de gases (*GDL*, *Gas Diffusion Layer*), que a su vez están soportadas sobre una tela de carbono. La membrana está en contacto directo con las capas catalíticas de cada electrodo (Figura 2.8) [5–7].

La capa de difusión de gases, capa difusora de gases o electrodo sustrato, no participa en las reacciones electroquímicas de la FC, pero proporciona estabilidad y el medio por el cual los reactivos y productos formados pueden acceder y salir de la capa catalítica (*CL*, *Catalyst Layer*). Además, provee soporte mecánico a la MEA y conducción eléctrica entre la placa bipolar y la CL. La GDL está compuesta por dos subcapas, una que consta de una tela o papel de carbón con alto contenido de macroporos llamada medio de difusión (*DM*, *Diffusion Media*). Sobre la DM se sitúa la segunda capa que consiste en una suspensión de partículas de carbón con teflón, lo que origina una capa delgada (5-20  $\mu\text{m}$ ) con alto contenido en microporos (*MPL*, *Microporous Layer*), sobre la que se colocará directamente la CL. El objetivo de esta capa es el de ayudar, junto a la DM, en el manejo del agua en la MEA y evitar que los electrodos se inunden. Ambas, la DM y la MPL forman la GDL [6,57].

La CL presenta una estructura tridimensional porosa, con un espesor de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , en contacto directo con la membrana polimérica por cada lado. Está compuesta por una suspensión del catalizador (NPs metálicas soportadas sobre carbón) con una considerable fracción del ionómero, lo que facilita el transporte iónico hacia la membrana. La CL debe ser electroquímicamente activa y poseer un área electroactiva alta, que permita un fácil transporte de los reactivos, productos, iones y electrones en el sistema [3,7,58]. Como se indicó anteriormente, el catalizador que suele emplearse en estos dispositivos es el Pt. Debido a su elevado costo, disminuir la alta carga de Pt que se empleaba en los inicios de los años sesenta del siglo pasado (expresada en función del área del electrodo, 28  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ha sido uno de los grandes retos para la comercialización de estas FCs. Se han llevado a cabo intentos importantes para disminuir este valor, lo que ha permitido conseguir cargas menores de 0,05  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  en un electrodo [59], y actualmente, se pretende para el 2020 alcanzar valores de 0,125  $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$  de contenido total de Pt o de metales del grupo del Pt (*PGM*, *Platinum Group*)

46

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

*Metals*) para ambos electrodos, tratando de mantener un óptimo rendimiento global de la pila [60,61]. En las FCs los sitios activos donde ocurren las reacciones electroquímicas se llaman regiones o zonas de triple fase (*TPBs*, *Triple Phase Boundaries*), y consisten en los puntos donde coexisten el electrolito, los gases (reactantes) y regiones conectadas del catalizador (Figura 2.8-b) [4].

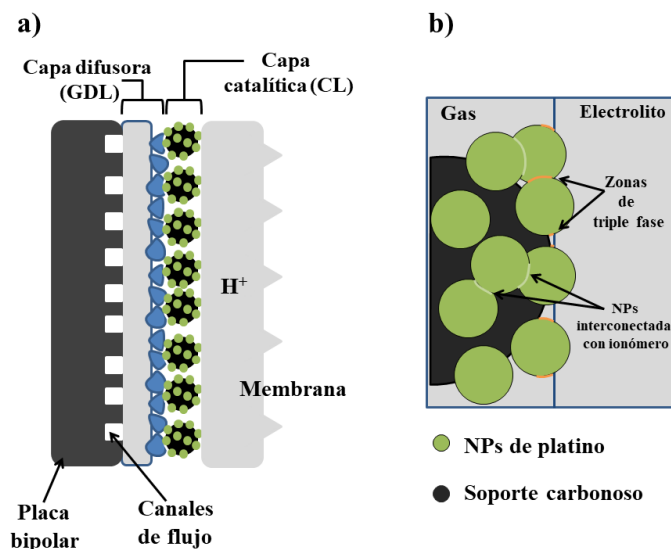


Figura 2.8. a) Representación de los componentes de un electrodo para PEMFCs. b) Regiones de triple fase. Adaptado de [4].

#### 2.1.3.4 Placas bipolares/campos de flujo, juntas, colectores de corriente y placas terminarles

La evaluación del rendimiento de la MEA se realiza en una monocelda de trabajo como la que se muestra en la Figura 2.9. Esta consta de diferentes componentes, que la rodean protegiéndola y dando funcionalidad a todo el sistema. En contacto directo con la MEA se encuentran las juntas, que sellan y dan soporte a la unión de los electrodos con la membrana, y deben ser resistentes y soportar las temperaturas de trabajo en la pila. Las juntas dejan al descubierto el área correspondiente a los electrodos, para que la parte exterior de la GDL tenga contacto directo con las placas bipolares separadoras/colectoras [62,63].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Las placas bipolares deben ser resistentes a la corrosión, alta presión y temperatura. Estas dan soporte a la estructura de la MEA y conectan eléctricamente las celdas cuando se tiene una organización multiserie (apilamiento). En el diseño de monocelda no se observa claramente, pero cuando se tiene una serie de MEAs apiladas, la placa bipolar del ánodo tiene a su reverso el cátodo de la MEA que antecede, y de esta forma separa los gases entre celdas adyacentes; de ahí, su nombre de bipolar. Principalmente, los materiales que las forman son composites de grafito [6,62] y metales. Muchas investigaciones se enfocan en aumentar la conductividad y resistencia a la corrosión de las placas bipolares por medio de tratamientos químicos y el diseño de recubrimientos especiales [64].

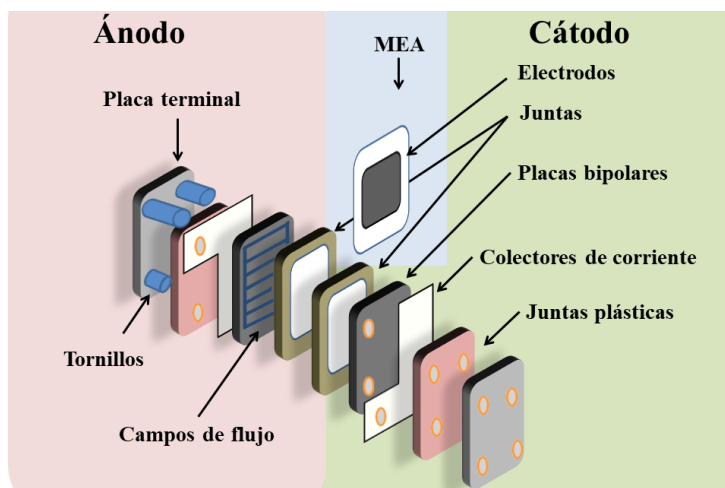


Figura 2.9. Componentes de una monocelda para pilas de combustible tipo PEM.

Las placas bipolares contienen los campos de flujo (Figura 2.10), que son los encargados del transporte de masa de reactivos y productos desde la CL hasta la GDL. El correcto balanceo/manejo del agua en el sistema y la baja tendencia al inundación de los electrodos, hace que el diseño de los canales de flujo se convierta en un factor determinante para el buen funcionamiento de la MEA [6,7,58].

Los colectores de corriente como su nombre lo indica, están pensados para recoger el flujo de electrones que se produce en la celda. Las placas terminales son las tapas

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>		
Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY		
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49	
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40	
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21	

encargadas de prensar el sándwich con todos sus componentes. Las hay de diversos materiales, y su función es soportar una presión específica de torque para no dañar estructuralmente el resto de componentes en su interior [60,62].

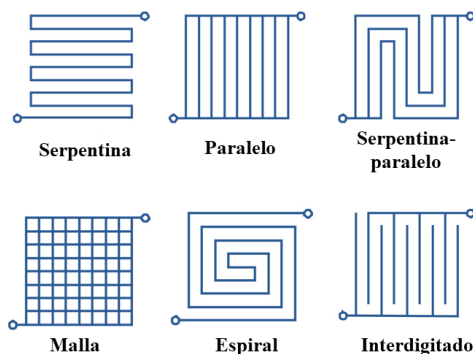


Figura 2.10. Diseños comunes de campos de flujo. Adaptado de [4]

#### 2.1.4 Crossover

El fenómeno de transporte de masa llamado *crossover* es un reto a superar para la tecnología de las pilas de membrana polimérica. En el caso particular de las DMFCs, el *crossover* consiste en el paso del metanol a través de la membrana polimérica desde el ánodo hacia el cátodo [10,37]. Este fenómeno es el que provoca el bajo valor de potencial a circuito abierto (*OCP*, *Open Circuit Potential/OCV*, *Open Circuit Voltage*, valor de potencial donde inicia la curva de polarización y la corriente generada por la pila es cercana a cero) que presentan las DMFCs (real: ~0,7 V, teórico: 1,21 V). Además, el *crossover* en el ánodo conlleva la pérdida de combustible y potenciales mixtos en el cátodo que hacen decaer el rendimiento final de la pila [10,54,65,66].

El metanol puede atravesar la membrana por medio de tres mecanismos: electroósmosis, difusión y convección. Los dos primeros constituyen la manera más común por la que el metanol pasa hacia el cátodo y están influenciados por el agua de hidratación que tiene la membrana de Nafion [6]. El agua que está en la estructura del iónomero puede facilitar el paso del metanol hacia el cátodo. Existen diferentes estrategias para mitigar los efectos del *crossover*, entre los que se destacan: i) emplear concentraciones bajas de metanol (< 1 M); ii) aumentar el espesor de la membrana

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

(Nafion 117), lo que puede comprometer la conductividad de la MEA; iii) diseñar membranas compuestas por subcapas que permitan disminuir la permeabilidad del metanol (por ejemplo, capas delgada de paladio, monocapas de grafeno, etc.); iv) usar membranas con menos agua de hidratación en su estructura (por ejemplo, PBI-polibenzimidazol, SPEEK-poli (éter de éter etílico cetona) sulfonado, BPSH30-Poli (sulfona aryl-éter) sulfonado, m-SPAEN-60-poli (aril-éter éter nitrilo, sulfonado); v) usar catalizadores anódicos eficientes para la oxidación de metanol; y vi) emplear catalizadores catódicos que no oxiden metanol (tolerantes al metanol) [7,10,40,54].

### 2.1.5 Caracterización de una PEMFC/DMFC

El desempeño de este tipo de pilas se establece a partir de la representación gráfica del potencial (V) *versus* la corriente de salida (i), lo que se conoce como curva de polarización (curva V-i). La curva de polarización (CP) es la característica más importante de una pila de combustible y permite que se puedan evaluar diferentes parámetros electroquímicos y termodinámicos de los electrodos que componen la MEA [4,6].

Con fines comparativos, la corriente que proporciona la pila se normaliza por el área de los electrodos, por lo que al final se tienen valores de densidad de corriente (j) en eje x. Por medio del producto de densidad de corriente con el voltaje de la pila se obtiene la curva de densidad de potencia ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) donde se puede observar el valor máximo que puede alcanzarse. La potencia de salida que produzca una determinada pila de combustible está relacionada con las dimensiones que tenga la MEA [3,8]. La forma de la curva de polarización resultante depende de diferentes irreversibilidades o pérdidas que se obtienen en modo de operación. Como se mencionó anteriormente, el potencial donde inicia la CP a valores cercanos al cero de corriente es conocido como OCP. Este valor de potencial se ve afectado severamente por la temperatura y presión de operación, así como por el *crossover* de hidrógeno/metanol a través de la membrana, lo que ocasiona un potencial mixto en el cátodo y la adsorción irreversible de intermedios metanólicos en los electrodos, lo que disminuye el OCP de la pila comparado con el potencial termodinámico teórico [7,8,60].

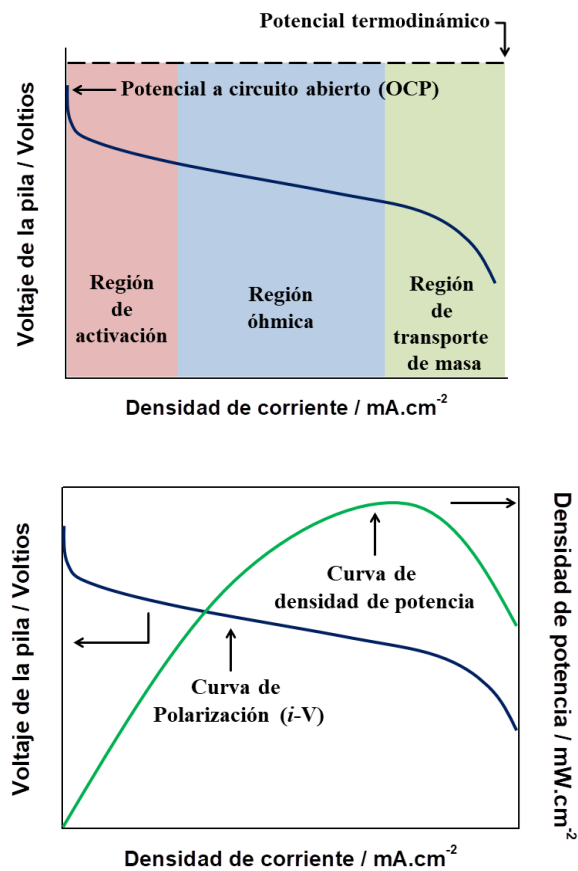


Figura 2.11. Arriba: curva de polarización típica de una PEMFC/DMFC con las diferentes regiones de caída de potencial. Abajo: curva de polarización con su correspondiente curva de potencia.

A bajas corrientes, la disminución del potencial pueden asociarse a las pérdidas de polarización por activación, que están relacionadas con la cinética electródica: es la pérdida energética que se requiere para que inicie la reacción. La caída de corriente y potencial en la zona de activación está influenciada por el mecanismo de reacción involucrado, el tipo de catalizador, la morfología de la CL, la estabilidad y el tiempo de vida de la MEA, así como los parámetros de operación: temperatura, presión y flujo de gases [4,6].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Avanzando a través de la curva, a mayores valores de densidad de corriente el voltaje de la pila decae ligeramente y la CP es prácticamente lineal. En esta región el rendimiento de la pila está limitado esencialmente por la conducción iónica a través de la membrana y la resistencia al flujo de electrones en los componentes de la FC. Las pérdidas de polarización por resistencia óhmica se ven influenciadas por varios factores: la conductividad de los materiales (membrana y CLs), el espesor de la MEA y todos sus componentes, la resistencia eléctrica en los contactos entre diferentes materiales, el torque de compresión del apilamiento (stack), entre otros.

Finalmente, las pérdidas por limitación en el transporte de masa por concentración o llamadas también nerstnianas son aquellas que ocurren a altas densidades de corriente y bajos valores de voltaje y son debidas al cambio de concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos. Esto puede ocurrir por factores como la inundación de los electrodos, limitaciones en la difusión de los gases a través de la GDL, o la presencia de impurezas adsorbidas en los electrodos a esas condiciones de voltaje y densidad de corriente [6,25]. El voltaje de la celda tomando en cuenta todas las irreversibilidades mencionadas pueden expresarse mediante la siguiente ecuación [6,7]:

$$V_c = V_r - (j + j_n)r - A \ln\left(\frac{j + j_n}{j_o}\right) + B \ln\left(1 - \frac{j + j_n}{j_l}\right) \quad (2.18)$$

Donde  $V_c$ : voltaje resultante de la pila,  $V_r$ : OCP termodinámico,  $j_n$ : suma de la densidades de corriente interna y de crossover,  $A$ : pendiente de Tafel,  $j_o$ : densidad de corriente de intercambio en función de ambos electrodos,  $B$ : constante relacionada con la transferencia de masa,  $j_l$ : densidad de corriente límite del electrodo que presente el valor más bajo,  $r$ : resistencia por unidad de área ( $k\Omega.cm^2$ ).

Los valores bajos de potencia y OCP de las DMFCs comparado con los que se obtienen en las PEMFCs se deben a la oxidación lenta y compleja del metanol en el ánodo y los efectos agresivos del *crossover* en su rendimiento global (Figura 2.2 y 2.12).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

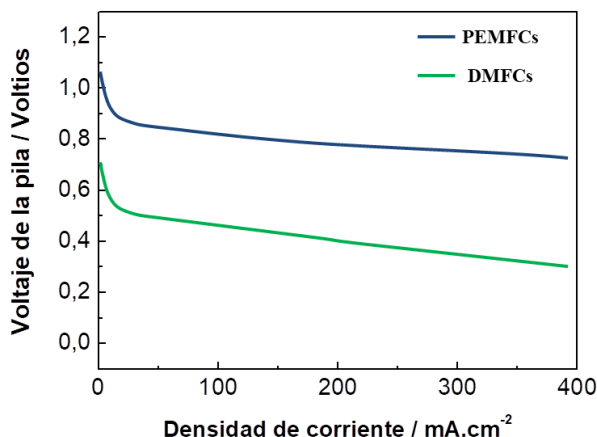


Figura 2.12. Curvas V-i para una PEMFC y DMFC operando en condiciones ambientales. Adaptado de [7].

### 2.1.6 Catalizadores tolerantes al metanol

En el cátodo de las DMFCs y PEMFCs ocurre la reacción de reducción de oxígeno. Debido a que el Pt también oxida el metanol, cuando se emplea este metal como catalizador en las DMFCs, este se contamina con subproductos de reacción (por ejemplo CO, COOH, CH<sub>3</sub>OOH, etc.). El empleo de aleaciones bi y tri metálicas de Pt con diferentes metales de transición supone una de las estrategias más comunes para disminuir la cantidad de Pt en el catalizador, y por consiguiente, los efectos del *crossover*. La presencia de un segundo o tercer metal en la aleación metálica con Pt favorece el desarrollo de cambios geométricos (por ejemplo, en la distancia Pt-Pt), que incrementan la adsorción del oxígeno y posterior ruptura O-O [12,13,67]. El empleo de Co [19], Cr [19,68], Fe [69], Pd [18], Ir [17], Cu [70], Ni [71], etc. para el diseño de aleaciones catalíticas selectivas para la ORR son comunes para este tipo de catalizadores, sobre todo porque por sí solos, cada metal presenta cierta actividad hacia esta reacción (algunos en medio ácido y otros en medio alcalino) [10], y por ello los catalizadores libres de Pt pueden ser una alternativa para el compartimento catódico [9].

Entre los materiales más activos libres de Pt se pueden mencionar los compuestos macrocíclicos (por ejemplo, porfirinas, y estructuras M-N<sub>4</sub>) [11], calcogenuros [15] y carburos de metales de transición [72]. Por otra parte, los catalizadores basados en Fe

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

soportado sobre matrices que contengan especies nitrogenadas (C-N) en su estructura son bastante utilizados como cátodos resistentes en las DMFCs [69]. La presencia de grupos nitrogenados en estos soportes proporciona centros de coordinación para los iones metálicos activos a la ORR [73]. Los materiales que usualmente se emplean como soporte en los catalizadores para estas FCs también presentan actividad hacia la ORR en medio básico, tal es el caso de los materiales basados en carbono entre los que están los materiales grafénicos [15,51,74]. Además, si estos materiales se funcionalizan/dopan con ciertos heteroátomos (como N, S, B y P), su actividad electrocatalítica se ve favorecida [75].

Particularmente los catalizadores de paladio presentan una alta selectividad hacia la ORR en medio ácido [17,18,76,77], ya que la oxidación de metanol no es favorable electroquímica ni termodinámicamente debido a la diferencia que existe en la extensión espacial entre los orbitales *d* del Pd y los del Pt [78].

En resumen, todos los intentos en la mejora del rendimiento hacia la ORR para este tipo de materiales, como el control de la geometría y morfología del catalizador (arquitectura), el tamaño de partícula, la dispersión del catalizador, el empleo de aleaciones, la aplicación de tratamientos térmicos, el precursor empleado, el material soporte, etc., se enfocan en esencia en el diseño de un catalizador con una alta selectividad para esta reacción que a la vez sea tolerante al metanol, y por consiguiente, aumente su eficacia como cátodo de una DMFC.

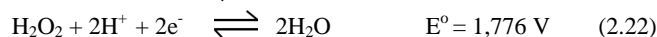
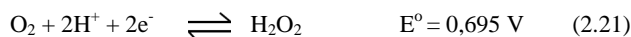
### 2.1.7 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

La reacción de reducción de oxígeno es una reacción compleja compuesta a su vez de una serie de pasos elementales que producen una serie de intermediarios oxigenados que interaccionan y se comportan en función de la naturaleza del electrodo (superficie) que se emplee [11,79,80]. La ORR se puede llevar a cabo por medio de la transferencia de 4 electrones en medio ácido (pH = 0) hasta agua (ecuación 2.19) o hasta la producción de OH<sup>-</sup> en medio básico (pH = 14) (ecuación 2.20) [81].

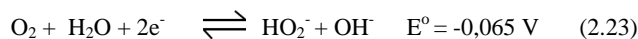


Así escritas ambas reacciones no presentan intermediarios, lo que las hace más atractivas para que ocurran en el cátodo de las PEMFCs/DMFCs. Sin embargo, la reducción de O<sub>2</sub> se puede llevar a cabo de forma indirecta con la formación de peróxido de hidrógeno en medio ácido (ecuación 2.21) y el ion hidropéroxido en medio básico (ecuación 2.23). Las dos reacciones pueden seguir desarrollándose hasta producir de nuevo agua y grupos OH<sup>-</sup>, respectivamente (ecuaciones 2.22 y 2.24) [80–82].

Medio ácido, pH = 0



Medio básico, pH = 14



La reacción por transferencia de 4 electrones tiene interés tecnológico para optimizar el rendimiento del cátodo en las pilas tipo PEM. Por otro lado, la ruta de 2 electrones es comúnmente usada para producir peróxido de hidrógeno industrialmente [83]. Todos los potenciales de las reacciones anteriores están referidos al electrodo de referencia estándar de hidrógeno (*SHE*, *Standar Hydrogen Electrode*). Hay que destacar el valor de potencial estándar para la ORR en medio ácido decrece 0,892 V comparado con el medio básico (de 1,229 V a 0,401 V). Esto es debido a que la producción de protones en medio ácido hace disminuir el valor de potencial estándar en 59 mV por unidad de pH al pasar de 0 a 14 según la ecuación de Nernst [81–83].

En la literatura se describen diferentes esquemas de reacción propuestos para la ORR, siendo los primeros y más conocidos los formulados por Damjanovic [84], Wroblowa [85] y Bagostki [86]. Sin embargo, la simplificación hecha por Wroblowa de la electroreducción de O<sub>2</sub> sobre una superficie metálica es la más efectiva para describir tal proceso (Figura 2.13).

Según este mecanismo, el O<sub>2</sub> se puede reducir directamente hasta agua y OH<sup>-</sup> en medio ácido y básico, respectivamente, con una constante de velocidad de reacción *k*<sub>1</sub>, o por medio de intermediarios (indirectamente) con un primer paso de 2 electrones y una constante de velocidad *k*<sub>2</sub>. Posteriormente los intermediarios que están adsorbidos



(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OOH<sup>-</sup>) pueden seguir reaccionando por medio de otra etapa de 2 electrones hasta agua y OH<sup>-</sup>, una descomposición química (k<sub>4</sub>) irreversible hasta O<sub>2</sub>, y la difusión desde la superficie del electrodo hacia el electrolito o viceversa (k<sub>5</sub>) [87].

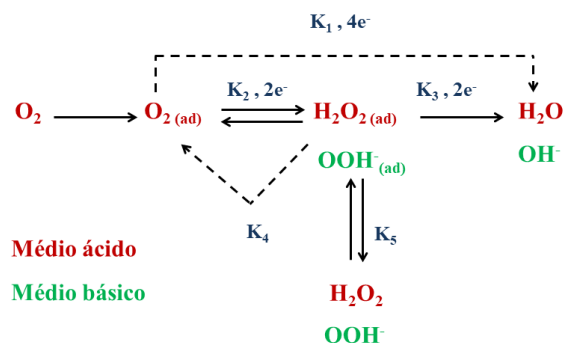


Figura 2.13. Mecanismo de la ORR en medio ácido y básico, Adaptado de [87].

La electroactividad hacia la ORR para diferentes metales de transición puede predecirse por medio de estudios computacionales (*DFT*, *Density Functional Theory*), tomando en cuenta las energías de adsorción de todos los intermediarios en función del potencial aplicado en el cátodo [88], lo que origina una gráfica tipo volcán de la actividad frente a la energía de enlace del oxígeno a la superficie de cada metal, como se muestra en la Figura 2.14. Puede observarse que el Pt presenta la mejor actividad (cercana a la óptima) para la ORR, seguido del Pd y el resto de los metales de transición. Todo esto puede explicar por qué las aleaciones de Pt con metales que poseen una energía de enlace de O<sub>2</sub> ( $\Delta E_o$ ) cercana a este, presentan una considerable actividad [88]. La interacción del O<sub>2</sub> con la superficie del catalizador puede definir qué mecanismo será el predominante para la ORR, y para ello, pueden encontrarse diferentes modelos de adsorción en la bibliografía [83,88].

Así, en el modelo de Griffiths hay dos tipos de interacción entre el oxígeno y el metal: la primera entre los orbitales  $\pi$  del oxígeno con los niveles vacíos el orbital vacío  $d_z^2$  del metal de transición, y la segunda, entre los niveles  $d_{xz}$   $d_{yz}$  del metal (parcialmente llenos) y el orbital antienlazante  $\pi^*$  de la molécula de oxígeno. Esto ocasiona que la energía de enlace O-O disminuya cuando la longitud del enlace se incrementa [80]. Por otro lado, la adsorción de O<sub>2</sub> siguiendo el modelo de Pauling favorece el recubrimiento

de especies oxigenadas en la superficie del catalizador, debido a la interacción de los orbitales sp del oxígeno con los  $d_z^2$  del metal de transición, lo que ocasiona un carácter dipolar en las especies adsorbidas. El modelo tipo puente sugiere la adsorción de oxígeno en dos sitios metálicos, que depende del espaciado atómico en la superficie del metal. Este modelo fue sugerido por Yeager [89] para metales nobles del grupo de Pt o metales con una producción de peróxido de hidrógeno baja o nula durante la ORR.

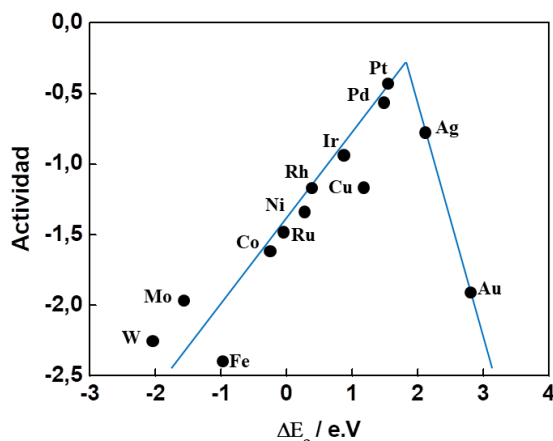


Figura 2.14. Tendencia de la actividad de la ORR en función de la energía de enlace del  $O_2$ . Adaptado de [88].

En la Figura 2.15 se muestran los modelos de adsorción de oxígeno sobre un metal descritos anteriormente y los posibles esquemas de reacción de cada caso. Puede observarse como los modelos de Griffiths y tipo puente favorecen la ruptura del enlace O-O hasta la producción de agua (I y III); sin embargo, para el modelo de Pauling la ORR hasta peróxido de hidrógeno es la predominante [80].

Los tipos de intermediarios oxigenados que se forman en la superficie dependen considerablemente del electrolito donde se produzca la reacción (Figura 2.16); sin embargo, también existe una gran dependencia con el potencial que se aplique a la superficie estudiada [81,82,88]. Numerosos estudios han demostrado que la ORR ocurre de diferente forma sobre una superficie metálica que sobre una superficie oxidada. Estudios computacionales [88] respaldan este comportamiento y proponen dos mecanismos ampliamente aceptados por los que la ORR puede ocurrir: el mecanismo disociativo y el mecanismo asociativo (peroxo) [88,90]. En medio ácido se tienen las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2038358	Código de verificación: w/+L0rYY
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

siguiente reacciones, donde el símbolo \* implica un sitio en la superficie y el subíndice “ad” una sustancia adsorbida.

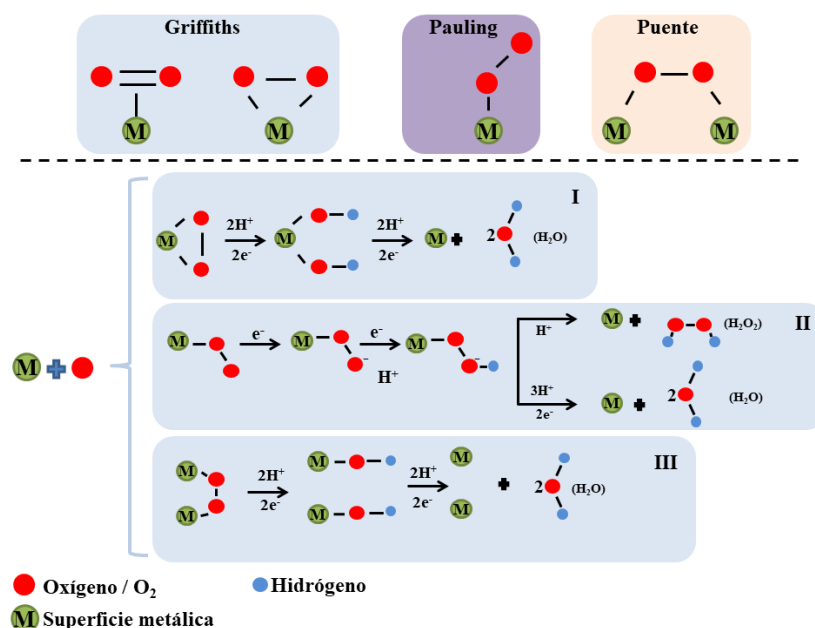
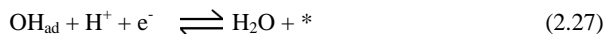
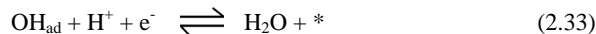
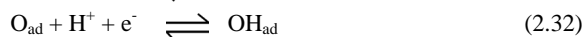
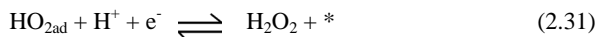
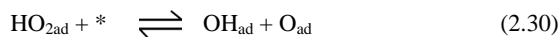
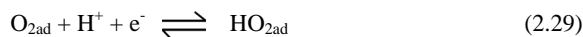


Figura 2.15. Arriba: modelos de interacción oxígeno-metal de Griffiths, Pauling y tipo puente. Abajo: mecanismo de reacción para cada modelo propuesto. Adaptado de [80].

En el mecanismo disociativo se producen solamente dos intermediarios adsorbidos:  $O_{ad}$  y  $OH_{ad}$ ; y ocurre sobre superficies que tienen una fuerte adsorción de oxígeno. En este caso, el oxígeno se disocia a oxígeno adsorbido para posteriormente producir, a causa de la protonación, OH absorbido (ecuación 2.26), para luego reducirse hasta agua dejando un sitio libre en la superficie (ecuación 2.27). Este mecanismo se desarrolla a bajos sobrepotenciales ( $\eta$ ) (lo que implica también bajas densidades de corriente),

donde existe un gran recubrimiento de especies oxigenadas en la superficie que siguen un comportamiento de isoterma de Temkin [15,81,90].

Por su parte, en el mecanismo asociativo después de la absorción directa de O<sub>2</sub> molecular (ecuación 2.28) se producen sucesivamente en la superficie, por medio de transferencia de protones y electrones, intermediarios como OOH<sub>ad</sub>, O<sub>ad</sub> y OH<sub>ad</sub>. El mecanismo peroxo se desarrolla a altos sobrepotenciales (acompañado de altos valores de densidad de corriente), donde el recubrimiento de la superficie con especies oxigenadas sigue un modelo de isoterma de Langmuir [15,81,90]. Si el enlace O-O no es capaz de romperse, la formación de peróxido de hidrógeno es totalmente viable (ecuación 2.31) [83,88].



Como se mencionó anteriormente, la ORR es una reacción muy sensible a la estructura del catalizador y depende la naturaleza y estado de la superficie. Por medio de las pendientes de Tafel es posible predecir cuál es la etapa más lenta de la ORR (*r.d.s. rate determining step*, etapa limitante de la reacción) en un mecanismo de reacción determinado [91,92].

En la curva de Tafel de la ORR sobre Pt, tanto en medio ácido como en básico, se pueden distinguir dos pendientes: una a bajos sobrepotenciales (valores bajos de *j*) en un rango de potencial entre 0,95 V y 0,75 V, equivalente a 60 mV.dec<sup>-1</sup>; y otra a altos sobrepotenciales (valores altos de *j*) con un valor de 120 mV.dec<sup>-1</sup> [81,91,92]. Ambas pendientes describen dos situaciones diferentes de la superficie (metálica y oxidada, Pt/Pt-OH<sub>ad</sub>), en las que, como se ha descrito antes, predominan diferentes mecanismos [12,80].

En este sentido, en cada rango de potencial existe una r.d.s. que evita que la ORR se desarrolle plenamente. Un valor de 60 mV.dec<sup>-1</sup> significa que la r.d.s es una etapa química, que depende del recubrimiento de la superficie con las especies oxigenadas y de los sitios libres para que el O<sub>2</sub> pueda adsorberse (ecuación 2.25) [81–83,91–93]. Es

59

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

necesario tomar en cuenta que a potenciales de operación de la pila de combustible (~1,0 V) el recubrimiento de la superficie de los electrodos es afectada por la formación de  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , producido a partir del vapor de agua (ecuación 2.34) [91].

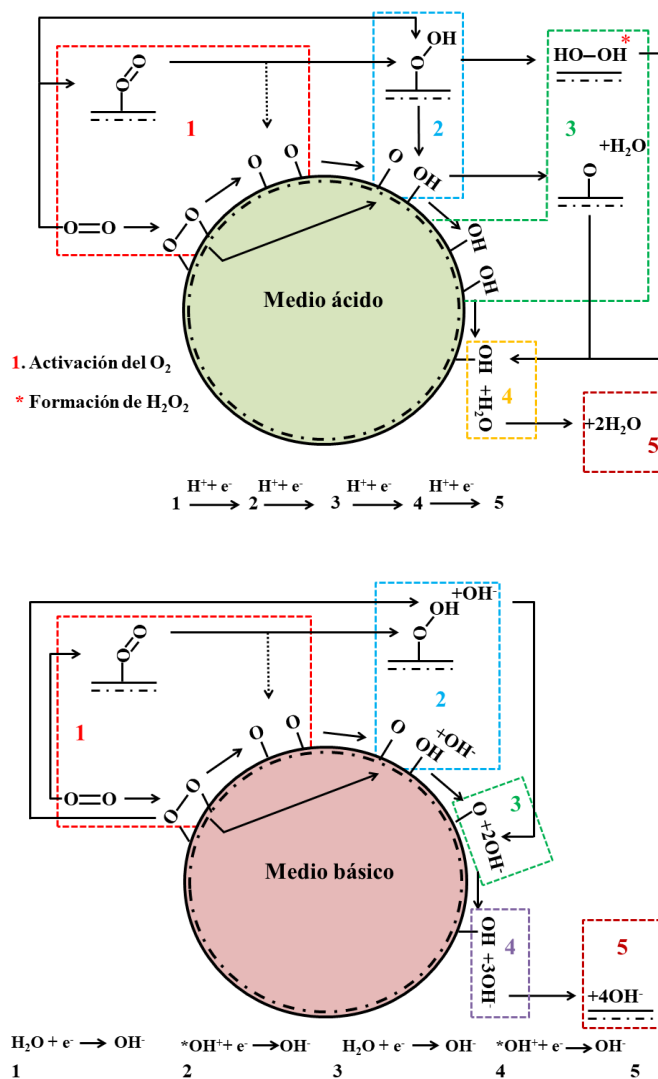
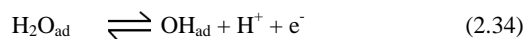


Figura 2.16. Mecanismos para la ORR en medio ácido (arriba) y básico (abajo). Adaptado de [93].

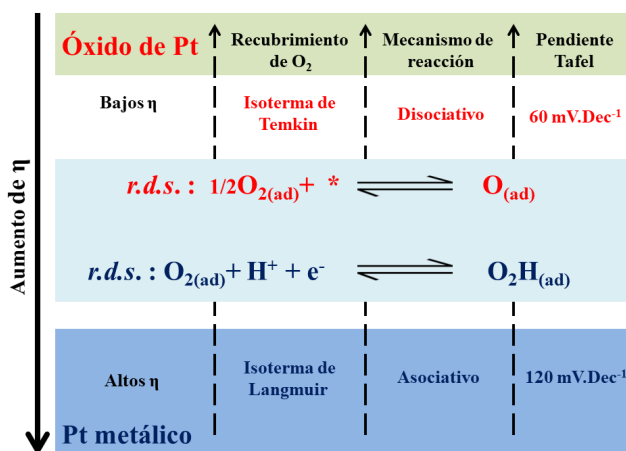


Figura 2.17. Resumen de dependencia de la ORR con el potencial y las condiciones de la superficie.

Por otro lado, un valor de pendiente de Tafel de  $120 \text{ mV.dec}^{-1}$  establece que la r.d.s. es la primera transferencia electrónica sobre la superficie metálica (ecuación 2.29) (Figura 2.17).

En resumen, la cinética de la ORR para un determinado material está limitada principalmente por i) la primera transferencia electrónica, ii) la hidratación/adsorción del  $\text{O}_2$  y iii) la desorción de los intermediarios que se forman en la superficie [11,92,93].

### 2.1.7.1 Estrategias para la mejora de la actividad hacia la ORR

La actividad hacia la ORR (AORR) para un determinado material se ve afectada por muchos factores, los cuales se abordan y tratan de potenciarse por medio del uso de diferentes estrategias sintéticas en la preparación del catalizador [44]. La orientación de la superficie restringe selectivamente la AORR, ya que ciertos planos cristalográficos son más activos que otros dependiendo del electrolito empleado. Se tiene entonces que en estudios con monocristales de Pt en  $\text{HClO}_4$  la AORR decrece en el siguiente orden: Pt (110) > P (111) > Pt (100); sin embargo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el siguiente: Pt (110) > P (100) > Pt (111); y en KOH presenta la actividad contraria que en sulfúrico: Pt (111) > Pt (100) > Pt (110). Todo esto deja en evidencia que la adsorción de ciertos aniones (por

ejemplo,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) es específica para cada plano cristalográfico y está determinada por el de bloqueo selectivo de la superficie [44].

Como consecuencia de la experiencia obtenida con las superficies controladas, se desarrolló la síntesis de NPs con forma controlada que permite obtener planos preferenciales activos a la ORR [94]. Tal es el caso de NPs cúbicas de Pt (100) que presentan mayor AORR en medio ácido que NPs de cubos truncados y NPs esféricas de Pt soportadas sobre carbón de alta área superficial [44,95]. Otro trabajo de Devivaraprasad et al. muestra los efectos del electrolito en la AORR sobre NPs de Pt con forma cúbica (Pt-NC), tetraédricas (Pt-TD), cubo-octaédrica (Pt-CO) comparadas con un Pt policristalino (Pt-PC). Los resultados obtenidos proponen al Pt-NC (100) y al Pt-TD (111) como los catalizadores más activos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HClO}_4$ , respectivamente [96].

En contraste, trabajos con NPs controladas de Pd muestran como nanocristales orientados con facetas (100) en forma de cubos (Figura. 2.18a) presentan mayor AORR que NPs de Pd en forma de octaedros [97], esféricas (Figura. 2.18b) y Pd policristalino [97,98].

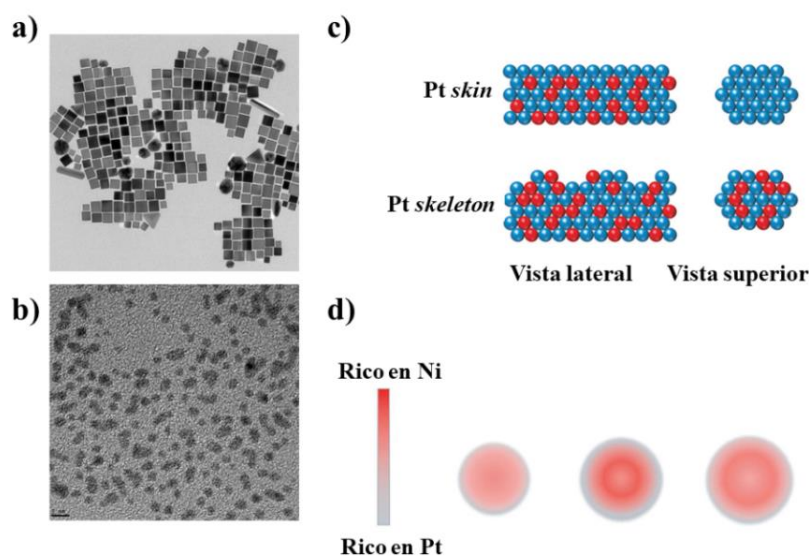


Figura 2.18. a) Cubos de Pd, b) NPs esféricas de Pd, c) estructuras tipo skin y skeleton y d) esquema de la estructura core-shell del PtNi. [71,97,100]

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 2038358	Código de verificación: w/+L0rYY
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Uno de los principales inconvenientes que poseen estas nanoestructuras de forma controlada es la estabilidad que presentan en las condiciones donde la ORR se lleva a cabo, ya que tienden a evolucionar a su forma termodinámica más estable [94].

Por otra parte, el empleo de aleaciones bi- y tri-metálicas de Pt y de Pd con diferentes metales de transición se ha convertido en una de las estrategias más usadas para incrementar la AORR [10,16,19,68]. La inserción de un segundo o tercer metal genera un efecto electrónico en la estructura del Pt, lo cual favorece la interacción/adsorción del oxígeno y el aprovechamiento en la utilización del Pt en el catalizador cuando se trabaja con aleaciones tipo “*skin*” o “*skeleton*”, *core-shell* (núcleo-coraza), y monocapas de metal noble (por ejemplo, Pt) depositado sobre NPs de metales no nobles. Los trabajos hechos por Stamenkovic explican y demuestran que tener una superficie rica en Pt (*Pt-skin*) es más activa y estable AORR que una *skeleton* (lixiviado) con aleaciones de PtFe, PtCo y PtNi [44,99,100].

La estructura *skeleton* puede alcanzarse por medio de tratamientos químicos y/o electroquímicos, lo que produce una distribución con más defectos (por ejemplo, huecos, escalones, bordes) y menos Pt superficial (Figura 2.18c). La estructura tipo *core-shell* tiene la ventaja que evita la disolución del metal menos noble de la aleación en potenciales de operación, y consiste en un núcleo de algún metal como Pd, Cu, Ru, etc., rodeada de una coraza en forma de película delgada de pocos átomos de Pt (Figura 2.18d), lo cual favorece la AORR [101,102].

Por su parte, la deposición de monocapas delgadas de Pt sobre NPs de aleaciones de PdCo, AuNi y PtCo tipo *core-shell* es un método desarrollado por el grupo de Adzic y colaboradores [103]. Por medio de desplazamiento galvánico del Cu por Pt se forman catalizadores con una gran AORR (Figura 2.19a). El mismo procedimiento ha sido empleado para materiales basados en Pd, donde una monocapa delgada de este metal se deposita sobre diferentes superficies de metales de transición como Ru (0001), Rh (111), Ir (111), Pt (111) y Au (111), lo que produce una fuerte segregación en la superficie del Pd, y en consecuencia, el aumento de la actividad [67].

Otra estrategia muy novedosa es el uso de estructuras núcleo-coraza obtenidas por un proceso de “*dealloying*” (*dealloyed core-shell catalysts*) [44,104], que se forman por la disolución selectiva del metal menos noble en una aleación binaria, formando como producto final una nanopartícula compuesta por un núcleo estable protegido de una capa

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



delgada de Pt. Por otro lado, catalizadores de PtCu basados en esta tecnología presentan gran estabilidad y, además, proponen una manera novedosa y fácil de síntesis electroquímica (Figura 2.19b,c). Además, materiales de PtNi sintetizados de la misma forma presentan una extraordinaria AORR acompañada de una prominente estabilidad a un gran número de ciclados [71,104].

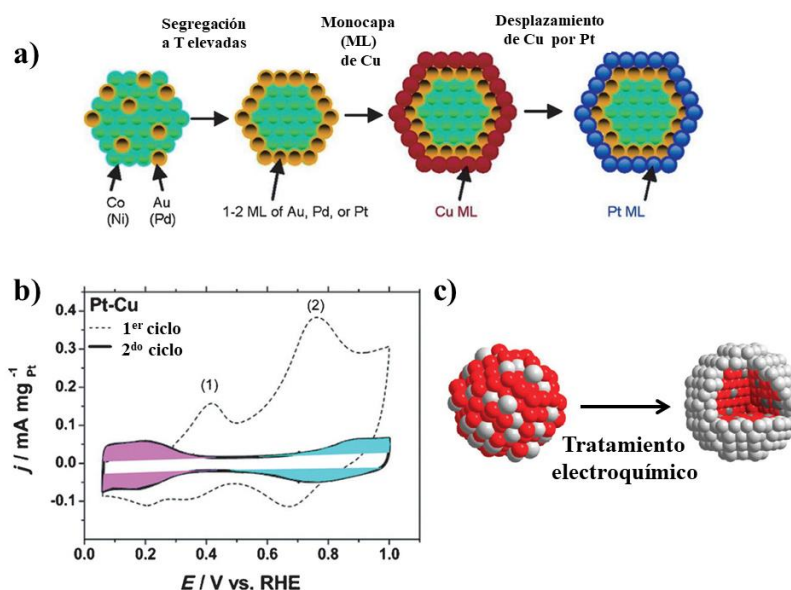


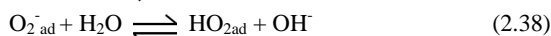
Figura 2.19. a) Síntesis de catalizadores de Cu y Au, rodeados de una monocapa de Pt, fabricados por desplazamiento galvánico de Cu; b) voltamperograma cíclico del proceso de “dealloying” electroquímico para un catalizador de PtCu; c) ilustración de la formación de un core-shell bimetalico por medio de un procedimiento de dealloying [71,104].

Los tratamientos físicos de los catalizadores con temperatura también es una metodología empleada para incrementar los sitios activos en los catalizadores soportados. Un adecuado tratamiento térmico (TT) puede ayudar a resaltar las propiedades catalíticas hacia la ORR. En el caso particular de las aleaciones de Pt y Pd con diversos metales de transición (por ejemplo, Fe, Co, Cu, etc.), se ha demostrado que el TT promueve la ORR debido a los cambios que sufren los catalizadores en el grado de dispersión, grado de aleación, tamaño de partícula, cambios morfológicos en la superficie por la segregación de las fases metálicas y factores geométricos como la

distancia interatómica metal-metal (M-M). Estos efectos son característicos de cada material [19,53,105]. Por otro lado, la síntesis de catalizadores para la ORR basados en Fe, distintos composites de metales de transición, carburos de metales de transición, compuestos macrocíclicos y cacolgenuros requieren de un TT apropiada (procesos de pirólisis/polimerización). Es necesario aclarar que los efectos que se obtengan para ORR después de un determinado TT es inherente a cada.

### 2.1.7.2 ORR sobre materiales de carbón (MCs) y grafénicos (MGs)

Una de las estrategias más empleadas para incrementar la tolerancia al metanol del cátodo de las FCs tipo PEM es el uso de catalizadores libres de metal (*metal-free catalysts*) [106–108], lo que ha motivado el empleo de distintos materiales carbonosos. La AORR de los sistemas carbonosos depende en gran medida de la interacción del O<sub>2</sub> con los grupos funcionales oxigenados (GFOs) que se encuentran en la superficie del carbón (Figura 2.20a). Uno de los materiales de carbono más estudiados es el carbón vítreo (GC, *glassy carbón*), el cual suele usarse como soporte para estudiar cualquier otro tipo de material. La ORR sobre GC sigue el mecanismo propuesto a continuación, donde la *r.d.s.* cambia en función del pH. A valores de pH < 10, la *r.d.s.* es la formación del ion superóxido (ecuación 2.36) [80,109]; y a pH > 10, es la migración del mismo ion desde un sitio inerte ( $\psi$ ) hacia uno más activo en la superficie del carbón (ecuación 2.37) [11,80]. Las especies en corchetes, simbolizan especies con baja reactividad absorbidas en sitios inertes en la superficie carbonosa.



Por otro lado, la AORR para el grafito y el GC se encuentra bastante influenciada por factores cristalográficos como el tamaño de cristalita en el plano (L<sub>a</sub>) y el tamaño de cristalita en el borde de las láminas gráficas (L<sub>c</sub>). En este sentido, está reportado como los bordes del grafito presentan mayor actividad electrocatalítica para la ORR que su plano basal. No obstante, la respuesta electroquímica del GC no se altera en función de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

sus propiedades cristalográficas debido a su carácter amorfo e isotrópico (Figura 2.20b) [80,110].

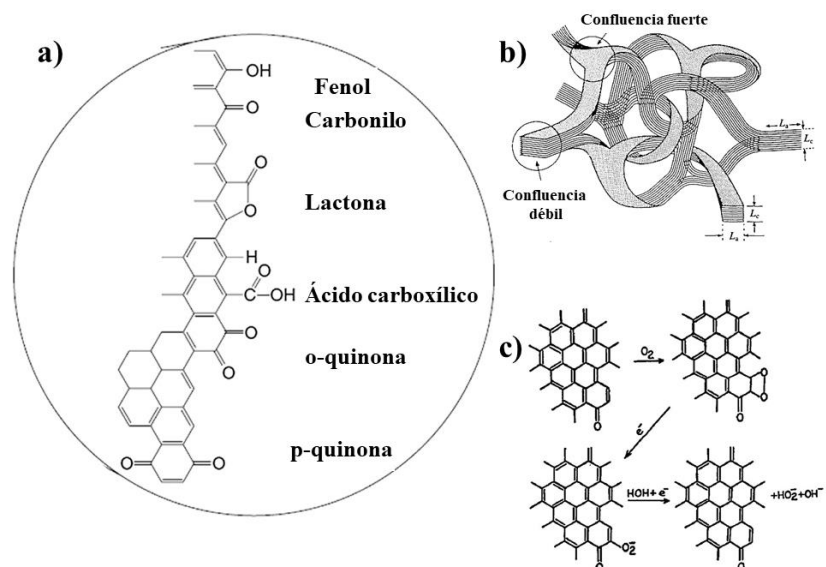


Figura 2.20. a) Posibles grupos funcionales sobre la superficie de una material carbonoso; b) morfología del carbón vítreo; y c) mecanismo de la ORR propuesto por Garten y Weiss sobre un sistema carbonoso [80.109,110].

Cuando la superficie carbonosa se encuentra funcionalizada por grupos quinonas, estas componen sitios activos donde la ORR se desarrolla de forma incompleta mediante la transferencia de dos electrones hasta peróxido. En la Figura 2.20c se muestra el mecanismo propuesto por Garten y Weiss para la ORR en una superficie de carbón [80,89]. Entre los materiales de carbón estudiados se pueden mencionar algunos como los nanotubos de carbono, las nanofibras, los carbones mesoporosos ordenados (CMK) y los MCs con cierta funcionalización con heteroátomos como N, B, S y P [46,51,74,93,107,111].

Por su parte, durante la última década, el grafeno y sus derivados han despertado un gran interés para el elevado número de aplicaciones que tiene (entre ellas en electrocatálisis y conversión de energía), debido a su alta conductividad, gran área superficial y alta transferencia electrónica [75,108]. El grafeno es una hoja bidimensional de carbonos con enlaces tipo sp<sup>2</sup>, que puede ser visto también como una

molécula policíclica de gran tamaño (Figura 2.21a) [108,112]. Para fines aplicados en electrocatalizadores para pilas de combustible, el manejo de esta capa atómica no es tan sencillo, por lo que suelen emplearse materiales grafénicos [75]. Estos no son exactamente grafeno, aunque mantienen muchas características del grafeno y proporcionan un manejo más fácil para la elaboración de MEAs y síntesis de catalizadores. No obstante, también producen materiales con más defectos, que son los responsables de la actividad catalítica [113]. La síntesis de grafeno libre de defectos se puede realizar por métodos donde se hace crecer la lámina de grafeno sobre un sustrato (*bottom-up*, de abajo hacia arriba) como la deposición química por vapor (*CVD*, *Chemical Vapor Deposition*), el crecimiento epitaxial sobre SiC, la reducción de CO, desenrollando nanotubos de carbono (*unzipping*), etc. Todos estos métodos poseen la desventaja que son costosos y se obtiene un cantidad restringida de producto final. Lo contrario ocurre con los métodos conocidos como *top-down* (de arriba hacia abajo), donde se utiliza como material precursor el óxido de grafeno (GO) [114,115].

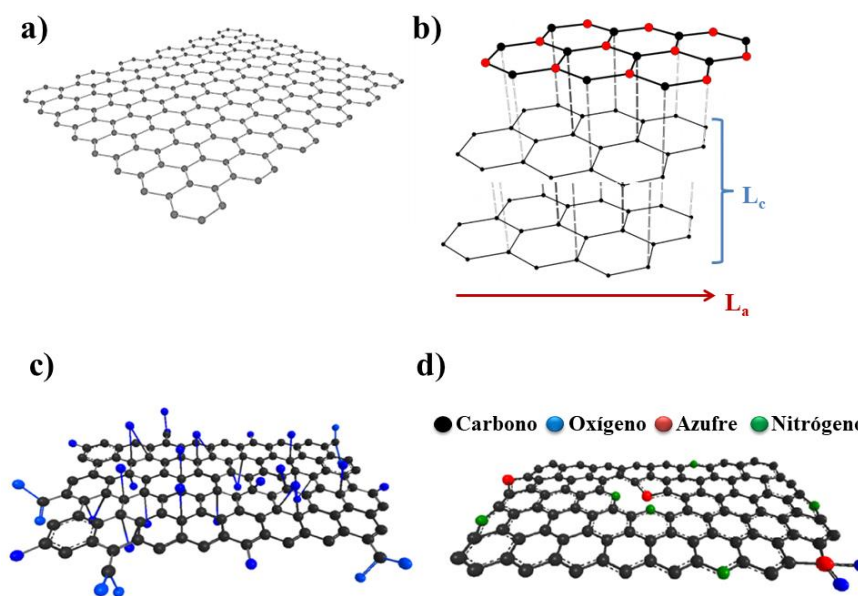


Figura 2.21. Ilustraciones a) de la estructura de una hoja de grafeno; b) de la estructura del grafito; c) de la estructura del GO; y d) de una hoja grafénica dopada con diferentes heteroátomos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

El GO se obtiene por la oxidación química del grafito (Figura 2.21b) con determinados agentes oxidantes (por ejemplo, permanganato potásico, ácido sulfúrico, dicromato potásico, etc.), y se utiliza posteriormente como material de partida para obtener diferentes materiales grafénicos por medio de tratamientos de reducción con métodos químicos y/o físicos. El GO consiste en unas cuantas hojas grafénicas que ya no están enlazadas químicamente y están funcionalizadas en el plano basal por un gran número de GFOs (Figura 2.21c) que dependen del método de síntesis y la naturaleza del grafito de partida [116–118].

Los MGs que se obtienen poseen más defectos que los que se alcanzan por los métodos *bottom-up*. Sin embargo, representan una alternativa de bajo costo para la fabricación de este tipo de materiales [114,115]. Existe una gran variedad de procedimientos de síntesis para obtener MGs como el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido (rGO), rGO funcionalizado/dopado, que permiten aumentar la AORR. La actividad electrocatalítica resultante de estos MGs está relacionada con características estructurales, geométricas y electrónicas que dependen del método de síntesis empleado [93,119–121].

Al igual que el grafito, los MGs presentan más actividad catalítica en los bordes (alta densidad de defectos, constante de velocidad:  $k \sim 0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) que sobre la lámina grafitica ( $k \sim 10^{-9} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [75,110]. En este contexto, la inserción de ciertos heteroátomos en la red  $sp^2$  del MG rompe la electroneutralidad del carácter grafitico, lo que genera sitios activos para la adsorción del  $O_2$  (modelo de Griffith) y promueve la ORR [106,122,123]. El dopado de los MGs (Figura 2.21d) ha sido uno de los procedimientos más empleados para mejorar las propiedades catalíticas de estos materiales. La incorporación de un determinado heteroátomo depende de la similitud que existe entre los enlaces del C-heteroátomo y el enlace C-C de la red grafénica. En este sentido, el B y N (C-B y C-N) tienen una distancia de enlace muy parecida a la del C-C, lo que hace que se pueda reemplazar directamente un átomo de C por uno de N y/o B (dopado sustitucional, Figura 2.22a). Por otra parte, el S y P exceden la distancia C-C, por lo que en el dopado se sitúan detrás (sobre) de la red grafénica (configuración exohedral, Figura 2.22b) [124].

El dopado con N crea diferentes sitios activos relacionados con el tipo de enlace C-N [125–128]. De este modo se tiene principalmente enlaces tipo piridínico, pirrólico y grafitico, aunque también se reportan especies como cianuro, piridinio, piridónico,

68

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

piridona y N oxidado (N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>) (Figura 2.22c) [106]. Como era de esperar, la sustitución de un átomo de C por uno de N suele ocurrir mayoritariamente en los bordes. La transferencia electrónica para los materiales grafénicos dopados con N (N-MGs) en la ORR es por medio de 4 electrones en medio básico [125,129], ya que de acuerdo al mecanismo asociativo en medio básico para esta reacción, la desorción de la superficie de la especie OOH (ecuación 2.41) no es energéticamente favorable comparada con la producción de O<sub>ad</sub> y OH<sup>-</sup> (ecuación 2.42) [129].

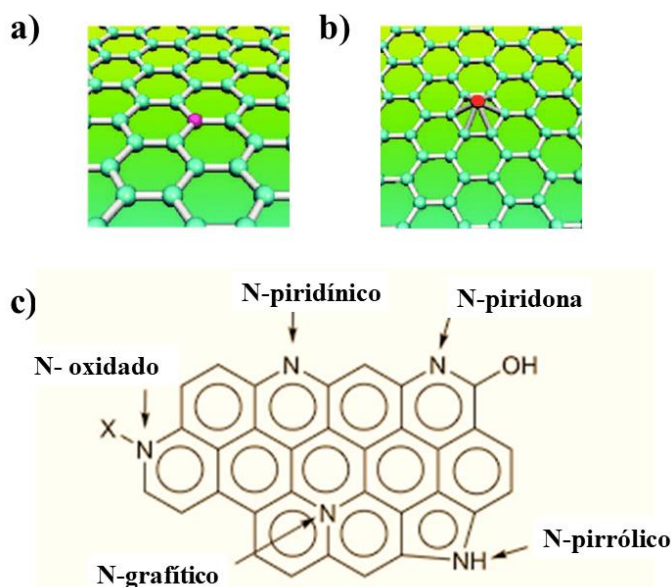


Figura 2.22. a) configuración de dopado sustitucional para el N y B, b) configuración de dopado exohedral para el S y P y c) diferentes especies nitrogenadas en los MGs dopados con nitrógeno.

Con respecto al dopado con S, su incorporación en la red grafénica supone un gran reto debido al gran radio atómico que presenta [106,130]. El dopado de azufre también ocurre en los bordes y defectos del MG, formando sitios activos para la ORR en forma de grupos sulfonados como sulfuros, tiofeno (C-S-C), óxidos de azufre (-SO<sub>n</sub>) y grupos

S-H, entre otros [130,131]. Estudios teóricos revelan que la ORR puede ocurrir sobre los MGs dopado con S (S-MGs) por medio de la transferencia de 2 y 4 electrones simultáneamente sobre átomos de S y de carbón, respectivamente [132]. En este sentido, diferentes trabajos muestran como los S-MGs son materiales con un gran potencial para ser empleados como cátodos de PEMFCs, y además en las DMFCs, por su tolerancia extraordinaria al metanol [133].

Por todas las ventajas que presentan los N y S-MGs, el empleo de materiales co-dopados con ambos heteroátomos (SN-MGs) se ha incluido como una estrategia para la mejora en el diseño de este tipo de catalizadores [134–136]. La típica síntesis para estos materiales es reducir el GO con un agente químico que contenga en su estructura ambos elementos (N y S); para ello suelen emplearse compuestos como tiourea [20,21,137], tiocianato de amonio [20,138], cisteína [139], etc. Métodos electroquímicos como la exfoliación de grafito con precursores como melanina y sulfato de amonio, producen SN-MGs con elevada tolerancia a los efectos del crossover [136]. En general, los SN-MGs presentan una gran AORR debido al efecto sinérgico de ambos heteroátomos en la estructura grafénica, lo cual queda de manifiesto en la reducción completa del oxígeno hasta agua [21,140].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 3. Objetivos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el estudio y desarrollo de materiales nanoestructurados altamente eficientes que puedan emplearse en el cátodo de las PEMFCs y DMFCs, y de esta manera proporcionen una mejora en su desempeño global para la producción de energía. Para ello, el diseño de estos catalizadores se abordó desde una perspectiva aplicada y consecuente con estrategias innovadoras para optimizar su rendimiento y actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno y su tolerancia a los efectos del *crossover*.

Los objetivos específicos del trabajo son los siguientes:

- Sintetizar catalizadores multimetálicos de aleaciones binarias y ternarias de Pd y Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos (negro de carbono, carbones mesoporosos ordenados, nanofibras de carbono, materiales grafénicos).
- Sintetizar materiales basados en grafeno libres de metal, dopados con heteroátomos como azufre y nitrógeno.
- Caracterizar todos los materiales sintetizados por medio de diferentes técnicas fisicoquímicas de rayos X, como la difracción (XRD), espectroscopía fotoelectrónica (XPS) y energía dispersiva (EDX); técnicas de microscopía como la de transmisión electrónica (TEM) y la electrónica de barrido (SEM); técnicas espectroscópicas como Raman; y técnicas de determinación analítica como el análisis elemental.
- Evaluar por medio de técnicas electroquímicas, como el electrodo de disco rotatorio (RDE) y rotatorio de disco-anillo (RRDE), la cinética y rendimiento hacia la ORR, así como su tolerancia a los efectos del *crossover* de metanol en el caso de los catalizadores soportados de Pt y Pd.
- Establecer y valorar el desempeño y actividad de los catalizadores basados en Pd en el cátodo de una estación de pruebas de pila de combustible de metanol (DMFCs).
- Conocer y determinar mediante técnicas electroquímicas convencionales, potenciostáticas y galvanostáticas, así como por métodos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

espectroelectroquímicos como la espectroscopía Raman electroquímica (RESCQA), la resistencia a la corrosión de los materiales grafénicos sintetizados.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 4. Metodología experimental

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen y explican todos los procedimientos de síntesis y técnicas fisicoquímicas y electroquímicas de caracterización empleadas en esta Tesis.

### 4.1 Reactivos, disoluciones y materiales

A continuación se aporta una lista de todos los reactivos empleados para la síntesis de los materiales y las medidas electroquímicas.

#### 4.1.1 Reactivos

- Negro de carbono. Vulcan XC-72. Cabot.Co.
- Grafito. Sigma Aldrich (M = 12,01 g/mol, powder 220  $\mu$ m Synthetic)
- Cloruro de Pd. 99 %, Sigma Aldrich (PdCl<sub>2</sub>, M = 177,36 g/mol )
- Cloruro de Ir (IrCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O en HCl al 20 % p/v, Ir = 1 g/mL)
- Cloruro de Fe tetrahidratado. 99 %, Sigma Aldrich (FeCl<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O, M = 198,75 g/mol)
- Ácido hexacloroplatínico, 8 wt % en agua. Sigma Aldrich (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, M = 409,81 g/mol.)
- Cloruro de Co. 99 %. Fluka (p.a., CoCl<sub>2</sub>, M = 129,83 g/mol)
- Cloruro de Cr. 99 %. Fluka (p.a.,CrCl<sub>3</sub>, M = 158,36 g/mol)
- Borohidruro de Sodio. 99 %, Sigma Aldrich. (p.a., NaBH<sub>4</sub> = 37,87 g/mol)
- Permanganato de potasio, 99-100 %. Panreac (KMnO<sub>4</sub>, M = 158,04 g/mol)
- Hidróxido de sodio. 99,99 %, Sigma Aldrich (p.a., NaOH, M = 40 g/mol, Trace Metal, Pellets)
- Tiourea. 99 %. Riedel-de-Häen. (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, M = 76,12 g/mol)
- Tiocianato de amonio. 99%. Sigma Aldrich (NH<sub>4</sub>SCN, M = 76,12 g/mol)
- Cafeína. > 99 %. Sigma Aldrich (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, M = 194,19 g/mol)
- Nafion. 5 wt %. Sigma Aldrich. Lower aliphatic alcohol and water, 15-20 % en agua, d = 0,874 g/mL a 25 °C.
- Ácido sulfúrico. 95-97 %. Merck, 1 L = 1,84 Kg, EMSURE (p.a., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, M = 98,08 g/mol)
- Metanol. 99 %. Merck (p.a., CH<sub>3</sub>OH, M = 32,04 g/mol)

77

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- Ácido fórmico. 98-100 %. Merck (p.a., CH<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M = 46,03 g/mol)
- Peróxido de hidrógeno. 30 % p/v , 110 Vols. Foret. (p.a., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 34,01g/mol)
- Argón. 99,99 % Alpha GAZ. Air liquide
- Oxígeno. 99,995 % Alpha GAZ. Air liquide.

En todas las síntesis y experimentos electroquímicos se utilizó agua ultra pura (sistema Milli Q -Millipore, 18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>, 2 ppb de materia orgánica total).

#### 4.1.2 Disoluciones

- Ácido sulfúrico 0,5 M.
- Hidróxido de sodio 0,1M
- Disoluciones de metanol a diferentes concentraciones (0,5, 1, 2 , 3, 5 y 10 M)

#### 4.1.3 Materiales

Algunos materiales utilizados para fines comparativos en los estudios de esta Tesis Doctoral fueron proporcionados por el grupo de conversión de combustibles del Instituto de Carboquímica de Zaragoza (ICB) del Consejo Superior de Investigación Científicas.

- Capas difusoras E-TEK (CNR-ITAE).
- Nanofibras de carbono HCNF (ICB).
- Carbones mesoporosos grafitizados, g-CMK3 (ICB).
- Catalizador comercial no soportado de PtRu (67% Pt, 33% Ru, en peso). Johnson Matthey Company.
- Catalizador comercial de Pt soportado sobre carbón. (20% P/P). E-TEK.
- Catalizador comercial de Pt soportado sobre carbón. (20% P/P). Marca Alfa Aesar.
- Catalizador comercial de Pd soportado sobre carbón. (30% P/P). E-TEK.
- Celda electroquímica de vidrio de 5 bocas.
- Celda espectroelectroquímica de vidrio para espectroscopía Raman.

#### 4.2 Síntesis de los materiales

A continuación se describen los métodos de síntesis de los materiales que forman parte de los artículos que constituyen el compendio de esta Tesis Doctoral.

78

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

#### 4.2.1 Síntesis de reducción con borohidruro de sodio

Este método de impregnación consiste en la formación de NPs metálicas del catalizador sobre una matriz carbonosa utilizando borohidruro de sodio como agente reductor en medio acuoso. Inicialmente, se dispersaron 40 mg del soporte carbonoso (equivalente al 80 % del peso total del catalizador) en agua ultra-pura con ayuda de un baño de ultrasonidos a temperatura controlada (20 °C) durante 30 minutos. Después de 12 horas en agitación magnética, se agregó gota a gota sobre la dispersión acuosa de carbón una disolución que contiene los precursores metálicos (equivalente al 20 % del peso total del catalizador), a temperatura controlada (20 °C) y ultrasonidos.

Posteriormente se dejó en ultrasonidos durante 20 minutos a temperatura controlada de 20 °C. Seguidamente, se ajustó el pH de la dispersión resultante hasta un valor de 5,0 empleando una disolución concentrada de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico dependiendo del valor inicial de pH de la dispersión.

Una vez hecho este, la dispersión se dejó durante 20 minutos en ultrasonidos. Tras 12 horas en agitación magnética, se agregó gota a gota sobre la dispersión final una disolución de borohidruro de sodio 26,5 mM con ayuda de ultrasonidos a temperatura controlada.

A continuación la dispersión resultante se dejó en ultrasonido durante 20 minutos más y luego se mantuvo en agitación magnética durante otras 12 horas. Finalmente, la dispersión se filtró y lavó con abundante agua ultra pura para luego ser secarse en la estufa a temperatura controlada (60~80 °C) [141,142].

Los materiales que se sintetizaron con este método fueron: i) los catalizadores de aleaciones de Pd (PdFe, PdIr y PdFeIr, ver apartados 5.1 y 5.2); y ii) los catalizadores de aleaciones trimetálicas de Pt (PtCrCo, apartado 5.3).

#### 4.2.3 Tratamiento térmico

El tratamiento con temperatura de los catalizadores se realizó en un horno tubular (Figura 4.1) con atmosfera reductora de una mezcla de H<sub>2</sub> (5%) en N<sub>2</sub> (95%) con un flujo de 10 mL.min<sup>-1</sup> durante 2 horas a temperaturas de 300, 500 y 700 °C. Los catalizadores que se sometieron a este tratamiento fueron los materiales de aleaciones trimetálicas de PtCrCo [19]. En este tratamiento se utilizó un horno tubular (Carbolite, HZS 12/600 con una temperatura máxima de 1200 °C, ver apartado 5.3).

79

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

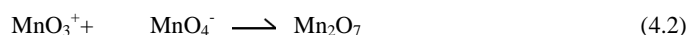
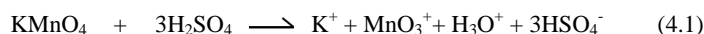
Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



#### 4.2.4 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

En el tradicional método de Hummers el grafito se oxida con agentes químicos como el nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) y el permanganato de potasio en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado), lo que genera gases tóxicos como NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y ClO<sub>2</sub> [143]. Por tal razón este método ha sido modificado a través de los años y en la actualidad es bastante común encontrar síntesis de GO que emplean un método de Hummers modificado. En esta trabajo se emplea permanganato de potasio y ácido sulfúrico concentrado como agentes oxidantes, un procedimiento parecido al reportado por Tour y colaboradores [144], con la diferencia que se omite el uso de ácido fosfórico. En la mezcla de KMnO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el ion permanganato es la especie oxidante, que en medio ácido se transforma a heptóxido de dimanganeso, que es una especie más reactiva y favorece la oxidación de los planos grafiticos (ecuaciones 4.1 y 4.2) [116].



Es importante señalar que la naturaleza del grafito que se emplee como material de partida afectará la morfología y estructura del GO que se obtenga. Primeramente, en un matraz de volumen adecuado, se colocó 1 g de grafito, y a continuación, se agregaron (lentamente por las paredes) 30 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado seguidos de 3,5 g de KMnO<sub>4</sub>. Todo se esto se llevó a cabo con el matraz sumergido en un baño de hielo en agitación magnética.

Tras 1 hora de agitación en frío, se retiró el hielo del baño y se incrementó la temperatura del baño hasta 35-40 °C. Después de 1 hora a esa temperatura, se agregaron lentamente 50 mL de agua ultra pura y se aumentó, nuevamente, la temperatura del baño (95-100 °C). Una vez estable a esa temperatura, se mantuvo durante 15 minutos en agitación magnética. En seguida, se retiró del baño caliente y se agregó agua ultra pura y peróxido de hidrógeno (1,25 mL). Posteriormente, se dejó en agitación durante 12 horas. El material obtenido se lavó por medio de centrifugación con agua ultra pura hasta obtener un pH cercano a 7 en el sobrenadante. Finalmente, el material se colocó dentro de una estufa para su secado a 60 °C (Figura 4.1) [20].

#### 4.2.5 Síntesis de óxido de grafeno reducido/dopado con nitrógeno

Esta síntesis se llevó a cabo empleando un método hidrotermal. Se dispersaron por separado en agua ultra pura, GO y cafeína ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ) con ayuda de ultrasonidos durante 30 minutos. Luego, se vertió la dispersión de cafeína sobre la de GO con ayuda de ultrasonidos (hasta obtener una dispersión homogénea sin residuos en el fondo del recipiente). Posteriormente, la dispersión resultante se trasvasó a un autoclave de teflón. Una vez ahí, se cerró y se colocó dentro de una estufa durante 10 horas a una temperatura de  $160^\circ C$ .

El material resultante se lavó por medio de centrifugación con agua ultra pura hasta obtener un pH cercano a 7 en el sobrenadante. Finalmente, el MG se secó en la estufa durante 24 horas (Figura 4.1) [20].

#### 4.2.6 Síntesis de óxido de grafeno reducido/dopado con azufre y nitrógeno

Esta síntesis se realizó para obtener dos MG diferentes. Para ello, se siguió exactamente el mismo procedimiento que con el dopado con cafeína, con la excepción de emplear tiourea ( $CH_4N_2S$ ) o tiocianato de amonio ( $NH_4SCN$ ) como agente dopante en cada caso.

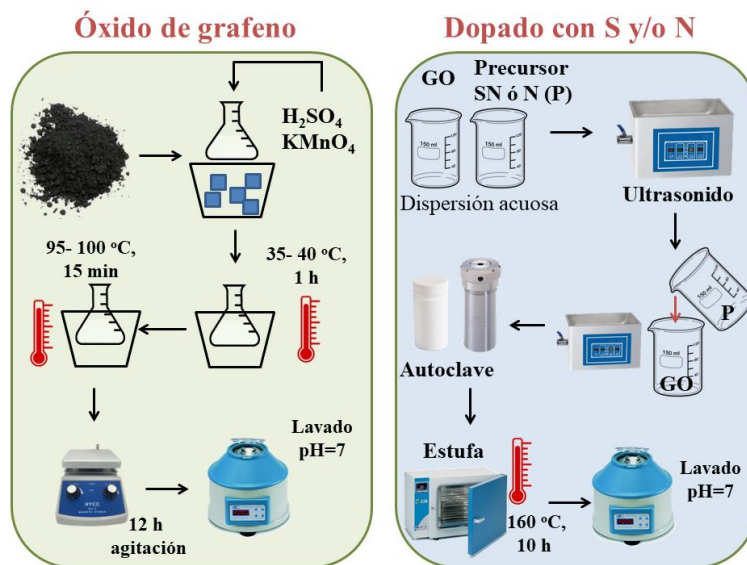


Figura 4.1. Esquema de síntesis de los MGs dopados con heteroátomos.

#### 4.2.7 Síntesis de carbón mesoporoso ordenado grafitizado (CMK3)

Los carbones mesoporosos ordenados (OMC) son materiales de carbono que en su mayoría presentan una distribución de mesoporo en su estructura (2-50 nm). También son conocidos como CMK (*carbón materials of korea*). Su síntesis se lleva a cabo utilizando un método llamado *nanocasting* (nanomolde), que consiste en el empleo de un molde mesoporoso de sílice que se impregna con un precursor de carbono que posteriormente se carboniza mediante un tratamiento térmico. Después de remover el esqueleto de sílice por un método químico adecuado, se obtiene una réplica inversa del molde, pero en este caso de carbón con igual mesoporo. Algunos de los moldes de sílice más usados son el MCM-41 (*MCM, Mobil Composition of Matter*), MCM-48 y el SBA-15 (*SBA, Santa Barbara Amorphous*) (Figura 4.2) [145–147].

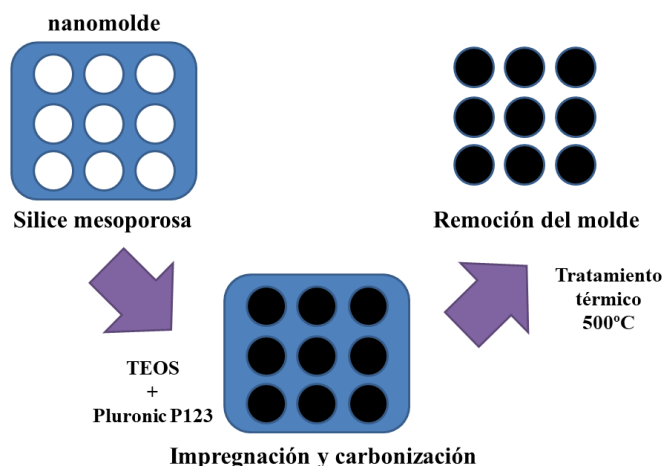


Figura 4.2. Síntesis de los materiales carbonosos mesoporosos.

La síntesis empieza mezclando el precursor de sílice (tetra-etil-ortosilicato/ TEOS, Sigma-Aldrich) con un surfactante (co-polímero Pluronic P123, Sigma-Aldrich) encargado de generar la porosidad. Posteriormente, la mezcla se carburizó a una temperatura de 500°C para obtener el carbón mesoporoso. Después de esto, el material se sometió a un proceso de grafitización, el cual consistió en un tratamiento térmico hasta 1500 °C en atmósfera de argón en un horno eléctrico, con una rampa de calentamiento de 10°C.min<sup>-1</sup> [146]. La síntesis se realizó en el ICB-CSIC.

82

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

#### 4.2.8 Síntesis de nanofibra de carbono (HC-CNF)

Para el crecimiento de las nanofibras de carbono se utilizó un catalizador basado en Ni ( $\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$ ), el cual fue previamente reducido con una corriente de hidrógeno a una temperatura de 550 °C, donde la fase activa fue Ni y Cu (el óxido de aluminio evita la sinterización del Ni a altas temperaturas). El crecimiento de la nanofibra ocurre sobre el catalizador por la descomposición catalítica de metano (ecuación 4.3). El reactor de lecho fijo se calentó hasta 750 °C en atmosfera inerte de nitrógeno y luego se introdujo un flujo de metano puro de 10 L .g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> durante 10 horas.



Para esta síntesis se empleó un reactor tubular de cuarzo, de 16 mm de diámetro interno y 650 mm de longitud. 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 diferentes accesorios asociados para su correcto funcionamiento [148]. La síntesis se realizó en el ICB-CSIC.

### 4.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica

#### 4.3.1 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS)

Por medio de esta técnica semi-cuantitativa, es posible obtener información preliminar sobre el contenido químico de una determinada muestra. Para nuestro caso particular, es útil para determinar el contenido elemental (atómico y másico) del catalizador (Pt, Pd, Cr, Co, Ir, Fe, C y O).

Esta técnica utiliza un microscopio electrónico de barrido (*SEM, Scanning Electron Microscope*) el cual tiene acoplado un detector de rayos X. La técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones el cual ocasiona que un electrón situado en una capa interna del átomo salga de su órbita y otro electrón desde una capa más externa ocupe su lugar y emita fotones de rayos X característicos de cada elemento (Figura 4.3).

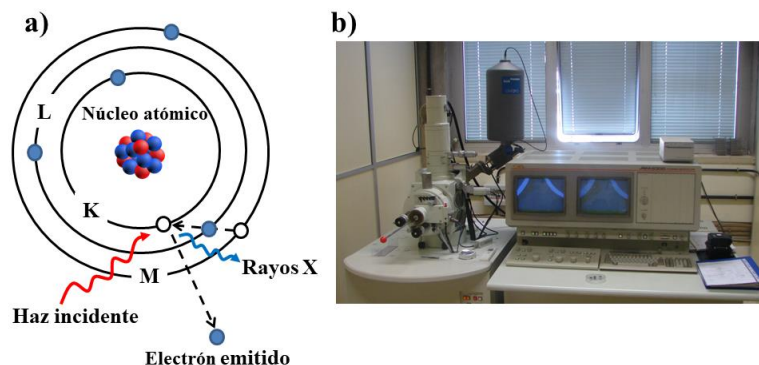


Figura 4.3. a) Emisión de rayos X. b) Equipo SEM utilizado.

La detección de los fotones emitidos por la muestra se lleva a cabo a través de la medida de la energía que estos contienen por medio de un detector que la convierte a un pulso eléctrico y posteriormente lo registra como un espectro. A partir de la cantidad de fotones emitidos es posible determinar la abundancia de los elementos en la muestra [149–151].

La preparación de la muestra consiste en colocar unos cuantos microlitros de una dispersión acuosa del material (catalizador en polvo) sobre un porta muestra conductor (acero, aluminio, etc.). Posteriormente se deja secar y se analiza.

El tipo de muestras que se estudiaron con este equipo no requieren ningún tipo de pre-tratamiento de recubrimiento ya que son conductoras. Con ayuda del SEM se recorre la topografía de la muestra y se recolectan datos de composición.

En la Figura 4.3 se muestra el equipamiento utilizado, que consiste en un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM 6300 con un con microanalizador (detector) de energías dispersivas de rayos X marca Oxford 6699 de silicio dopado con litio. Esta instrumentación pertenece al servicio de microscopía electrónica del SEGAI-ULL.

#### 4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción ocurre cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra cristalina y con cierta periodicidad y es difractado. Para que esto ocurra, la

longitud de onda de los rayos X debe ser igual o menor a la distancia interatómica de la red en estudio. Los rayos X que son difractados por materia cristalina se conocen como rayos difractados. La fuente de rayos X se produce a partir de la inducción eléctrica de ánodos hechos usualmente de Mo y Cu.

Si dos haces de rayos X (1 y 2), inciden sobre dos planos (A y B) de un sólido cristalino, se desviarán de forma constructiva (Figura 4.4) si y solo si la siguiente ecuación 4.4 se cumple [152,153]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.4)$$

donde  $d$  es la distancia entre dos planos consecutivos,  $n$  es un número entero que se conoce como orden de reflexión y  $2\theta$  el ángulo de difracción. La ecuación 4.4 es la ecuación de Bragg y es la ley básica de difracción de rayos X, cuya deducción representó el premio nobel de física para los Bragg (padre e hijo) en 1915 [152].

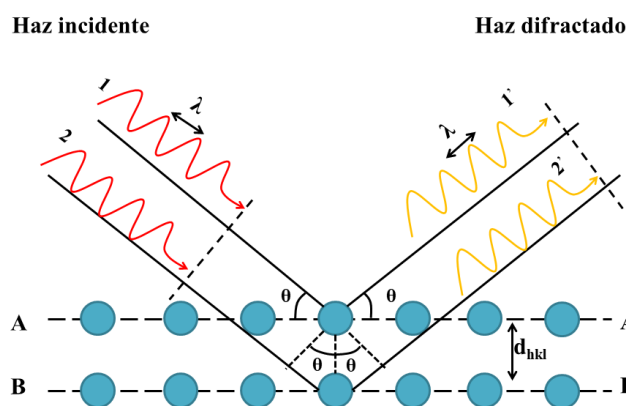


Figura 4.4. Difracción de Bragg en planos sucesivos

Esta técnica permite obtener parámetros muy importantes de los catalizadores, como el grado de cristalinidad, el tamaño de cristal, la identificación de fases cristalinas (aleaciones) y el parámetro de red, entre otros. El tamaño de cristalita ( $D$ ) del catalizador puede determinarse por medio de la ecuación de Scherrer (ecuación 4.5) la cual está definida en términos del ancho de pico ( $B$ ).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

donde  $k$  es el factor de forma de la cristalita que tiene un valor de 0,9,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $\beta$  es la anchura a media altura (*FWHM, Full Width at Half Maximum*) y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados [152,153].

De acuerdo con la ecuación 4.5, una cristalita de gran tamaño presentará picos delgados en el difractograma. Debido a la gran dependencia del tamaño de cristalita con el ancho de pico es necesario restar las contribuciones instrumentales para su adecuada determinación. Para los catalizadores soportados de Pt y Pd y sus aleaciones se eligió, para la calcular  $D$ , el pico de la fase (220) del respectivo difractograma (ecuación 4.5). Además, con el mismo pico es posible determinar el parámetro de red para los sistemas cubico centrado en las caras del Pt y Pd, por medio de la ecuación 4.6 [153].

$$a = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{sen}\theta_{220}} \quad (4.6)$$

Utilizando la ecuación 4.4 para estos mismos materiales, es posible determinar la distancia interplanar ( $d$ ) entre Pt-Pt y Pd-Pd para los respectivos catalizadores. Esto tiene una gran utilidad para medir los cambios geométricos producidos por la formación de una determinada aleación [154].

Análogicamente, con la misma ecuación se puede estimar la distancia C-C para un determinado material carbonoso-grafénico [155] y de esta manera seguir los cambios morfológicos y estructurales después de una determinada etapa de síntesis o método de reducción/dopado. Al mismo tiempo, la ecuación de Scherrer suele emplearse para determinar el tamaño de cristal de un material carbonoso, conocido para este caso en particular como tamaño interplanar ( $L_c$ ) [113,155]. Para efectos de cálculo en estos sistemas carbonosos se suele emplear el pico asociado al plano grafitico (002).

Particularmente para los MGs, se suele estimar el número de láminas grafénicas que componen un determinado material por medio la relación  $(L_c / d_{(002)}) + 1$ , donde  $d_{(002)}$  es la distancia interplanar C-C calculada a partir de la fase (002) [155].

El equipo se empleó para los análisis fue un difractómetro de rayos X, PANalytical X'Pert Pro que opera con un ánodo de Cu ( $\lambda = 0.15406$  nm) generado a 40 kV y 20 mA.

Se realizaron barridos en un rango de 5-100 grados  $2\theta$  con un paso de  $0,04^\circ \cdot s^{-1}$ . Este equipo forma parte del Servicio Integrado de Difracción de rayos X (SIDIX) del SEGAI-ULL.

### 4.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X la muestra se irradia con rayos X generados de una fuente de Mg (1253,6 eV) o Al (1486,6 eV). Los fotones interaccionan con los electrones situados en los orbitales de los átomos más superficiales en la muestra (hasta una penetración de 5 nm), lo que produce una transferencia de carga total, dando lugar a la emisión de un fotoelectrón del átomo. Los fotones con los que la muestra se irradia deben ser más energéticos que la energía de ligadura de los electrones en los átomos. La interacción del fotoelectrón con la muestra está regida por el efecto fotoeléctrico de Einstein y la energía cinética del fotoelectrón emitido la define la siguiente ecuación:

$$E_c = h\nu - EL - \Phi_{\text{espectrómetro}} \quad (4.7)$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del fotoelectrón emitido,  $h\nu$  es la energía del foton,  $EL$  es la energía de ligadura del orbital donde se origina y  $\Phi$  es la función de trabajo del espectrómetro.

Durante el proceso se pueden arrancar electrones de diferentes niveles energéticos, de forma que se obtiene un espectro que muestra todos los niveles de energía accesibles y la distribución de la energía cinética de los fotoelectrones. Los electrones fotoemitidos desde capas internas de átomos recorren un camino medio de 0,5 a 4 nm y constituyen los picos característicos del espectro, mientras que aquéllos que sufren choques inelásticos y se dispersan generan el fondo (*background*) del espectro. Esta técnica permite dilucidar el estado de oxidación y el entorno químico de un elemento (excepto H y He), si se encuentra a concentraciones mayores del 0,1 % atómico [149,151,156].

Para este estudio se utilizó un espectrómetro K- $\alpha$  Thermo Scientific, con una fuente de emisión de rayos X de Al (1486,6 eV) monocromado, el cual produce un punto de análisis (*spot*) de 400 micras de diámetro a  $3 \text{ mA} \times 12 \text{ kV}$ . La compensación de carga se realizó con una pistola de inundación que proporciona electrones de baja energía así como iones de argón. Las muestras se colocaron en una pre-cámara durante 4-5 horas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



La presión en la cámara de análisis se mantuvo a valores de presión menores a  $5 \times 10^{-8}$  milibares. Los valores de EL se calibraron usando el pico 1s del carbono (284,6 eV). El contenido elemental en % atómico y en peso, así como la interpretación de las especies presentes en cada muestra, se obtuvieron por medio de las áreas calculadas a partir del ajuste de los espectros experimentales con la combinación de curvas gaussianas-lorentzianas, empleando para todo esto los factores de sensibilidad para cada átomo en estudio y el programa informático XPSPEAK 41. Este espectrómetro también forma parte del equipamiento del SEGAI-ULL.

#### 4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica consiste en iluminar la muestra con un haz de electrones producidos por el cañón situado en la parte superior de un microscopio electrónico de transmisión. Este cañón puede ser termoiónico o de emisión de campo.

Cuando el haz interacciona con la muestra, ocurren varios procesos: (a) elásticos, en los que los electrones incidentes se dispersan sin pérdida de energía; e (b) inelásticos, en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El hecho de que los electrones estén cargados permite que, mediante un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan focalizarse para formar una imagen. La imagen se amplía gracias a las lentes proyectoras. Un TEM de alta resolución puede llegar hasta una resolución de 0,05 nm [149,151,157].

La microscopía de transmisión opera a valores bajos de presión, para que los electrones que se emiten emitidos desde la fuente no se desvíen o pierdan energía. Por eso, la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, lo que se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre las  $10^{-7}$  y  $10^{-10}$  bares, una millonésima parte por debajo de la presión atmosférica. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, rayos X, electrones Auger, cátodo luminiscencia y energía absorbida (por la muestra). La utilización de unas u otras nos permite obtener diferentes informaciones sobre la muestra [151].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Existen varios modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión. Si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si por el contrario, se utilizan los electrones dispersados, la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello, estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro, respectivamente. La primera es la más utilizada.

Una de las limitaciones del TEM es la preparación de muestras. Las muestras de TEM tienen que ser transparentes a los electrones y se deben transmitir suficientes electrones para obtener una imagen de fácil interpretación. Una modalidad de trabajo de los microscopios TEM es el modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, microscopía electrónica de transmisión con barrido), que en esencia, es un microscopio TEM al que se le ha acoplado un sistema de bobinas deflectoras, las cuales permiten barrer el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Debido a que se tiene una sonda de electrones muy focalizados durante el barrido, es posible acoplar un detector de EDX y obtener información sobre la composición de la muestra a grandes aumentos [158].

La preparación de la muestra para estos análisis consistió en dispersar la muestra en polvo en isopropanol. Posteriormente, unas cuantas gotas de la dispersión anterior se colocó sobre una rejilla de cobre (recubierta de una película de carbono) y se secó en atmósfera de argón.

El equipo que se utilizó fue un microscopio de transmisión Jeol JEM 2100 con resolución de 0,24 nm que tiene acoplado un microanalizador de energías dispersivas de rayos X (EDX) Oxford XMAX 80 cm<sup>2</sup>. Todo el tratamiento de imágenes se realizó con el paquete informático Gatan Microscopy Suite Software 2.0. Este equipo también forma parte de los servicios de microscopía electrónica del SEGAI-ULL.

#### 4.3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión de la luz. Cuando un haz de luz monocromado interactúa con las moléculas de una muestra, da lugar a la excitación de estas y la luz que se dispersa puede tener la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) o ser diferente (dispersión inelástica o Raman). Si la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

dispersión inelástica resultante tiene mayor frecuencia que la incidente se denomina dispersión anti-Stokes, y si es menor, dispersión Stokes (Figura 4.5) [151,159].

En la dispersión Raman, debido a que los fotones de la luz incidente interactúan e intercambian energía con las vibraciones moleculares de la muestra, se puede ganar o perder energía. En este sentido, los espectros Raman están representados a partir de la dispersión Stokes que es más intensa que la anti-Stokes [151].

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona mucha información cuando se emplea en sistemas carbonosos, ya que depende de varias características del material, como su estructura geométrica, estructura electrónica, etc. Es posible recolectar información sobre el tamaño, conductividad, dopado y estructura del fonón de los materiales. El espectro Raman de los sistemas carbonosos presenta diferentes bandas asociadas a las interacciones del láser incidente con los fonones del sistema estudiado [160].

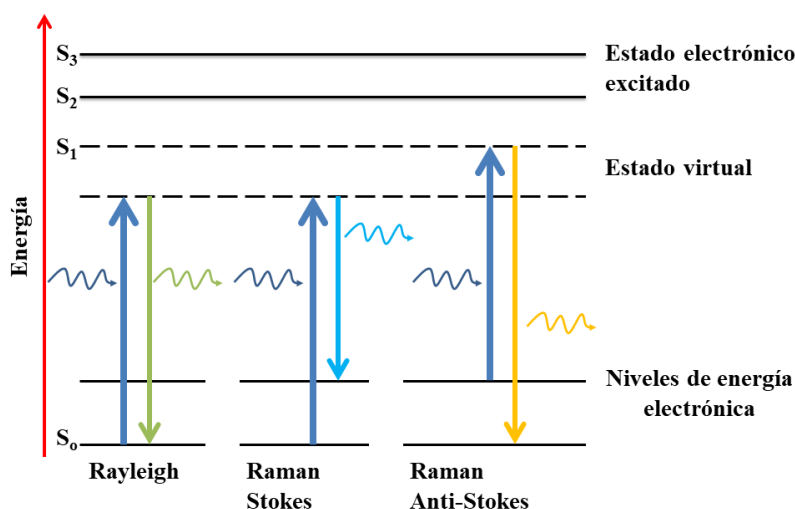


Figura 4.5. Diagrama de energía de la dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.

Así, los materiales carbonosos con componentes gráficos y los materiales gráficos de pocas capas (*FLwG, Few Layer wrinkled Graphene*) [160,161], presentan un espectro muy parecido con dos bandas prominentes, una entre  $1300$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  y la

otra entre 1500 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas D y G, respectivamente [160].

La banda D tiene su origen a partir de los carbonos tipo  $\text{sp}^3$  y del contenido de impurezas y defectos en el material. Es una banda altamente dispersiva y su posición depende de la longitud de onda del haz de luz incidente.

Por su parte, la banda G (banda gráfitica), está asociada a los dominios  $\text{sp}^2$  y estructura gráfitica y su posición no depende del láser incidente. Una tercera banda que aparece entre 2450 y 2950  $\text{cm}^{-1}$  puede observarse en algunos materiales, denominada G', que corresponde a un sobretono de la banda D y por eso en alguna bibliografía se le reporta como banda 2D [160,162].

Ambas bandas, la D y la G' dependen de la frecuencia del láser incidente. La banda G' está igualmente relacionada con los enlaces de carbono tipo  $\text{sp}^2$ , y además, suele usarse para aproximaciones en la determinación del número capas de grafeno cuando se deconvoluciona [160]. La relación de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) suele emplearse para medir cuán gráfitico es un material, y su grado de orden y cristalinidad. Es decir, un material poco gráfitico tiene un valor de  $I_D/I_G$  alto ( $I_D/I_G > 1$ ), al contrario, un material carbonoso bastante gráfitico presentará un valor bajo de  $I_D/I_G$  ( $I_D/I_G < 1$ ) [155]. Por otro lado, la relación de intensidades  $I_D/I_G$  también se relaciona con el tamaño de intraplano de la lámina gráfenica ( $L_a$ ) por medio la ecuación 4.8.

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \quad (4.8)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser utilizado para el análisis y  $L_a$  es el tamaño longitudinal de la lámina gráfenica [163].

Para este análisis en esta Tesis Doctoral se empleó un espectrómetro Renishaw confocal, modelo inVia. Las medidas se realizaron con un láser verde (532 nm) en un rango entre 100 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras en polvo fueron pulverizadas con el fin de homogenizar el tamaño de grano y se colocó en un portaobjeto de vidrio para su posterior estudio. Ya que el espectrómetro consta de un microscopio óptico acoplado, fue posible enfocar zonas específicas de la muestra, lo que permite capturar una señal de mayor intensidad y bajo ruido. La utilización de este equipo se realizó con la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

colaboración del Laboratorio de Espectroscopía Láser del Departamento de Física de la ULL.

#### 4.3.6 Análisis elemental

Por medio de esta técnica es posible determinar el contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los carbones preparados (C, N, H y S). En este método los productos de combustión producidos por la oxidación de la muestra se separan en columnas selectivas, donde después son desorbidos térmicamente para luego pasar hacia un detector de conductividad térmica y generar una señal proporcional a la concentración de cada elemento individual de la muestra.

En este análisis se empleó un analizador elemental CNHS Flash EA 1112 que forma parte del Servicio de Espectrometría de Masas y Análisis Elemental del SEGAI-ULL [151].

#### 4.4 Técnicas de caracterización electroquímica

En esta sección se describirán todos los aspectos relacionados con la caracterización electroquímica. Para ello, se explicarán aspectos teóricos de cada técnica y su respectivo uso en los experimentos de esta Tesis, además de puntualizar detalladamente los procedimientos de acondicionamiento para llevar a cabo dichos ensayos.

##### 4.4.1 Instrumentación y equipos para la caracterización electroquímica

La instrumentación y equipos usados dependen del tipo de experimento realizado, que se pueden dividir en tres grupos: i) experimentos electroquímicos convencionales en celda electroquímica de tres electrodos, ii) experimentos en monocelda de estación de pila de combustible de metanol, y iii) experimentos realizados en la celda electroquímica acoplada a Raman (Espectroscopía Raman Electroquímica, RESQCA).

##### 4.4.2 Celda electroquímica de tres electrodos

La celda electroquímica que se utilizó se muestra en la Figura 4.6. Se trata de una celda de vidrio que consta de una boca cónica central en la parte superior en la que se introduce el electrodo de trabajo. A su alrededor se encuentran otras cinco bocas cónicas donde se colocan el contraelectrodo, el electrodo de referencia de hidrógeno, el

barboteador de gas, la salida de gases y la entrada de electrolito soporte o de la disolución a estudiar.

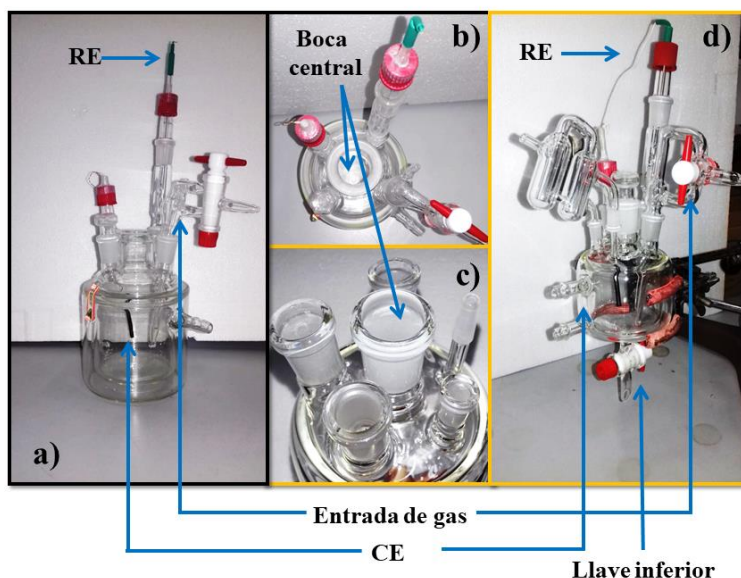


Figura 4.6. Celda electroquímica de tres electrodos. a) y b) diferentes vistas de celda sin boca inferior, c) y d) diferentes vistas de celda de flujo (con boca inferior).

Esta celda se usó en todos los experimentos electroquímicos, excepto para los realizados en monocelda de estación de pila de combustible de metanol y en los experimentos de RESQCA.

#### 4.4.3 Lavado del material de vidrio

Antes de cada experimento la celda de vidrio y todos sus accesorios se lavaron exhaustivamente. La celda de vidrio se dejó sumergida dentro de un vaso de precipitado de 2 L de capacidad lleno de una disolución oxidante de (0,1 % en medio básico) de permanganato de potasio durante 24 horas. Los accesorios de la celda se sumergieron en un vaso de menor capacidad durante el mismo tiempo. Seguidamente, se removieron los restos de permanganato con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en medio ácido. Posteriormente, la celda y sus accesorios se colocaron dentro de sus respectivos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

vasos llenos de agua ultra pura, para someterlos a ebullición. Este paso se realizó por lo menos tres veces. Al igual que la celda y sus accesorios, todos los materiales de vidrio utilizados para síntesis se limpiaron de la misma manera.

#### 4.4.4 Electrodo

##### 4.4.4.1 Electrodo de trabajo. Preparación de tinta

En este electrodo se estudiará la actividad del catalizador ya que en él tiene lugar la semirreacción de oxidación o reducción a investigar [164]. El electrodo de trabajo consistió en un electrodo de carbón vítreo al que se le depositó 20  $\mu\text{L}$  de una tinta catalítica que se preparó dispersando de 2 mg del catalizador con 15  $\mu\text{L}$  de Nafion y 500  $\mu\text{L}$  de agua ultra pura [165].

##### 4.4.4.2 Contraelectrodo o electrodo auxiliar

Es el electrodo que cierra el circuito de tres electrodos y donde ocurre la otra semirreacción [164]. Debe tener una gran área superficial, ser inerte en las condiciones de medida, y preferentemente, de la misma naturaleza que el electrodo de trabajo. En todos los casos se utilizó un cilindro de carbón vítreo sujeto con un alambre de oro para la conexión eléctrica hacia el potencióstato.

##### 4.4.4.3 Electrodo de referencia

Este electrodo permite medir y controlar el potencial que se aplica al electrodo de trabajo. Por esta razón en este electrodo no hay paso de corriente y posee un potencial conocido y constante. En todos los experimentos se utilizó un electrodo de referencia reversible de hidrógeno (*RHE, Reversible Hydrogen Electrode*) que consiste en un alambre de Pt embebido en un tubo de vidrio en el que se genera una burbuja de hidrógeno por a partir el electrolito del fondo que se utilice. El tubo de vidrio que contiene el alambre de Pt después se adapta a un capilar de Luggin para introducirlo en la celda electroquímica para las medidas electroquímicas.

Este electrodo se diferencia del electrodo estándar de hidrógeno (*SHE, Standard Hydrogen Electrode*) en que su pH no es 1, ya que presenta el mismo pH que el electrolito empleado. Esto significa que las semirreacciones que dependan del pH ocurrirán al mismo valor de potencial en diferentes electrolitos cuando se utilice un

94

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

RHE para referir los potenciales de trabajo. De esta forma, de la ecuación de Nernst para la reacción que ocurre en este electrodo se tiene que el potencial del electrodo cambiará 0,059 V por unidad de pH [56,164].

#### 4.4.5 Potenciostato

Se utilizaron diferentes potenciostatos-galvanostatos de la casa Autolab, modelos PGSTAT302N y  $\mu$ AUTOLABIII (diseño compacto). Para los estudios en el electrodo de disco-anillo rotatorio se utilizó un PGSTAT302N en modo bipotenciostato, con el objetivo de controlar dos electrodos de trabajo.

#### 4.4.6 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) es tal vez la técnica más frecuente utilizada para adquirir información cualitativa acerca de una reacción electroquímica. Permite obtener rápidamente información sobre la termodinámica de los procesos redox y la cinética de reacciones de transferencia electrónica heterogénea, así como de reacciones químicas acopladas, como son los procesos de adsorción.

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo una señal de potencial que varía linealmente con el tiempo desde un potencial inicial ( $E_0$ ) hasta uno final ( $E_f$ ). A continuación el barrido puede regresar a un potencial diferente a los anteriores ( $E_x$ ) o simplemente detenerse en el potencial inicial, formando un ciclo (Figura 4.7). Bajo estas condiciones estacionarias (sin agitación), se registra simultáneamente la respuesta de la corriente que circula por el sistema. El gráfico resultante de corriente-potencial ( $i$ - $E$ ) se denomina voltamperograma cíclico [164,166].

La CV se aplicó para realizar un estudio preliminar con cada electrodo y determinar, entre otras cosas, el perfil electroquímico para un determinado sistema. Por medio de esta técnica se realizaron las medidas de activación, blancos (perfil) electroquímico y *stripping* de CO (oxidación de una monocapa de CO adsorbido).

##### 4.4.6.1 Activación

Consiste en realizar un número de ciclados en un rango de potencial estrecho a una relativa alta velocidad (ej. 0,05 - 0,2 V.s<sup>-1</sup>). El objetivo es el acondicionamiento de la medida y obtener información para seleccionar los futuros potenciales de trabajo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



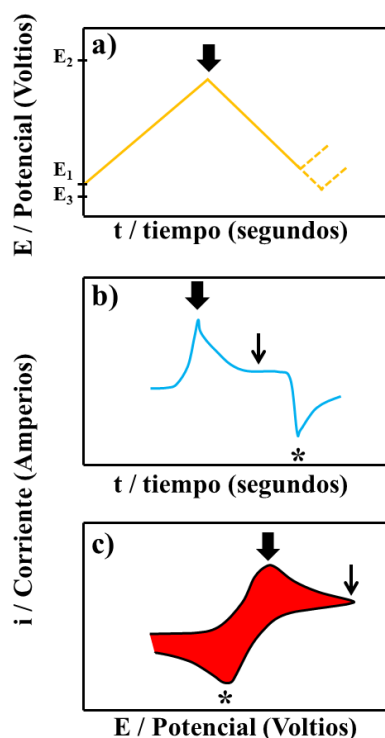


Figura 4.7. Voltamperometría cíclica: a) variación del potencial con el tiempo, b) variación de la corriente con el tiempo y c) voltamperograma cíclico.

#### 4.4.6.2 Blanco o perfil electroquímico

Se registra después de una serie de barridos cíclicos en un intervalo de potencial en el que la respuesta electroquímica es estable, en el electrolito de fondo libre de cualquier tipo de sustancia y desoxigenado. Esto último se logra burbujeando un gas inerte como nitrógeno o argón.

#### 4.4.6.3 Stripping de CO (oxidación de una monocapa adsorbida de CO)

Este experimento es utilizado para determinar el área superficial electroactiva (ESA) de un catalizador de Pt. La electrooxidación de CO adsorbido sobre Pt requiere que una especie oxigenada se encuentre adsorbida previamente. En este sentido, está ampliamente aceptado que es un grupo OH que proviene de la disociación del agua

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

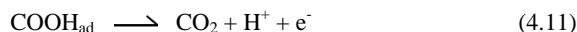
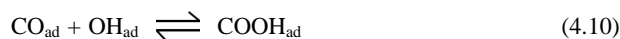
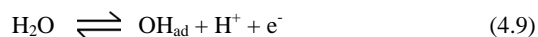
Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

(ecuación 4.9). Posteriormente, las dos especies adsorbidas forman un intermediario (ecuación 4.10) que luego se descompone dando CO<sub>2</sub> (ecuación 4.11) [167].



teniendo como resultado la siguiente reacción global en medio ácido:



La ecuación 4.12 describe que la oxidación de CO se lleva cabo con la transferencia de dos electrones. El cálculo de la ESA se realiza a partir de la carga asociada a la oxidación de una monocapa de CO previamente adsorbida (primer barrido) a un potencial controlado, teniendo en cuenta además el número de electrones intercambiados ( $n = 2$ ) y el valor de la carga superficial ( $Q_s$ ) de la oxidación de una monocapa de CO adsorbido sobre Pt policristalino ( $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), por medio de la ecuación 4.13.

$$ESA = \frac{Q}{nQ_s} \quad (4.13)$$

Para el procedimiento experimental, se burbujeó CO en electrolito de fondo durante 10 minutos con el electrodo de trabajo sumergido a un potencial controlado (0,07 V). Después de esto, se hizo pasar Ar por la disolución durante 20 minutos para eliminar todo el CO disuelto en la disolución que no se adsorbió, y posteriormente, se realizaron 5 ciclos (CV) a igual velocidad de barrido que el blanco ( $0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [19,167].

#### 4.4.7 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica potencioestática que se basa en la aplicación de un pulso de potencial que produce una corriente que se registra en función del tiempo (la curva  $i$  vs  $t$  se denomina cronoamperograma). El salto de potencial suele realizarse desde un valor inicial ( $E_i$ ) donde no hay contribuciones de corrientes faradaicas (ausencia de reacción) hasta un valor final ( $E_f$ ) donde ocurre la reacción de interés y en la mayoría de los casos la corriente alcanzada responde a un comportamiento difusional del sistema, descrito por la ecuación de Cottrell (ecuación 4.14).

$$i_d(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4.14)$$

donde  $i_d$  es 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  $C$  la concentración de esta especie en el seno de la disolución [164,166].

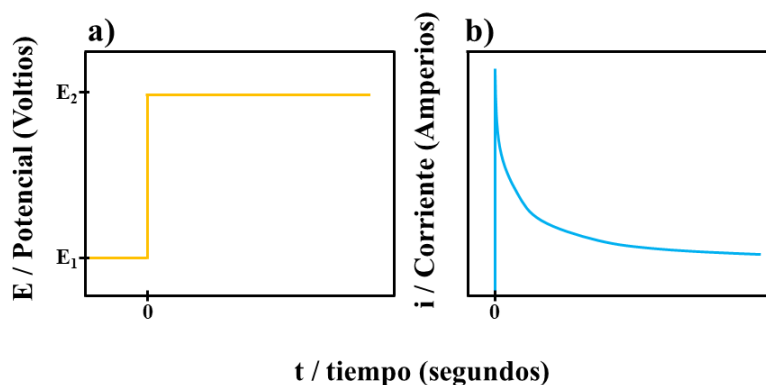


Figura 4.8. a) Pulso de potencial desde una valor inicial ( $E_1$ ) a otro fina ( $E_2$ ); b) curva de corriente vs tiempo durante un salto de potencial.

#### 4.4.8 Cronopotenciometría

En esta técnica se aplica al electrodo de trabajo una corriente constante. El pulso de corriente puede ser ánodico o catódico lo que ocasiona que la especie electroactiva se oxide o se reduzca respectivamente. En consecuencia, el potencial registrado varía con el tiempo, así como la relación de las concentraciones de la especie electroactiva y sus subproductos.

Esta técnica se empleó para medir la variación del potencial a una corriente anódica constante ( $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) durante la evolución de oxígeno. Este resultado permite evaluar el rendimiento catalítico, la resistencia a la degradación por corrosión y el el sobrepotencial necesario para generar una corriente deseada para cada material [164,166].

#### 4.4.9 Voltamperometría de barrido lineal (LSV, Linear Sweep Voltammetry)

En esta técnica voltamperométrica se hace un barrido lineal con el potencial desde un potencial inicial ( $E_0$ ) hasta uno final ( $E_f$ ) a una velocidad de barrido definida y se registra simultáneamente la corriente [164,166].

#### 4.4.10 Electro de disco rotatorio (RDE, Rotating Disc Electrode)

La técnica de RDE se basa en el fenómeno de transporte por convección. En este método el electrodo de trabajo gira a diferentes velocidades de rotación ( $\omega$ ), lo que produce que la respuesta para un sistema electroquímico donde la migración iónica es despreciable (exceso de volumen del electrolito), dependa solo de la difusión y convección de las especies electroactivas. El RDE está compuesto por un disco (por ejemplo, carbón vítreo, Pt, Au, etc.) embebido en una barra aislante (por ejemplo, de teflón o PEEK) de mayor diámetro que el disco (Figura 4.9a). El electrodo está dispuesto dentro del electrolito de tal manera que gira en dirección perpendicular a la superficie de este, lo cual produce un patrón de flujo definido (Figura 4.9b) [168,169].

El RDE al girar actúa como una bomba que succiona el electrolito hacia el electrodo y luego lo expulsa. La agitación vigorosa del electrolito por medio del RDE controla y fija el grosor de la capa de difusión que se forma a cercanías del electrodo, por lo que es posible alcanzar corrientes estacionarias, además de manejar y transportar las especies en estudio ( $O_{2(gas)}$ ) hacia el electrodo.

Siguiendo el modelo de la capa de difusión de Nernst, el electrolito que está cerca del electrodo se puede dividir en dos regiones muy definidas. Una muy cercana al electrodo de grosor  $\delta$  donde la única forma de transporte de la especie es la difusión. Se asume que es una región completamente estática (estancada). Y otra segunda región, más externa que la primera (seno de la disolución), donde la concentración de todas las especies es constante como consecuencia de la fuerte convección del electrolito (Figura 4.9c) [168,169].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

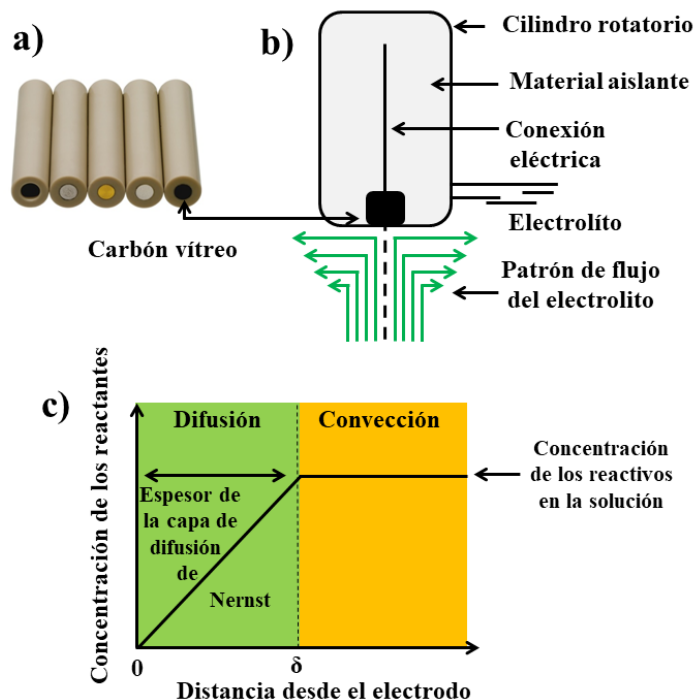


Figura 4.9. a) Imagen de la punta (tip) del RDE; b) esquema de los componentes del RDE y patrón de flujo del electrolito; c) representación del modelo de la capa de difusión de Nernst.

El grosor de la capa de difusión  $\delta$  se puede estimar por medio de la ecuación 4.15, si se conocen los valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) y viscosidad cinemática ( $\nu$ ) a una determinada velocidad de rotación del electrodo ( $\omega$ ) [169,170].

$$\delta = 1,61\nu^{1/6}D^{1/3}\omega^{-1/2} \quad (4.15)$$

Esto significa que  $\delta$  depende de la velocidad del flujo laminar del sistema, es decir, de los cambios en la velocidad de rotación del electrodo, por lo que para una determinada reacción controlada por transporte de masa, la corriente del RDE puede estimarse de acuerdo a la ecuación 4.16, donde  $j_l$  es la densidad de corriente límite,  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday y  $C_0$  es la concentración de la especie en estudio en el seno de la disolución [169,170].

$$j_l = (nFC_o D) \delta^{-1} \quad (4.16)$$

Al combinar las ecuaciones 4.15 y 4.16 se obtiene la ecuación de Levich (ecuación 4.17):

$$j_l = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_o\omega^{1/2} \quad (4.17)$$

Sin embargo, en ausencia de transporte de masa, los efectos por contribuciones cinéticas son significativos. La ecuación de Koutecky-Levich (ecuación 4.18) es la que relaciona la densidad de corriente límite ( $j_l$ ), la cinética ( $j_k$ ) y las densidades de corriente ( $j$ ) medidas a una determinada  $\omega$  ( $B = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_o$ ) [164,169,170].

$$j^{-1} = j_k^{-1} + j_l^{-1} = j_k^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2} \quad (4.18)$$

La corriente límite depende de la velocidad de rotación, por lo que una gráfica de  $i$  frente a  $\omega^{1/2}$  será lineal si no existe ningún tipo de impedimento cinético en la reacción (Figura 4.10a). Por otro lado, al graficar  $j^{-1}$  vs  $\omega^{-1/2}$  por medio de la ecuación 4.18, es posible obtener los valores de densidad de corriente cinética ( $\omega^{-1/2} = 0$ ) así como el número de electrones transferidos a cualquier potencial de trabajo (Figura 4.10b) [164,166].

El RDE se aplica comúnmente para medir la actividad de la reacción de reducción de oxígeno en los electrocatalizadores que se usan en pilas de combustible de baja temperatura. Para la evaluación de la ORR se depositó sobre el disco de carbón vítreo del RDE ( $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ) una cantidad de catalizador dispersado (ver apartado 4.4.4.1), se secó bajo atmósfera de argón y se introdujo dentro del electrolito (saturado de oxígeno) a potencial controlado (1,0 V). Posteriormente se realizó un barrido lineal de potencial en un rango de potencial desde 1,0 V hasta 0,1 V a diferentes velocidades de rotación (400, 600, 900, 1600 y 2500 rpm). Ya que se pretende alcanzar un estado estacionario, la velocidad de barrido de la LSV suele ser baja (por ejemplo,  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Todos los experimentos se realizaron burburjeando oxígeno cuidadosamente en el electrolito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M y/o NaOH 0,1 M) durante la medición, y además, la celda electroquímica se mantuvo bajo atmósfera con ese mismo gas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

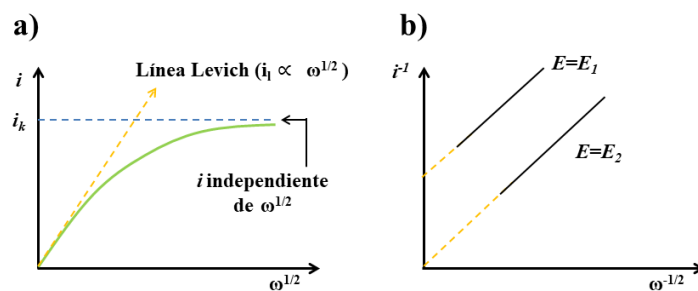


Figura 4.10. a) Variación de  $i$  con respecto a  $\omega^{1/2}$ , b) gráfico de Koutecky-Levich a un  $E_1$ , donde la transferencia electrónica es lenta, y a un  $E_2$ , donde la transferencia electrónica es más rápida.

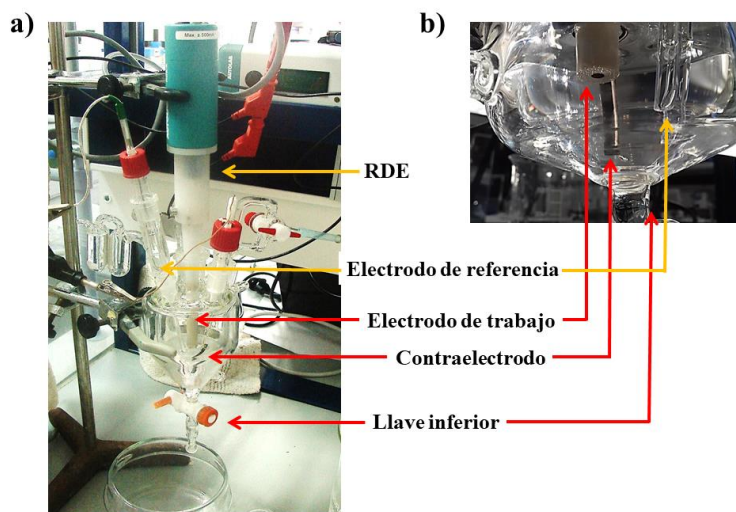


Figura 4.11 a) Montaje del RDE y la celda electroquímica y b) vista de los electrodos sumergidos en el electrolito.

Para las medidas cronopotenciométricas, el RDE se empleó con el fin ayudar a remover y limitar la formación de burbujas en la superficie del electrodo girando a una velocidad de rotación de 1600 rpm, durante la reacción de evolución de oxígeno.

El montaje empleado para los experimentos se muestra en la Figura 4.11. Para estos experimentos se utilizó un RDE de la firma AUTOLAB, con su respectivo controlador de velocidad de rotación.

#### 4.4.11 Electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE, Rotating Ring Disk Electrode)

Esta técnica es similar a la del RDE con la diferencia que en este sistema se cuentan con dos electrodos de trabajo: un disco de radio  $r_1$ , rodeado por un anillo de  $r_2$ , ambos embebidos en una barra inerte de teflón o PEEK (Figura 4.12a). Ya que ambos electrodos están bajo el mismo régimen de flujo, la corriente límite que se genera en el RRDE para un determinado sistema estarán definidas con las mismas ecuaciones usadas en el RDE [171].

Uno de los mayores usos que tiene el RRDE es la determinación y cuantificación de intermediarios de reacción, utilizando el anillo como detector a un potencial fijo. Es decir, que los productos de reacción que se formen en el disco, pueden ser oxidados o reducidos en el anillo y de esta forma, detectados.

Para la cuantificación de estos intermediarios se requiere conocer la eficiencia de colección ( $N$ ), que permite saber cuál es la fracción de especies formadas en el disco que pueden llegar hasta el anillo y reaccionar ahí. La eficiencia de colección está definida como la relación de la corriente medida en el anillo ( $I_R$ ) y la corriente registrada en el disco ( $I_D$ ) de acuerdo a la ecuación 4.19 [168,171,172].

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \quad (4.19)$$

Para determinar  $N$  suele emplearse un par electroquímico reversible como el sistema ferrocianuro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) / ferricianuro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Figura 4.13), con el que se obtiene un valor de  $N$  empírico (por su origen experimental). No todos los productos que se forman en el disco son capaces de llegar hasta el anillo, por lo que  $N$  suele ser bajo (~20 %) y depende de las dimensiones y geometría de los electrodos, así como de la distancia de material aislante entre el disco y el anillo ( $r_2 - r_1$ ) (Figura 4.12b). El valor de  $N$  para el RRDE utilizado fue del 22 % [20,171,172].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



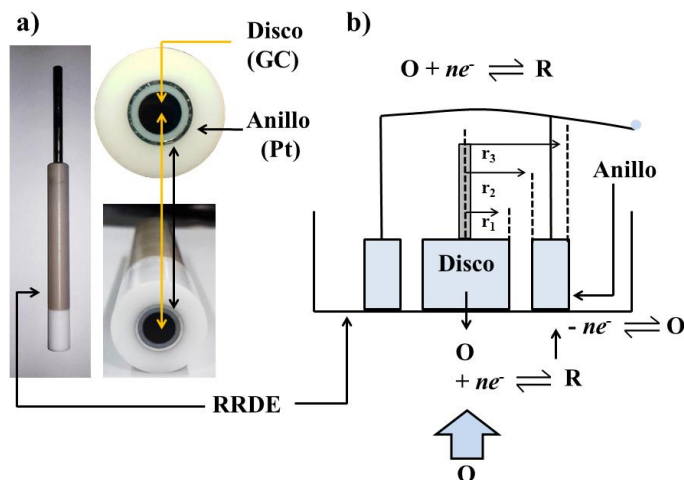


Figura 4.12. a) Fotografía del RRDE y sus partes y b) esquema de los componentes del RRDE y los procesos electroquímicos que ocurren en el disco y anillo.

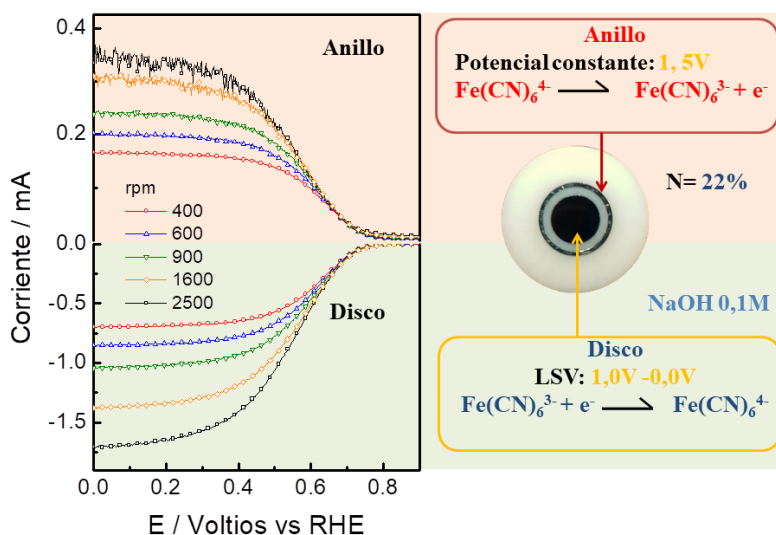


Figura 13. Gráfica de la oxidación/reducción del par redox ferricianuro/ferrocianuro y las reacciones que ocurren en el RRDE.

Para el caso de la ORR se tiene que el RRDE es de gran ayuda para determinar el porcentaje de peróxido ( $H_2O_2$ ,  $HO_2^-$ ) que se produce cuando la reacción ocurre de forma

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

indirecta (2 electrones). Ya que se cuenta con un segundo electrodo al que se le puede controlar el potencial, el número de electrones transferidos ( $n$ ), así como el porcentaje de peróxido / hidroperóxido producido durante la ORR en el disco, se puede determinar tomando en cuenta la corriente del anillo por medio de las ecuaciones 4.20 y 4.21, respectivamente [171,172].

$$n = 4 \frac{|I_D|}{|I_D| + |I_R|N} \quad (4.20)$$

$$\% H_2O_2, HO_2^- = 200 \frac{|I_R|N}{|I_D| + |I_R|N} \quad (4.21)$$

Para la evaluación de la actividad hacia la ORR con el RRDE de los materiales estudiados se depositó sobre el disco de carbón vítreo ( $A = 0,194 \text{ cm}^2$ ) del RRDE una cantidad del catalizador dispersado en agua (ver apartado 4.4.4.1).

Todo el procedimiento experimental es exactamente igual al realizado con el RDE, con la diferencia de que se empleó una celda electroquímica con una boca central más amplia para introducir el RRDE en el electrolito, y que además, durante el barrido lineal de potencial para la ORR en el disco, el anillo de platino se mantuvo a un potencial constante de 1,2 V para oxidar el peróxido de hidrógeno que se produce en el disco, y de esta manera, detectarlo. Las reacciones que ocurren en el disco y el anillo durante la ORR se resumen en el esquema de reacción de la Figura 4.14.

Por otro lado, para los experimentos donde se evaluó la reacción de evolución de oxígeno (OER), se realizó un barrido lineal anódico desde 0,5 V hasta 2,3 V a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las consideraciones del depósito de material son las mismas que con los experimentos para la ORR, a excepción de que se introdujo el electrodo en el electrolito libre de oxígeno. Durante la LSV anódica, el potencial del anillo se mantuvo constante en un valor de 0,4 V para reducir el oxígeno que se forma en el disco y de esa forma detectarlo. En estos ensayos el RRDE estuvo girando a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Las reacciones que ocurren en el RRDE durante la evolución de oxígeno se resumen en la Figura 4.15.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

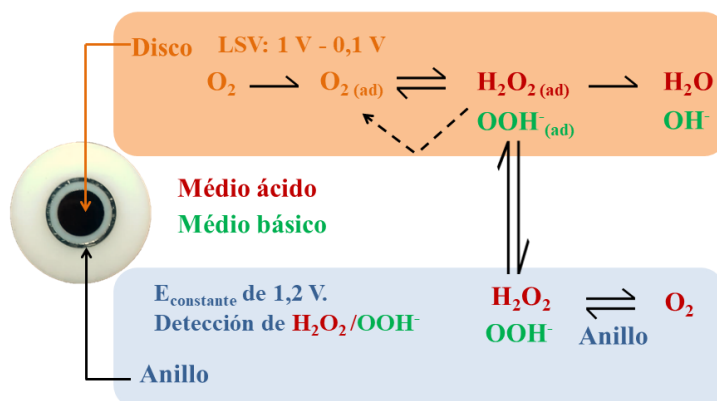


Figura 4.14. Reacciones que ocurren en el RRDE durante la ORR.

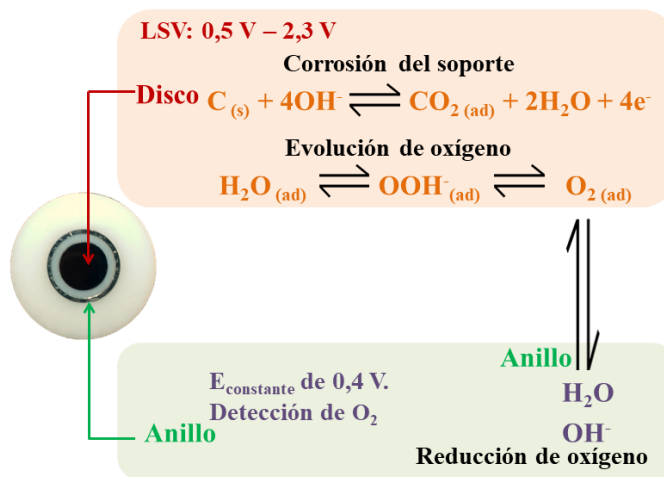


Figura 4.15. Reacciones que ocurren en el RDE durante la evolución de oxígeno.

Con el objetivo de caracterizar la actividad hacia la OER para cada material, se dedujo una ecuación para obtener el porcentaje de oxígeno producido por medio de la técnica del RRDE. Tomando como consideración que en el disco solo se puede producir oxígeno y dióxido de carbono (Figura 4.15), y que el anillo puede detectar solamente el oxígeno producido, el porcentaje de oxígeno viene dado por la siguiente ecuación 4.22.

$$\% O_2 = \frac{|I_R|}{|I_D|N} \cdot 100 \quad (4.22)$$

Para los experimentos con esta técnica se utilizó un RRDE marca PINE acoplado a un controlador para la velocidad de rotación del electrodo conectado a su vez a un bipotenciostato PGSTAT30 (Metrohm Autolab). Todos estos ensayos se realizaron en NaOH 0,1 M como electrolito de fondo (Figura 4.16).

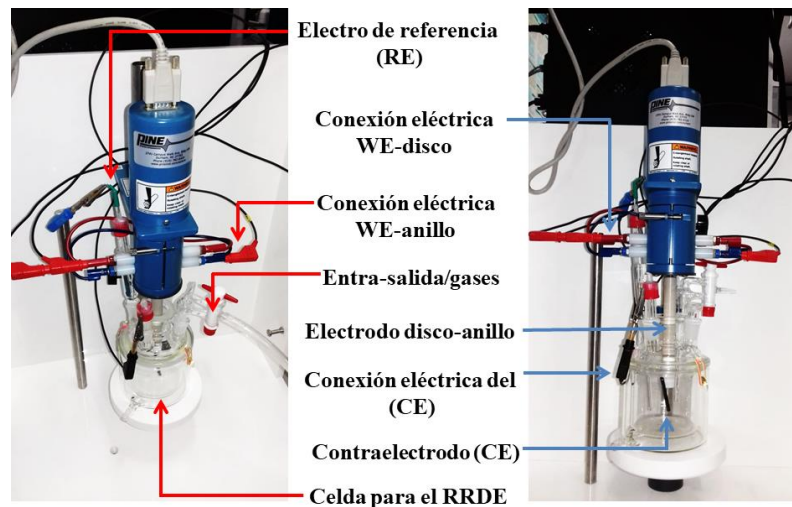


Figura 4.16. Montaje empleado para los experimentos con RRDE.

#### 4.4.12 Estudios en estación de pila de combustible de metanol

##### 4.4.12.1 Preparación de las MEAs

La preparación de cada electrodo consistió en colocar sobre una capa difusora comercial (E-TEK), la capa del catalizador, por medio de la técnica del doctor Blade (en el caso de los ánodos), y por el método de spray (en el caso de los cátodos) hasta llegar a una carga real de  $1 \text{ mg}_{\text{metal}} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Los electrodos para el cátodo fueron sintetizados por el método de reducción con borohidruro de sodio y consistieron en materiales basados en Pd y Fe (Pd/C, PdFe/C) soportados sobre carbón Vulcan y pintados sobre una GDL comercial (GDL-LT, E-TEK). Los electrodos anódicos en todos los casos fueron

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

nanopartículas comerciales (Johnson Matthey) de PtRu no soportadas, pintadas de igual forma sobre una GDL comercial (GDL-HT, E-TEK). Para la dispersión de los catalizadores se empleó una mezcla de isopropanol-agua (1:3), a la que se le adicionó ionómero Nafion en un 33 % y 15 % para los cátodos y ánodos, respectivamente. Con fines comparativos se preparó una MEA con un cátodo de Pt comercial (Johnson Matthey).

El pintado por doctor Blade consistió en la deposición manual de la tinta catalítica sobre la tela de carbón, utilizando una espátula para realizar una deposición homogénea. Por otro lado, en el pintado con spray se utilizó un aerógrafo o pistola de aire comprimido, que pulveriza y atomizada la tinta catalítica, permitiendo el depósito homogéneo del catalizador sobre la tela (Figura 4.17). Se empleó una plataforma con temperatura controlada que permite la evaporación de residuos y secado.



Figura 4.17. a) Placa con temperatura para el pintado de los electrodos, b) tipos de aerógrafos y c) pistola de aire comprimido empleados para el proceso de pintado por spray.

El prensado en caliente se hizo utilizando una prensa hidráulica a la que se le puede controlar la temperatura de calentamiento de ambas placas, así como la presión. Ambos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

electrodos junto con la membrana de Nafion 115 se prensaron a una temperatura de 130 °C durante 90 s a 30 Kg-f.cm<sup>-2</sup> de presión.

#### 4.4.12.2 Medidas en monocelda de metanol

Una vez prensada la MEA, se colocó en una monocelda ( $A = 5 \text{ cm}^2$ ) conectada a una estación de prueba de pilas de combustible de metanol directo, donde al compartimento ánodo se le introdujeron disoluciones de metanol a concentraciones de 1, 5 y 10 M (2 mL.min<sup>-1</sup>), y al cátodo se le introdujo oxígeno humidificado (100 mL.min<sup>-1</sup>). La respuesta de cada MEA se evaluó a las temperaturas de 60 y 90 °C, que se controlaron a través de un sensor situado en la placa terminal del cátodo de la monocelda. Para la medida del OCP se inyectó la disolución de metanol y oxígeno humidificado en cada electrodo y se esperó entre 15 y 20 minutos para registrar el valor. El rendimiento de cada MEA se estableció por medio del registro de una curva de polarización en condiciones estacionarias. Para el catalizador de PdFe/C se realizó un estudio corto de estabilidad (16 horas), a una temperatura de operación de 90 °C introduciendo una solución 1 M de metanol en el ánodo. Los flujos de combustible y oxígeno fueron de 2 mL.min<sup>-1</sup> y 100 mL.min<sup>-1</sup> en el ánodo y el cátodo, respectivamente. En este test, se mantuvo el potencial de la pila a 0,4 V durante 20 minutos, para luego registrar una curva de polarización [18].

Para este estudio se utilizó una estación de pilas de combustible de metanol Greenlight (Hydrogenics) (Figura 4.18) en los laboratorios del Grupo de Pilas de Combustible de Alcohol Directo y Electrólisis (GPADE) del Instituto de Tecnología Avanzada para la Energía (Nicola Giordano) / Consiglio Nazionale delle Ricerche, (Sicilia, Italia).

#### 4.4.13 Espectroscopía Raman electroquímica (RESQCA)

La RESQCA combina la espectroscopía Raman con métodos electroquímicos convencionales, lo cual permite monitorear los cambios estructurales y electrónicos de un determinado material con el potencial. El desarrollo de la espectroscopía Raman ha traído consigo la evolución de este tipo de acoplamientos, tal es el caso del uso de microscopios confocales con espectrómetros Raman para el estudio de superficies, interfaces y películas sólidas delgadas, lo que produce al acoplarse con técnicas

electroquímicas una ventana de oportunidades para estudiar la interface del electrodo – electrolito [173,174].

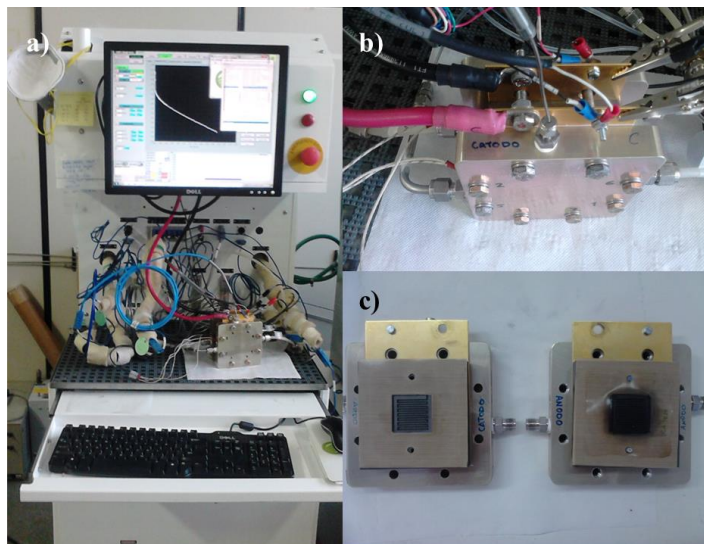


Figura 4.18. a) Estación DMFC utilizada en los experimentos; b) monocelda conectada a la estación DMFC; y c) monocelda abierta donde se observa la disposición de la MEA.

El funcionamiento óptimo de este tipo de acoplamiento radica en el buen desarrollo de la celda espectroelectroquímica, ya que esta debe permitir realizar medidas electroquímicas, y a su vez, poseer una amplia versatilidad para acoplarla en el equipo Raman para la correcta medida espectroscópica. La celda que se empleó para los experimentos estaba compuesta por dos bocas laterales y una boca más grande en la parte inferior (Figura 4.19).

Se empleó un alambre de plata como electrodo de referencia y un alambre de Pt como contra electrodo. El electrodo de trabajo consistió en una dispersión de la muestra colocada sobre una malla de Pt situada en la parte frontal de la celda (donde incide el rayo láser del espectrofotómetro). Los experimentos que se realizaron consistieron en aplicar diferentes pulsos de potencial desde el valor de OCP hacia valores cada vez más positivos (+0,5 V, +0,9 V, +1 V) usando NaOH 0,1 M libre de oxígeno como electrolito de fondo. Para estos ensayos se utilizó un espectrómetro Raman Labram HR (Horiba Jobin-Yvon) con un láser verde de 531 nm, acoplado a un microscopio confocal

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Olympus BX. Para las medidas electroquímicas se utilizó un potenciostato  $\mu$ AutolabIII de Metrohm. Este trabajo se llevó a cabo en los laboratorios del Grupo de Nanocarbono (Grupo del Grafeno) del Instituto de Fisicoquímica J.Heyrovsky, Praga, Republica Checa.

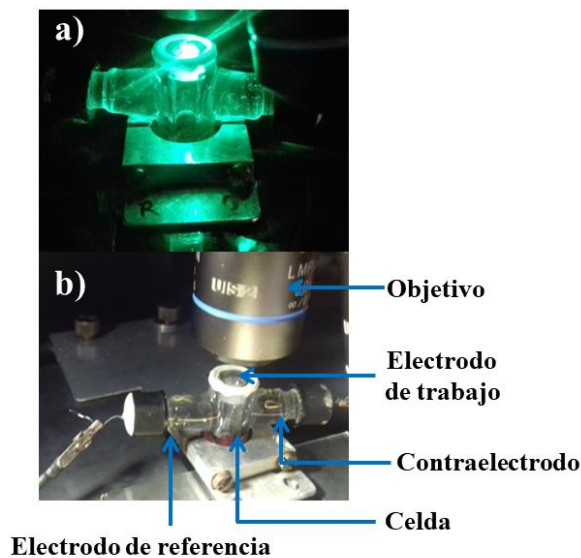


Figura 4.19. a) Celda electroquímica utilizada en las medidas de RESCQA y b) fotografía donde se muestra el objetivo del microscopio óptico del espectrómetro Raman en una medida electroquímica in-situ.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 5. Resultados y discusión

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en la introducción, esta Tesis Doctoral se presenta en modalidad de compendio de publicaciones científicas. Estos trabajos describen y proponen diferentes alternativas para abordar y solventar los problemas que presentan los materiales que suelen emplearse como cátodo de las PEMFCs y DMFCs (ver justificación). En este sentido, los resultados alcanzados en esta tesis están recogidos en 8 publicaciones que conforman dicho compendio.

Dos de estas publicaciones (apartados 5.1 y 5.2) plantean el uso de catalizadores libres de Pt basados en aleaciones de Pd soportados sobre carbón Vulcan XC-72R (PdFe/C, PdIr/C y PdFeIrC) como cátodo de PEMFC y DMFC. Para esto, se realizaron estudios electroquímicos convencionales en celda de tres electrodos usando el electrodo de disco rotatorio, para luego publicar otro artículo del estudio más aplicado utilizando una estación de prueba de pila de combustible de metanol. Este último trabajo fue realizado en una de las estancias pre-doctorales a centros de investigación extranjeros que son requisitos para la tesis con mención internacional.

Por otro lado, una tercera publicación (apartado 5.3) del compendio aborda el empleo de aleaciones trimetálicas de Pt con Cr y Co (PtCrCo/C) como cátodo para DMFCs. En este estudio dichos materiales se sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y se evaluó su tolerancia a los efectos del crossover de metanol.

Luego se describen, dos publicaciones (apartado 5.4 y 5.5) que tratan sobre el uso de materiales grafénicos como catalizadores catódicos libres de metal para PEMFCs, donde se sugiere el uso de materiales grafénicos dopado con S y/o N como materiales altamente activos para la ORR en medio básico. Para ello se realizó un estudio detallado con el electrodo de disco-anillo rotatorio. El segundo es una publicación tipo review que se publicó en una revista nueva, en donde se describen los últimos avances en el empleo de diversos materiales grafénicos como materiales activos para la ORR.

Finalmente se presentan tres trabajos fruto del trabajo experimental de esta tesis doctoral, que han sido redactados y que se encuentran en proceso de publicación. El primero de estos (apartado 5.6), trata sobre el tratamiento de datos cinéticos y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

mecanísticos para la ORR y la tolerancia al metanol de los catalizadores basados en Pd presentados en el apartado 5.1. El segundo trabajo (apartado 5.7) propone el uso de diferentes materiales carbonosos como catalizadores bi-funcionales que sean activos a las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, para utilizarse como electrodo de oxígeno en pilas de combustible regenerativas y electrolizadores. Y, finalmente el tercero (apartado 5.8), trata del estudio de la actividad hacia la evolución de oxígeno y estabilidad a la corrosión de los materiales grafénicos presentados en el apartado 5.4, por medio de la técnica del RRDE y la espectroscopía Raman electroquímica.

A continuación se resumen y describen detalladamente cada uno de los trabajos que conforman el compendio de publicaciones y la tesis doctoral.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**5.1 Catalizadores soportados sobre carbón libres de Pt con alta especificidad y actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.** *Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium.*

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García, Dalila Anaya, Amaia Querejeta, Francisco Alcaide, Elena Pastor

**Información del artículo (JCR):** Applied Catalysis B, 12/147 (Q1, Chemistry/Physical), 3/137 (Q1, Engineering, Chemical), 1/50 (Q1, Engineering, Environmental)

**Cita:** *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016) 12–19. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021>.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de aleaciones binarias (PdFe/C y PdIr) y ternaria (PdFeIr/C) de paladio soportados sobre carbón Vulcan por medio del método de reducción con borohidruro sódico. Posteriormente, todos estos materiales se caracterizaron con diferentes técnicas de rayos X como la difracción, la espectroscopía fotoelectrónica y la energía dispersiva.

A continuación, se evaluó su actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la tolerancia al metanol en medio ácido. Para ello, se utilizó la técnica del electrodo de disco rotatorio y se realizaron experimentos en ausencia y presencia de metanol a diferentes concentraciones (0,5, 1, 2 y 3 M) en el electrolito de fondo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). Adicionalmente, el catalizador trimetálico se empleó como cátodo de una estación de prueba de pila de combustible de metanol.

Los resultados obtenidos muestran un incremento en la actividad hacia la ORR y en la tolerancia al metanol cuando se introducen Fe e Ir en el material de Pd (Figura 5.1).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

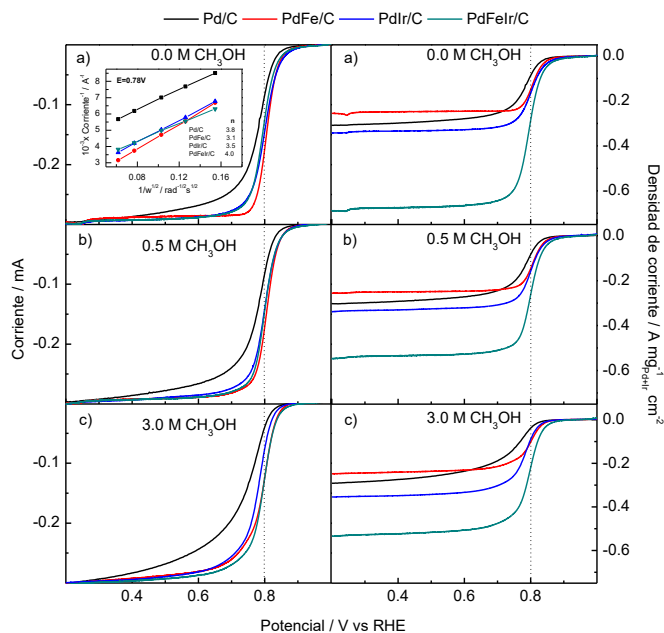


Figura 5.1. Curvas de polarización a 1600 rpm en  $H_2SO_4$  0,5M para diferentes concentraciones de metanol. Izquierda: corrientes sin normalizar. Derecha: corrientes normalizadas por el área geométrica y el contenido de metal noble.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

**5.2 Catalizadores de aleaciones de Pd y PdFe soportados sobre carbón para cátodos de pilas de combustible de metanol directo. Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes**

**Autores:** Luis M. Rivera Gavidia, David Sebastián, Elena Pastor, Antonino S. Aricò y Vincenzo Baglio

**Información del artículo (JCR):** Materials, 111/285 (Q2, Materials Science, Multidisciplinary)

**Cita:** *Materials*. 10 (2017), 580-294. Doi: 10.3390/ma10060580

Partiendo de un enfoque aplicado, las investigaciones se centraron en el desarrollo de catalizadores libres de Pt para ser utilizados en el cátodo de pilas de combustible de metanol directo. Con este fin se sintetizaron catalizadores de Pd y de PdFe (3:1) soportado sobre carbón por medio del método de reducción con borohidruro sódico.

Estos materiales se caracterizaron con diferentes técnicas de rayos X como la difracción, la espectroscopía fotoelectrónica y la energía dispersiva, además de la microscopía electrónica de transmisión.

Ambos catalizadores se evaluaron como cátodo en una estación de pila de combustible de metanol directo alimentada por metanol a diferentes concentraciones (1, 5 y 10 M) y a diferentes temperaturas de operación (60 y 90 °C).

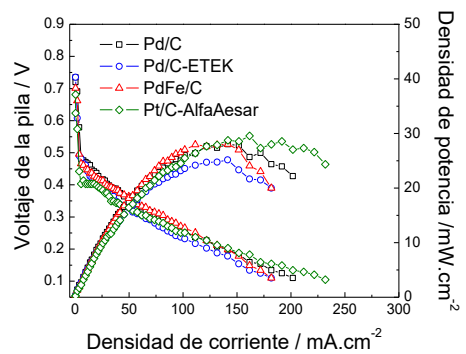
El desempeño de los materiales sintetizados se comparó con el obtenido con catalizadores comerciales de Pd y Pt. La inserción de Fe en la estructura cristalina del catalizador de Pd, además de representar una disminución en el costo total de la pila, también se traduce en un aumento en la actividad hacia la ORR y en la tolerancia a los efectos del *crossover* de metanol en condiciones de operación.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

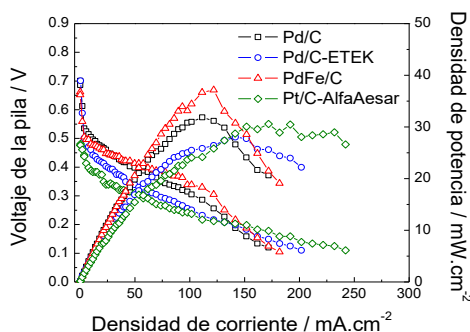
Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





(a)



(b)

Figura 5.2. Curvas de polarización obtenidas en una DMFC alimentada con una disolución 10 M de metanol a temperaturas de operación de a) 60 y b) 90 °C.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**5.3 Catalizadores de Pt<sub>2</sub>CrCo tolerantes al metanol soportados sobre carbones mesoporosos para el cátodo de DMFC. Methanol tolerant Pt<sub>2</sub>CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC.**

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García, Verónica Celorrio, María Jesús Lázaro y Elena Pastor

**Información del artículo (JCR): Revista:** International Journal of Hydrogen Energy, 24/97 (Q1, Energy & Fuels), 8/28 (Q2, Electrochemistry), 42/147 (Q2, Chemistry, Physical)

**Cita:** *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 19645-19655. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.132>.

Este estudio aborda la problemática del cátodo de las DMFCs por medio de la síntesis de nuevos materiales activos hacia la ORR y tolerantes a los efectos del *crossover* de metanol. Para ello se propusieron diferentes estrategias de mejora en su diseño como:

- i) Reemplazo del soporte carbonoso. Se empleó un material carbonoso de porosidad controlada (CMK3).
- ii) Disminución del contenido de Pt. Síntesis de aleaciones trimetálicas con metales de transición activos como el Cr y el Co.
- iii) Tratamiento térmico con atmósfera reductora controlada. Concretamente se sintetizaron catalizadores de PtCrCo (2:1:1) soportados sobre carbones mesoporosos ordenados (CMK-3) por medio del método de reducción con borohidruro sódico, lo cuales fueron sometidos a un tratamiento de grafitización. Posteriormente, el catalizador se sometió separadamente a un tratamiento térmico (TT) reductor a temperaturas de 300, 500 y 700 °C. Todos los cambios superficiales de los catalizadores tras el TT, así como la carga metálica total alcanzada, se determinaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y energía dispersiva de rayos X, respectivamente.

El desempeño hacia la ORR y la tolerancia al metanol de estos materiales se estudió en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) utilizando la técnica del electrodo de disco rotatorio en ausencia y presencia de bajas (0,5 M) y altas (3 M) concentraciones de metanol.

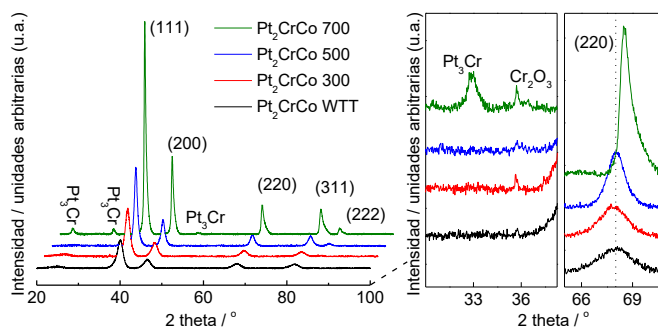


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X para los catalizadores de Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK3.

El seguimiento por difracción y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X reveló que el tratamiento térmico produce cambios estructurales y electrónicos en los catalizadores, tales como el desarrollo de óxidos activos de Cr (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la superficie y una fase ordenada de la aleación Pt<sub>3</sub>Cr. Sumado a todo esto, la ausencia de sitios de Pt(110), ocasionada por el aumento de la temperatura en los TTs, favorece la selectividad a la reducción de oxígeno y la tolerancia a la oxidación de metanol.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

#### 5.4 Nanomateriales de grafeno dopados con S y N para la reacción de reducción de oxígeno. *S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction.*

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Sergio Fajardo, María del Carmen Arévalo, Gonzalo García y Elena Pastor

**Información del artículo (JCR):** Catalysts, 55/147 (Q2, Chemistry, Physical)

**Cita:** Catalysts. 7 (2017), 278-290. Doi:10.3390/catal7090278

En esta publicación se propone el uso de catalizadores basados en materiales de carbono libres de metal para ser empleados en el cátodo de pilas de combustible de membrana polimérica. Específicamente, se sintetizaron materiales grafénicos dopados con S y N a partir de la reducción química de óxido de grafeno (GO) con moléculas orgánicas como la tiourea, el tiocianato de amonio y la cafeína.

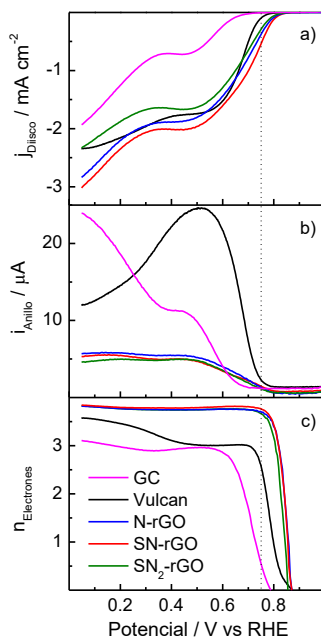


Figura 5.4. a) Curvas de polarización para la ORR en NaOH 0,1M a 1600 rpm y 0,002 Vs<sup>-1</sup> de velocidad de barrido; b) corrientes faradaicas asociadas a la oxidación de peróxido de hidrógeno a 1,2 V; y c) número de electrones transferidos en la ORR.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

El GO se obtuvo a partir de la oxidación química del grafito utilizando el método de Hummers modificado. Para la caracterización fisicoquímica de estos materiales se empleó la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X. El estudio electroquímico de la actividad hacia la ORR se realizó por medio de la técnica del electro de disco rotatorio y disco-anillo rotatorio en medio ácido y básico, respectivamente. Estos experimentos revelaron como el mecanismo de la ORR se modifica cuando la red grafénica se dopa con heteroátomos como el N y el S.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 5.5 Nuevos materiales de grafeno para la reducción de oxígeno. *Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction.*

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Gonzalo García y Elena Pastor

**Información del artículo (cita):** *Current Opinion in Electrochemistry. Open access.*

**Cita:** *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 233–239. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.009>.

La publicación consiste en una revisión bibliográfica en la que se considera la actualidad del desarrollo de materiales grafénicos activos a la ORR para su empleo en el cátodo de pilas de combustible de baja temperatura (*LT-FCs, Low Temperature Fuel Cells*). Con este objetivo, en el documento se detallan los métodos de síntesis y la actividad hacia la ORR de diversos materiales grafénicos dopados principalmente con N y S, co-dopados con ambos heteroátomos simultáneamente y diversos nanocomposites de grafeno.

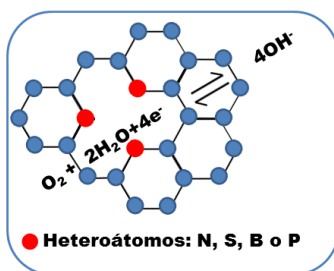


Figura 5.5. Dibujo simulando la ORR en una red grafénica dopada con distintos heteroátomos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**5.6 Catalizadores basados en Pd soportados sobre carbón activos a la reacción de reducción de oxígeno y tolerante al metanol. Methanol tolerant Pd-based carbón supported catalysts for the oxygen reduction reaction**

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Elena Pastor y Gonzalo García.

**Información del artículo:** enviado

Este trabajo se centra en la determinación y el tratamiento de datos cinéticos, así como de los aspectos mecanísticos de la reacción de reducción de oxígeno sobre catalizadores basados en Pd soportados en carbón de alta área superficial. Con este fin, los catalizadores de Pd/C, PdFe/C, PdIr/C, PdFeIr/C presentados en el apartado 5.1, se evaluaron mediante la técnica del RDE en medio ácido ( $H_2SO_4$  0,5 M) y se determinaron los parámetros típicos para la evaluación de la ORR: el número de electrones (n), las corrientes cinéticas a diferentes potenciales de trabajo, las pendientes de Tafel, el potencial de comienzo (*onset potential*) de la ORR, las corrientes límites, así como la tolerancia al metanol.

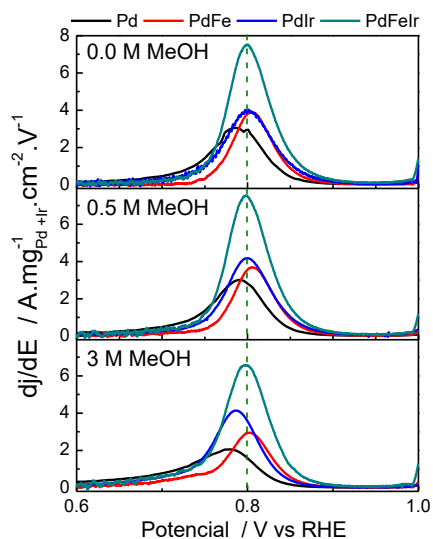


Figura 5.6. Primera derivada de las curvas de polarización a 1600 rpm para los diferentes materiales basados en Pd, a distintas concentraciones de metanol disuelto en  $H_2SO_4$  0,5 M a  $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de velocidad de barrido.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

Todas estas estimaciones sirvieron para analizar y comparar la ORR de cada material por medio de diferentes metodologías, lo que permitió proponer una ruta sencilla y novedosa para estimar la tolerancia al metanol para los distintos materiales mediante la utilización de la primera derivada de la curva de polarización de la ORR.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



---

**5.7 Catalizadores bi-funcionales libres de metal para pilas de combustible regenerativas.** *Bi-functional metal-free catalysts for unitized regenerative fuel cells.*

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, I. Fernández de la Puente, Verónica Celorrio, David Sebastián, María Jesús Lázaro, Elena Pastor y Gonzalo García

**Información del artículo:** enviado

Esta publicación trata del empleo de materiales libres de metal (*metal-free*) activos a las reacciones de reducción y evolución de oxígeno con el fin de ser utilizados como catalizadores bifuncionales en pilas de combustible regenerativas y/o electrolizadores. Para ello se sintetizaron diferentes materiales carbonosos, como nanofibras de carbono (HC-CNF), carbón mesoporoso grafitizado (CMK3) y óxido de grafeno reducido con hidracina (H-rGO), y se caracterizaron fisicoquímicamente mediante técnicas de rayos X como la difracción, la energía dispersiva y la espectroscopía fotoelectrónica, además de espectroscopía Raman y análisis elemental. La posterior evaluación electroquímica de la actividad hacia la ORR y OER de estos materiales se realizó utilizando la técnica del electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE) en medio básico (NaOH 0,1 M).

Para comparar el rendimiento de los materiales en los experimentos de evolución de oxígeno, se dedujo una nueva ecuación para el RRDE que permitió obtener valores del porcentaje de oxígeno producido en el disco para cada material.

Los resultados alcanzados mostraron que la morfología y la naturaleza de cada material carbonoso definen su posterior rendimiento electrocatalítico hacia las dos reacciones en estudio, y a su vez, ponen en evidencia su potencial actividad para el empleo como catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible regenerativas y los electrolizadores.

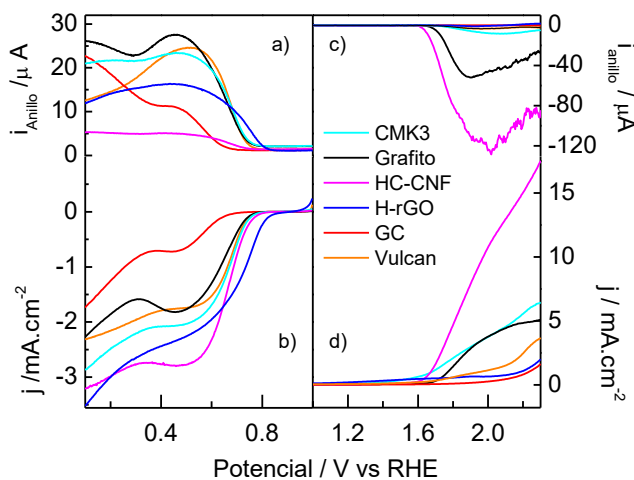


Figura 5.7. a) Corrientes anódicas de oxidación del ion hidroperóxido en el anillo de Pt del RRDE (detección de peróxido),  $E_{anillo}$ : 1,2 V. b) Curvas de polarización de reducción de oxígeno en el disco del RRDE a 1600 rpm y  $2 \text{ mVs}^{-1}$  de velocidad de barrido. c) Corrientes catódicas de reducción de oxígeno en el anillo de Pt del RRDE (detección de oxígeno),  $E_{anillo}$ : 0,4 V. d) Curvas de polarización de oxidación del agua en el disco a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Electrolito: NaOH 0,1 M.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**5.8 Materiales grafénicos dopados con S- y N- para la reacción de evolución de oxígeno.** *S- and N-Doped Graphene catalysts for the Oxygen Evolution Reaction.*

**Autores:** Luis Miguel Rivera Gavidia, Milan Bousa, Vaclav Vales, Martin Kalbac, Elena Pastor y Gonzalo Gacía.

**Información del artículo:** enviado

En este trabajo se estudió la reacción de evolución de oxígeno (OER) sobre los materiales gra

fénicos presentados en el apartado 5.4. Para ello, los materiales grafénicos dopados con S y/o N, obtenidos de la reducción química del óxido de grafeno con cafeína, tiocionato de amonio y tiourea, se evaluaron y caracterizaron por medio de la técnica del electrodo rotatorio de disco-anillo y la espectroscopía Raman electroquímica. Los resultados permitieron relacionar la estructura del catalizador y el efecto del dopado con esos heteroátomos sobre la estabilidad y la resistencia a la corrosión durante la OER.

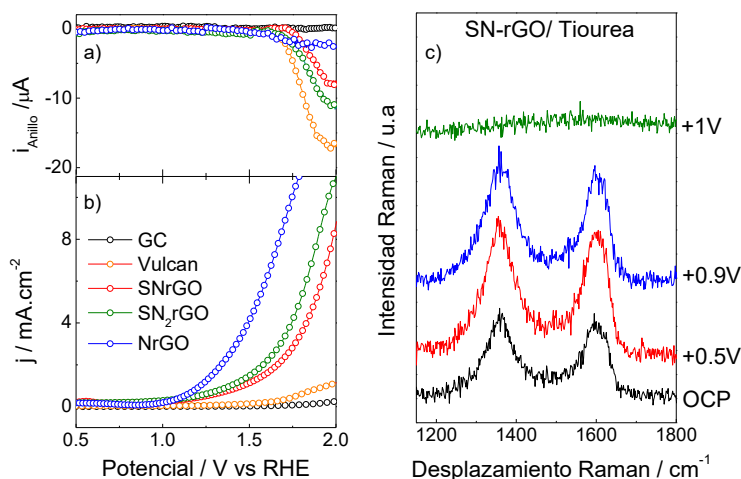


Figura 5.8. a) Corrientes catódicas de reducción de oxígeno en el anillo del Pt del RRDE,  $E_{\text{anillo}}=0,4$  V (detección de oxígeno). b) Barrido lineal anódico de evolución de oxígeno a  $10$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . c) Espectros Raman ( $\lambda=531$  nm) a diferentes pulsos de potencial desde el potencial de circuito abierto (OCP, aproximadamente  $0,7$  V), en  $\text{NaOH}$   $0,1$  M.

## 6. Conclusiones / Conclusions

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 6. CONCLUSIONES

### 6.1 Catalizadores soportados sobre carbón libres de Pt con alta especificidad y actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido

- Se sintetizaron catalizadores basados en Pd y sus aleaciones con diferentes metales de transición (PdFe/C, PdIr/C, PdFeIr/C), soportados sobre carbono Vulcan XC-72R, por medio del método de reducción química con borohidruro sódico. Estos materiales mostraron alta actividad y especificidad hacia la ORR, por lo que aparecen como buenos candidatos para ser usados como cátodos en las DMFCs.
- La caracterización fisicoquímica por XRD y XPS demostró que el tamaño de cristalita para todos los materiales es cercano a 4 nm, así como la formación de una aleación entre los metales con transferencia de carga electrónica del Fe y el Ir hacia el Pd.
- El análisis por voltamperometría cíclica permitió establecer la gran influencia que tiene la estructura de la superficie de los materiales hacia la catálisis. Así, el metanol se adsorbe en el catalizador trimetálico de PdFeIr/C pero no se oxida. Además, se observó que la inserción de Ir en la estructura cristalina del Pd favorece al aumento de la tolerancia al metanol, pero a su vez, inhibe la reacción de disociación del agua, y por consiguiente, la oxidación de la superficie del catalizador.
- Se encontró que la ausencia de iridio metálico ( $\text{Ir}^0$ ) y la presencia de óxidos de Fe y de Ir ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ ) en sitios específicos de la superficie, influyen positivamente en el aumento de la actividad hacia la ORR en presencia de metanol. En ese contexto, el catalizador trimetálico de PdFeIr/C presentó el mejor rendimiento como cátodo en los experimentos en estación de DMFC.

### 6.2 Catalizadores de aleaciones de Pd y PdFe soportados sobre carbón para cátodos de pilas de combustible de metanol directo

- Se pudo evaluar la actividad hacia la ORR y la tolerancia al envenenamiento con metanol de catalizadores basados en Pd (Pd/C y PdFe/C) utilizándolos en el cátodo de una estación de prueba de DMFCs.

- 
- Los estudios en monocelda de DMFC revelaron que el empleo de los catalizadores sintetizados basados en Pd aumenta la actividad hacia la ORR comparado con los materiales comerciales de Pt y Pd.
  - El catalizador de PdFe/C presentó un elevado desempeño operando a altas concentraciones de metanol (10 M), donde los efectos del *crossover* son mayores y suponen condiciones drásticas de trabajo. Específicamente, la MEA de PdFe/C fue mayor en un 25 y 18 % en términos de densidades de potencia que los catalizadores comerciales de Pd/C y Pt/C, respectivamente.
  - La incorporación de Fe en la red cristalina del Pd ayuda al aumento de la actividad electrocatalítica de la ORR como consecuencia de la modificación de ciertos factores electrónicos promovidos por la presencia de óxidos de Fe y Pd metálico en la superficie, además de factores estructurales como la disminución de la distancia interplanar Pd-Pd.
  - La utilización de catalizadores con especies superficiales parcialmente oxidadas que estén basadas en metales de transición abundantes acompañando un metal noble distinto del Pt, como el Pd, representa una alternativa para obtener materiales con mayor selectividad hacia la electrorreducción de oxígeno.

### 6.3 Catalizadores de Pt<sub>2</sub>CrCo tolerantes al metanol soportados sobre carbones mesoporosos para el cátodo de DMFC

- El estudio de la actividad hacia la ORR y la tolerancia al envenenamiento con metanol se realizó sobre catalizadores trimetálicos de Pt<sub>2</sub>CrCo soportados sobre carbones mesoporosos ordenados sintetizados por el método de borohidruro sódico y tratados a diferentes temperaturas mediante un tratamiento térmico reductor.
- El aumento de la temperatura en el tratamiento térmico produjo cambios importantes en las propiedades fisicoquímicas de los materiales, tales como: i) el incremento del tamaño de cristalita, ii) la formación de una fase ordenada de la aleación Pt<sub>3</sub>Cr, iii) la reducción de la distancia interplanar Pt-Pt, iv) la segregación superficial de óxidos de Cr (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y v) la disminución de sitios de Pt(110) en la superficie.

- 
- Todos los cambios fisicoquímicos observados influyen notoriamente en la respuesta electroquímica hacia la ORR de los materiales en medio ácido.
  - Los valores de los parámetros cinéticos calculados indican que los catalizadores tratados a las temperaturas de 300 y 500 °C son los que presentan la mayor actividad hacia la ORR en ausencia y presencia de metanol, respectivamente.

#### 6.4 Nanomateriales de grafeno dopados con S y N para la reacción de reducción de oxígeno

- Se sintetizaron varios materiales grafénicos dopados con heteroátomos, como S y/o N, por medio de la digestión hidrotérmica de óxido de grafeno con diferentes agentes reductores, como la tiourea, el tiocianato de amonio y la cafeína.
- La caracterización fisicoquímica permitió evidenciar la creación de una alta densidad de los bordes (proporcionado por el valor de  $L_c$ , tamaño de cristalita) para los materiales grafénicos, así como la incorporación de heteroátomos a la red grafénica y la restauración de los dominios de carbono tipo  $sp^2$  después de cada reducción química del GO con los diferentes agentes reductores.
- La actividad hacia la ORR es mayor en medio alcalino que en medio ácido, y también aumenta cuando se tienen escasos dominios basales ( $L_a$ ) y alta densidad de bordes ( $L_c$ ), lo que ocasiona un cambio en la etapa determinante de la reacción, siendo para el carbón vítreo la primera transferencia electrónica, y para los materiales grafénicos, la desorción del oxígeno adsorbido ( $O_{ad}$ ) en la superficie.
- La reducción del GO con cafeína proporcionó información sobre el dopado con N, y se comprobó que favorece la actividad hacia la ORR debido a que su presencia promueve la adsorción y ruptura del enlace del O-O, lo cual favorece a su vez la ruta de reducción oxígeno por transferencia de cuatro electrones.
- La incorporación de átomos de S en la estructura de la red grafénica previamente dopada con N incrementa la actividad catalítica hacia la ORR, ya que se ve favorecida la desorción de oxígeno adsorbido ( $O_{ad}$ ).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



---

### 6.5 Nuevos materiales de grafeno para la reducción de oxígeno

- Se reportaron los últimos avances descritos en la bibliografía en los métodos de síntesis y actividad electroquímica hacia la ORR de materiales basados en grafeno dopados con S, con N y co-dopados con ambos heteroátomos (S,N), así como de nanocomposites de grafeno. Además, se discutió sobre los parámetros geométricos y electrónicos que modulan y afectan el rendimiento para la ORR en estos materiales.
- Se proporcionaron los últimos avances sobre catalizadores basados en grafeno y un análisis de los parámetros que alteran la actividad hacia la ORR, dando una visión general sobre el estado del arte que ayuda a mejorar la fabricación de electrodos novedosos que aumenten el rendimiento y disminuyan el costo de dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible.

### 6.6 Catalizadores basados en Pd soportados sobre carbón activos a la reacción de reducción de oxígeno y tolerantes al metanol

- Se obtuvieron los parámetros cinéticos de la ORR estudiando la actividad hacia esta reacción, así como la tolerancia al metanol, de cuatro catalizadores basados en Pd.
- Se analizó el mecanismo de reacción de la ORR para cada uno de estos catalizadores catódicos.
- El método de la primera derivada de la curva de polarización obtenida para la ORR que suele emplearse para la determinación del valor de la corriente límite, se adaptó y se propuso por primera vez como una metodología sencilla y original para establecer la tolerancia al metanol en este tipo de catalizadores.

### 6.7 Catalizadores bi-funcionales libres de metal para pilas de combustible regenerativas.

- La estructura grafitica/grafénica de los materiales carbonosos estudiados define la actividad electrocatalítica hacia la reducción y evolución del oxígeno.
- Por medio de la técnica del RRDE fue posible estimar la resistencia a la corrosión durante la reacción de evolución de oxígeno de cada material carbonoso.

- 
- La nanofibra de carbono presenta el mejor rendimiento hacia la ORR y OER lo que hace de este material un candidato como catalizador libre de metal para pilas regenerativas.
  - Todos los experimentos realizados dejaron en evidencia la buena actividad hacia la reducción y evolución de oxígeno de estos materiales, lo que sugiere su uso como electrodos bifuncionales en pilas regenerativas o materiales anódicos en electrolizadores.

### **6.8 Materiales grafénicos dopados con S- y N- para la reacción de evolución de oxígeno**

- La relación del dopado de la red grafénica y los cambios estructurales que ocurren con el cambio de potencial durante la reacción de evolución de oxígeno en materiales grafénicos dopados simultáneamente con S y N, fueron estudiados aplicando la espectroscopía Raman electroquímica.
- El dopado simultáneo con S y N promueve la resistencia a la corrosión, lo cual se ve reflejado en los experimentos con el RRDE y de espectroscopía Raman electroquímica.
- Se dedujo una nueva ecuación para el RRDE que proporciona el valor del porcentaje de oxígeno producido en la reacción de oxidación del agua, la cual presenta alta estabilidad para la detección de oxígeno inclusive para bajas eficiencias.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

---

## 6 CONCLUSIONS

### 6.1 Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium

- Carbon-supported Pd and Pd-based alloys (PdFe/C, PdIr/C, PdFeIr/C), supported on Vulcan XC-72R, with high catalytic activity and specificity toward the ORR, were successfully synthesized by the borohydride method to be used as cathodic material in a DMFC.
- Physicochemical characterization by XRD and XPS indicated similar crystallite size of ca. 4 nm for all catalysts, as well as alloy formation and electronic charge transfer from Fe and/or Ir to Pd.
- Cyclic voltammetry analysis revealed the high impact of the surface structure for the catalysis at these materials. Thus, methanol adsorbs but does not oxidize on PdFeIr/C. Furthermore, it was observed that the presence of iridium into the Pd crystalline structure enhances the methanol tolerance but simultaneously inhibits the water dissociation reaction, and consequently, the oxidation of the catalyst surface.
- The absence of metallic iridium ( $\text{Ir}^0$ ) and presence of iron ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) and iridium ( $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ ) oxides at specific surface sites enhance the activity toward the ORR in presence of dissolved methanol. Consequently, the best performance in DMFC experiments was achieved with a cathode containing PdFeIr/C catalyst.

### 6.2 Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes

- Methanol-tolerant carbon-supported Pd-based catalysts (Pd/C and PdFe/C) were synthesized and investigated for DMFC cathode applications.
- DMFC studies in a single cell configuration revealed that synthesized Pd-based catalysts at the cathode side enhance the ORR compared to Pd and Pt commercial catalysts.
- PdFe/C displayed an outstanding performance operating with high methanol concentration (10 M), where the methanol crossover effect is significant.

---

Specifically, the MEA based on PdFe/C achieved 25% and 18% higher power density than those based on commercial Pd/C and Pt/C catalysts, respectively.

- The insertion of Fe into Pd crystalline network increases the electrocatalytic activity for the oxygen reduction, which is ascribed to the electronic conjugation between superficial iron oxide and metallic Pd, accompanied by an interplanar Pd-Pd spacing decrease.
- The utilization of partially oxidized surface species based on abundant transition metal (as Fe) accompanying a noble metal different to Pt offers an alternative way in the search for novel catalysts with high oxygen electroreduction selectivity.

### 6.3 Methanol tolerant Pt<sub>2</sub>CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC

- The ORR was investigated on mesoporous carbon (CMK3) supported Pt<sub>2</sub>CrCo electrocatalysts synthesized by the borohydride method and annealed at different temperatures, in the absence and presence of methanol.
- The rise of the temperature of the thermal treatment produces several changes in the physicochemical properties of the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK3 catalysts, such as: i) the increment of the crystallite size, ii) the formation of an ordered Pt<sub>3</sub>Cr alloy phase, iii) the reduction of the Pt-Pt bond distance, iv) the surface segregation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species and v) the diminution of surface Pt sites with (110) orientation on the catalyst surface.
- All reached physicochemical changes strongly influence the catalytic activity toward the ORR in acidic medium.
- The values of kinetic parameters indicate that the catalysts treated at 300 °C and 500 °C develop the best performance toward the ORR in absence and presence of methanol, respectively.

### 6.4 S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction

- Several S and N doped-graphene materials were successfully synthesized by the hydrothermal method from graphene oxide (GO) using different reducing agents as thiourea, ammonium thiocyanate and caffeine.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- 
- The physicochemical characterization indicated the production of high density of edge planes (given by a high  $L_c$  parameter) from graphite after GO synthesis, as well as heteroatom insertion into the graphene network and restoration of  $sp^2$  carbon domains after the chemical reduction step.
  - Higher catalytic performance toward the ORR in alkaline than in acidic media was observed. Moreover, short basal-plane domains (given by a low  $L_a$  parameter) and a high density of edge planes strongly enhanced the ORR by changing the rate-determining step from the first electrochemical step on glassy carbon to the removal of adsorbed O from the surface for graphenic nanomaterials.
  - Caffeine reduction route was observed to be the softest one, providing key catalytic information on N-doped material. N-incorporation into the graphenic network improved the reaction by enhancing the adsorption and  $O_2$  bond cleavage, favoring the direct four-electron pathway.
  - The addition of S-atoms into the N-doped graphene structure also increased the catalytic activity toward the ORR, since desorption of adsorbed oxygen ( $O_{ads}$ ) is facilitated.

### 6.5 Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction

- Most recent advances of the ORR on graphene-based materials have been reviewed and the synthesis and catalytic performance toward the ORR on N-, S-doped and SN-dual doped graphene materials, as well as, on graphene nanocomposites were revised. Important factors such as geometric and electronic parameters that modulate the ORR on graphene-based materials were discussed.
- Current bibliography revision of the new advances in graphene-based catalysts and the analysis of the parameters that alter the ORR activity, provides a general vision of the stay of the art which may help to improve the fabrication of novel electrodes in order to enhance the performance and to decrease the cost of energy conversion devices such as fuel cells.

### 6.6 Methanol tolerant Pd-based carbon supported catalysts for oxygen reduction reaction.

140

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- 
- The ORR and methanol tolerance at four different Pd-based catalysts were studied by conventional methodologies to determine typical kinetics and mechanistic parameters.
  - The first derivative of the ORR polarization curve is proposed as a novel and practical method to establish the methanol tolerance.

#### 6.7 Bi-functional metal-free catalysts for unitized regenerative fuel cells.

- Oxygen evolution and reduction reactions are governed by the graphitic/graphenic structure of the carbonaceous materials
- Corrosion stability of each material during the oxygen evolution reaction was determined by RRDE technique.
- Results reveal the best performance toward the ORR and the OER for CNFs material, in addition to the best compromise between catalytic activity and stability.
- Main results elucidate that carbonaceous materials can be employed as bifunctional oxygen electrodes at unitized regenerative fuel cells as well as anodic materials at electrolyzers.

#### 6.8 S- and N- doped Graphene catalysts for the Oxygen Evolution Reaction.

- The relationship between the graphenic network doping and the structural changes that occurs with the applied potential during the oxygen evolution reaction at S- and N-doped graphene materials was evidenced studied by Raman spectroelectrochemistry.
- Simultaneous S- and N-doping promotes corrosion tolerance, which was elucidated by RRDE experiments and Raman spectroelectrochemistry experiences.
- A novel way to estimate the amount of molecular oxygen production by RRDE was reported. It was observed that the method presents high sensibility for oxygen detection even at very low efficiencies.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 7. Bibliografía

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 7.8 Bibliografía

- [1] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, The path towards sustainable energy, *Nat. Mater.* 16 (2016) 16-22. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat4834>.
- [2] Scenario outcomes: CO<sub>2</sub> and other GHG emissions in: *WORLD ENERGY OUTLOOK*, International Energy Agency (IEA), 2018. pp.88,89.
- [3] H.R. Corti, E.R. Gonzalez, INTRODUCTION TO DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS, in: H.R. Corti, E.R. Gonzalez (Eds.), *DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS, MATERIALS, PERFORMANCE, DURABILITY AND APPLICATIONS*. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2014: pp. 1–28. doi: 10.1007/978-94-007-7708-8. poner punto al finalizar la frase/título y luego coma no tiene sentido
- [4] R.O'hayre, S.-K. Cha, W. Colella, F. Prinz, *FUEL CELLS FUNDAMENTALS*, Third edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2016.
- [5] J.M. Andújar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2309–2322. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>.
- [6] M.M. Mench, *FUEL CELL ENGINES*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2008. doi:10.1002/9780470209769.
- [7] A.L. Dicks, D.A.J. Rand, *FUEL CELL SYSTEMS EXPLAINED*, Third edition, John Wiley & Sons LTd, Hoboken, 2018. doi: 10.1002/9781118706992
- [8] A.S. Aricò, V. Baglio, V. Antonucci, DIRECT METHANOL FUEL CELLS: HISTORY, STATUS AND PERSPECTIVES, in: H. Liu, J. Zhang (Eds.), *ELECTROCATALYST OF DIRECT METHANOL FUEL CELLS. FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009: pp. 1–70. doi: 10.1002/9783527627707
- [9] M. Shao, Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- platinum approach, *Lect. Notes Energy.* 9 (2013) 483–512. doi:10.1007/978-1-4471-4911-8.
- [10] E. Antolini, T. Lopes, E.R. Gonzalez, An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 253–262. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.077>.
- [11] C. Song and J. Zhang, ELECTROCATALYTIC OXYGEN REDUCTION REACTION, in: J. Zhang (Ed), *PEM FUEL CELL ELECTROCATALYSTS AND CATALYST LAYERS*, Springer-Verlag, London. 2008. doi:10.1007/978-1-84800-936-3.
- [12] C. Lamy, C. Coutanceau, N. Alonso-Vante, METHANOL-TOLERANT CATHODE CATALYSTS FOR DMFC, in: H. Liu, J. Zhang (Eds.), *ELECTROCATALYST OF DIRECT METHANOL FUEL CELLS. FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009: pp. 257–308. doi: 10.1002/9783527627707.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [13] J. Ma, A. Habrioux, N. Alonso-Vante, The effect of Substrates at cathodes in low-temperature fuel cells, *ChemElectroChem.* 1 (2014) 37–46. doi:10.1002/celec.201300105.
- [14] C.R. Raj, A. Samanta, S.H. Noh, S. Mondal, T. Okajima, T. Ohsaka, Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 11156–11178. doi:10.1039/C6TA03300H.
- [15] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2168–2201. doi:10.1039/C4CS00484A.
- [16] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Grønbyerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6744–6762. doi:10.1039/C2EE03590A.
- [17] L.M. Rivera Gavidia, G. García, D. Anaya, A. Querejeta, F. Alcaide, E. Pastor, Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium, *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016) 12–19. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021.
- [18] L.M. Rivera Gavidia, D. Sebastián, E. Pastor, S.A. Aricò, V. Baglio, Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes, *Mater.* 10 (2017) 580-294. doi:10.3390/ma10060580.
- [19] L.M. Rivera Gavidia, G. García, V. Celorrio, M.J. Lázaro, E. Pastor, Methanol tolerant Pt<sub>2</sub>CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 19645–19655. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.132.
- [20] L.M. Rivera, S. Fajardo, D.M. Arévalo, G. García, E. Pastor, S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction, *Catal.* 7 (2017) 278-290. doi:10.3390/catal7090278.
- [21] L.M. Rivera, G. García, E. Pastor, Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction, *Curr. Opin. Electrochem.* 9 (2018) 233–239. doi:10.1016/j.coelec.2018.05.009.
- [22] W.R. Grove, On voltaic series and the combination of gases by platinum, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 14 (1839) 127–130. doi:10.1080/14786443908649684.
- [23] S.G. Meibuhr, Review of United States fuel-cell patents issued from 1860 to 1947, *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 1301–1308. doi:https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)87029-9.
- [24] J.A.A. Ketelaar, FUEL CELL SYSTEMS, Springer Science+Business Media, Nueva york, 1993. doi:10.1007/978-1-4899-2424-7.
- [25] A. Albarbar, M. Alrweq, PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS DESIGN, MODELLING AND PERFORMANCE ASSESSMENT TECHNIQUES. Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-70727-3.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [26] J. Divisek, LOW TEMPERATURE FUEL CELLS, in: W.Vielstich , A. Lamm, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds), HANDBOOK OF FUEL CELLS, 2010. doi:doi:10.1002/9780470974001.f103008.
- [27] B. Sørensen, G. Spazzafumo, FUEL CELL SYSTEMS - HYDROGEN AND FUEL CELLS. Third Edition, Academic Press, United States, 2018: pp. 221–272. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100708-2.00004-7.
- [28] S. A. Barnett, DIRECT HYDROCARBON SOFCs, in: W.Vielstich , A. Lamm, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds), HANDBOOK OF FUEL CELLS. 2010. doi:doi:10.1002/9780470974001.f103008.
- [29] B.C. Ong, S.K. Kamarudin, S. Basri, Direct liquid fuel cells: a review, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 10142–10157. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117.
- [30] T.M. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 2696–2767. doi:10.1039/C8EE01419A.
- [31] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, J. Power Sources. 375 (2018) 158–169. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117.
- [32] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, J. Power Sources. 160 (2006) 716–732. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.095.
- [33] M.D. Shelley, R.L. Heather, A. Plamen, ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF ENZYMATIC FUEL CELLS AND FIGURES OF MERIT, in: H.R. Luckarift, P. Atanassov, G.R. Johnson (Eds.), ENZYMATIC. FUEL CELLS. FROM FUNDAMENTAL TO APPLICATIONS. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2014: pp. 4–10.
- [34] B.E. Logan, MICROBIAL FUEL CELLS, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2008. doi: 10.1002/9780470258590.
- [35] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, J. Power Sources. 186 (2009) 353–369. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011.
- [36] Y. Wang, D.Y.C. Leung, J. Xuan, H. Wang, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell, Renew. Sustain. Energy Rev. 75 (2017) 775–795. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.054.
- [37] X. Li, A. Faghri, Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions, J. Power Sources. 226 (2013) 223–240. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.061.
- [38] N.A. Karim, S.K. Kamarudin, An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell, Appl. Energy. 103 (2013) 212–220. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.031.
- [39] P. Shruti, W.E. Mustain, P.A. Kohl, ELECTROLYTES FOR LONG-LIFE,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

ULTRA LOW-POWER DIRECT METHANOL FUEL CELLS, in: MICRO FUEL CELLS. PRINCIPLES AND APPLICATIONS. Elsevier Inc., Burlington, 2009: pp. 1–46.

- [40] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 169 (2007) 221–238. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.044>.
- [41] C. Lamy, ELECTROCATALYTIC REACTIONS INVOLVED IN LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS, in: T. Maiyalagan, V. S. Saji (Eds.), ELECTROCATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2017: pp. 75–105.
- [42] Y. Qiao, C.M. Li, Nanostructured catalysts in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4027–4036. doi:10.1039/C0JM02871A.
- [43] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H.J. Bongard, A.A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 44–67. doi:10.3762/bjnano.5.5.
- [44] L. Su, W. Jia, C.-M. Li, Y. Lei, Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem*. 7 (2014) 361–378. doi:10.1002/cssc.201300823.
- [45] S. Drogguet, ELEMENTOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA, Número 26 de Organización de los Estados Americanos (OEA): Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico Serie de Química: Monografía Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washintong DC, 1983.
- [46] H. Huang, X. Wang, Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 6266–6291. doi:10.1039/C3TA14754A.
- [47] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 1–24. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>.
- [48] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2461–2470. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.025>.
- [49] D. Sebastián, A.G. Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò, Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 269–275. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.041>.
- [50] V. Celorrio, L. Calvillo, M. V Martínez-Huerta, R. Moliner, M.J. Lázaro, Study of the synthesis conditions of carbon nanocoils for energetic applications, *energy & fuels*. 24 (2010) 3361–3365. doi:10.1021/ef9015119.
- [51] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 576–591. doi:10.1039/C3EE43463J.
- [52] S. Eigler, GRAPHENE. AN INTRODUCTION TO THE FUNDAMENTALS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS, M. Sharon, M. Sharon (Eds.) New Jersey, 2016. doi:10.1002/anie.201602067.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [53] E. Antolini, J.R.C. Salgado, R.M. da Silva, E.R. Gonzalez, Preparation of carbon supported binary Pt–M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 395–403. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.07.004>.
- [54] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 6902–6916. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>.
- [55] S. Motoo, M. Watanabe, Electrocatalysis by Sn and Ge Ad-atoms, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 429–431. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80145-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80145-3).
- [56] M. Roca Ayats, CARBUROS Y NITRUROS DE TITANIO COMO SOPORTES ELECTROCATALÍTICOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA. Tesis doctoral. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2016.
- [57] S. Revankar, P. Majumdar, FUEL CELLS. PRINCIPLES DESIGN AND ANALYSIS, Taylor & Francis Group, LLC, London, 2014. doi:<https://doi.org/10.1201/b15965>.
- [58] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Wu, PEM FUEL CELL. TESTING AND DIAGNOSIS, Elsevier B.V., Oxford, 2013. ISBN: 9780123983725.
- [59] A. Kongkanand, N.P. Subramanian, Y. Yu, Z. Liu, H. Igarashi, D.A. Muller, Achieving high-power PEM fuel cell performance with an ultralow-Pt-Content core-shell catalyst, *ACS Catal.* 6 (2016) 1578–1583. doi:10.1021/acscatal.5b02819.
- [60] N. Sammes, FUEL CELL TECHNOLOGY: REACHING TOWARDS COMMERCIALIZATION, Springer-Verlag., London, 2006. doi: 10.1007/1-84628-207-1.
- [61] Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. Planned program activities for 2011-2020. USA Energy department., Washintong DC, 2016.
- [62] F. Barbir, PEM FUEL THEORY AND PRACTICE, Academic Press, Elsevier, California, 2013. ISBN: 978 0 12 387710 9.
- [63] F. Barbir, PEM Fuel Cells, in: FUEL CELL TECHNOLOGY REACHING TOWARDS COMMERCIALIZATION. Springer-Verlag London, London, 2006: pp. 27–49. doi: 10.1007/1-84628-207-1.
- [64] T.J. Pan, X.W. Zuo, T. Wang, J. Hu, Z.D. Chen, Y.J. Ren, Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 302 (2016) 180–188. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.027>.
- [65] V.B. Oliveira, C.M. Rangel, A.M.F.R. Pinto, Modelling and experimental studies on a direct methanol fuel cell working under low methanol crossover and high methanol concentrations, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 6443–6451. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.114>.
- [66] A. Casalegno, P. Grassini, R. Marchesi, Experimental analysis of methanol cross-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- over in a direct methanol fuel cell, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 748–754. doi:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.10.007>.
- [67] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction, *Langmuir*. 22 (2006) 10409–10415. doi:10.1021/la0610553.
- [68] E. Antolini, J.C.R. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez, Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355–362. doi:10.1007/s10800-005-9072-0.
- [69] D. Sebastián, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, A.S. Aricò, V. Baglio, Performance, methanol tolerance and stability of Fe-aminobenzimidazole derived catalyst for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 319 (2016) 235–246. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.067>.
- [70] L. Gan, C. Cui, S. Rudi, P. Strasser, Core–shell and nanoporous particle architectures and their effect on the activity and stability of Pt ORR electrocatalysts, *Top. Catal.* 57 (2014) 236–244. doi:10.1007/s11244-013-0178-z.
- [71] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, Core–shell compositional fine structures of dealloyed  $Pt_xNi_{1-x}$  nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis, *Nano Lett.* 12 (2012) 5423–5430. doi:10.1021/nl302995z.
- [72] Z.-Y. Wu, X.-X. Xu, B.-C. Hu, H.-W. Liang, Y. Lin, L.-F. Chen, S.-H. Yu, Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe-N-doped carbon nanofibers for efficient electrocatalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 8179–8183. doi:10.1002/anie.201502173.
- [73] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 1379–1388. doi:[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00361-1).
- [74] X. Liu, L. Dai, Carbon-based metal-free catalysts, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16064–16076. <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.64>.
- [75] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4146–4157. doi:10.1039/C002690P.
- [76] A.S. Aricò, A. Stassi, C. D’Urso, D. Sebastián, V. Baglio, Synthesis of  $Pd_3Co@Pt/C$  core-shell catalysts for methanol-tolerant cathodes of direct methanol fuel cells, *Chem. – A Eur. J.* 20 (2014) 10679–10684. doi:10.1002/chem.201402062.
- [77] A. Stassi, I. Gatto, V. Baglio, E. Passalacqua, A.S. Aricò, Investigation of Pd-based electrocatalysts for oxygen reduction in PEMFCs operating under automotive conditions, *J. Power Sources*. 222 (2013) 390–399. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.002>.
- [78] S.-K. Pang, Why palladium cathodes can bear resistance to methanol but not platinum cathodes, *Electrochim. Acta.* 161 (2015) 420–426. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.080>.
- [79] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- S.E. Cardoso, G. Maia, V. Sammelseg, K. Tammeveski, An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin, *Catal.* 6 (2016). doi:10.3390/catal6070108.
- [80] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, ELECTROCHEMICAL OXYGEN REDUCTION REACTION, in: W. XING, G. YIN, J. ZHANG (Eds.), ROTATING ELECTRODE METHODS AND OXYGEN REDUCTION REACTION ELECTROCATALYSTS. Elsevier B.V., Waltham, 2014., pp. 133–166. doi: <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06455-1>.
- [81] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18015–18026. doi:10.1021/jp204680p.
- [82] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667. doi:10.1021/acscatal.5b00524.
- [83] M. Rana, S. Mondal, L. Sahoo, K. Chatterjee, P.E. Karthik, U.K. Gautam, Emerging materials in heterogeneous electrocatalysis involving oxygen for energy harvesting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 33737–33767. doi:10.1021/acscami.8b09024.
- [84] A. Damjanovic, A. Dey, J.O. Bockris, Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 791–814. doi:[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)87056-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)87056-1).
- [85] H.S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, G. Razumney, Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 195–201. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80250-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80250-1).
- [86] F. Zinola, FUNDAMENTAL ASPECTS OF ELECTROCATALYSIS, in: ELECTROCATALYSIS COMPUTATIONAL EXPERIMENTAL AND INDUSTRIAL ASPECTS. CRC Press, Florida, 2010: pp. 43–72. ISBN: 978-1-4200-4544-4.
- [87] N.M. Marković, P.N. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117–229. doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00022-X).
- [88] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–17892. doi:10.1021/jp047349j.
- [89] E. Yeager, Dioxxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, *J. Mol. Catal.* 38 (1986) 5–25. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87045-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87045-6).
- [90] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 102–121. doi:10.1002/anie.201306588.
- [91] S. Gottesfeld, ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS: A BRIEF HISTORY AND A CRITICAL EXAMINATION OF PRESENT THEORY AND DIAGNOSTICS,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



- in: M.T.M. Koper (Ed.), FUEL CELL CATAL. A SURF. SCI. APPROACH, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009: pp. 1–30. doi: 10.1002/9780470463772.
- [92] S. Fletcher, Tafel slopes from first principles, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 537–549. doi:10.1007/s10008-008-0670-8.
- [93] Y. Ji, H. Dong, C. Liu, Y. Li, The progress of metal-free catalysts for the oxygen reduction reaction based on theoretical simulations, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 13489–13508. doi:10.1039/C8TA02985G.
- [94] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- [95] S.B. Kalidindi, B.R. Jagirdar, Nanocatalysis and Prospects of Green Chemistry, *ChemSusChem.* 5 (2012) 65–75. doi:10.1002/cssc.201100377.
- [96] R. Devivaraprasad, R. Ramesh, N. Naresh, T. Kar, R.K. Singh, M. Neergat, Oxygen reduction reaction and peroxide generation on shape-controlled and polycrystalline platinum nanoparticles in acidic and alkaline electrolytes, *Langmuir.* 30 (2014) 8995–9006. doi:10.1021/la501109g.
- [97] M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6566–6568. doi:10.1039/C1CC11004G.
- [98] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 59 (2012) 329–335. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.074.
- [99] D. Li, C. Wang, D.S. Strmcnik, D. V Tripkovic, X. Sun, Y. Kang, M. Chi, J.D. Snyder, D. van der Vliet, Y. Tsai, V.R. Stamenkovic, S. Sun, N.M. Markovic, Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 4061–4069. doi:10.1039/C4EE01564A.
- [100] V. Stamenković, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marković, Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt<sub>3</sub>Ni alloy surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 191–199. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00177-3.
- [101] R. Jiang, S. On Tung, Z. Tang, L. Li, L. Ding, X. Xi, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Storage Mater.* 12 (2018) 260–276. doi:https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.11.005.
- [102] T. Fu, J. Huang, S. Lai, S. Zhang, J. Fang, J. Zhao, Pt skin coated hollow Ag-Pt bimetallic nanoparticles with high catalytic activity for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 365 (2017) 17–25. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.066.
- [103] J. Zhang, F.H.B. Lima, M.H. Shao, K. Sasaki, J.X. Wang, J. Hanson, R.R. Adzic, platinum monolayer on nonnoble metal–noble metal core–shell nanoparticle

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22701–22704. doi:10.1021/jp055634c.
- [104] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed Pt–Cu core–shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 2770–2778. doi:10.1021/jp0776412.
- [105] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 173 (2007) 891–908. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.028.
- [106] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, J. Zhang, A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301523. doi:10.1002/aenm.201301523.
- [107] L. Wang, A. Ambrosi, M. Pumera, “Metal-free” catalytic oxygen reduction reaction on heteroatom-doped graphene is caused by trace metal impurities, *Angew. Chemie.* 125 (2013) 14063–14066. doi:10.1002/ange.201309171.
- [108] A. Ambrosi, C.K. Chua, N.M. Latiff, A.H. Loo, C.H.A. Wong, A.Y.S. Eng, A. Bonanni, M. Pumera, Graphene and its electrochemistry – an update, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2458–2493. doi:10.1039/C6CS00136J.
- [109] R.J. Taylor, A.A. Humffray, Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10), *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 64 (1975) 63–84. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80278-6.
- [110] I. Morcos, E. Yeager, Kinetic studies of the oxygen–peroxide couple on pyrolytic graphite, *Electrochim. Acta.* 15 (1970) 953–975. doi:https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)80037-8.
- [111] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823–4892. doi:10.1021/cr5003563.
- [112] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 1–6. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- [113] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6944–6976. doi:10.1039/C2CS35105F.
- [114] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 666–686. doi:10.1039/C1CS15078B.
- [115] M. Sun, H. Liu, Y. Liu, J. Qu, J. Li, Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction, *Nanoscale.* 7 (2015) 1250–1269. doi:10.1039/C4NR05838K.
- [116] W. Gao, SYNTHESIS, STRUCTURE, AND CHARACTERIZATIONS, in: W.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- Gao (Ed.), GRAPHENE OXIDE , REDUCTION RECIPES, SPECTROSCOPY, AND APPLICATIONS. Springer-Verlag London, 2015: pp. 1–27. doi: 10.1007/978-3-319-15500-5.
- [117] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. doi:10.1002/adma.201001068.
- [118] R. Ortega-Amaya, Y. Matsumoto, E. Díaz-Torres, C.D. Gutierrez-Lazos, M.A. Pérez-Guzmán, M. Ortega-López, GREEN ROUTES FOR GRAPHENE OXIDE REDUCTION AND SELF- ASSEMBLED GRAPHENE OXIDE MICRO- AND NANOSTRUCTURES PRODUCTION, in: G.Z. Kyzas, A.C.B.T.-G.M.-S. MITROPOULOS PROPERTIES AND MODIFICATIONS (Eds.), InTech, Rijeka, 2017: p. Ch. 06. doi:10.5772/67403.
- [119] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [120] L.J. Giacoletto, Graphene, energy storage and conversion application, *IEEE Spectrum* 2(1965) 95-102. doi:10.1109/MSPEC.1965.5212901.
- [121] X. Bai, Y. Shi, J. Guo, L. Gao, K. Wang, Y. Du, T. Ma, Catalytic activities enhanced by abundant structural defects and balanced N distribution of N-doped graphene in oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 306 (2016) 85–91. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.081.
- [122] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, Z. Chen, The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 357–390. doi:10.1039/C5EE02474A.
- [123] L. Tao, Q. Wang, S. Dou, Z. Ma, J. Huo, S. Wang, L. Dai, Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.* 52 (2016) 2764–2767. doi:10.1039/C5CC09173J.
- [124] F. López-Urías, Ruitao Lv, H. Terrones, M. Terrones, DOPED GRAPHENE: THEORY, SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATIONS, in: De-En JiangZhongfang Chen (Ed.), GRAPHENE CHEMISTRY: THEORETICAL PERSPECTIVES., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, United kingdom, 2013: pp. 185–187. doi:10.1002/9781118691281.
- [125] L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11170–11176. doi:10.1021/jp201991j.
- [126] R. Ma, X. Ren, B.Y. Xia, Y. Zhou, C. Sun, Q. Liu, J. Liu, J. Wang, Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction, *Nano Res.* 9 (2016) 808–819. doi:10.1007/s12274-015-0960-2.
- [127] P. Zhang, Q. Hu, X. Yang, X. Hou, J. Mi, L. Liu, M. Dong, Size effect of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene quantum dots, *RSC Adv.* 8 (2018) 531–536. doi:10.1039/C7RA10104J.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [128] M. Borghei, N. Laocharoen, E. Kibena-Pöldsepp, L.-S. Johansson, J. Campbell, E. Kauppinen, K. Tammeveski, O.J. Rojas, Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 394–402. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.029>.
- [129] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–190. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.015>.
- [130] H.L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, M. Pumera, Sulfur-doped graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, or CS<sub>2</sub> Gas, *ACS Nano.* 7 (2013) 5262–5272. doi:10.1021/nn401296b.
- [131] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano.* 6 (2012) 205–211. doi:10.1021/nn203393d.
- [132] L. Zhang, J. Niu, M. Li, Z. Xia, Catalytic mechanisms of sulfur-doped graphene as efficient oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 3545–3553. doi:10.1021/jp410501u.
- [133] C. Wang, F. Yang, C. Xu, Y. Cao, H. Zhong, Y. Li, Sulfur-doped porous graphene frameworks as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Mater. Lett.* 214 (2018) 209–212. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.120>.
- [134] M. Wu, Z. Dou, J. Chang, L. Cui, Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogels as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline solution, *RSC Adv.* 6 (2016) 22781–22790. doi:10.1039/C5RA22136F.
- [135] H. Bin Yang, C. Guo, L. Zhang, F.X. Hu, W. Cai, J. Gao, C.M. Li, B. Liu, Nitrogen and sulfur Co-doped graphene inlaid with cobalt clusters for efficient oxygen reduction reaction, *Mater. Today Energy.* 10 (2018) 184–190. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.09.011>.
- [136] F. Liu, F. Niu, T. Chen, J. Han, Z. Liu, W. Yang, Y. Xu, J. Liu, One-step electrochemical strategy for in-situ synthesis of S,N-codoped graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 134 (2018) 316–325. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.007>.
- [137] S. Bag, B. Mondal, A.K. Das, C.R. Raj, Nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide: synergistic effect of dopants towards oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 163 (2015) 16–23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.130>.
- [138] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, Low-temperature synthesis of nitrogen/sulfur co-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 62 (2013) 296–301. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.067>.
- [139] H. Zhang, Y. Niu, W. Hu, Nitrogen/sulfur-doping of graphene with cysteine as a heteroatom source for oxygen reduction electrocatalysis, *J. Colloid Interface Sci.*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

505 (2017) 32–37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.069>.

- [140] J. Song, T. Liu, S. Ali, B. Li, D. Su, The synergy effect and reaction pathway in the oxygen reduction reaction on the sulfur and nitrogen dual doped graphene catalyst, *Chem. Phys. Lett.* 677 (2017) 65–69. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.03.088>.
- [141] H.-C. Ma, X.-Z. Xue, J.-H. Liao, C.-P. Liu, W. Xing, Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8593–8597. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.089>.
- [142] J.C. Calderón Gómez, CATALIZADORES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO. Tesis doctoral. Universidad de La Laguna, 2013.
- [143] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [144] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.
- [145] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, M.J. Lázaro, Control of textural properties of ordered mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 292–298. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.015>.
- [146] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, A.B. Garcia, I. Caméan, M.J. Lazaro, Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation, *Electrochim. Acta.* 102 (2013) 19–27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.192>.
- [147] S. Pérez Rodríguez, VALORIZACIÓN DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA USANDO CATALIZADORES SOPORTADOS EN MATERIALES DE CARBONO NANOESTRUCTURADO. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2015.
- [148] D. Sebastian del Rio, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO. APLICACIÓN COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [149] L.M. Rivera Gavidia, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO. Tesis de Máster. Universidad de la Laguna, Tenerife, España, 2013.
- [150] J.I. Goldstein, J. A. D. Romig, D.E. Newbury, C.E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D.C. Joy, E. LHshin, scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, Second edi, Plenum Press, New york, 1992. doi:10.1 0071978-1-4613-0491-3.
- [151] M. Faraldos, C. Goberna, TÉCNICAS DE ANALISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. Consejo Superior de investigaciones Científicas, Madrid, 2003. e-ISBN: 978-84-00-09387-7.
- [152] S. Faraldos Izquierdo, M; Pérez Ferreras, DIFRACCIÓN DE RAYOS X. en: TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Segunda edición, Consejo Superior de investigaciones Científicas, Madrid, 2011.  
e-ISBN: 978-84-00-09387-7.

- [153] R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, PRINCIPLES OF POWDER DIFFRACTION, in: R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (Eds.), POWDER DIFFRACTION. THEORY AND PRACTICE. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008: pp. 1–19. doi: <https://doi.org/10.1039/9781847558237>.
- [154] F.I. Pires, H.M. Villullas, Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 17052–17059. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.102>.
- [155] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, Carbon N. Y. 52 (2013) 476–485. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.
- [156] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY: A REFERENCE BOOK OF STANDARD DATA FOR USE IN X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, Perkin-Elmer, 1979. ISBN:0962702625
- [157] A. Ponce, S. Mejía-Rosales, M. Yacamán, SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY METHODS FOR THE ANALYSIS OF NANOPARTICLES, Springer, Totowa, 2012. doi:10.1007/978-1-61779-953-2\_37.
- [158] S.J. Pennycook, P.D. Nellist, SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY: IMAGING AND ANALYSIS, Springer, New York, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-7200-2.
- [159] Y. Leng, MATERIALS CHARACTERIZATION: INTRODUCTION TO MICROSCOPIC AND SPECTROSCOPIC METHODS, Wiley, Weinheim, 2013. doi: 10.1002/9783527670772.
- [160] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Phys. Rep. 473 (2009) 51–87. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [161] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene, AIP Adv. 2 (2012) 32183. doi:10.1063/1.4756995.
- [162] A.C. C.M. Chipara, D.M.; Chipara, Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials: A concise Review, Spectroscopy, 2011.
- [163] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163106. doi:10.1063/1.2196057.
- [164] A.J. Bard, L.R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS. FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, 2nd edition, 2001. ISBN: 978-0-471-04372-0.
- [165] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration, *J. Electrochem. Soc.* . 145 (1998) 2354–2358. doi:10.1149/1.1838642.

- [166] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY*, Woodhead Publishing Limited., Cambridge, 2001. ISBN:1 978-1-898563-80-8.
- [167] G. García, M.T.M. Koper, Carbon monoxide oxidation on pt single crystal electrodes: understanding the catalysis for low temperature fuel cells, *ChemPhysChem*. 12 (2011) 2064–2072. doi:10.1002/cphc.201100247.
- [168] J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-Garcia, V. Montiel, Theoretical concepts and applications of a rotating disk electrode, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1191. doi:10.1021/ed077p1191.
- [169] C. Du, Q. Tan, G. Yin, J. Zhang, ROTATING DISK ELECTRODE METHOD, in: W. XING, G. YIN, J. ZHANG (Eds.), *ROTATING ELECTRODE METHODS AND OXYGEN REDUCTION REACTION ELECTROCATALYSTS*. Elsevier B.V., Massachusetts, 2014: pp. 172–197. doi: <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06455-1>.
- [170] V. G. Levich, *PHYSICOCHEMICAL HYDRODYNAMICS*, (1962) 689–700. <http://ci.nii.ac.jp/naid/10002936628/en/> (accessed March 7, 2019).
- [171] Z. Jia, G. Yin, J. Zhang, ROTATING RING-DISK ELECTRODE METHOD, in: W. XING, G. YIN, J. ZHANG (Eds.), *ROTATING ELECTRODE METHODS AND OXYGEN REDUCTION REACTION ELECTROCATALYSTS*. Elsevier B.V. Massachusetts, 2014: pp. 199–228. doi: <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06455-1>.
- [172] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134–145. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1).
- [173] G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell, (Eds.), *ENCYCLOPEDIA OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, Springer-Verlag London, London, 2014. e-ISBN: 978-1-4419-6997-2.
- [174] O. Frank, M.S. Dresselhaus, M. Kalbac, Raman spectroscopy and in situ raman spectroelectrochemistry of isotopically engineered graphene systems, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 111–118. doi:10.1021/ar500384p.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**Apéndice A**  
**Otros resultados relacionados con la Tesis Doctoral**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**A.1 Electrocatalizador de platino soportado sobre nanotubos de sub-óxido de titanio dopado con Mo (Pt/TNTS-Mo) altamente activo para la reacción de reducción de oxígeno en PEMFC.** *Highly active platinum supported on Mo-doped titanium nanotubes suboxide (Pt/TNTS-Mo) electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC.*

**Autores:** Reza Alipour Moghadam Esfahani, **Luis Miguel Rivera Gavidia**, Gonzalo García, Elena Pastor, Stefania Specchia.

**Información de la revista (JCR):** Renewable Energy, 20/97 (Q1, energy & fuel), 7/33 (Q1, green & sustainable science & technology).

**Cita:** *Renew. Energy* 2018, 120, p.209–219. *Doi:* <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.077>

En este trabajo se empleó un soporte novedoso (libre de carbono) de nanotubos de sub-óxido de titanio dopado con Mo (TNTS-Mo) para elaborar un catalizador basado en Pt. Para ello el TNTS-Mo se sintetizó a partir de óxido de titanio utilizando un método hidrotermal. Posteriormente, el Pt se soportó sobre el material mediante el método de reducción con polioles (etilenglicol). El catalizador de Pt/TNTS-Mo se caracterizó aplicando la técnica del disco rotatorio y en el cátodo de una estación de prueba de pila de combustible de hidrógeno en medio ácido. También se utilizó un catalizador comercial de Pt (E-TEK) con fines comparativos. Los ensayos realizados revelaron un comportamiento superior para el catalizador de Pt/TNTS-Mo respecto al comercial para la ORR, lo que sugiere que el nuevo soporte proporciona una mejora global en las propiedades electrónicas del catalizador.

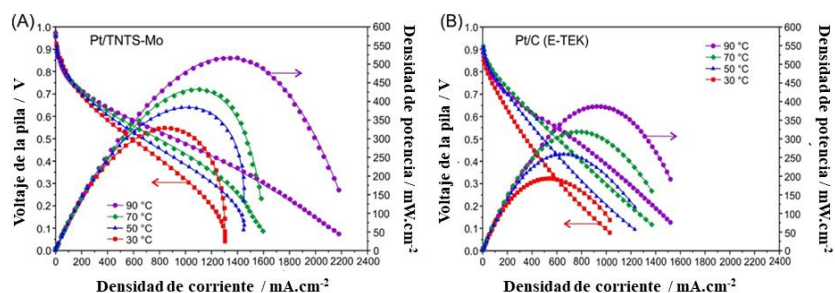


Figura A.1. Curvas de polarización y de densidad de corriente de los estudios hechos en monocelda de PEMFC a diferentes T, A) para el catalizador de Pt/TNTS-Mo y B) para el catalizador comercial Pt/C. Carga de metal en ambos electrodos de 0,35 mg.cm<sup>-2</sup>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**A.2 Un método fácil para la fabricación de catalizadores metálicos nanométricos y jerárquicos.** *A facile method for the fabrication of hierarchical nanosized metal catalysts.*

**Autores:** Miriam C. Rodríguez González, **Luis Miguel Rivera Gavidia**, Elena Pastor, Alberto Hernández Creus, Gonzalo García.

**Información de la revista (JCR):** Journal of Catalysis, 27/147 (Q1, chemistry, physical), 6/137 (Q1, engineering, chemical).

**Cita:** *J. Catal.* 366(2018), 1-7. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.025>

Esta publicación presenta una propuesta original para la elaboración de catalizadores de bajo costo económico que sean activos a las reacciones que ocurren en las pilas de combustible tipo PEM y electrolizadores (por ejemplo, la ORR y la evolución de hidrógeno, respectivamente). Con este propósito se prepararon catalizadores basados en Pd por medio de la electrodeposición sobre un electrodo de carbón vítreo, y otro electrodo de carbón vítreo modificado con una película orgánica de radicales arilo, mediante un pulso de potencial controlado. Los resultados alcanzados muestran como la presencia de la película orgánica afecta de forma positiva al crecimiento, distribución, mecanismo de nucleación y tamaño de las nanopartículas de Pd, así como a su actividad hacia las reacciones estudiadas. El seguimiento por el microscopio de fuerzas atómicas AFM (*Atomic Force Microscope*) permitió determinar todos los cambios morfológicos, dando como resultado partículas de tamaño de  $32.2 \pm 9.2$  y  $18.4 \pm 5.0$  nm en el electrodo sin modificar y con película orgánica, respectivamente.

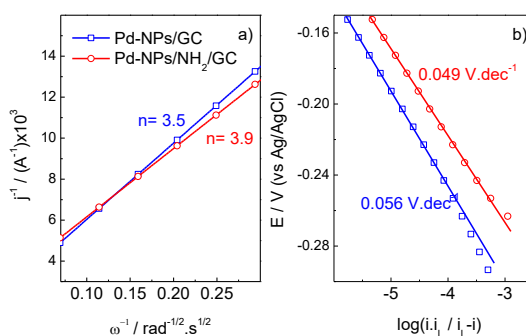


Figura A.2. a) Gráfico de Koutecky-Levich ( $E = -0,1$  V vs Ag/AgCl) y b) gráfico de Tafel del Pd-NPs/GC y Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC, para los experimentos de ORR.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**A.3 Catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales grafénicos para la oxidación de metanol.** *Methanol oxidation on graphenic-supported Platinum catalysts.*

**Autores:** Gladys Arteaga, **Luis M. Rivera-Gavidia**, Sthephanie J. Martínez, Rubén Rizo, Elena Pastor y Gonzalo García.

**Información del artículo:** Revista: Surfaces. Open access.

**Cita:** *Surfaces.2(2019), 16-3. Doi: 10.3390/surfaces2010002*

En este estudio se utilizaron como soporte de los catalizadores óxidos de grafeno reducido con cafeína (N-rGO) y con un tratamiento térmico controlado (rGOTT). Ambos materiales, junto al carbón Vulcan XC-72R comercial, se emplearon como soporte para nanopartículas de Pt, las cuales fueron sintetizadas aplicando el método de reducción con ácido fórmico. Posteriormente se caracterizaron por medio de diferentes técnicas como la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la energía dispersiva de rayos X (EDX), la espectroscopía Raman, la microscopía de transmisión electrónica (TEM) y el análisis elemental. La caracterización electroquímica para la oxidación de metanol se realizó usando métodos potencioestáticos y pontenciodinámicos en medio ácido. Todos los ensayos efectuados revelaron la fuerte influencia del soporte grafénico sobre el estado electrónico de la superficie de los catalizadores, y en consecuencia, sobre su actividad hacia la oxidación de metanol.

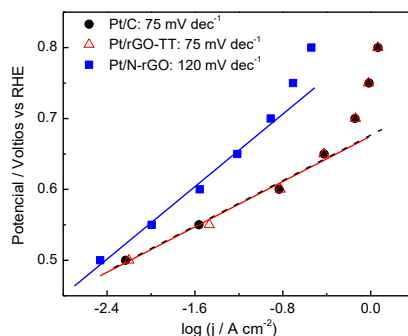


Figura A.3. Gráficos de Tafel obtenidos a partir de las medidas potencioestáticas de oxidación de metanol.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**Apéndice B**  
**Abreviaturas**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

AEMFCs	Pilas de combustible de intercambio aniónico / Anion Exchange Membrane Fuel Cells
AFC	Pila de combustible alcalinas / Alkaline Fuel Cells
AORR	Actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno
BFCs	Pilas de combustible biológicas / Biologic Fuel Cells
CL	Capa catalítica / Catalyst Layer
CVD	Deposición química de vapor / Chemical Vapor Deposition
CV	Voltamperometría cíclica / Cyclic Voltammetry
DFT	Teoría funcional de densidad / Density Functional Theory
DLFC	Pila de combustible de líquido directo / Direct Liquid Fuel Cells
DMFCs	Pilas de combustible de metanol directo / Direct Methanol Fuel Cells
DM	Medio de difusión / Diffusion Media
EDX	Energía dispersiva de rayos X / Energy Dispersive X-ray
EFCs	Pilas de combustible enzimáticas / Enzymatic Fuel Cells
ESA	Área superficial electroactiva / Electrochemical Surface Area
FC	Pila de combustible / Fuel Cells
FLwG	Material grafénico de pocas capas / Few Layer wrinkled Graphene
GC	Carbón vítreo / Glassy Carbon
GDL	Capa de difusión de gases / Gas Diffusion Layer
GFOs	Grupos funcionales oxigenados
GO	Óxido de grafeno / Graphene Oxide
LSV	Voltamperometría de barrido lineal / Linear Sweep Voltammetry
MCM	Composición móvil de materia / Mobil Composition of Matter
MEA	Ensamble membrana electrodo / Membrane Electrode Assambley
MGs	Materiales grafénicos
MPL	Capa microporosa / MicroPorous Layer
MCFCs	Pilas de combustible de carbonato fundido / Molten Carbonate Fuel Cells
MFCs	Pilas de combustible microbiológicas / Microbial Fuel Cells
NPs	Nanopartículas
OCP	Potencial a circuito abierto / Open Circuit Potential

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



OCV	Voltaje a circuito abierto / Open Circuit Voltage
OMC	Carbon mesoporoso ordenado / Ordered Mesoporous Carbon
ORR	Reacción de reducción de oxígeno / Oxygen Reduction Reaction
PAFCs	Pilas de combustible de ácido fosfórico / Phosphoric Acid Fuel Cells
PEM	Membrana polimérica de intercambio / Polymeric Exchange Membrane
PEMFCs	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico / Proton Exchange Membrane Fuel Cells -Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells
PGM	Metales del grupo del platino / Platinum Group Metals
RDE	Electrodo de disco rotatorio / Rotating Disk Electrode
r.d.s.	Etapa determinante de la reacción / rate determining step
rGO	Óxido de grafeno reducido / reduced Graphene Oxide
RFCs	Pilas de combustible regenerativas / Regenerative Fuel Cells
RHE	Electrodo reversible de hidrógeno / Reversible Hydrogen Electrode
RRDE	Electrodo de disco anillo rotatorio / Rotating Ring-Disk Electrode
RESQCA	Espectroscopía Raman Electroquímica
SEM	Microscopio electrónico de barrido / Scanning Electron Microscope
SHE	Electro estándar de hidrógeno / Standard Hydrogen Electrode
SOFCs	Pilas de combustible de óxido sólido / Solid Oxide Fuel Cells
STEM	Microscopía electrónica de transmisión con barrido / Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Microscopía electrónica de transmisión / Transmission Electron Microscopy
TEOs	Tetra-etil-ortosilicato
TPBs	Zonas de triple fase / Triple Phases Boundaires
TT	Tratamiento térmico
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X / X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	Difracción de rayos X / X-Ray Diffraction

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**Apéndice C**  
**Publicaciones de la Tesis Doctoral**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)



## Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium



Luis Miguel Rivera Gavidia<sup>a</sup>, Gonzalo García<sup>a,\*</sup>, Dalila Anaya<sup>a</sup>, Amaia Querejeta<sup>b</sup>, Francisco Alcaide<sup>b</sup>, Elena Pastor<sup>a,\*</sup>

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

<sup>b</sup> División de Energía, IK4-CIDETEC, P. Miramón, 196, 20009 San Sebastián, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 July 2015

Received in revised form 6 November 2015

Accepted 16 November 2015

Available online 28 November 2015

#### Keywords:

ORR

DMFC

Catalysis

Pt-free catalysts

Specificity

### ABSTRACT

Specific carbon-supported Pt-free catalysts (Pd, PdFe, PdIr and PdFeIr) toward the oxygen reduction reaction (ORR) were developed. With this end, materials with high and low activity toward the ORR and the methanol oxidation reaction (MOR) were synthesized by the borohydride method (BM). Physicochemical characterization was carried out by several x-ray techniques, such as x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), x-ray diffraction (XRD) and x-ray dispersive energy (EDX). The ORR was studied at these materials in absence and presence of methanol in acidic medium in a half-cell configuration by the rotating disk electrode (RDE) technique. Additionally, the performance of the catalysts was evaluated as cathode material in a direct methanol fuel cell (DMFC) station. Main results indicate enhanced catalysis toward the ORR and improved tolerance toward the methanol by Fe and Ir insertion into the material, respectively. Membrane electrode assembly (MEA) with a cathode containing PdFeIr/C catalyst yields elevated performance in DMFC, while the electrode cost is dramatically reduced.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are devices that convert efficiently chemical energy into electrical energy through electrochemical reactions while the fuel is supplied [1]. In this sense, DMFC emerges as an alternative technology to efficiently generate clean energy for portable applications [2,3]. Main advantages include high-energy density ( $6.1 \text{ kWh kg}^{-1}$ ), high solubility in liquid electrolytes, easy handling, transport, storage and availability at low cost [4,5]. Furthermore, the liquid-feed system does not require any reforming process that is time and cost consuming, as well as, the humidification and the heat management modules are much simplified compared with the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) due to methanol aqueous solution can provide the necessary heat control and humidification [4,6].

Despite the important advantages of DMFCs as power sources, a real DMFC has several drawbacks, being the crossover of methanol through the electrolyte from the anode to the cathode one of the major practical problems limiting the overall performance [7,8].

The simultaneous methanol oxidation and oxygen reduction reactions at the cathode produce the well known mixed potential that reduces the cell voltage, rises the required oxygen stoichiometry ratio, produces additional water and contaminates the Pt-based catalyst by reaction intermediates of the methanol oxidation reaction (e.g.,  $\text{CO}_{ad}$ ) [7–9].

A common strategy to overcome the problems associated to the cathode described above is the use of alternative materials to Pt. This ideal material should decrease the catalysts cost and increase the methanol tolerance without loss of catalytic activity toward the oxygen reduction reaction (ORR) [9]. In this context, Pd and Pd-based alloys appear as an interesting candidate to replace Pt due to its lower price and higher abundance [10–16]. In this sense, numerous studies demonstrated the high and low activity of Pd toward the ORR and methanol oxidation reaction (MOR), respectively [11–21]. However, the catalytic activity toward the ORR in acidic solution is much lower for Pd than Pt [22,23]. Thus, specific catalysts with enhanced activity toward the ORR in conjunction with a high methanol tolerance become necessary.

It is well known that many surface chemical reactions, such as the MOR and the ORR, are structure sensitive [15,23]. So, the surface reaction may be tuned by different factors such as changes in the interatomic distance of the active element (e.g., Pt or Pd), the

\* Corresponding authors. Fax: +34 922 318002.

E-mail addresses: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es), [gonau111@gmail.com](mailto:gonau111@gmail.com) (G. García), [epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es) (E. Pastor).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021>  
0926-3373/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

composition of the alloy, the surface area, and the electronic configuration of the material [22–26]. In this way, the rate of a specific reaction could be controlled by the strength of the binding energy of the reactant molecule with the catalytic surface.

Some examples comprise Pd-based alloys (Fe, Ir, Ni, Ag and Co), in which higher activity and stability than pure Pd electrode during the ORR in presence of alcohol in the electrolytic medium were observed [16,19,24–32]. Likewise, well-dispersed PdIr nanoparticles on carbon support developed acceptable performances during the ORR [21]. Also, the effect of temperature treatment at carbon-supported catalysts was investigated. PdCo [13,33] and PdFe alloys [32,34] supported on carbon developed similar ORR performances than carbon supported Pt catalyst after a thermal treatment at 350 °C. On the other hand, fundamental studies using Pd(111) single crystal modified with a Pt monolayer obtained by galvanic replacement of Cu, showed an enhancement for the ORR in comparison with Pt(111) [35]. In the last work the mass specific activity (Pt + Pd) was twice higher than that of Pt/C. Additionally, Pd and Pd-based catalysts have been used as cathode in real fuel cell systems. In these experiments, the DMFC response was observed to depend on several factors, such as Pd loading and its interaction with the carbon support [23].

In the present work, carbon-supported Pd and Pd-based alloys (PdFe, PdIr, PdFeIr) were synthesized by the borohydride method (BM). Physicochemical characterization was carried out by several X-ray techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray dispersive energy (EDX). Their electro-catalytic activity toward the ORR in absence and presence of methanol was carried out in a half-cell configuration; meanwhile their performance as cathode material was evaluated in a DMFC station.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst synthesis

Carbon-supported Pd/C, PdFe(3:1)/C, PdIr(3:1)/C and PdFeIr(2:1:1)/C were prepared by the BM [36]. Appropriate amounts of metal precursors (IrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O and PdCl<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich) were employed to obtain nominal metal loading of 20 wt.% on carbon Vulcan XC-72-R. The materials were labeled as Pd/C, PdFe/C, PdIr/C and PdFeIr/C.

Catalysts were synthesized by the impregnation method, in which a suspension of carbon Vulcan XC-72R in milli-Q water (Millipore system) is prepared under ultrasonic bath and posteriorly stirred during ca. 24 h. Then, a water solution containing the metal precursors was slowly added to the carbon solution, and later the pH was adjusted to 5 with a saturated sodium hydroxide solution. Subsequently, metal ions were reduced with a 26.5 mM sodium borohydride (99%, Sigma-Aldrich) solution, which was slowly added under sonication and controlled temperature of 20 °C. Finally, catalysts were filtered and washed copiously with ultra pure water and dried at ca. 80 °C overnight.

### 2.2. Physicochemical characterization

X-ray diffractograms (XRD) of the electrocatalysts were obtained with a PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer operating with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm) generated at 40 kV and 20 mA. Scans were done at 0.04° s<sup>-1</sup> for 2 $\theta$  values between 20° and 100°. In order to estimate the particle size from XRD, the Scherrer equation was used [37]. With the purpose to improve the fitting of the peak, diffractograms for specific 2 $\theta$  values ranges were recorded at 0.028 min<sup>-1</sup>. The lattice parameters were obtained by refining the unit cell dimensions by the least squares method [38].

The atomic composition of the electrocatalysts was determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) coupled to the scanning electron microscopy Jeol JSM 6300 with a silicon doped with lithium 6699 ATW detector applying 20 keV.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed with a Thermo-Scientific apparatus operating with Al K $\alpha$  line radiation (1486.6 eV), containing a twin crystal monochromator and yielding a focused X-ray spot with a diameter of 400  $\mu$ m at 3 mA  $\times$  12 kV. The alpha hemispherical analyzer was operated in the constant energy mode with survey scan pass energies of 200 eV to measure the whole energy band, and 50 eV in a narrow scan to selectively measure the particular element range. Charge compensation was achieved with the flood gun system that provides low energy electrons and argon ions from a single source. The samples were placed into a pre-chamber during 4–5 h. The analysis chamber pressure during the measurement was maintained below 5  $\times$  10<sup>-8</sup> mbars. The binding energies (BE) were calibrated relative to the C 1s peak at 284.6 eV to take into account charge effects. The areas of the peaks were calculated by fitting the experimental spectra using gaussian/lorentzian combined shapes, after the elimination of background noise upon use of Shirley-type curves. The surface atomic contents for each component were calculated from such fittings, employing the corresponding atomic sensitivity factors.

### 2.3. Electrochemical measurements

All measurements were carried out in a three-electrode cell at room temperature (25 °C) controlled by an Autolab PGSTAT302N potentiostat–galvanostat. A carbon row was used as a counter electrode, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck p.a.). All potentials are referred to this electrode. A rotating electrode (RDE) with a glassy carbon disk (geometrical area = 0.071 cm<sup>2</sup>) was used. An aliquot of catalyst ink (20  $\mu$ L) was dried onto the glassy carbon disk under Ar atmosphere to be used as working electrode. The suspension was prepared by stirring 2 mg of catalyst with 15  $\mu$ L of Nafion® (5%, Sigma-Aldrich) and 500  $\mu$ L of water (Milli-Q, Millipore). Ar (Air Liquide 99.999%) was used to deoxygenate all solutions and O<sub>2</sub> (Air Liquide 99.995%) to perform the measurements related to the ORR.

Previous to the measurements an activation step of the working electrode was performed. The last consists of potentiodynamic cycles between 0.10 and 0.70 V at 0.20 V s<sup>-1</sup> in the supporting electrolyte until a reproducible voltammogram was achieved. Then, a blank cyclic voltammogram (BCV) was recorded at 0.02 V s<sup>-1</sup>. For the ORR experiments, O<sub>2</sub> was bubbled 20 min before each experiment and an oxygen atmosphere was maintained during all measurements. Steady state polarization curves were recorded between 1.00 and 0.20 V at rotating speeds of 400, 600, 900, 1600 and 2500 rpm to evaluate the ORR kinetic parameters. In this study, the working electrode was introduced into the electrolyte at a controlled potential of 1 V and subsequently a linear sweep scan (LSS) was initiated in the negative going direction at scan rate of 0.002 V s<sup>-1</sup>. The voltammetric profiles of the catalyst and the ORR experiments were studied in absence and presence of methanol in solution. With this end, 0.5, 1, 2 and 3 M methanol solution in 0.5 M sulphuric acid medium were employed.

### 2.4. Membrane electrode assembly preparation and electrochemical characterization

20 wt.% PdX/C (X = Pt and FeIr) and commercial 20 wt.% PtRu (Premetek Co, USA) on Vulcan® XC72R (Cabot Corp.) catalysts were used for the cathode and the anode, respectively.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Porous diffusion electrodes used to prepare MEAs consist of a diffusion layer and a catalyst layer. The gas diffusion layers were carbon papers covered on top with a carbon-based smooth layer (thickness 275  $\mu\text{m}$ , Freudenberg FCCT SE & Co. KG). Electrodes prepared with carbon supported PtRu/C catalyst 71.5 wt.% metal loading and Pt:Ru atomic ratio 50:50 (Alfa Aesar) were used as anode. 20 wt.% metal loading of commercial Pd/C and Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C (Premetek Co, USA), as well as, synthesized PdFeIr/C catalyst were used as cathode. For each catalyst layer, an ink was prepared by suspending the catalyst in water and 5 wt.% Nafion® ionomer dispersion (Aldrich) in a mixture of isopropanol (Acros Organics, pur.) and ultrapure water ( $\kappa \leq 0.054 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Millipore®). The suspension was agitating in an ultrasonic bath for 30 min. Then, the ink was sprayed onto the diffusion layer by an air-brush gun fed with pure nitrogen (99.999% purity Praxair), and dried at 70 °C, until a metal amount of 1.0 and 2.0 mg cm<sup>-2</sup> was loaded at the anode and cathode, respectively. The Nafion® ionomer content in both electrodes was 20 wt.% (dry basis).

Nafion® 115 membranes (DuPont) were pre-treated by boiling first in 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 1 h, then in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 2 h, and finally in ultrapure water for 2 h with the water being changed every 30 min. Each MEA was assembled by hot-pressing placing the anode and cathode on either side of the membrane at 50 bar and 130 °C for 180 s.

MEAs were placed into a commercial 5 cm<sup>2</sup> cell hardware (Fuel Cell Technologies, Inc.) which were assembled using a uniform torque of 5 N m. Single cells were operated with a 2.0 M aqueous CH<sub>3</sub>OH solution preheated at 60 °C, and pumped through the anode compartment at 1.5 mL min<sup>-1</sup> and zero back-pressure. Humidified O<sub>2</sub> (99.999% purity, Praxair) at the cell temperature was fed through the cathode compartment at 50 standard cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (sccm) and zero back-pressure. Polarization curves were registered using a computer controlled home-made DMFC test station, once the MEAs were activated.

Electrochemical impedance spectroscopy measurements were carried out using a Solartron 1287A potentiostat + 1255 FRA. The AC amplitude was 5 mV and the frequency ranged from 100 kHz to 0.01 Hz. From the intercept of the impedance diagrams with the real axis, an apparent electronic resistance of  $0.050 \pm 0.05 \Omega$  was determined for all MEAs used through this work.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physicochemical characterization of Pd-based catalysts

Table 1 depicts the compositions of catalysts used in the present work, which were determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX). Experimental compositions are close to the nominal ones, although lower amount of Ir is perceived. Nominal values of 20 wt.% for metal content on carbon were pretended. However, the introduction of the second and third foreign elements (Fe and Ir) produces a decrease in the metal loading, which may be attributed to a lower anchoring strength on carbon. Structural parameters such as lattice parameter and crystallite size of the catalysts are also

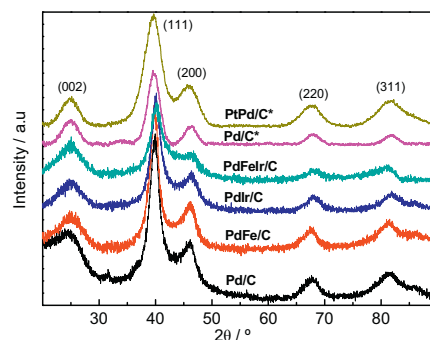


Fig. 1. X-ray diffractograms of commercial\* and synthesized materials.

included in Table 1. XRD diffractograms of the catalysts show the typical profile of the face centered cubic (fcc) crystalline structure of palladium (Fig. 1) [22,38]. Four diffraction peaks observed at 39.6°, 45.7°, 67.1° and 80.8° are associated with the (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 1) Pd planes, while the diffraction peak at 24.9° is assigned to the graphitic properties of the carbon support [32,23]. The variation of the lattice parameter by the incorporation of a foreign element in the crystalline network of Pd is indicative of alloying formation [39,35]. This effect is more evident for ternary alloy catalysts. Furthermore, the shift of the diffraction peaks toward higher degree values implies a Pd unit cell contraction by alloying it with a foreign element. No other diffraction peaks are visualized. Nonetheless, amorphous metallic oxides cannot be discarded. Fig. 1 and Table 1 also include the XRD patterns and the analysis corresponding to commercial Pd/C and Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C materials. In this context, it is noticeable the strong difference between the nominal and the achieved atomic ratio of the commercial Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C catalyst.

Average crystallite size was calculated employing the Scherrer equation ( $d = \frac{\lambda}{s} \cosh$ ) for the (220) diffraction peak. In this equation  $d$  is the average particle size in Å,  $s$  is the shape sensitive coefficient (0.9),  $k$  is the wavelength of the radiation used (Cu K $\alpha$  = 1.54056 Å),  $b$  is the width at the half of the peak maximum and  $h$  is the peak angle [40]. Crystallite size values for all catalysts are similar and vary between 3.4 and 3.9 nm (Table 1). Nevertheless, a close view indicates that the introduction of the second/third element into the Pd/C catalyst slightly decreases the crystallite size and Pd loading, which is in agreement with a previous work [16]. Also, lattice parameter and Pd–Pd<sub>(111)</sub> interplanar spacing decrease with the alloying degree, and the highest strain effect is achieved by the ternary catalyst.

XPS was used to provide essential information on the oxidation state and the stoichiometry of the elements at the catalyst surface. XPS spectra corresponding to the Pd 3d orbital are reported in Fig. 2a. The Pd 3d signal was deconvoluted into three distin-

Table 1  
 Composition from EDX and physical parameters from XRD analysis of Pd-based catalysts.

Catalyst	Metal loading (wt.%)	Average particle size (nm)	Lattice parameter (Å)	Atomic ratio (bulk)	Pd–Pd interplanar spacing $d$ (Å)
Pd/C	20	3.9	3.949	100	2.273
PdFe/C	19	3.8	3.922	75:25	2.261
PdIr/C	18	3.7	3.901	82:18	2.247
PdFeIr/C	15	3.4	3.889	49:31:20	2.242
Pd/C <sup>a</sup>	19	3.6	3.904	100	–
Pd <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> /C <sup>a</sup>	20	2.4	3.918	44:56	–

<sup>a</sup> Commercial catalysts used as anode in DMFC test station.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Fecha: 22/07/2019 01:46:49  
 Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA 22/07/2019 06:45:40  
 Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA 22/07/2019 09:20:21

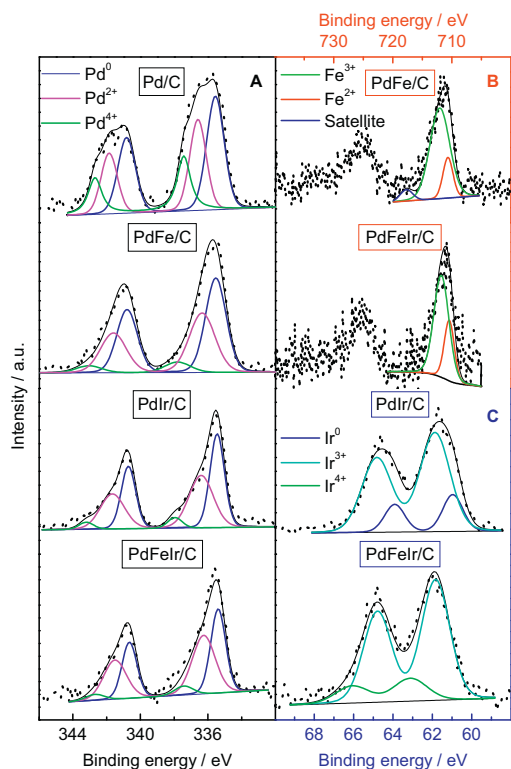


Fig. 2. Pd2d (A), Fe2p (B) and Ir4f (C) core-level spectra of Pd/C, PdFe/C, PdIr/C and PdFeIr/C.

guishable doublets of different intensity. For the Pd 3d<sub>5/2</sub> transition, the components at 335.3 ± 0.2, 336.3 ± 0.2, 338.1 ± 0.6 eV are attributed to Pd<sup>0</sup>, PdO and PdO<sub>2</sub> species, respectively [41]. XPS quantitative analysis for all carbon-supported Pd materials shows an increment and decrement of metallic Pd and PdO<sub>2</sub> species with the metallic alloy formation, which is indicative of charge transfer from the foreign element/s to Pd. The last is supported by the shift toward lower binding energies (BE) of Pd<sup>0</sup> and Pd<sup>+2</sup> species with the insertion of the foreign element.

The Fe 2p spectrum consists of two signals associated to the 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> transitions (Fig. 2b) [42]. The former was deconvoluted in two distinguishable curves of different intensity. Thus, the Fe 2p<sub>3/2</sub> component at 710 ± 0.4 eV is attributed to mixtures of FeO and Fe(OH)<sub>2</sub> species (Fe<sup>2+</sup>), whereas the signal at 711 ± 0.1 is related to Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> species richer in the latter, in the form of FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The shake-up satellites lines at ca. 717.69 eV confirm last species. It is noticeable the rise of Fe<sup>2+</sup> species at 710 eV and the decrease of the signal at higher energy values (711 eV) at the ternary catalyst. In other words, the introduction of iridium induces a charge transfer to iron and consequently Fe<sup>2+</sup> species rises. The last is supported by the XPS spectra of Ir 4f orbitals that are depicted in Fig. 2c and their analysis reported in Table 2. Thus, the Ir 4f signal was deconvoluted into three distinguishable doublets of different intensity. The 4f<sub>7/2</sub> peak occurring at B.E. of 60.9, 61.8–61.9 and 63.1 eV were attributed to Ir<sup>0</sup>, Ir<sup>3+</sup> and Ir<sup>4+</sup> species [43–45]. Noticeable is the absence of metallic iridium in the ternary catalyst surface.

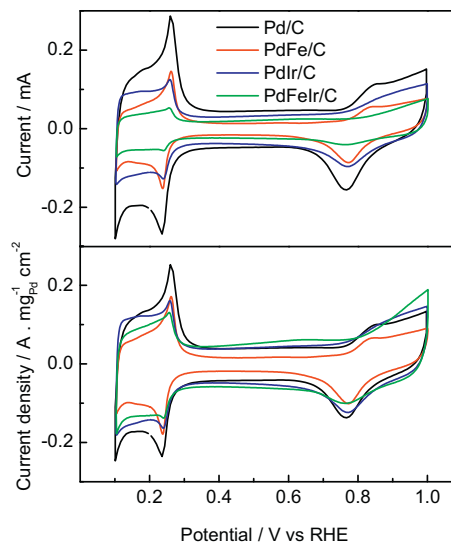


Fig. 3. Blank voltammetry for catalysts in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0.02V s<sup>-1</sup>. Current is depicted as measured (top panel) or normalized by the geometric area and mass of Pd (bottom panel).

In addition, XPS analysis shows a slight surface increment of iron for the binary and ternary catalysts. The other elements remain similar to those atomic ratios observed for the bulk material by EDX analysis. Thus, carbon supported materials with specific physico-chemical properties were obtained and different catalytic activity as well as performance toward the ORR and MOR are expected.

### 3.2. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry

Fig. 3 shows the blank cyclic voltammograms (CVs) for all synthesized catalysts in the supporting electrolyte. Top panel depicts the faradaic currents as they are recorded, whereas the bottom panel illustrates the faradaic current normalized by the mass of Pd. It can be observed that Pd/C reveals the typical profile of Pd polycrystalline, i.e., hydrogen adsorption/desorption and oxide oxidation/reduction regions are clearly observed at  $E < 0.4$  V and  $E > 0.6$  V, respectively [46]. The voltammetric profile when iron is introduced in the catalyst is similar to that for Pd but lower currents are achieved. It seems that a homogeneous blockage of Pd surface occurs by deposition of other non-active element. On the other hand, an additional effect is observed by Ir introduction in the sample. Firstly, the onset for Pd oxidation is delayed, which is associated to an inhibition of the chemisorption of OH from water dissociation on Pd sites [15,47]. Secondly, the reversible peaks at ca. 0.25 V associated to hydrogen adsorption/desorption on Pd open surface strongly decrease. The last resembles to preferential metal deposition along the Pd open surface sites. However, the effects observed with both foreign materials could be also related to electronic and structural modifications by introduction of other atoms into the crystal structure of Pd. In this sense, an important lattice strain is observed with the insertion of iridium into the metallic alloy. Then, the ternary material develops a voltammetric profile between those observed by PdIr and PdFe catalysts, although the highest inhibition toward the water dissociation (Pd oxide formation) on this material is discerned.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

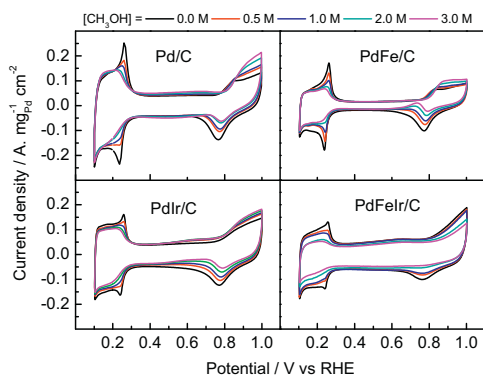
22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

**Table 2**  
 Binding energies (e.V.) and relative intensities (%) of the species from XPS.

Element Catalysts	Palladium			Iron			Iridium				Surface composition
	Pd Pd <sup>0</sup>	PdO Pd <sup>2+</sup>	PdO <sub>2</sub> Pd <sup>4+</sup>	FeO Fe <sup>2+</sup>	FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Satellite Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Ir <sup>0</sup>	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ir <sup>3+</sup>	Ir <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ir <sup>4+</sup>		
Pd/C	335.5 (43)	336.6 (41)	337.4 (16)	–	–	–	–	–	–	100	
PdFe/C	335.5 (52)	336.3 (41)	337.8 (7)	710.7 (18)	712.0 (82)	717.7	–	–	–	54:46	
PdIr/C	335.4 (49)	336.4 (46)	337.9 (5)	–	–	–	60.9 (20)	61.9 (80)	–	77:23	
PdFeIr/C	335.3 (46)	336.2 (48)	337.4 (6)	710.5 (28)	711.8 (72)	–	–	61.8 (82)	63.1 (18)	47:35:18	



**Fig. 4.** Cyclic voltammograms for catalysts in 0, 0.5, 1, 2 and 3 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 0.02 V s<sup>-1</sup>.

Also a reduction of the double layer charge (capacitive currents) with the introduction of iron in the sample is evidenced. The last can be related to faster kinetic of electron transfer or to a reduction of the porosity of the material. It is reasonable to attribute this effect to a lower resistance of the electronic transfer by Fe species on the surface due to the main porosity of the sample is delivered by the catalyst support, which is the same for all catalysts.

In this context, in reference [16] Pd/C, Pd<sub>3</sub>Fe/C and Pd<sub>2</sub>FeIr/C catalysts were prepared via an organic colloid method in an ethylene glycol (EG) solution, and the electrochemical profiles of the catalysts in perchloric acid for those materials are somehow different to the achieved in the current work. Main differences may reside in the counter anion (perchlorate instead of sulphate) and the different synthetic routes to prepare the catalysts.

Fig. 4 shows the catalytic activity toward methanol oxidation for all catalysts in absence of oxygen. First of all, a poor catalytic activity toward alcohol oxidation for all Pd-based catalysts can be established. Nonetheless, the rise in alcohol concentration inhibits the hydrogen adsorption/desorption at ca. 0.25 V and Pd oxide formation on the materials. The last can be discerned from the lower charge of the cathodic peak at ca. 0.8 V associated to the reduction of Pd oxide with the rise of alcohol concentration. In addition, methanol oxidation can be distinguished as an anodic contribution at E > 0.5 V for PdIr/C and at E > 0.8 V for Pd/C and PdFe/C electrodes during the positive scan and as a mix current (methanol oxidation + Pd oxide reduction) during the cathodic scan at potential lower than 0.8 V. The last is clear for PdFe/C materials, although a small but visible anodic features can be discerned at Pd/C and PdIr/C electrodes during the cathodic sweep. Remarkably, the three-metallic catalyst does not oxidize methanol, but it adsorbs on the catalyst surface inhibiting the hydrogen adsorption and water dissociation reactions. These effects can be established from the decrease in the currents associated to the hydrogen adsorption/desorption at E < 0.4 V and Pd oxide forma-

tion/reduction reactions at E > 0.6 V with the rise of the methanol concentration.

These results are of paramount importance due to physicochemical parameters control the mechanism and rate of water dissociation and methanol oxidation reactions. Dilution of the active site could be invoked to understand the activity toward the methanol oxidation reaction, since Pd loading decreases in the following way: 225 μg cm<sup>-2</sup> (Pd/C) > 165 μg cm<sup>-2</sup> (PdFe/C) > 156 μg cm<sup>-2</sup> (PdIr/C) > 80 μg cm<sup>-2</sup> (PdFeIr/C). Nevertheless, it cannot be the main responsible for the observed due to iron segregates to the catalyst surface and therefore PdFe/C materials may present the highest Pd dilution effect. Contrary to expectations, PdFe/C is one of the most active materials for the alcohol oxidation reaction. Surface structure and electronic considerations may explain the experimental results. In this sense, metallic Pd atoms forming an open surface structure strongly decrease with Ir insertion and thus the activity toward the methanol oxidation reaction. The last is supported by the XRD analysis in which the lattice parameter and therefore lattice strain increase with Fe and specially with Ir introduction into the catalytic material. It is noticeable that methanol essentially adsorbs on Pd open surface sites for Pd/C, PdFe/C and PdIr/C materials. A complete different behavior is observed for the ternary catalyst in which a preferential methanol adsorption site is not perceived and that the hydrogen adsorption state is almost inhibited with the highest methanol concentration used. Moreover, methanol does not oxidize on the ternary catalyst in the working potential range, and Pd oxides formation is inhibited by methanol adsorption. Therefore, surface structure parameters such as the most packed surface and the lowest particle size in conjunction with electronic considerations like the absence of metallic iridium make the ternary catalyst unique.

### 3.3. Electrochemical characterization by rotating disk electrode (RDE)

In order to evaluate the catalytic activity toward the ORR on the synthesized materials in absence and presence of methanol, RDE experiments were carried out. Fig. 5 shows polarization curves recorded at 1600 rpm in absence (a) and presence of alcohol (b and c) for all carbon supported catalysts. In order to clarify and stress the alcohol effect, only the lowest (0.5 M) and the highest (3 M) alcohol concentrations are depicted in Fig. 5. Two typical potential regions can be discerned; (i) at high overpotentials (E < 0.5 V), in which the reaction is controlled by diffusion of O<sub>2</sub> toward the catalytic surface, and (ii) at low overpotentials (E > 0.5 V), in which the reaction is governed by kinetic and diffusion processes [48]. The left panels of Fig. 5 assume that all catalysts have the same amount of active sites with same behavior toward alcohol tolerance (surface blockage) at low potentials (0.2 V), and therefore their current intensities were matched at this potential. In this way, it is easy to analyze the ORR activity and the alcohol tolerance for each catalyst in the low overpotential region (1.0–0.5 V). First of all, it is observed that all Pd-based catalysts develop higher alcohol tolerance than Pt-based materials [15,16]. Secondly, bi- and tri-metallic catalysts improve the ORR in absence and presence of methanol respect to Pd/C material, but some differences can be established between

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

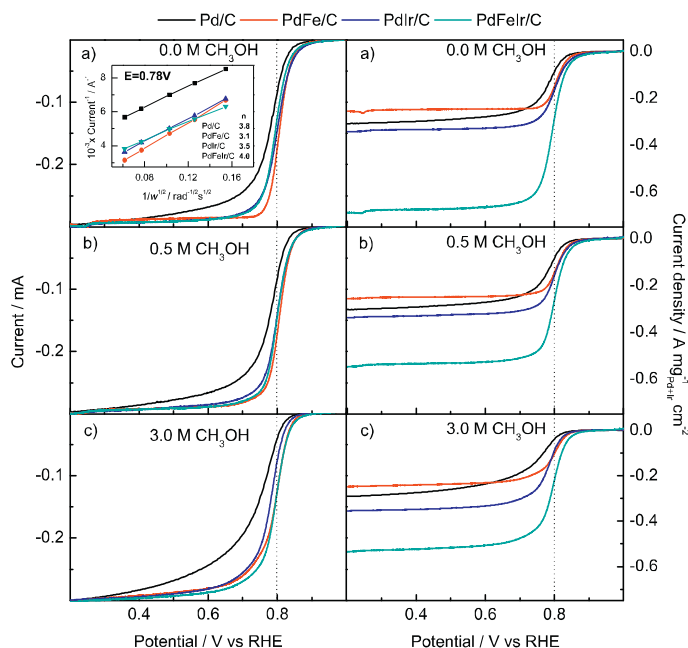
Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21





**Fig. 5.** Linear sweep voltammetry curves for catalysts recorded in 0, 0.5, 1, 2 and 3 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 1600 rpm and 2 mV s<sup>-1</sup>. Current is depicted as measured (left panels) or normalized by the geometric area and the mass of noble metals (right panels).

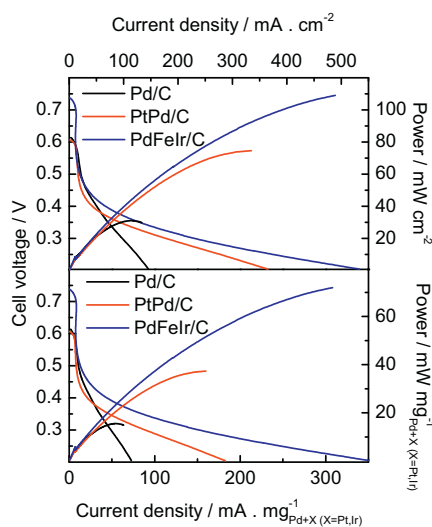
**Table 3**  
 Efficiencies of the DMFCs from the top panel of Fig. 6 at 0.1 A cm<sup>-2</sup>.

MEA	Cell voltage @ 0.1 A cm <sup>-2</sup> (V)	$\eta_V$ (%)	$\eta$ (%)
PdFeIr	0.40	34	32
Pd <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub> <sup>a</sup>	0.34	29	28
Pd <sup>a</sup>	0.29	25	24

<sup>a</sup> Commercial catalysts.

them. Thus, PdFe/C develops the highest activity toward the ORR in absence of alcohol, but its performance decreases with the alcohol concentration. On the other hand, the current profile delivered by the PdIr/C material remains similar in the presence of alcohol, but the intensity decreases with the alcohol concentration. Finally, the ternary catalyst is the material with the major methanol tolerance and therefore it develops the highest performance toward the ORR at the highest alcohol concentration (left panel of Fig. 5c), in accord with a previous work [16]. Remarkably is the agreement with the previous voltammetric experiments, in which the highest tolerance to methanol was achieved with the tri-metallic catalyst (Fig. 4). Therefore, the catalytic activity toward the ORR in presence of high alcohol concentration (3 M) follows the subsequent order: PdFeIr/C > PdFe/C > PdIr/C > Pd/C.

The right panels of Fig. 5 shows the same experiments than those depicted in the left panels, but the currents are normalized with respect to the amount of mass of both noble metals (Pd + Ir) and the geometric area, and therefore the mass activity of the precious metals can be discerned. The highest mass activity of the tri-metallic catalysts toward the ORR in absence and presence of alcohol in the solution is clearly observed. Independently of the alcohol concentration, the mass activity toward the ORR follows the subsequent trend: PdFeIr/C > PdFe/C > PdIr/C > Pd/C.



**Fig. 6.** Voltage vs Current and Power vs Current curves for single DMFC. Current and Power are depicted as measured (top panel) and normalized by the mass of noble metals (bottom panel). Cathode catalyst: Pd, PdPt and PdFeIr at loading of 2.0 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>. Anode: PtRu/C at loading 1.0 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>. T<sub>cell</sub> = 60 °C. Anode fed with 2.0 M CH<sub>3</sub>OH and 1.5 mL min<sup>-1</sup>. Cathode fed with humidified O<sub>2</sub> at 50 mL min<sup>-1</sup>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Another important issue is the mechanism and the kinetic of the ORR occurring at the catalysts. However, this subject is out of the current work and only main results are indicated. Thus, according to the Koutecky–Levich theory the electron transfer number during the ORR process is close to four for all catalysts, which indicates that oxygen is fully reduced at the electrode surfaces (inset of Fig. 5a).

Therefore, results depicted at Figs. 4 and 5 indicate an elevated activity toward the ORR and high methanol tolerance of the ternary catalyst, which may produce a high reduction cost of the catalytic material. In this context, it is important to note that methanol acts as simple “third body effect” at this material, in which the adsorbed molecules block the surface sites but does not oxidize, and consequently a better performance as cathode in a DMFC is expected, i.e., the mixed potential at the cathode should be avoided.

### 3.4. Test in single direct methanol fuel cell (DMFC)

The top panel of Fig. 6 shows the voltage–current density and power–current density curves registered in the single DMFC operating with a 2 M aqueous methanol at 60 °C and atmospheric pressure for the MEA with a composition PtRu/C[N115]/PdFeIr/C. The cathode was fed with pure O<sub>2</sub> to maximize its activity. In addition, polarization curves corresponding to commercial Pd/C as reference and commercial Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C that develops the highest catalytic activity toward ORR in presence of methanol [49–51] were included as comparison.

It is apparent that the open circuit voltage (OCV) given by the MEA with PdFeIr/C catalyst is around 0.125 V higher than those given by the MEAs with Pd/C and Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C catalysts. This indicates that the trimetallic catalyst has improved tolerance toward methanol oxidation, because the methanol crossover is highest at the OCV [52]. This result is in agreement with those observed in half-cell configuration in which methanol adsorbs but it does not oxidize on the ternary catalyst. Indeed, the improved methanol tolerance directly affects the OCV in which the voltage loss by the “mixed potential” effect decreases at the ternary catalysts.

The best performance was obtained from the MEA that incorporated the PdFeIr/C catalyst. Thus, at a practical voltage of 0.350 V the current density delivered by this MEA was 0.130 A cm<sup>-2</sup> (45.5 mW cm<sup>-2</sup>), while the MEAs with Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C and Pd/C delivered 0.094 (32.9 mW cm<sup>-2</sup>) and 0.071 (24.8 mW cm<sup>-2</sup>) A cm<sup>-2</sup>, respectively. Furthermore, the behavior of the catalysts in the single DMFC reflects the results of anode polarization experiments found in MEAs. This could be tentatively extended to previous results in the literature obtained in three-electrode cells to predict a good approach when applied to real fuel cells.

To gain more insight about the fuel cell properties in the operating region of the polarization curve, it is possible to estimate the overall efficiency of the DMFCs, under the conditions that the methanol oxidation gives 6 mol e<sup>-</sup>/mol CH<sub>3</sub>OH [53,54], which is equal to:

$$\eta = \eta_{rev.} \times \eta_V$$

where  $\eta_{rev.}$  is the thermodynamic efficiency of the reaction taking place in the DMFC (0.967) under standard conditions [53,54], and  $\eta_V$  is the voltage efficiency. The latter is defined as:

$$\eta_V = \frac{\Delta V}{\Delta E_{rev.}}$$

where  $\Delta V$  is the actual fuel cell voltage at given current density and  $\Delta E_{rev.}$  is the electromotive force at the same temperature and pressure (approximately 1.18 V) [53,54]. According to the data reported in Table 3, the use of a cathode with enhanced activity and specificity toward the ORR, like PdFeIr/C, positively influence the DMFC efficiency.

Furthermore, the bottom panel of Fig. 6 shows the voltage and power vs current curves but normalized by the total noble-metal mass activity, which is of paramount importance in a practical and economical point of view. Accordingly, the ternary catalyst in comparison to Pd/C and Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C developed a rise of 146% and 87% in terms of current and power density at 0.35 V.

Consequently, a low-cost material with enhanced activity and specificity toward the ORR was developed. Since PdFeIr/C carries higher catalytic activity and specificity comparing with commercial Pd/C and Pd<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>/C, less precious metal will be required for higher performance and it will in turn reduce the cost of fuel cell materials, e.g., in the current conditions the cathodic material cost is reduced until a 79% respect with PdPt/C and a 46% to Pd/C catalyst. The improvement in both power output and OCV is related to the third-body effect of methanol on the ternary catalyst that is produced by electronic and geometric factors, which is for our knowledge the first time acquired in DMFC.

## 4. Conclusions

In the present work, low-cost carbon-supported Pd and Pd-based alloys (PdFe/C, PdIr/C, PdFeIr/C) with elevated catalytic activity and high specificity toward the ORR were successfully synthesized by the borohydride method to be used as cathodic material in a DMFC.

Physicochemical characterization indicated similar crystallite size of ca. 4 nm for all catalysts. In addition, XRD and XPS analysis showed the importance of the alloy formation and the electronic charge transfer from Fe and/or Ir to Pd. Thus, voltammetric analysis revealed the high impact of the material surface structure for the catalysis, in which methanol adsorbs but not oxidize on the PdFeIr/C catalyst. Furthermore, it was observed that iridium introduction into the Pd-based catalyst enhance the methanol tolerance and inhibits the water dissociation reaction and hence the oxidation of the catalyst surface. Indeed, absence of metallic iridium (Ir<sup>0</sup>) and presence of iron (Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) and iridium (Ir<sup>+3</sup> + Ir<sup>+4</sup>) oxides into specific surface sites are the key species for the enhanced activity toward the ORR in presence of dissolved methanol. Consequently, the best performance in DMFC was achieved with a cathode containing PdFeIr/C catalyst.

These results are of paramount importance since the development of good and low-cost catalysts for ORR in the presence of alcohol is crucial for the introduction of direct methanol fuel cells in the energy market.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support given by the Spanish MINECO under projects CTQ2011-28913-C02-02 and ENE2014-52158-C2-2-R (co-funded by FEDER).

## References

- [1] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem* 128 (2000) 162–193.
- [2] F. Segura, J.M. Andu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2309–2322.
- [3] B.L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5–39.
- [4] S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, S.L. Ho, U.A. Hasran, *J. Power Source* 163 (2007) 743–754.
- [5] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 6902–6916.
- [6] E. Antolini, *J. Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [7] F.A. De Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen, *Fuel cells* 1 (2008) 3–22.
- [8] X. Li, A. Faghri, *J. Power Sources* 226 (2013) 223–240.
- [9] E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355–362.
- [10] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 9438–9453.
- [11] S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12624–12625.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [12] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12625–12628.
- [13] H. Liu, A. Manthiram, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 124–132.
- [14] A.V. Martínez, M.T. Rodríguez, M.G. Arzaluz, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7140–7151.
- [15] M. Neergat, V. Gunasekar, R. Rahul, *J. Electroanal. Chem.* 658 (2011) 25–32.
- [16] R. Wang, S. Liao, Z. Fu, S. Ji, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 523–526.
- [17] S. Bah, O. Savadogo, *J. Electroanal. Chem.* 636 (2009) 1–9.
- [18] C. Bianchini, P.K. Shen, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183–4206.
- [19] M. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3526–3527.
- [20] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, *Langmuir* 22 (2006) 10409–10415.
- [21] X. Wang, Y. Tang, Y. Gao, T. Lu, *J. Power Source* 175 (2008) 784–788.
- [22] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, *J. Power Source* 167 (2007) 243–249.
- [23] E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 915–931.
- [24] W. Pan, X. Zhang, H. Ma, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2456–2461.
- [25] V. Raghuvver, P.J. Ferreira, A. Manthiram, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 807–814.
- [26] Z. Peng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7542–7543.
- [27] V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22909–22912.
- [28] C.V. Rao, B. Viswanathan, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3002–3007.
- [29] R.G. Raptis, C.R. Cabrera, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11603–11612.
- [30] L. Shen, H. Li, L. Lu, Y. Luo, Y. Tang, Y. Chen, T. Lu, *Electrochim. Acta* 89 (2013) 497–502.
- [31] D.N. Son, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6200–6207.
- [32] Y. Tang, S. Cao, Y. Chen, T. Lu, Y. Zhou, L. Lu, J. Bao, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4196–4200.
- [33] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7964–7971.
- [34] M. Ramanathan, V. Ramani, J. Prakash, *Electrochim. Acta* 75 (2012) 254–261.
- [35] J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* 108 (2004) 10955–10964.
- [36] H. Ma, X. Xue, J. Liao, C. Liu, W. Xing, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8593–8597.
- [37] F.I. Pires, H.M. Villullas, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 17052–17059.
- [38] W. Vogel, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1506–1512.
- [39] E. Antolini, S.C. Zignani, S.F. Santos, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2299–2305.
- [40] E.F.A. Zeid, D.K. Hee, S. Lee, Y. Kim, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1917–1923.
- [41] W. Zhou, M. Li, O.L. Ding, S.H. Chan, L. Zhang, Y. Xue, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 6433–6442.
- [42] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574.
- [43] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 9179–9184.
- [44] D. Labou, E. Slavcheva, U. Schnakenberg, S. Neophytides, *J. Power Source* 185 (2008) 1073–1078.
- [45] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy. An Introduction to Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, United States of America, 2012.
- [46] C.A. Grde Michal, L. Mariusz, J. Gregory, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583–7598.
- [47] K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A20–A24.
- [48] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, *Langmuir* 22 (2006) 10409–10415.
- [49] Q.X.H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, *J. Phys. Chem.* 111 (2008) 5605–5617.
- [50] X.L.Y. Xu, *J. Power Sources* 170 (2007) 3627–3633.
- [51] H. Ye, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3627–3633.
- [52] R. Marchesi, P. Crassini, A. Casalegno, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 748–754.
- [53] C. Lamy, J.-M. Léger, *Advanced electrode materials for the direct methanol fuel cell*, in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999, p. 885, Ch. 48.
- [54] A.S. Arico, V. Baglio, V. Antonucci, *Direct methanol fuel cells: history, status and perspectives*, in: H. Liu, J. Zhang (Eds.), *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: from Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, pp. 3–9, Ch. 1.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Article

## Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes

Luis M. Rivera Gavidia<sup>1</sup>, David Sebastián<sup>2</sup>, Elena Pastor<sup>1,\*</sup>, Antonino S. Aricò<sup>2</sup>  
and Vincenzo Baglio<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife 38200, Spain; lriverag@ull.edu.es

<sup>2</sup> Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", CNR. Via Salita S. Lucia sopra Contesse 5, Messina 98126, Italy; sebastian@itae.cnr.it (D.S.); arico@itae.cnr.it (A.S.A.)

\* Correspondence: epastor@ull.edu.es (E.P.); baglio@itae.cnr.it (V.B.); Tel.: +34-922-318-002 (E.P.); +39-090-624-237 (V.B.)

Academic Editor: Douglas Ivey

Received: 17 March 2017; Accepted: 22 May 2017; Published: 25 May 2017

**Abstract:** Direct methanol fuel cells (DMFCs) are electrochemical devices that efficiently produce electricity and are characterized by a large flexibility for portable applications and high energy density. Methanol crossover is one of the main obstacles for DMFC commercialization, forcing the search for highly electro-active and methanol tolerant cathodes. In the present work, carbon-supported Pd and PdFe catalysts were synthesized using a sodium borohydride reduction method and physico-chemically characterized using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray techniques such as photoelectron spectroscopy (XPS), diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDX). The catalysts were investigated as DMFC cathodes operating at different methanol concentrations (up to 10 M) and temperatures (60 °C and 90 °C). The cell based on PdFe/C cathode presented the best performance, achieving a maximum power density of 37.5 mW·cm<sup>-2</sup> at 90 °C with 10 M methanol, higher than supported Pd and Pt commercial catalysts, demonstrating that Fe addition yields structural changes to Pd crystal lattice that reduce the crossover effects in DMFC operation.

**Keywords:** palladium; iron; direct methanol fuel cell; oxygen reduction reaction; methanol tolerance

### 1. Introduction

High energy conversion systems are required to satisfy global consumption demand. Fossil fuel usage is causing gradual environmental deterioration due to CO<sub>2</sub> emission into the atmosphere [1], and consequently, the search for novel substitute sources is vital. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) technology is an innovative alternative to efficiently produce cleaner energy. Among these, direct methanol fuel cells (DMFCs) are supplied with methanol solutions as fuel at the anode. In contrast to other fuels derived from petroleum and organic sources, methanol has the largest oxidation electro-activity [1,2]. Commonly, DMFCs are used in portable systems due to their versatility and easy re-fueling and because they are very appealing from economic and environmental points of view [2–4]. However, a few technical barriers restrict DMFC commercialization; the main concerns are (i) the slow electro-kinetics of methanol oxidation and oxygen reduction at the anode and cathode, respectively, at low temperatures, forcing the use of platinum-based catalysts [3]; (ii) membrane degradation; (iii) performance loss due to methanol crossover caused by the low tolerance to permeated methanol of the cathodic catalysts commonly used (Pt) [4,5]. Nevertheless, all the other components, such as the cell housing, bipolar plates, gaskets and stack auxiliaries, also contribute to DMFC durability issues [3,5]. The methanol crossover above refers to the permeation of methanol through the

Materials 2017, 10, 580; doi:10.3390/ma10060580

www.mdpi.com/journal/materials

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

electrolyte from the anode to the cathode, which causes a substantial performance decrease due to the formation of a mixed potential at the cathode [6–9]. Great efforts have been made to overcome these problems, particularly to replace the platinum based catalysts with non-noble metals [10] or other cheaper noble metals to be used as methanol tolerant cathodes, such as palladium [11]. It is well known that palladium-based catalysts present a good methanol tolerance as fuel cell cathodes [12] since the methanol oxidation process is negligible on Pd in acid media [13]. In this context, there are some recent investigations explaining the methanol tolerance of Pd-based cathodes; e.g., DFT studies of methanol adsorption on a Pt and Pd single layer composed of thirteen atoms showed how platinum distorts the molecular structure of the adsorbed methanol and favors its deprotonation in the first step of methanol oxidation process [14]. However, the deprotonation of methanol on palladium is kinetically and thermodynamically not favored, which is attributed to the Pd and Pt d-orbital extension difference. It is also known that Pd alloys with several 3d transition metals present higher oxygen reduction reaction (ORR) electro-activity than pure Pd [15]. Metals like Cu, Fe [13,15], Ni, Cr, Co [16,17], have been deeply studied for improving ORR activity and methanol tolerance and, therefore, minimizing the crossover effects [13,15–17]. On the other hand, core-shell palladium nanoparticles represent a good alternative as a cathodic material [18]. In this sense, Jia X. Wang et al. showed how a Pt monolayer growth (shell) on Pd with PdCo as the core exhibited prominent activity enhancement compared to Pt nanoparticles, due to strain and surface contraction effects. Likewise, Ru@Pd-Pt compared to Pd@Pt core shell structures, with low metal loading  $\sim 0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  at the PEMFCs cathode side, exhibited a high performance attributed to Ru core electronic interaction with the Pd-Pt alloy shell [19]. It is often reported that Pd-d electron filling from another transition metal promotes a decrease of the density of states (DOS) due to the hybridization of the d-band of Pd by the incorporation of a second electropositive metal; thus, the adsorbed oxygen bonds are weakened and the dissociation mechanism is more feasible [15,16].

Previously, we proposed a trimetallic PdFeIr/C catalyst as a novel DMFC cathode due to its high tolerance toward methanol crossover effects, as demonstrated both in rotating disk electrode (RDE) experiments in half-cell configuration and at the cathode of a DMFC in single-cell tests. This was attributed to the surface composition rich in iron and iridium oxides. Nevertheless, a PdFe/C (without iridium) exhibited a similar behavior than PdFeIr/C in the kinetic region of ORR polarization curves in RDE experiments [13]. Despite PdFeIr/C's low Pd content, the presence of iridium results in a cost increase compared to bimetallic PdFe catalyst for equivalent Pd loadings in the electrode. From that point of view, this modification represents inherent cost savings and, for this reason, we have decided to study the DMFC performance of the bimetallic catalyst in depth in this work.

## 2. Results

### 2.1. Physico-Chemical Characterization of the Synthesized Materials

PdFe/C and Pd/C were synthesized as described in the experimental section of this paper. The real atomic composition of the prepared catalysts, together with a commercial one (Pd/C ETEK), was determined by energy-dispersive X-ray (EDX) technique, and the data are depicted in Table 1. The results confirm that the metal loading of in-house prepared catalysts (Pd/C and PdFe/C) is close to 20 wt. % and the Pd:Fe atomic ratio is close to 3:1 for the PdFe/C catalyst. STEM images (Figure S1) show a homogeneous distribution of Pd and Fe for the PdFe/C catalyst confirming the atomic ratio from EDX (Figure S2).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

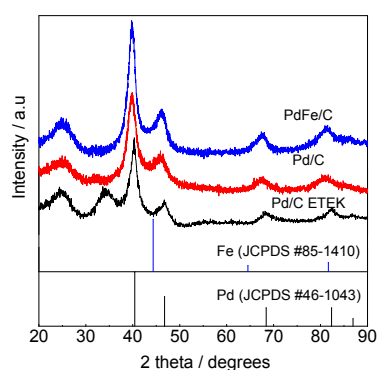
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

**Table 1.** Physico-chemical properties of the Pd-based catalysts.

Catalysts	Crystallite Size <sup>1</sup> (nm)	Interplanar Spacing <sup>1</sup> (Å)	Lattice Parameter <sup>1</sup> (Å)	Particle Size <sup>2</sup> (nm)	Interplanar Spacing <sup>2</sup> (Å)	Pd:Fe Atomic Ratio <sup>3</sup> (at %)	Metal Loading <sup>3</sup> (wt %)
Pd/C	3.9	2.273	3.949	4.7 ± 0.7	2.305	-	20
PdFe/C	3.8	2.261	3.922	4.6 ± 0.5	2.257	76:24	19
Pd/C ETEK	3.4	2.241	3.883	4.3 ± 0.6	2.271	-	30

<sup>1</sup> XRD, <sup>2</sup> TEM, <sup>3</sup> EDX.

Figure 1 compares the X-ray diffractograms for Pd-based materials. The first peak at ca.  $2\theta = 25^\circ$  for all diffractograms corresponds to (002) reflection of carbon support [19–21]. The other displayed five peaks are characteristic of the face-centered-cubic (fcc) crystalline structure of palladium (JCPDS #46-1043) [13,19], ascribed to the (111), (200), (220), (311) and (222) reflections. A pronounced diffraction peak close to  $35^\circ$  was observed in the Pd/C commercial catalyst, which can be attributed to the main reflection of Pd oxide-hydroxide species (PdO·xH<sub>2</sub>O, JCPDS #09-0254) [22]. A shift of Pd-related diffraction peaks of Pd/C and PdFe/C to lower  $2\theta$  values than the benchmark Pd/C-ETEK was also observed, which is confirmed by the lattice parameter enlargement for Pd/C and PdFe/C catalyze (Table 1). The slight contraction in latter (3.922 Å) compared to Pd/C (3.949 Å) can be ascribed to the alloy formation due to Fe insertion into the Pd crystalline structure [13,23,24]. Pd fcc structure has been reported to change when incorporating some transition elements with different atomic radius inside the Pd structure (e.g., Co [16], Ag [25], Ni [16,17], Fe [17,24]). It is known that the shift in XRD reflections can be attributed to alloy formation, increasing or decreasing according to the second metal atom size, producing a contraction or enlargement of the lattice parameter [17]. In our case, the reduction with sodium borohydride appears to promote a contraction of the Pd unit cell in the PdFe catalyst. The crystallite sizes, calculated by the Scherrer equation using Pd (220) peak, and the interplanar spacing, are reported in Table 1. The Pd crystallite size of Pd/C and PdFe/C catalysts are very similar [13], while the commercial Pd/C presents a slightly lower value.



**Figure 1.** XRD patterns of Pd-based catalysts.

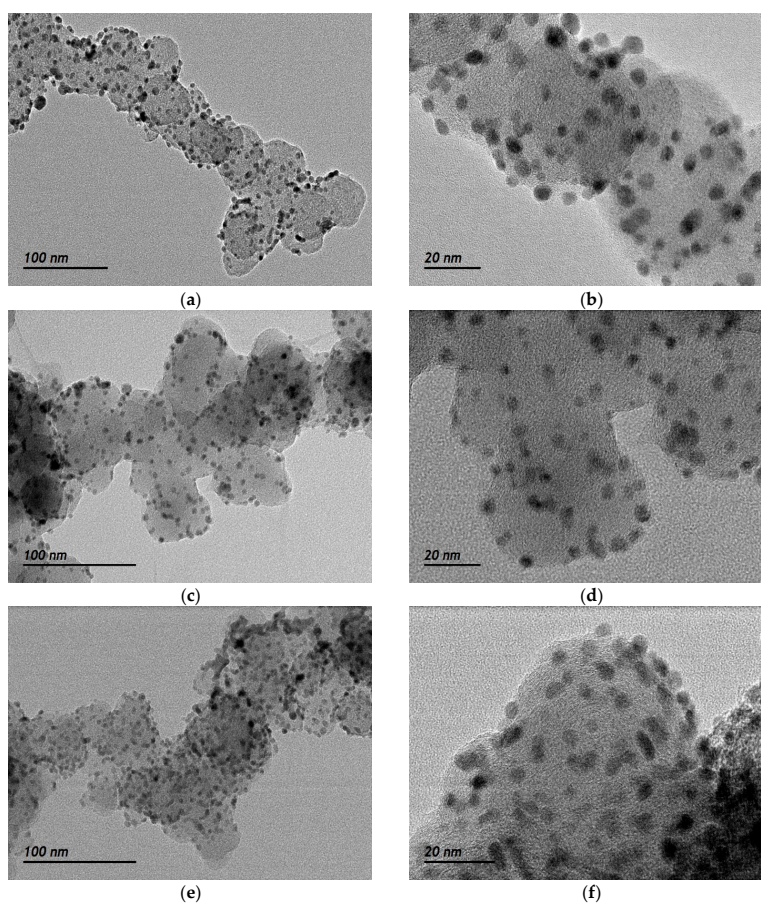
The Pd nanoparticles sizes and dispersion on the carbon support were evaluated by transmission electron microscopy (TEM). Figure 2 depicts the TEM micrographs at different magnifications for Pd/C, PdFe/C and Pd/C-ETEK. Spherical Pd-based nanoparticles with homogenous distribution on the carbon support were observed for all the catalysts. The particle size histograms (Figure 3) indicate slightly different distributions. The average particle sizes determined from TEM (Table 1) are higher than XRD crystallite sizes but with the same trend. The Gaussian fit of the particle size distributions (continuous line in Figure 3) reveals some agglomeration for both Pd/C and PdFe/C,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

since the distributions are asymmetrical with some more particles being larger than the average sizes. These results are in agreement with previous works where the borohydride method and other similar synthesis methods for carbon-supported nanoparticles have been used [26–28]. High resolution TEM micrographs (Figure 4) show ordered equidistant fringes for Pd with preferential orientation, as indicated in the images. The line profiles analysis of these images suggests the (111) planes are predominant [29,30]. Interestingly, the interplanar spacing decrease (Table 1) reflects the modification of the fcc Pd lattice by intercalation of Fe in the PdFe/C catalyst [24], also as confirmed by XRD analyses. Nevertheless, the interplanar spacing values determined by TEM analysis do not follow the same trend as those from XRD patterns since it is slightly lower for Pd/C-ETEK than for the PdFe/C catalyst.



**Figure 2.** TEM images of (a) Pd/C at low magnification; (b) Pd/C at high magnification; (c) PdFe/C at low magnification; (d) PdFe/C at high magnification; (e) Pd/C-ETEK at low magnification; (f) Pd/C-ETEK at high magnification.

X-ray photoelectron spectra (XPS) of the Pd-based catalysts are shown in Figure 5. XPS analysis allowed determining the surface composition of each material. At a glance, it is possible to identify the

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

photoelectron lines associated with metal composition in each catalyst: Pd 3d, Fe 2p, C 1s and O 1s core level were clearly identified [13,31]. As well, Auger lines localized at high binding energy values of several elements can be seen. In this sense, different Auger contributions can be observed, as indicated in the figure: Pd MNV, Pd MVV, Fe LMM and O KLL. As can be seen, the O KLL Auger lines in the PdFe/C have a significant intensity compared with the other two catalysts, which is attributed to iron oxides. The oxide amount present on the catalysts surface and the binary alloy produces a superficial metallic Pd rise. On the other hand, Pd/C-ETEK surface composition is almost the same as Pd/C (Figure S3 and Table S1). Atomic compositions estimated by XPS have already been reported [13].

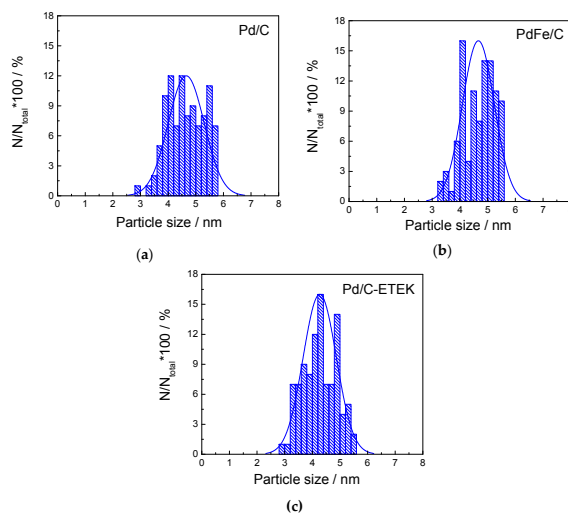


Figure 3. Particle size distribution histograms from TEM images of (a) Pd/C; (b) PdFe/C; (c) Pd/C-ETEK.

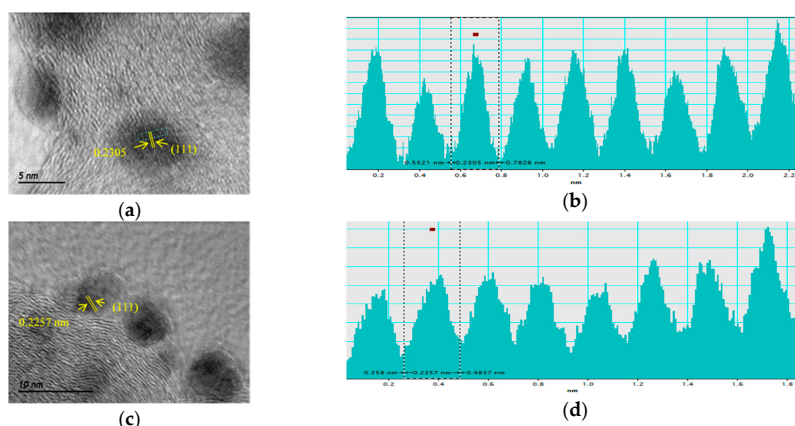


Figure 4. Cont.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

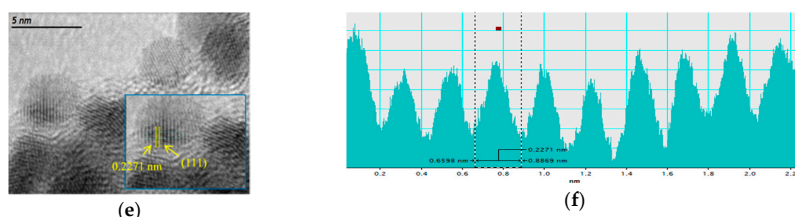
Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

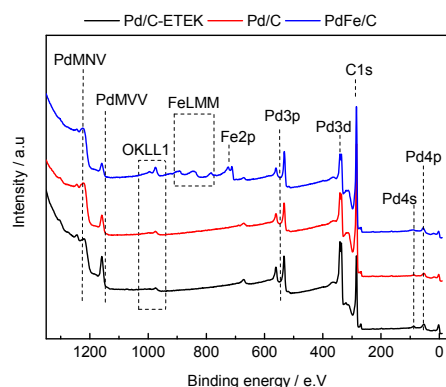
Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21





**Figure 4.** Analysis of interplanar spacing measurement from HRTEM images (a,c,e) for (a,b) Pd/C, (c,d) PdFe/C, (e,f) Pd/C-ETEK.



**Figure 5.** X-ray photoelectron survey spectra of Pd-based catalysts.

## 2.2. Electrochemical Performances of Pd-Based Catalysts in DMFC

The electrochemical behavior of all homemade materials in this work was studied at the cathode side of a DMFC and compared with commercial catalysts: the Pd/C-ETEK and a Pt/C (Alfa Aesar, 2.4 nm crystallite size). Methanol concentration and temperature effects have been studied. Figure 6a–d shows the polarization and power density curves with 1 M, 5 M and 10 M methanol concentration at two different temperatures (60 and 90 °C) for the MEAs based on Pd/C, PdFe/C, Pd/C-ETEK catalysts and Pt/C-AlfaAesar, respectively. The anode (PtRu black) and membrane (Nafion® 115) were kept constant in all MEAs.

In general, a substantial performance improvement was observed with increasing temperature for all MEAs, mainly due to methanol oxidation and oxygen reduction kinetics enhancement [32,33]. All polarization curves exhibit the typical sharp potential decay at low current density associated with the activation process of both MOR and ORR, followed by a linear decay associated with ohmic losses. Some cases present an additional source of voltage decay at high current density, attributed to mass transport constraints at the electrodes. Regardless of the operating temperature, the cell voltage in the activation zone generally decreases with the increase of methanol concentration, due to the detrimental effect of methanol crossover. This is more exacerbated in the Pt/C cathode-based MEA (Figure 6d). Whereas, the voltage decrease with current associated to methanol crossover is much lower with the Pd-based cathodes, being almost negligible (few millivolts) at 60 °C. The methanol permeation rate, at a determined set of operating conditions, such as temperature and anode fuel concentration, relies mostly on membrane characteristics (composition, thickness, etc.). Considering that the tested MEAs differ only in the cathode catalyst layer, variations of potential in the low current region with methanol concentration may be attributed to methanol tolerance characteristics of the cathode. As a consequence,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

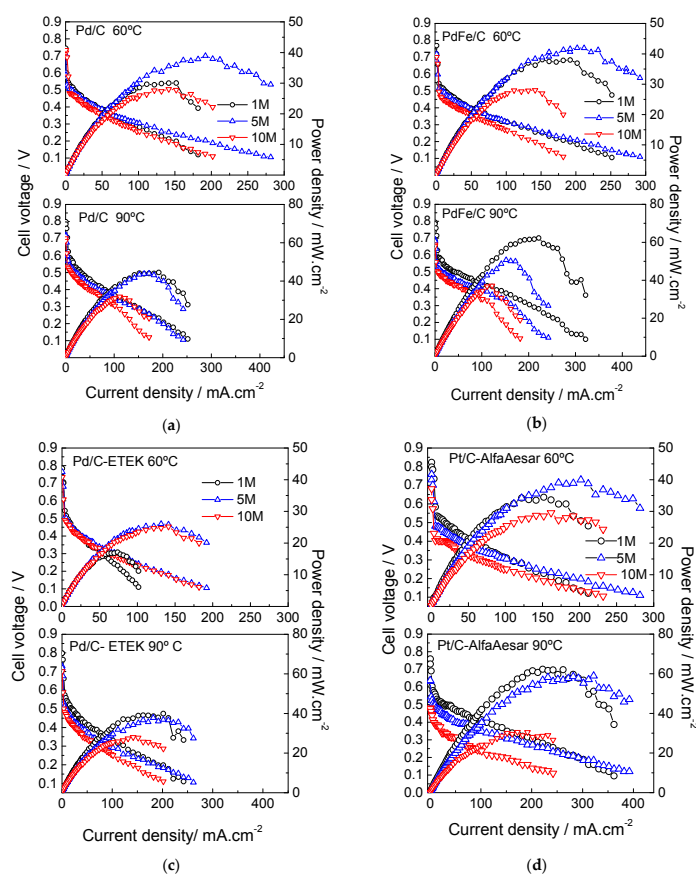
Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

the few millivolts voltage decay with Pd cathodes is a clear indication of the higher tolerance to the presence of methanol of the Pd catalysts compared to Pt. At a low methanol concentration (1 M) and 60 °C, the open circuit potential (OCP) values follow this order: PtC/-AlfaAesar > Pd/C-ETEK > PdFe/C > Pd/C. Under these working conditions, the crossover effects are not so detrimental [7,9]; thus, OCP usually increases when the temperature rises for low methanol concentrations (i.e., 1 M) [9,33,34]. However, the methanol permeation rate increases with temperature [35]. Concerning the maximum current density, Pd-based cathodes exhibit similar (PdFe/C) or lower values than the MEA equipped with a Pt catalyst. As well-known, the methanol crossover decreases with the increase of current density. Pt cathodes are more active towards the ORR than Pd in the absence of permeated methanol, and, as a consequence, moving to the low voltage region (low efficiency) leads to lesser extent of methanol adsorption on Pt.



**Figure 6.** DMFC performances (polarization and power density curves) at 60 °C (top panel) and 90 °C (bottom panel) of (a) Pd/C; (b) PdFe/C and (c) Pd/C-ETEK; (d) Pt/C-AlfaAesar.

Feeding an intermediate methanol concentration (5 M) at the same temperature (60 °C) results in a lower cell voltage at low current density (including OCP) compared to the performances with 1 M methanol. The effect of methanol crossover is further accentuated when the single cell is fed with 10 M

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

methanol. The in-house prepared Pd/C catalyst showed the highest tolerance to crossover effects in terms of voltage, followed by Pd/C-ETEK and PdFe/C, whereas Pt/C-AlfaAesar presented the highest OCP decay of 140 mV associated with the methanol concentration increase from 1 to 10 M [9,32,33]. This corroborates the low methanol tolerance for Pt-based cathodes and the great advantage of using Pd-based materials [13,23–25]. It is of great interest to reduce or, better, suppress the use of Pt for this application, favoring market access to DMFCs. In this sense, palladium-enriched catalysts for DMFC cathodes have been designed and studied by several authors [11–18,23–25]. Our current results are comparable to what has been reported by Choi et al., where a palladium-rich catalyst (Pd<sub>19</sub>Pt<sub>1</sub>/C, 2.8 nm from XRD) shows relatively larger methanol tolerance compared to Pt/C at 70 °C and 6 M methanol concentration. However, the OCP values reported are lower than those achieved in this study [34]. The same applies to Pd<sub>3</sub>Pt/C (5 nm) catalysts described by Li et al. [36], which were synthesized through a modified polyol method, where OCP values at 1 M methanol concentration and 75 °C are lower compared to those presented here for Pd-based catalysts at the same methanol concentration and 90 °C.

A comparison of the polarization and power density curves obtained with 10 M methanol at 60 °C (Figure 7a) shows the influence of high methanol concentration on the performance of different Pd-based cathodes. At low current density (<50 mA·cm<sup>-2</sup>), the best performances were attained with Pd/C and PdFe/C cathode-based MEAs, slightly better than the commercial Pd/C and all of them exceeding the performance of the commercial Pt/C. Conversely, at high current density, the polarization curve of Pt/C behaves slightly better than those of Pd-based catalysts, achieving similar values of maximum power density to the PdFe/C-related MEA. At a higher operating temperature (90 °C), the differences among different cathodes are exacerbated (Figure 7b). At low current density, in the activation region of the polarization curves, the detrimental effect of methanol crossover leads to a larger voltage decay in the commercial-based cathodes, being more dramatic in the Pt/C catalyst due to its worse methanol tolerance properties. The in-house prepared Pd/C and PdFe/C catalysts exhibit a much lower voltage drop in the low current density region. The maximum power density at 90 °C reached 37 mW·cm<sup>-2</sup> at 0.35 V for the MEA based on PdFe/C at the cathode. The introduction of Fe seems to be beneficial to operate at high temperature and high methanol concentration (high energy density DMFCs).

The OCP dependence with temperature and methanol concentration for the whole set of tested MEAs is displayed in Figure 8. The increase of methanol concentration produces, in general, a decrease of OCP for all the MEAs both at 60 °C and 90 °C, related to the increase of methanol permeation rate through the polymer membrane [35]. Pd-based cathodes exhibit the lowest decay in OCP, with 40 mV at 60 °C and 100 mV at 90 °C from 1 M to 10 M methanol. The PdFe/C catalyst is characterized by slightly higher OCP decay (70 mV and 130 mV at 60 °C and 90 °C, respectively) but much lower if compared to the Pt cathode MEA, which exhibited a loss of 140 mV at 60 °C and of 280 mV at 90 °C. The better OCP values when operating at high methanol concentration turn into an enhanced polarization behavior in the activation controlled zone of the DMFC, i.e., the high energy efficiency operating mode with a high energy density coming from the concentrated fuel.

Figure 9 shows the maximum power density values as a function of methanol concentration for the investigated catalysts at 60 °C and 90 °C. The maximum power density occurs at relatively high current densities where the methanol crossover effects are less dramatic than at low current densities. The MEA equipped with the in-house prepared PdFe/C catalyst exhibited a similar or even better maximum power density than that equipped with the Pt/C catalyst, in particular at high methanol concentration and temperature (10 M and 90 °C), where methanol crossover constraints are more pronounced, while the commercial Pd/C catalyst presented the lowest power densities. In particular, the PdFe/C catalyst presented the highest performance and at 90 °C. Taking into account that palladium is cheaper than platinum, these results highlight palladium-based formulations as a reliable alternative to Pt for cost-effective and performing high-energy-density DMFC devices.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

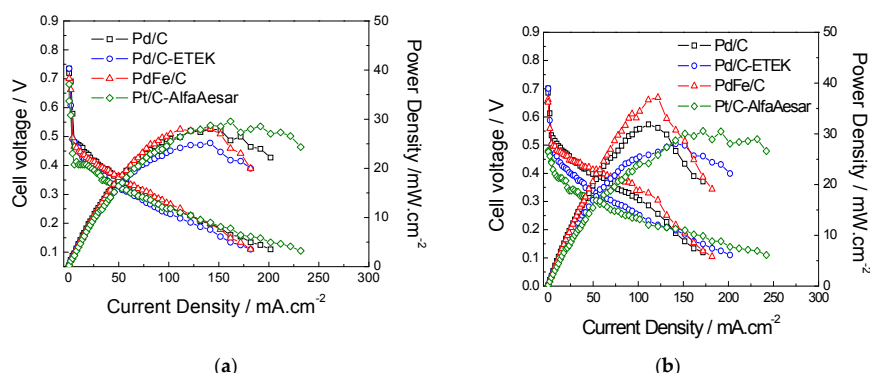


Figure 7. DMFC performance compared at 10 M of methanol concentration and at (a) 60 °C and (b) 90 °C.

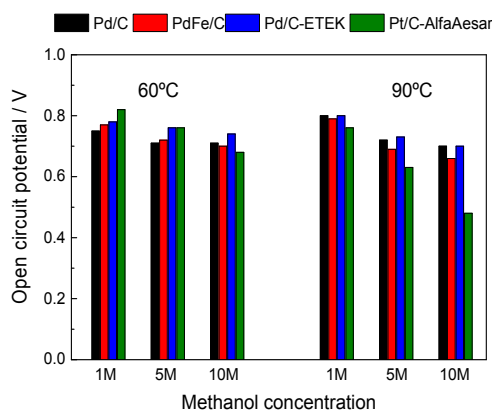


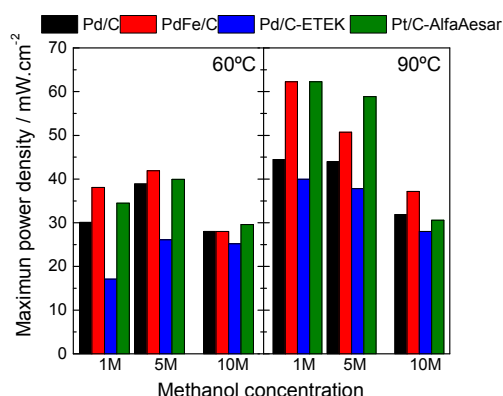
Figure 8. Dependence of open circuit potential of the MEAs studied with the working temperature and anode methanol concentration.

A DMFC stability test was carried out for the best performing cathode, PdFe/C, over 16 h at 0.4 V, with polarization curves every 20 min to evaluate cell performance, as shown in Figure 10. The current density peaks correspond to maximum current densities recorded during each polarization test at low voltage (close to 0.1 V). Initially, the steady-state current density tends to decrease with time during the first 8 h, with a decay rate of  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . The performance is partially recovered after every polarization curve, accounting for the reversible part of the total loss. Afterwards, the current decay is much slower (about  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ). The maximum power density decreases from about  $57 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  to  $32 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , which represents 44% loss after 16 h of operation. In a previous work, a bimetallic catalyst based on PtFe was subjected to accelerated stress tests, and a partial loss of iron accounting for about 36% was observed [37], which may explain the irreversible part of the performance losses in our stability experiment.

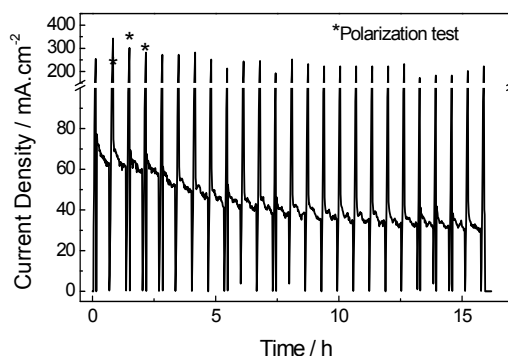
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 9.** Maximum DMFC power densities as a function of cathode catalyst, working temperature (60 °C and 90 °C) and methanol concentration at the anode (1–10 M).



**Figure 10.** PdFe/C DMFC stability test at 0.4 V, 90 °C, 1 M methanol and fully humidified oxygen at flow rates of 2 and 100 mL·min<sup>-1</sup>, fed at the anode and cathode, respectively.

### 3. Conclusions

Methanol-tolerant carbon-supported Pd-based catalysts (Pd/C and PdFe/C) were synthesized and investigated for DMFC cathode applications. The physico-chemical characterization including XRD, EDX, XPS and TEM confirmed the alloy formation for PdFe/C catalyst, surface composition and a good distribution of nanoparticles on carbon support. The DMFC studies in single cell configuration, using the Pd-based catalysts at the cathode side, revealed enhanced performance from PdFe/C compared with Pd and Pt commercial catalysts, especially when operating with high methanol concentration (10 M), where the methanol crossover effects are more significant. The use of palladium formulations at the cathode side appears very promising for DMFCs in applications where high energy capacity and prolonged duration are required. The better Pd tolerance of the presence of permeated methanol at the cathode results in improved oxygen reduction activity. More specifically, the MEA based on PdFe/C achieved 25% and 18% higher power density than those based on commercial Pd/C and Pt/C catalysts, respectively. The insertion of Fe into Pd nanoparticles aids the electrocatalytic activity for the oxygen reduction, which is ascribed to the electronic conjugation by superficial iron oxide and metallic Pd, accompanied by the interplanar spacing decrease detected by XRD and TEM

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

analysis. The utilization of partially oxidized surface species based on abundant transition metal alloys with cheaper Pt-free metals like palladium offers a new path in the search for novel catalysts with high oxygen electro-reduction selectivity and low cost.

#### 4. Materials and Methods

##### 4.1. Catalyst Preparation

The in-house made 20 wt. % Pd/C and PdFe/C carbon-supported catalysts were prepared using the borohydride reduction method following the same procedure described in our previous paper [13]. Carbon supported commercial catalysts of 20% Pt/C and 30% Pd/C were purchased from Alfa Aesar and ETEK companies, respectively.

##### 4.2. Physicochemical Characterization

Atomic composition and the metal loading of the catalysts were determined by X-ray energy dispersive (EDX) spectroscopy coupled to a scanning electronic microscope Jeol JSM 6300 with a silicon doped with lithium 6699 ATW detector applying 20 keV. X-ray diffractograms (XRD) were obtained using a Philips X-pert 3710 X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  anodic radiation source. The Marquardt algorithm was used to fit the peak profile of the (220) reflection of the face centered cubic structure of Pd-based catalysts. The crystallite size was then calculated by applying the Debye-Scherrer equation. Transmission electron microscopy (TEM) images and STEM microanalysis were obtained with a Jeol 2100 (200 kV) microscope. Catalyst powders were dispersed in isopropyl alcohol using an ultrasonic bath. Then, a few drops of the dispersion were deposited on carbon film-coated Cu grids and dried with argon atmosphere. All images were studied with Gatan Microscopy Suite Software 2.0. The high-resolution X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected on a ESCALAB 250 spectrometer equipped with dual aluminum-magnesium anodes, using a monochromatized Al K $\alpha$  X-ray radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV) with a spot size of 650  $\mu\text{m}$ . The spectrometer energy calibration was performed using the Au 4f $_{7/2}$  and Cu 2p $_{3/2}$  photoelectron lines. The spectra were collected in constant analyzer energy (CAE) mode, with pass energy of 20 eV and with an energy resolution of about 0.1 eV. For all the measurements, the pressure in the ultra-high vacuum analysis chamber was less than  $9 \times 10^{-9}$  mbar, avoiding the ejected photoelectron interact with gas molecules. In XPS data analysis all binding energies (BE) values were calibrated using C 1s peak at 284.6 V to take into account the chamber environment and the charge effect during the measurement. The XPS data interpretation was performed using standard data from Perkin-Elmer Corporation X-ray photoelectron spectroscopy handbook [31].

##### 4.3. Electrochemical Studies

Commercial gas diffusion layers (GDLs, E-TEK) were used at both electrodes to prepare the membrane-electrode assemblies (MEAs). Concerning the cathode electrodes, homemade Pd/C and PdFe/C catalysts as well as commercial Pd/C (ETEK) and Pt/C (Johnson Matthey) were sprayed onto a GDL (GDL-LT, E-TEK). An adequate amount of catalysts powder was ultrasonically dispersed in a solution consisting of water and isopropyl alcohol (1:3) and Nafion<sup>®</sup> ionomer (33 wt % in the catalytic layer). Subsequently, the resulting ink was sprayed onto the GDL with an atomizing gun connected to a compressed air supply. The spray-painting process is completed when achieving a Pd or Pt loading of 1 mg cm $^{-2}$ . On the other hand, the anodic electrodes consisted of PtRu (1:1) unsupported nanoparticles (Johnson Matthey) mixed with 15 wt % Nafion and deposited on the GDL (GDL-HT, E-TEK) using the doctor blade technique [20]. The Pt loading at the anode was 1 mg cm $^{-2}$  in all MEAs. A Nafion<sup>®</sup> 115 membrane was employed as the polymer electrolyte. MEAs were assembled using a hot-pressing procedure at 130 °C for 90 s, 30 kg-f-cm $^{-2}$  using a hydraulic press equipped with heating plates. Afterwards, the MEAs were placed in a fuel cell test fixture of 5 cm $^2$  of area. The single cell was then connected to a DMFC test station by Greenlight (Hydrogenics).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

The experiments were carried out by feeding aqueous methanol solutions with concentrations of 1 M, 5 M and 10 M to the anode compartment ( $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), and fully humidified oxygen was fed to the cathode side ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). The electrochemical response of the MEAs was studied at  $60^\circ\text{C}$  and  $90^\circ\text{C}$ , monitoring the temperature with a thermocouple embedded into the cathode endplate close to the MEA. The single cell performances were investigated under steady-state conditions. A 16 h DMFC short stability test was carried out for PdFe/C cathode catalyst. Cell operating conditions were  $90^\circ\text{C}$ , 1 M methanol fed to the anode at  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and fully humidified  $\text{O}_2$  fed to the cathode at  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The cell potential was kept 0.4 V in intervals of 20 min with pauses to perform polarization curves. The open circuit potential (OCP) values were measured in steady state mode, about 15–20 min after starting to feed the cell with methanol solution and humidified oxygen. In the first few minutes after injection of fuel and oxidant, OCP increases quickly due to a dynamic overshoot and then slightly decreases to a constant potential as reported in other works [38,39]. Thus, OCP values measured in the steady-state condition are not influenced by transient phenomena related to hydrogen evolution/oxidation reactions.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/6/580/s1>, Figure S1: STEM images at high magnification ( $200,000\times$ ) of PdFe/C catalyst. From left to right and from top to down, catalyst image, Pd mapping, Fe mapping, C mapping and O mapping, Figure S2: X-ray energy dispersive spectrum of PdFe/C catalyst, Figure S3: Pd 2d core level XPS spectrum of Pd/C commercial catalyst, Table S1: Relative areas (%) and binding energies (eV) from the deconvolution of Pd 2d XPS spectrum of Pd/C commercial catalyst.

**Acknowledgments:** The authors acknowledge the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and the Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) at the Universidad de la Laguna (ULL) for their financial support through the project ENE2014-52158-C2-2-R (co-funded by FEDER) and the TEM images, XPS spectra and SEM studies done respectively. Luis M. Rivera Gavidia is indebted with the ACIISI and the researchers program of the ULL grant financed by European Social Funds, for the pre-doctoral research contract and the economic support for the research stay in Messina (Italy) respectively.

**Author Contributions:** V.B., E.P. and D.S. conceived and designed the experiments; L.M.R.G. performed the experiments, analyzed the data and wrote the manuscript; A.S.A. analyzed the physico-chemical data.

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

## References

- Lucia, U. Overview on fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *30*, 164–169. [CrossRef]
- Andujar, J.M.; Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2309–2322. [CrossRef]
- Li, X.; Faghri, A. Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions. *J. Power Sources* **2013**, *226*, 223–240. [CrossRef]
- Bahrami, H.; Faghri, A. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation. *J. Power Sources* **2013**, *230*, 303–320. [CrossRef]
- Aricò, A.S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133–161. [CrossRef]
- Han, J.; Liu, H. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 166–173. [CrossRef]
- Qi, Z.; Kaufman, A. Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs. *J. Power Sources* **2002**, *110*, 177–185. [CrossRef]
- Sharma, S.; Pollet, B.G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 96–119. [CrossRef]
- Mench, M.M. *Fuel Cell Engines*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008; p. 176.
- Sebastian, D.; Serov, A.; Artyushkova, K.; Atanassov, P.; Antonino, S.; Arico, A.S.; Baglio, V. Performance, methanol tolerance and stability of Fe-aminobenzimidazole derived catalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2016**, *319*, 235–246. [CrossRef]
- Shao, M. Palladium-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. In *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach*; Shao, M., Ed.; Springer: London, UK, 2013; pp. 513–527.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

12. Lo Vecchio, C.; Alegre, C.; Sebastián, D.; Stassi, A.; Aricò, A.S.; Baglio, V. Investigation of Supported Pd-Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Performance, Durability and Methanol Tolerance. *Materials* **2015**, *8*, 7997–8008. [CrossRef]
13. Rivera Gavidia, L.M.; García, G.; Anaya, D.; Querejeta, A.; Francisco Alcaide, F.; Pastor, E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *184*, 12–19. [CrossRef]
14. Pang, S.-K. Why palladium cathodes can bear resistance to methanol but not platinum cathodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *161*, 420–426. [CrossRef]
15. Ramanathan, M.; Ramani, V.; Prakash, J. Kinetics of the oxygen reduction reaction on Pd M (M = Cu, Ni, Fe) electrocatalysts synthesized at elevated annealing temperatures. *Electrochim. Acta* **2012**, *75*, 254–261. [CrossRef]
16. Lee, K.; Savadogo, O.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Pd-3D Transition Metal Alloys for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A20–A24. [CrossRef]
17. Pires, F.L.; Villullas, H.M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17052–17059. [CrossRef]
18. Wang, J.M.; Inada, H.; Wu, L.; Zhu, Y.; Choi, Y.; Liu, P.; Zhou, W.-P.; Adzic, R.R. Oxygen Reduction on Well-Defined Core-Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17298–17302. [CrossRef] [PubMed]
19. Javaheri, M. Investigating the influence of Pd situation (as core or shell) in synthesized catalyst for ORR in PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6661–6671. [CrossRef]
20. Baglio, V.; D'Urso, C.; Sebastian, D.; Stassi, A.; Aricò, A.S. PtCo catalyst with modulated surface characteristics for the cathode of direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5399–5405. [CrossRef]
21. Li, X.; Huang, Q.; Zou, Z.; Xia, B.; Yang, H. Low temperature preparation of carbon-supported Pd Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6662–6667. [CrossRef]
22. Dector, A.; Cuevas-Muniz, F.M.; Guerra-Balcazar, M.; Godinez, L.A.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L.G. Glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell using Pd/C and Pd/MWCNT anodes electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 12617–12622. [CrossRef]
23. Song, S.; Wang, Y.; Tsiakaras, P.; Shen, P.K. Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *78*, 381–387. [CrossRef]
24. Pan, Y.; Zhang, F.; Wu, K.; Lu, Z.; Chen, Y.; Zhou, Y.; Tang, Y.; Lu, T. Carbon supported Palladium e Iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2993–3000. [CrossRef]
25. Lu, Y.; Chen, W. PdAg Alloy Nanowires: Facile One-Step Synthesis and High Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 84–90. [CrossRef]
26. Alegre, C.; Gálvez, M.E.; Moliner, R.; Baglio, V.; Aricò, A.S.; Lázaro, M.J. Towards an optimal synthesis route for the preparation of highly mesoporous carbon xerogel-supported Pt catalysts for the oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 947–957. [CrossRef]
27. Amin, R.S.; El-Khatib, K.M.; Siracusano, S.; Baglio, V.; Stassi, A.; Aricò, A.S. Metal oxide promoters for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9782–9790. [CrossRef]
28. Ma, H.-C.; Xue, X.-Z.; Liao, J.-H.; Liu, C.-P.; Xing, W. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8593–8597. [CrossRef]
29. Liu, H.; Manthiram, A. Controlled synthesis and characterization of carbon-supported Pd4Co nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 124–132. [CrossRef]
30. Devivaraprasad, R.; Ramesh, R.; Naresh, N.; Kar, T.; Singh, R.K.; Neergat, M. Oxygen Reduction Reaction and Peroxide Generation on Shape-Controlled and Polycrystalline Platinum Nanoparticles in Acidic and Alkaline Electrolytes. *Langmuir* **2014**, *30*, 8995–9006. [CrossRef] [PubMed]
31. Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F.; Muilenberg, G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division: Eden Prairie, MN, USA, 1979; pp. p. 38, p. 39, p. 76, p. 77, p. 110 and p. 111.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



32. Baglio, V.; Sebastián, D.; D'Urso, C.; Stassi, A.; Amin, R.S.; El-Khatib, K.M.; Aricò, A.S. Composite anode electrode based on iridium oxide promoter for direct methanol fuel cells. *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 304–310. [[CrossRef](#)]
33. Aricò, A.S.; Baglio, V.; Antonucci, V. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. In *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. From Fundamentals to Applications*; Liu, H., Zhang, J., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009; pp. 1–70.
34. Choi, B.; Nam, W.-H.; Chung, D.Y.; Park, I.-S.; Yoo, S.J.; Song, J.C.; Sung, Y.-E. Enhanced Methanol Tolerance of Highly Pd rich Pd-Pt Cathode Electrocatalysts in Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochim. Acta* **2015**, *164*, 235–242. [[CrossRef](#)]
35. Aricò, A.S.; Sebastian, D.; Schuster, M.; Bauer, B.; D'Urso, C.; Lufrano, F.; Baglio, V. Selectivity of direct methanol fuel cell membranes. *Membranes* **2015**, *5*, 793–809. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Li, H.; Xin, Q.; Li, W.; Zhou, Z.; Jiang, L.; Yanga, S.; Sun, G. An improved palladium-based DMFCs cathode catalyst. *Chem. Commun.* **2004**, 2776–2777. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Stassi, A.; D'Urso, C.; Baglio, V.; Di Blasi, A.; Antonucci, V.; Aricò, A.S.; Castro Luna, A.M.; Bonesi, A.; Triaca, W.E.J. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt–M supported catalysts. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 1143–1149. [[CrossRef](#)]
38. Zago, M.; Bisello, A.; Baricci, A.; Rabissi, C.; Brightman, E.; Hinds, G.; Casalegno, A. On the actual cathode mixed potential in direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2016**, *325*, 714–722. [[CrossRef](#)]
39. Ye, Q.; Zhao, T.S.; Liu, J.G. Effect of transient hydrogen evolution/oxidation reactions on the OCV of direct methanol fuel cells. *Electrochem. Solid State Lett.* **2005**, *8*, A549–A553. [[CrossRef](#)]



© 2017 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/>).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

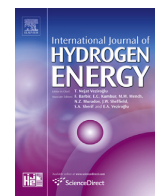
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)



## Methanol tolerant Pt<sub>2</sub>CrCo catalysts supported on ordered mesoporous carbon for the cathode of DMFC

L.M. Rivera Gavidia <sup>a</sup>, G. García <sup>a,\*</sup>, V. Celorrio <sup>b,1</sup>, M.J. Lázaro <sup>b</sup>, E. Pastor <sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

<sup>b</sup> Instituto de carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 January 2016

Received in revised form

2 June 2016

Accepted 13 June 2016

Available online 1 July 2016

#### Keywords:

ORR

DMFC

Methanol tolerance

Thermal treatment

PtCrCo alloys

Graphitized ordered mesoporous carbon

### ABSTRACT

Graphitized ordered mesoporous carbon CMK-3-R8 supported Pt<sub>2</sub>CrCo electrocatalysts were synthesized by the borohydride reduction method (BM) and then submitted to a reductive thermal treatment (TT) at 300, 500 and 700 °C with the aim to improve their catalytic activity toward the oxygen reduction reaction (ORR) and the methanol tolerance. Atomic composition and total metal loading were determined by energy dispersive X-ray (EDX) analysis and the values obtained were close to the nominal ones, i.e. 20 wt.% Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3. Electrochemical measurements were carried out using rotating disk electrode (RDE) technique in oxygen-saturated sulfuric acid solution in absence and presence of dissolved methanol. Besides other species and parameters, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis revealed the formation of an ordered Pt<sub>3</sub>Cr alloy phase and the surface enrichment by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species with the rise of the annealing temperature. The last, in conjunction with the absence of Pt sites with (110) orientation, enhances the catalytic activity toward the ORR and the methanol tolerance. Kinetic parameters are reported and analyzed in terms of the physicochemical properties of the catalysts obtained by the X-ray techniques.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

### Introduction

Fuel cells (FCs) are promising electrochemical energy converters for a diversity of applications. They have the potential to provide environmentally friendly energy conversion at high efficiency and power density. Proton exchange membrane

fuel cell (PEMFC) and direct methanol fuel cell (DMFC) work at low temperatures and are expected to succeed for applications with low-medium power densities such as mobile phones, laptops and cars [1]. DMFC offers several advantages in comparison to PEMFC. Some of them are the facile liquid-feed system, in which fuel-processing equipment is not required, the easy humidification and heat management

\* Corresponding author. Tel.: +34 922 318071; fax: +34 922 318002.

\*\* Corresponding author. Tel.: +34 922 318071; fax: +34 922 318002.

E-mail addresses: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es) (G. García), [epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es) (E. Pastor).

<sup>1</sup> Present address: School of Chemistry, University of Bristol, Cantocks Close, Bristol BS8 1TS, United Kingdom.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.132>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

modules since liquid-methanol can provide the necessary humidification and heat control and transport [2].

One of the main research areas in PEMFC and DMFC involves the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode of the FC. The great importance of this issue is related to the slow ORR kinetics that is responsible for more than half of the overall cell voltage loss during FC working operation. In this context, DMFC has several drawbacks in comparison to PEMFC, especially the crossover of methanol from the anode to the Pt-based cathode that limits the overall performance [1–3]. The last produces a mixed potential at this electrode, that is, the ORR and the methanol oxidation reaction occurring simultaneously, and consequently the cell voltage falls.

To overcome this issue, methanol tolerant catalysts are needed and it is common to study the catalytic activity of platinum alloys with transition metals for the ORR in the presence of methanol [3]. In addition, the catalysts support was found to play an important role for both reactions and therefore several studies were devoted to analyze its effect [3–5]. Thus, a variety of bi/trimetallic platinum-based catalysts supported on diverse materials have been used to increase the methanol tolerance and the ORR activity. These improvements have been ascribed to different factors such as the surface area, changes in the Pt–Pt interatomic distance and the Pt electronic configuration, as well as, to the third body effect [5].

In this sense, ordered mesoporous carbons (OMC) and particularly CMK-3 carbons present several advantages when are used as carbon supports for fuel cell catalysts [6], for instance: i) low cost of fabrication because SBA-15 template is inexpensive and easy to synthesize; ii) easy diffusion and mass transportation control through the mesoporous structure; and iii) promotion high and homogeneous metal dispersion. CMK-3 carbon materials present an accessible surface area on the range of 200–1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> depending on the synthetic method, which can be several orders of magnitude higher than other mesoporous supports such as the commercially available Vulcan XC-72R (200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [7], carbon nanofibers (95 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [8], or carbon nanocoils (120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [9]. Furthermore, our group has previously shown that heat-treated CMK-3 carbon materials present high corrosion resistance and elevated activity, when they are used as catalytic supports [10]. Different Pt-based catalysts supported on OMC were reported in the bibliography [6,11], and in most cases, showed an enhanced catalytic activity toward the ORR and methanol oxidation in comparison with commercial catalysts. Accordingly, Ding et al. reported a Pt/CMK-3 electrocatalyst with low Pt content (~10 wt. %) that showed higher ORR activity than Pt commercial catalyst, even though the Pt/CMK-3 particle size was larger. They proposed that the activity rise was due to the combination of several factors: metal particle size, surface area, pore ordering and pore diameter [12]. For DMFC cathode side, Choi et al. designed a novel catalysts using OMC, which consisted of Pt clusters inside the mesoporous structure. The MEA prepared with this material presented 40–60 mV open circuit voltage higher than Pt-E-TEK catalysts in a DMFC. The authors suggested that the presence of micropores and the Pt location inside the structure delay the methanol diffusion and conversely promotes the oxygen access [13]. Finally, Liu et al. established high CO tolerance for

Pt/OMC (~15 wt. % of Pt loading) when the Pt nanoparticles are placed inside tube-type OMC structures [14].

On the other hand, it has been reported that carbon supported PtCr, PtCo and PtNi catalysts develop higher performances for the oxygen reduction reaction in comparison to Pt/C [15]. Shuo Chen et al. described a four-fold improvement toward the ORR by PtCo/C alloy nanoparticles [16]. Furthermore, PtCo nanoparticles synthesized by water-in-oil micro-emulsion method followed by a thermal treatment at 875 °C under a reductive atmosphere showed higher catalytic activity toward ORR than commercial Pt/C catalyst [17]. This improvement was confirmed by Baglio et al. observing an increment of the DMFC performance using a PtCo alloy as cathodic material [18]. Additionally, high methanol tolerance during the ORR at PtCo materials in acidic media was reported [19–22]. It was also reported that Cr and Co elements increase the active surface for bi-metallic (PtCr and PtCo) and trimetallic (PtCrCo) alloys after being annealed at 900 °C due to Pt surface segregation [19].

In the current study, mesoporous carbon supported Pt<sub>2</sub>CrCo (Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3) catalyst was synthesized and subjected to different thermal treatments. Then, the materials were characterized by several physicochemical (X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)) and electrochemical (rotating disk electrode (RDE), lineal sweep voltammetry (LSV) and cyclic voltammetry (CV)) techniques in pure and methanol-containing electrolytes.

## Experimental

### Catalyst synthesis

CMK-3 mesoporous carbon was synthesized according to previous works [23,24] to be used as carbon supporting material. Briefly, ordered mesoporous carbons (CMK-3-R8) were prepared by incipient wetness impregnation of SBA-15 silica with furan resin (Huttenes-Albertus) as carbon precursor. The silica material SBA-15/R8 contained a mass ratio of TEOS/P123 equal to 8 (R8). Subsequently, the impregnated silica was carbonized at 700 °C for 2 h. The obtained silica-carbon composite was washed with a 5 M NaOH (Panrec) solution for 12 h at 60 °C to remove the silica particles and washed with distilled water [9,24,25]. Then, it was dried at 108 °C for 24 h. The carbon material obtained was subjected to a thermal treatment at 1500 °C in a graphite electrical furnace for 1 h under argon flow, using a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. The textural properties of the carbon support are reported in Table 1. CMK-3-R8 presents a high specific surface area of 273 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. In the rest of this work, the graphitized carbon material will be referred as CMK-3.

**Table 1 – Macroscopic and mesoscopic properties of the CMK-3-R8 carbon support.**

Sample	A <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>total</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	A <sub>Meso</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>Meso</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Pore size (nm)
CMK-3-R8	273	0.26	238	0.24	3.5

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Appropriate amounts of metal precursors ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{CrCl}_3$  and  $\text{CoCl}_2$ , Sigma–Aldrich) were employed to obtain PtCrCo catalyst with atomic ratio (2:1:1) and nominal metal loading of 20 wt. % on CMK-3.

The borohydride method (BM) was applied to reduce the metal precursors. Briefly, an aqueous suspension of the mesoporous carbon was obtained by stirring during ca. 24 h. After that, a water solution containing the metal precursors was slowly added to the carbon suspension and then the pH was adjusted to 5 with a NaOH solution. Next, metal ions were reduced by the gradual addition of a sodium borohydride (99%, Sigma Aldrich) solution under sonication at a constant temperature of 20 °C. Subsequently, catalysts were filtered and copiously washed with ultrapure water. Finally, the material was submitted to a thermal treatment during 2 h under a reductive atmosphere ( $\text{N}_2:\text{H}_2$  ratio of 95:5;  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) at different temperatures. On the basis of the true composition and the thermal treatment used, the electrocatalysts are denoted as: 1)  $\text{Pt}_2\text{CrCo/CMK-3-WTT}$  without thermal treatment and 2)  $\text{Pt}_2\text{CrCo/CMK-3-T}$  where T is the temperature for thermal treatment (300, 500 and 700 °C).

#### Physicochemical characterization

Catalysts were characterized by X-ray diffractograms (XRD) using a PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer operating with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) generated at 40 kV and 20 mA. Scans were done at  $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$  for  $2\theta$  values between  $20^\circ$  and  $100^\circ$ . To avoid the influence of peak overlapping of a broad band of the amorphous carbon and other reflections, the (220) peak reflection of face centered cubic (fcc) structure of Pt was used to estimate the crystallite size by the Debye–Scherrer equation [26]. The Pt–Pt interplanar spacing was determined from the lattice parameters that were obtained by refining the unit cell dimensions by the least squares method [27].

The atomic composition and total metal loading of the electrocatalysts was determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) coupled to the scanning electron microscope Jeol JSM 6300 with a silicon doped with lithium 6699 ATW detector applying 20 keV.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed with a Thermo-Scientific equipment operating with Al K $\alpha$  line radiation (1486.6 eV), containing a twin crystal monochromator and yielding a focused X-ray spot with a diameter of 400 microns at  $3 \text{ mA} \times 12 \text{ kV}$ . Charge compensation was achieved with the flood gun system that provides low energy electrons and argon ions from a single source. The samples were placed into a pre-chamber during 4–5 h. The analysis chamber pressure during the measurement was maintained below  $5 \times 10^{-8} \text{ mbars}$ .

The binding energies (BE) were calibrated using the C 1s peak at 284.6 eV to take into account charge effects. The peaks areas were calculated by fitting the experimental spectra using gaussian/lorentzian combined shapes, after the elimination of background noise upon use of Shirley-type curves. The surface atomic contents for each component were calculated from such fittings, employing the corresponding atomic sensitivity factors. The XPS data interpretation was carried out using standard data from Perkin–Elmer

Corporation X-ray photoelectron spectroscopy handbook [28]. Deconvolution of the XPS spectra were carried out by the XPSPEAK 41 software.

A JEOL-2000 FXII microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV was used to obtain transmission electronic microscope (TEM) images, which were utilized to evaluate the morphology of the catalysts. The average particle diameter of each catalyst was calculated measuring the diameter of at least 300 metallic particles.

#### Electrochemical characterization

The electrochemical measurements were carried out in a three-electrode half-cell at room temperature (25 °C) controlled by an Autolab PGSTAT302N potentiostat-galvanostat. A carbon rod was used as a counter electrode, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck p.a.). Potential values were referred to this electrode. The working electrode was a rotating electrode (RDE) containing a glassy carbon disk (geometrical area =  $0.071 \text{ cm}^2$ ) where a catalyst ink was deposited. The ink containing in the catalyst was prepared under sonication by mixing 2 mg catalyst, 15  $\mu\text{L}$  Nafion® (5%, Sigma–Aldrich) and 500  $\mu\text{L}$  water (Milli-Q, Millipore). Then, an aliquot (20  $\mu\text{L}$ ) of the ink was carefully dried onto the glassy carbon disk under Ar atmosphere. Electrolyte solution occasionally was deoxygenated with Ar (Air Liquide 99.999%), saturated with  $\text{O}_2$  (Air Liquide 99.995%) to perform the measurements related to the ORR or with CO (99.997%, Air Liquide) for CO-stripping experiments. Methanol (Merck p.a.) was used for the ORR study in presence of alcohol. Both, electrolyte and methanol solution were prepared using high purity water provided by MilliQ – Millipore system ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  of resistivity).

Prior to each study, an activation step of the working electrode was performed, which consists of potentiodynamic cycles between 0.10 and 0.70 V at  $0.20 \text{ V s}^{-1}$  until a reproducible voltammogram was achieved. Then, a blank cyclic voltammogram (BCV) was recorded at  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  between 0.05 and 0.9 V  $\text{O}_2$  was bubbled during 20 min before each ORR experiment and an oxygen atmosphere was maintained during all measurements. Steady state polarization curves were carried out between 1.00 and 0.20 V at rotating speeds of 400, 600, 900, 1600 and 2500 rpm to evaluate the ORR kinetics parameters. In this study, the working electrode was introduced into the electrolyte at a controlled potential of 1 V, and subsequently, a linear sweep voltammetry (LSV) curve was initiated in the negative going direction at scan rate of  $0.002 \text{ V s}^{-1}$ . The voltammetric profiles of the catalyst and the ORR experiments were studied in absence and presence of methanol in solution. With this end, 0.5, 1, 2 and 3 M methanol solutions in 0.5 M sulfuric acid medium were employed. CO stripping experiments were recorded at  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  after bubbling CO through the cell for 10 min while keeping the electrode at 0.07 V, followed by  $\text{N}_2$  purging to completely remove the excess of CO [29]. The electroactive surface area (ESA) was obtained from CO stripping experiments.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

## Results and discussion

### Physicochemical characterization of Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 catalysts

The metal loading and metal composition of synthesized materials were determined by EDX analysis. Values close to the nominal one were obtained for all catalysts and are summarized in Table 2. X-ray diffractograms are depicted in Fig. 1, in which the typical (111), (200), (220), (311) and (222) diffraction patterns of the face-centered cubic (fcc) structure of platinum are discerned [15,17]. It is noteworthy that the five diffraction peaks of platinum are to some extent shifted to higher angles (see Table 2) in comparison to carbon-supported platinum catalyst (lattice parameter = 0.3915 nm [30]), which indicate a lattice contraction and alloy formation. Interestingly, the lattice parameter and the Pt–Pt interplanar distance of the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 materials follow a volcano-shaped curve with the rise of the thermal procedure (Fig. 2). This result may be occasioned by the surface reconstruction of the nanoparticles that results in a deviation from the lattice parameter mean value due to the surface to nanocrystal core ratio is large or by internal modification of the involved species [25], which in turn may alter the electronic properties of the d-band of Pt [31].

In addition to the five main characteristic features of the Pt fcc structure, a small but visible diffraction peak is developed at ca. 36°, which is related to crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species (Fig. 1b) [15]. The intensity of the last signal slightly increases with the rise of the heating procedure. Also, Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 electrocatalyst develops three weak diffraction patterns at 23°, 33° and 53°, which are associated to the superlattice planes of an ordered Pt<sub>2</sub>Cr alloy phase (Fig. 1a,b) [30]. Peaks related to Pt and Co oxides phases were not observed for catalysts thermally treated up to 700 °C, although amorphous metallic oxides cannot be discarded [19].

Diffraction peaks for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 catalysts in Fig. 1 are sharper with the rise of the heating procedure indicating an increment of the metal particle size [32]. Average metal crystallite size was calculated using the Scherrer' equation [33,34] and, as expected, the values exponentially grow from 4.7 to 13.5 nm with the increase of the temperature of the thermal treatment (Fig. 2). Thus, the annealing procedure provokes important morphologic and structural changes in the metallic materials, in agreement with previous works [17,32]. Remarkable are the crystallite growth of the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 material and the lack of relationship between particle size and lattice parameter. Table 2 summarizes the above mentioned parameters.

The rise of the particle size and the high stability of the catalyst support with the increment of the thermal procedure were proved by TEM (see Supporting Information). TEM images show that metal deposition is uniform and highly dispersed, as well as, it does not block the mesoporous structure of the catalyst support and therefore the primary pore size is not compromised.

XPS was used to provide essential information on the oxidation state of the elements in the materials and the stoichiometry at the catalyst surface. XPS spectra corresponding to the Pt 4f orbital are reported in Fig. 3a<sub>1–4</sub>. The Pt 4f signal was deconvoluted into two distinguishable doublets of different intensity. For the Pt 4f<sub>7/2</sub> transition, the components at 71.3–71.8 and 72.6–73.3 eV are attributed to Pt<sup>0</sup> and Pt<sup>2+</sup> (Pt(OH)<sub>2</sub> and PtO species), respectively [28]. Interestingly, no contribution of PtO<sub>2</sub> was discerned and the binding energies for Pt<sup>0</sup> and Pt<sup>2+</sup> are slightly shifted toward more positive values in comparison to bare Pt in carbon-supported Pt material [35]. The Cr 2p spectrum consists of two signals related to the 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> transitions (Fig. 3b<sub>1–4</sub>) [28]. The Cr 2p signal was deconvoluted into three distinguishable doublets of different intensity. For the Cr 2p<sub>3/2</sub> transition, the components at 575.8–576.2, 576.4–577.5 and 577.8–578.9 eV are attributed to Cr(OH)<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>) and CrO<sub>3</sub> (Cr<sup>6+</sup>), respectively [28,36]. Remarkable is the absence of metallic chrome at the surface of the catalysts. Fig. 3c<sub>1–4</sub> shows the Co 2p core level orbitals, in which the transitions of the Co 2p<sub>3/2</sub> (~781 eV) and Co 2p<sub>1/2</sub> (~796 eV) and their corresponding satellites are discerned [28,36]. Since the full Co 2p signal is challenging, only the Co 2p<sub>3/2</sub> transition signal was deconvoluted into three singlet peaks of different intensity [36]. In this way, the components at 777.7–778.5, 780.7–781.3 and 784.3–785.1 eV are attributed to Co<sup>0</sup>, CoO (Co<sup>2+</sup>) and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co<sup>3+</sup>), respectively.

XPS peak positions and contribution in % for the different components of each element are reported in Table 3 and depicted in Fig. 4 for the different thermal treatments. The top panel of Fig. 4 clearly shows the segregation of chromium to the catalyst surface applying the thermal procedure at 700 °C. Meanwhile, the surface concentration of platinum increases at Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-300 and Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 materials and then decreases at Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700. In this context, it is evident the close correlation between Pt surface concentration and the ESA that is connected to the amount of active Pt sites onto the catalyst surface (see below). Also, it is noticeable that the Pt surface concentration is not linked with the crystallite size at least for those materials annealed at temperatures ≤500 °C (Fig. 2). Co surface concentration is quite similar for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-WTT, Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-300 and Pt<sub>2</sub>CrCo/

**Table 2 – Surface composition from XPS and structural characteristics from XRD analysis of Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts.**

Catalyst	Average crystallite size (nm)	Lattice parameter (Å)	Pt–Pt interplanar spacing (Å)	Surface atomic ratio (XPS)	Bulk atomic ratio (EDX)
Pt <sub>2</sub> CrCo/CMK-3-WTT	4.7	3.898	2.756	Pt <sub>36</sub> Cr <sub>40</sub> Co <sub>24</sub>	Pt <sub>49</sub> Cr <sub>27</sub> Co <sub>24</sub>
Pt <sub>2</sub> CrCo/CMK-3-300	5.4	3.909	2.764	Pt <sub>39</sub> Cr <sub>39</sub> Co <sub>22</sub>	Pt <sub>50</sub> Cr <sub>24</sub> Co <sub>26</sub>
Pt <sub>2</sub> CrCo/CMK-3-500	8.0	3.901	2.758	Pt <sub>38</sub> Cr <sub>38</sub> Co <sub>24</sub>	Pt <sub>49</sub> Cr <sub>24</sub> Co <sub>27</sub>
Pt <sub>2</sub> CrCo/CMK-3-700	13.5	3.877	2.741	Pt <sub>31</sub> Cr <sub>53</sub> Co <sub>16</sub>	Pt <sub>49</sub> Cr <sub>26</sub> Co <sub>25</sub>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



**Table 3 – Binding energy (e.V.) and oxidation state distribution (%) from XPS of Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts.**

Element	Platinum		Chromium		Cobalt		
	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Co <sup>0</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
<b>Catalysts</b>							
Pt <sub>2</sub> CrCo-WTT	71.5 (80)	72.1/73.3 (20)	576.8 (16)	578.4 (84)	–	781.3 (67)	785.1 (33)
Pt <sub>2</sub> CrCo-300	71.3 (76)	72.2/73.3 (24)	576.4 (46)	577.8 (54)	778.1 (2)	780.7 (64)	784.9 (34)
Pt <sub>2</sub> CrCo-500	71.6 (82)	72.9 (18)	575.8/576.6 (21/38)	577.9 (41)	777.7 (2)	780.7 (63)	784.3 (36)
Pt <sub>2</sub> CrCo-700	71.8 (84)	73.3 (16)	576.2/577.5 (37/42)	578.9 (21)	778.5 (4)	781 (59)	784.7 (37)

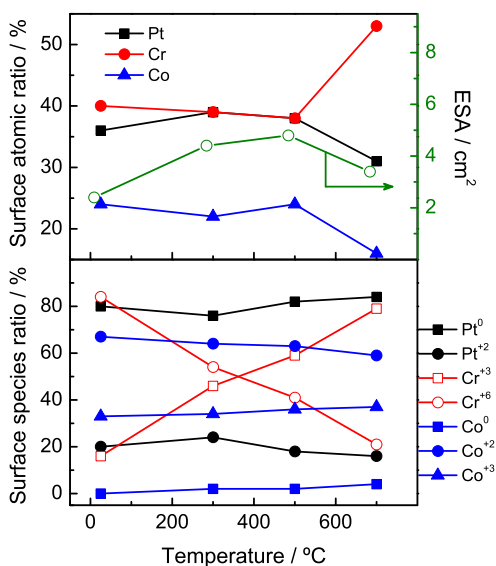
**Electrochemical studies**

Fig. 5 shows the blank cyclic voltammograms (BCVs) for all synthesized catalysts in the supporting electrolyte. Currents are normalized by the ESA, which was obtained from CO stripping experiments (Fig. 6). It can be observed that Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 catalysts reveal the typical profile of carbon supported Pt electrodes, i.e., hydrogen adsorption/desorption features are clearly observed at E < 0.4 V [37]. Nevertheless, some specific outcomes can be discerned such as the high capacitive current that must be associated to the mesoporous structure of the catalyst support material (CMK-3) and the decrease of the reversible peaks at ca. 0.125 V associated to hydrogen adsorption/desorption on Pt sites with (110) orientation with annealing temperatures higher than 500 °C [11,38]. The last is clearly evident at the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 catalyst.

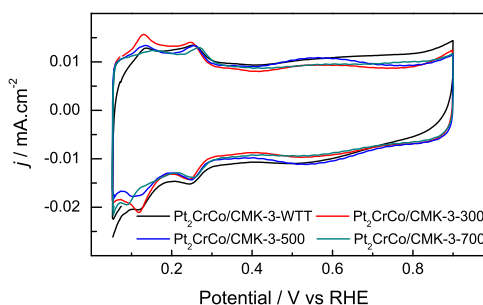
CO stripping experiments were used to study the CO tolerance and to obtain the electroactive surface area (ESA) that is used for current normalization. ESA were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer taking into account that CO adsorbs only on

Pt and assuming a charge of 420 μC cm<sup>-2</sup> [39]. The ESA normalized by the amount of Pt into the working electrode (EASA) was also calculated and included in Table 4. Noteworthy is that both (ESA and EASA) parameters are associated to the amount of Pt in the catalyst. Indeed, the ESA follows the same profile to that developed for the surface concentration of Pt (see Fig. 4). In addition, the EASA values acquired are in agreement to those reported in the bibliography using ordered mesoporous carbon (OMC) as catalyst support [32,35].

The CO stripping voltammograms recorded for the different catalysts are shown in Fig. 6, together with the subsequent voltammograms. It is observed that CO is completely removed after the first anodic sweep. Also, similar voltammetric profiles of both blank (Fig. 5) and second voltammogram after CO stripping are achieved. The last indicates an electrochemical stability of the catalysts under study in the potential range applied for these studies. All catalysts develop an onset potential for the CO oxidation reaction close to 0.35 V followed by a broad anodic current and anodic peak/s. The broad anodic feature developed in the voltammograms is associated to surface sites with different catalytic activity toward the CO oxidation reaction [40]. In addition, Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-WTT develops two anodic peaks at ca. 0.72 and 0.83 V associated to two surface sites with different activity. Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-300 also develops two main anodic peaks, but shifted to lower potentials (0.71 and 0.79 V) than the catalyst without the thermal treatment. On the other hand, Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 and Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 develop only one main anodic peak centered at ca. 0.76 and 0.75 V, respectively. Noticeable is the shift toward more negative potentials of the main CO oxidation peaks and increment of the charge under broad anodic current developed at lower potentials than 0.6 V with



**Fig. 4 – Surface atomic ratio and electroactive surface area (ESA) (top panel), and surface species ratio (bottom panel) versus temperature of thermal treatment.**



**Fig. 5 – Blank cyclic voltammetry for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0.02 V s<sup>-1</sup>. Current density normalized with respect to the ESA.**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

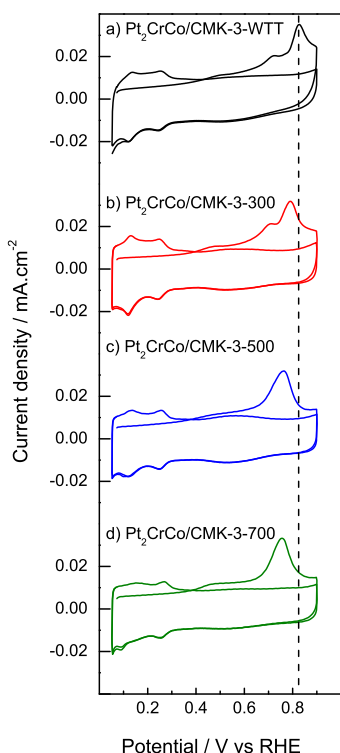
Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



**Fig. 6** – CO stripping voltammograms for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0.02 V s<sup>-1</sup>. Current density normalized with respect to the ESA.

the rise of the annealing procedure. The last indicates an enhancement of the CO tolerance with stronger heating treatment [32], which may be ascribed to the surface segregation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that provides oxygenated species, the formation of an ordered and active Pt<sub>3</sub>Cr alloy phase and the surface

**Table 4** – ORR kinetic parameters, electroactive surface area (ESA) and EASA (ESA normalized with respect to the loading of Pt) of Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts.

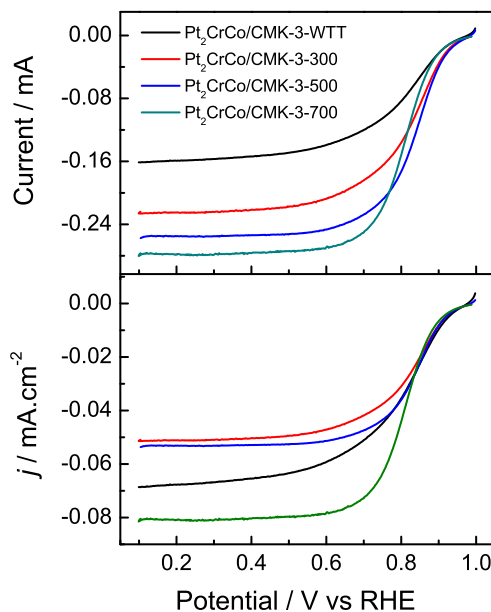
Catalysts	Electron transferred (n)		j <sub>k</sub> <sup>a</sup>		j <sub>k</sub> <sup>b</sup>		EASA (m <sup>2</sup> g Pt <sup>-1</sup> )	ESA (cm <sup>2</sup> )
	0.8 V	0.75 V	0.8 V	0.75 V	0.9 V	0.9 V		
Pt <sub>2</sub> CrCo-WTT	2.5	2.6	2	3.1	0.14	16.8	2.4	
Pt <sub>2</sub> CrCo-300	3.2	3.3	5.1	7.3	0.49	31.5	4.4	
Pt <sub>2</sub> CrCo-500	3.2	3.3	7.4	14.2	0.54	34.3	4.8	
Pt <sub>2</sub> CrCo-700	4	4	5.7	12.6	0.54	24.6	3.4	

<sup>a</sup> From Koutecký–Levich plots (mA/cm<sup>2</sup>).

<sup>b</sup> From polarization curves at 1600 rpm and 0.9 V (mA/cm<sup>2</sup>).

reconstruction with the concomitant production of active catalytic sites [38,40]. Therefore, the CO tolerance increases in the following order: Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-WTT < Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-300 < Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 < Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700.

The catalytic activity toward the ORR was studied in supporting electrolyte and in methanol-containing solution. Fig. 7 shows the polarization curves for all mesoporous carbon supported Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 catalysts recorded in oxygen saturated acid solution at 1600 rpm and 0.002 V s<sup>-1</sup>. All materials develop similar profiles during the ORR but as a general trend, it can be established that the catalytic activity toward this reaction enhances with the thermal treatment. A close inspection of the polarization curves reveals two well-defined potential ranges: at higher potentials than 0.6 V, in which the process is controlled by kinetic and diffusion; and at lower potentials than 0.6 V, in which the diffusion controls the overall reaction [30,41]. The top panel of Fig. 7 shows that the current density at the region of diffusional control increases with the rise of temperature during the thermal treatment. The activity is also enhanced at the region of mixed control for catalysts treated up to 500 °C but then decreases for the catalyst annealed at 700 °C. The bottom panel of Fig. 7 depicts the same ORR signals but normalized by the ESA, showing that the PtCrCo/CMK-3-700 catalyst develops the highest activity toward the ORR. The best performance developed by this material may be ascribed to the conjunctions of several factors that bring a suitable catalytic surface, such as the high crystallite size, the lowest Pt–Pt bond distance, the superlattice planes of an ordered Pt<sub>3</sub>Cr alloy phase and the high



**Fig. 7** – Steady-state polarization curves for O<sub>2</sub> reduction at 1600 rpm in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 °C for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts. Bottom panel: Current density normalized with respect to the ESA. Scan rate: 0.002 V s<sup>-1</sup>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



degree of metallic Pt utilization with specific crystalline surface sites (high density of Pt sites with (100) and (111) orientations). In this context, there is a consensus that Pt (100) and Pt (111) sites are more active toward the ORR than Pt sites with (110) orientation [1].

ORR polarization curves at 1600 rpm recorded in 0.5 M and 3 M methanol solution at  $0.002 \text{ V s}^{-1}$  are given in Fig. 8a and b, respectively. It is clear an increment of the anodic current related to the alcohol oxidation reaction (mixed potential region) at potentials more positive than 0.6 V for all catalysts, which decreases the overall activity toward the ORR. Nevertheless, an important effect of the temperature of the thermal treatment can be discerned. Indeed, an increment of the methanol tolerance in the region controlled by diffusion is achieved with the rise of the temperature during the heating procedure. The lower methanol activity on Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 compared to the other catalysts can be explained on the basis of the “ensemble effect”. Actually, it is well established that for methanol oxidation at least three adjacent Pt sites in the proper spatial arrangement are necessary to activate the deprotonation and chemisorption of methanol. For the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 alloy, according to XPS analysis, the probability of finding three neighboring Pt atoms on the surface is lower than in the other catalysts. Since the dissociative chemisorption of methanol requires several adjacent Pt ensembles, the presence of methanol-tolerant Cr and Co around Pt active sites could hinder methanol adsorption on Pt sites due to the dilution effect. On the other hand, oxygen adsorption, which usually can be regarded as dissociative chemisorption and requires only two adjacent Pt sites, is not influenced by the presence of Cr and Co atoms (or at least is influenced in a less extent).

In order to evaluate the kinetic response of the catalysts toward the ORR in absence of dissolved methanol, the Koutecky–Levich equation was employed [33]:

$$j^{-1} = j_k^{-1} + (0.62nFAD^{2/3}C_0\nu^{1/6}w^{1/2})^{-1} \quad (1)$$

where  $n$  is the number of electrons transferred,  $F$  is the Faraday constant (96,500 C),  $A$  is the geometric area of the electrode,  $D$  is the diffusion coefficient ( $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C_0$  is the bulk O<sub>2</sub> concentration ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $\nu$  is the viscosity of the electrolyte ( $0.010 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) and  $w$  is the angular velocity [33].

Fig. 9 shows the Koutecky–Levich plots at two potentials and several disk rotation speeds for the materials prepared in the present paper and Table 4 reports the main results. The electron transferred ( $n$ ) was estimated using the slope obtained from the plot of  $j^{-1}$  vs  $\omega^{-1}$ , in which the parallel lines recorded at 0.8 and 0.75 V suggest that the ORR follows a first order kinetics in this potential range [42]. The  $n$  value indicates that the  $4 e^-$  route (complete way of reduction of O<sub>2</sub> to water) is the governing mechanism for all the catalysts, although an increment in the conversion efficiency of O<sub>2</sub> to water is observed with the rise of the thermal treatment that must be related to several factors as described above (see discussion of Fig. 5). On the other hand, the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 catalyst develops the maximum kinetic currents in absence of alcohol at 0.75 and 0.8 V. The last may be occasioned by its intermediate crystallite size and the highest amount of Pt on the surface. Nevertheless, kinetic currents extracted from the polarization curves recorded for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 and Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 are intriguing results since the same values are acquired for both materials. In this sense, new experiments are being conducted.

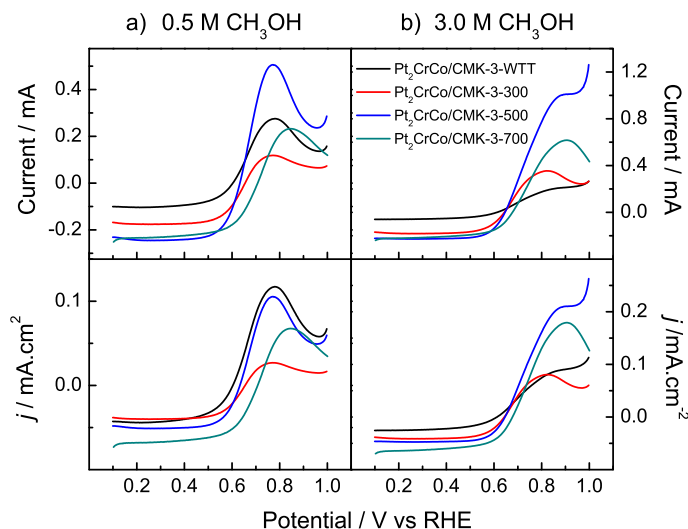


Fig. 8 – Steady-state polarization curves for O<sub>2</sub> reduction at 1600 rpm in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.5 M CH<sub>3</sub>OH (left panels (a)) and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/3.0 M CH<sub>3</sub>OH (right panels (b)) solution at 25 °C for Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts. Bottom panels: Current density normalized with respect to the ESA. Scan rate:  $0.002 \text{ V s}^{-1}$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

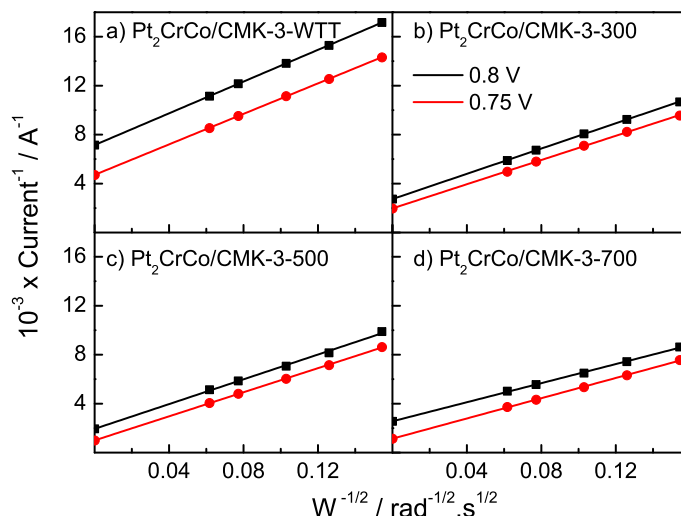


Fig. 9 – Koutecky–Levich plots for the ORR in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (methanol free solution) on Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts.

Further characterization of the catalytic activity of the Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts was made using mass transport corrected Tafel plots (Fig. 10), normalized by the ESA, by plotting E vs.  $\log(|j| \cdot j_L / (j_L - j))$ , where  $j_L$  is the diffusion limiting current. With this end, experiments recorded at 1600 rpm and 0.002 V s<sup>-1</sup> in absence of alcohol were employed. The experimental data reveal two Tafel slopes at low (~80 mV dec<sup>-1</sup>) and high (200–120 mV dec<sup>-1</sup>) overpotential that indicate a change of the mechanism for the ORR in agreement with those results early published for polycrystalline and carbon supported Pt

catalysts [43,44]. Interestingly, the value of the Tafel slope at high overpotentials ( $E < 0.8$  V) decreases with the rise of the thermal treatment. Since the fuel cell cathode operates at approximately 0.7–0.8 V, the effect of Tafel slope on the activity of a given electrocatalyst at the working potential is of importance. On the other hand, the deviation of the Tafel slope to higher values may be attributed to different factors, but the oxides species on the catalyst surface appears as the main responsible [37,39,44,45].

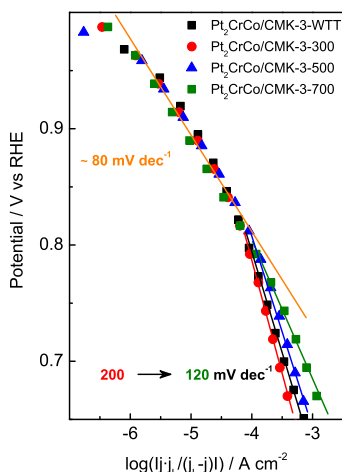


Fig. 10 – Tafel plots for the ORR in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (methanol free solution) on Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3 electrocatalysts. Current density normalized with respect to the ESA.

## Conclusions

In the present work, the ORR in the absence and presence of methanol on mesoporous carbon (CMK-3) supported Pt<sub>2</sub>CrCo electrocatalysts annealed at different temperatures was investigated. The experimental findings can be summarized as follows:

The rise of the temperature of the thermal treatment provokes several changes in the physicochemical properties of the Pt<sub>2</sub>CrCo/MCK-3 catalysts. Most important ones include the increment of the crystallite size, the formation of an ordered Pt<sub>3</sub>Cr alloy phase, the reduction of the Pt–Pt bond distance, the surface segregation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species and the diminution of surface Pt sites with (110) orientation that in turn left only surface active sites with (100) and (111) orientations.

All the parameters described above strongly influence the catalytic activity toward the ORR in acidic medium. Indeed, kinetic parameters indicate that Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-500 and Pt<sub>2</sub>CrCo/CMK-3-700 develop the best performance toward the ORR in absence and presence of methanol, respectively. The corollary is that in order to achieve a good performance for the ORR in the presence of alcohol, the alcohol tolerance is more important than the intrinsic ORR activity of the catalyst.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

## Acknowledgments

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness under projects CTQ2011-28913-C02 and ENE2014-52158-C2 (co-funded by FEDER). L.M. Rivera acknowledges the Canary Government (ACIISI) for its PhD scholarship. V.C. kindly thanks for resources and support provided via membership of the UK Catalysis Hub Consortium and funded by EPSRC (grants EP/K014706/1, EP/K014668/1, EP/K014854/1EP/K014714/1 and EP/M013219/1).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.132>.

## REFERENCES

- [1] Song C, Zhang J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: Zhang J, editor. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. London: Springer-Verlag; 2008. p. 89–129.
- [2] Larminie J, Dicks A. Direct methanol fuel cells. In: Fuel cell systems explain 2 ed. England: John Wiley & Sons Ltd; 2003. p. 141–60.
- [3] Pérez G, Pastor E, Zinola CF. A novel Pt/Cr/Ru/C cathode catalyst for direct methanol fuel cells (DMFC) with simultaneous methanol tolerance and oxygen promotion. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9523–30.
- [4] Bogdanovskayaz VA, Tarasevich MR, Lozovaya OV. Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on PtCoCr/C catalyst containing 20–40 wt % platinum. *Russ J Electrochem* 2011;47:846–60.
- [5] Huang Q, Yang H, Tang Y, Lu T, Akins D. Carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun* 2006;8:1220–4.
- [6] Chang H, Joo SH, Pak C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *J Mater Chem* 2007;17:3078–88.
- [7] Lázaro MJ, Calvillo L, Celorrio V, Pardo JI, Perathoner S, Moliner R. In: Sanders IJ, editor. Carbon black: production, properties and uses. New York: Nova Science Publishers; 2011. p. 41.
- [8] Calvillo L, Gangeri M, Perathoner S, Centi G, Moliner R, Lázaro MJ. Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *J Power Sources* 2009;192:144–50.
- [9] Celorrio V, Calvillo L, Martínez-Huerta MV, Moliner R, Lázaro MJ. Study of the synthesis conditions of carbon nanocoils for energetic applications. *Energy Fuels* 2010;24:3361–5.
- [10] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, García AB, Caméan I, Lázaro MJ. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. *Electrochim Acta* 2013;102:19–27.
- [11] Walcarius A. Mesoporous materials and electrochemistry. *Chem Soc Rev* 2013;42:4098–140.
- [12] Ding J, Chan KY, Ren J, Xiao FS. Platinum and platinum–ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions. *Electrochim Acta* 2005;50:3131–41.
- [13] Choi WC, Woo SI, Jeon MK, Sohn JM, Kim MR, Jeon HJ. Platinum nanoclusters studded in the microporous nanowalls of ordered mesoporous carbon. *Adv Mater* 2004;17:46–449.
- [14] Liu SH, Lu RF, Huang SJ, Lo AY, Chien SH, Liu SB. Controlled synthesis of highly dispersed platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbons. *Chem Commun* 2006:3435–7.
- [15] Mench MM. Introduction to fuel cell. In: Fuel cell engines. USA: John Wiley & Sons, Inc; 2008. p.1–25.
- [16] Chen S, Ferreira PJ, Sheng W, Yabuuchi N, Allard LF, Shao Horn Y. Enhanced activity for oxygen reduction reaction on “Pt<sub>3</sub>Co” nanoparticles: direct evidence of percolated and sandwich-segregation structures. *J Am Chem Soc* 2008;130:13818–9.
- [17] Hernandez Fernandez P, Rojas S, Ocón P, Gomez de la Fuente JL, Terreros P, Peña MA, et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Appl Catal B-Environ* 2007;77:19–28.
- [18] Baglio V, Urso CD, Sebastian D, Stassi A, Arico AS. PtCo catalyst with modulated surface characteristics for the cathode of direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:5399–405.
- [19] Jeon MK, Zhang Y, McGinn PJ. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction. *Electrochim Acta* 2010;55:5318–25.
- [20] Dong H, Dong L. Electrocatalytic activity of carbon nanotube-supported Pt–Cr–Co tri-metallic nanoparticles for methanol and ethanol oxidations. *J Inorg Organomet Polym* 2011;21:754–7.
- [21] Lopes T, Antolini E, Colmati F, Gonzalez ER. Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 2007;164:111–4.
- [22] Salgado JRC, Antolini E, Gonzalez ER. Carbon supported Pt–Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Appl Catal B-Environ* 2005;57:283–90.
- [23] Ryoo R, Hoon S, Kruk JM, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv Mater* 2001;13:677–81.
- [24] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Cabot PL, Esparbé I, Lázaro MJ. Control of textural properties of ordered mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;116:292–8.
- [25] Lázaro MJ, Calvillo L, Bordeje EG, Moliner R, Ruiz CR. Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template. *Microporous Mesoporous Mater* 2007;103:158–65.
- [26] Pires FI, Villullas HM. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17052–9.
- [27] Vogel WJ. Interaction of a nanosized Pd catalyst with active C from the carbon support: an advanced in situ XRD study. *Phys Chem C* 2011;115:1506–12.
- [28] Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. USA: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division; 1979.
- [29] García G, Silva-Chong JA, Guillen-Villafuerte O, Rodríguez JL, Gonzalez ER, Pastor E. CO tolerant catalysts for PEM fuel cells Spectroelectrochemical studies. *Catal Today* 2006;116:415–21.
- [30] Antolini E, Salgado JRC, Santos LGRA, García G, Ticianelli EA, Pastor E, et al. Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *J Appl Electrochem* 2006;36:355–62.
- [31] Kang M, Bae YS, Lee CH. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. *Carbon* 2005;43:1512–6.
- [32] Bezerra CWB, Zhang L, Liu H, Lee K, Marques ALB, Marques EP, et al. A review of heat-treatment effects on

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

- activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *J Power Source* 2007;173:891–908.
- [33] Rivera Gavidia LM, García G, Anaya D, Querejeta A, Alcaide F, Pastor E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Appl Catal B-Environ* 2016;184:12–9.
- [34] Zeid EFA, Hee DK, Lee S, Kim Y. Temperature dependence of morphology and oxygen reduction reaction activity for carbon-supported Pd-Co electrocatalysts. *J Appl Electrochem* 2010;40:1917–23.
- [35] Ma J, Habrioux A, Alonso-Vante N. The effect of substrates at cathodes in low-temperature fuel cells. *Chem Electro Chem* 2014;1:37–46.
- [36] Arico AS, Shukl AK, Kim H, Park S, Min M, Antonucci V. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Appl Surf Sci* 2001;172:33–40.
- [37] Ramaswamy N, Mukerjee S. Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media. *Phys Chem C* 2011;115:18015–26.
- [38] Schmidt J, Gasteiger HA, Stab GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J Electrochem Soc* 1998;145:2354–8.
- [39] Knani S, Chirchi L, Napporn WT, Baranton S, Léger JM, Ghorbel A. Promising ternary Pt–Co–Sn catalyst for the oxygen reduction reaction. *J Electroanal Chem* 2015;738:145–53.
- [40] Cappellari PS, García G, Florez-Montano J, Barbero CA, Pastor E, Planes GA. Enhanced formic acid oxidation on polycrystalline platinum modified by spontaneous deposition of gold. Fourier transform infrared spectroscopy studies. *J Power Source* 2015;296:290–7.
- [41] Ponce de León C, Low CTJ, Kear AEG, Walsh FC. Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry. *J Appl Electrochem* 2007;37:1261–70.
- [42] Anastasijevic NA, Vesovic VB, Adzic RR. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode. *J Electroanal Chem* 1987;229:305–16.
- [43] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B-Environ* 2005;56:9–35.
- [44] Oezaslan M, Strasser P. Activity of dealloyed PtCo<sub>3</sub> and PtCu<sub>3</sub> nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Source* 2011;196:5240–9.
- [45] Ge J, St-Pierre J, Zhai Y. PEMFC cathode catalyst contamination evaluation with a RRDE-Acetonitrile. *Electrochim Acta* 2014;134:272–80.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>


Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Article

# S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction

Luis Miguel Rivera, Sergio Fajardo, María del Carmen Arévalo, Gonzalo García  and Elena Pastor \*

Departamento de Química, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología (IMN), Universidad de La Laguna (ULL), Apartado 456, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain; mlrivera@gmail.com (L.M.R.); alu0100820096@ull.edu.es (S.F.); carevalo@ull.edu.es (M.d.C.A.); ggarcia@ull.edu.es (G.G.)

\* Correspondence: epastor@ull.edu.es; Tel.: +34-922-31-8071

Received: 17 August 2017; Accepted: 16 September 2017; Published: 18 September 2017

**Abstract:** In the current work, heteroatom-doped graphene materials containing different atomic ratios of nitrogen and sulphur were employed as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in acidic and alkaline media. To this end, the hydrothermal route and different chemical reducing agents were employed to synthesize the catalytic materials. The physicochemical characterization of the catalysts was performed by several techniques, such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy and elemental analysis; meanwhile, the electrochemical performance of the materials toward the ORR was analyzed by linear sweep voltammetry (LSV), rotating disk electrode (RDE) and rotating ring-disk electrode (RRDE) techniques. The main results indicate that the ORR using heteroatom-doped graphene is a direct four-electron pathway, for which the catalytic activity is higher in alkaline than in acidic media. Indeed, a change of the reaction mechanism was observed with the insertion of N into the graphenic network, by the rate determining step changes from the first electrochemical step (formation of adsorbed OOH) on glassy carbon to the removal of adsorbed O ( $O_{ad}$ ) from the N-graphene surface. Moreover, the addition of sulphur atoms into the N-graphene structure increases the catalytic activity toward the ORR, as the desorption of  $O_{ad}$  is accelerated.

**Keywords:** heteroatom-doped graphene; oxygen reduction reaction; fuel cells; rotating ring-disk electrode; electrocatalysis

## 1. Introduction

Fuel cells (FCs) are promising electrochemical energy converters for a diversity of applications. They have the potential to provide environmentally friendly energy conversion with a high efficiency and power density [1,2]. One of the main research areas for polymer electrolyte membrane (PEM) FCs involves the oxygen reduction reaction (ORR) in acidic and alkaline media at the cathode of these devices. The great importance of this issue is related to the sluggish ORR kinetic that is responsible for more than half of the overall cell voltage loss during the FC's working operation [1,2]. Therefore, developing low-cost electrocatalysts with a high performance toward the ORR is of paramount importance to support the industrial operation of FCs [3,4]. In this context, graphene-based materials appear as a promising means to fulfil the previously mentioned requirements [1].

Graphene oxide (GO) is commonly used as a cheap precursor to obtain reduced graphene oxide (rGO), which is sometimes called "graphene" because of their common properties, but strictly, it is not. GO has low electric conductivity, because of the formation of oxygen groups during its synthesis from graphite, which restricts its electrocatalysis applications. The stability of these oxygen groups depends on their respective binding energy on the graphenic surface [5,6]. To solve this problem, a great diversity of physical and chemical methods for GO reduction are described in the

Catalysts 2017, 7, 278; doi:10.3390/catal7090278

www.mdpi.com/journal/catalysts

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

literature [5]. Thermal treatment is a physical method often used to remove the oxygen groups from the graphene structure, simultaneously exfoliating the GO. On the other hand, chemical reduction is a low-cost and efficient reduction method with a high versatility of reducing agents that can be used [6,7]. The latter can be employed for heteroatom insertion into the graphene network during the formation of rGOs, and consequently, many doped-graphene structures using P, B, S and N have been reported [7–9]. The doping process causes an electronic modulation of the carbonaceous grid, improving the electrocatalytic performance toward several reactions of interest [8]. Regarding the ORR, it has been observed that the adsorption and bond cleavage of O<sub>2</sub> are promoted by P, B and N dopants as a result of the charge polarization of the heteroatom–C bond; meanwhile, the orbital mismatch between S and C creates a spin density that may modulate the catalytic activity. Furthermore, doping graphene with two different atoms (e.g., N and S) produces a combined effect from different co-dopants on the ORR, and diverse parameters such as the onset potential, current density and electron transfer number were altered [2,10–12]. However, S and N doping is conditioned specifically by their anchoring capacity onto the graphene surface, as it is possible that a small excess of dopants may produce an important decrease in the surface area and distortion of the graphene structure [12,13].

In this present work, several heteroatom-doped graphene materials were synthesized using the hydrothermal reduction method and different reducing agents containing S and/or N. Thus, caffeine (N-GO) was used as source of N, and meanwhile, thiourea (SN<sub>2</sub>-rGO) and ammonium thiocyanate (SN-rGO) were employed as sources of N and S. Subsequently, their catalytic performances towards the ORR in acid and basic media were evaluated and compared to those of commercial graphite and carbon Vulcan XC-72R.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Physicochemical Characterization

Figure 1 depicts the X-ray diffractograms for all the materials studied. Graphite develops the typical sharp diffraction peak at 24.6° that corresponds to the (002) plane and a small diffraction peak at ca. 54° related to the (004) facet [14,15]. The successful oxidation of graphite in GO is revealed by the disappearance of the peaks at 24.6° and 54°, also of the appearance of a broader contribution at lower diffraction angles (10.7°), which is associated to the (101) diffraction plane [16]. The latter is caused by the growth of oxygen functional groups (OFGs) between the graphitic layers, which caused an expansion of the C–C interplanar spacing from 0.34 to 0.84 nm, and therefore, a weakening of the respective chemical bonds of graphite [8,13]. On the other hand, the X-ray patterns and interplanar spacing of doped-rGO materials (N-rGO, SN-rGO and SN<sub>2</sub>-rGO) and carbon Vulcan are quite similar (Table 1), which suggests two important issues derived from the effective reduction step: (i) OFGs in the interstitial graphitic spaces were successfully removed, and (ii) the C–C lattice of graphite was effectively restored [1,8,9,14]. Noticeably, N-rGO develops a small but visible diffraction peak close to 12° that is characteristic of GO, which suggests a partial reduction of GO when caffeine is used as a reducing agent. Additionally, doped-rGO and carbon Vulcan reveal a small but visible signal close to 45° that is associated to the (100) facet [17].

Table 1. X-ray diffraction (XRD) and Raman parameters for all studied materials.

Graphene Materials	Interplanar Spacing (d)/nm	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	Crystallite Size (nm)	Number of Layer (n <sub>l</sub> )
Graphite	0.34	0.15	47.18	140
Graphene oxide	0.84	0.87	8.24	11
Vulcan	0.37	1.02	1.65	4, 5
SN-rGO	0.36	1.19	1.88	5, 6
SN <sub>2</sub> -rGO	0.36	1	1.76	5, 6
N-rGO	0.35	0.96	2.9	9

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

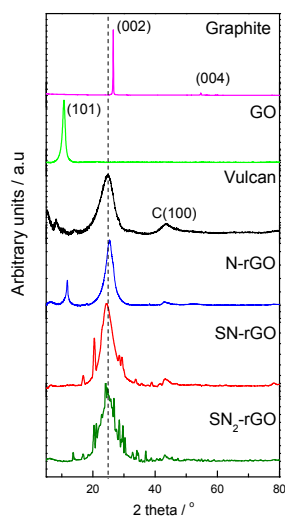


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) patterns for all studied materials.

The Scherrer equation was used to determine the crystallite size for all the employed catalysts, and Table 1 summarizes the most representative crystallographic parameters attained [14,16]. Doped-rGO materials revealed a crystallite size lower than for graphite and GO, which was in agreement with the number of graphene layers ( $n_l$ ). In this sense,  $n_l$  was estimated from the ratio of the crystallite size and the interplanar spacing, and as expected, graphite showed the highest  $n_l$  and particle size [16]. As was described above, the oxidation process (i.e., GO formation) creates OFGs that increase the separation of graphene layers ( $d_{001} = 0.84$  nm) and reduce the crystallite size and the  $n_l$ ; meanwhile, the reduction procedure produces a further diminution of both parameters. Thus, SN-rGO, SN<sub>2</sub>-rGO and carbon Vulcan materials revealed the smallest particle size and  $n_l$  values, while N-rGO developed intermediate values between these and GO and graphite. In this context, the close correlation of the crystallographic parameters achieved for N-rGO with those attained from the X-ray patterns in which a second phase associated to GO was elucidated is remarkable (Figure 1).

All features observed by X-ray diffraction (XRD) were in agreement with those results achieved by elemental analysis (Table 2). Indeed, an increment of oxygen loading (from 20% to 52%) was observed after the chemical oxidation process of graphite to produce GO. As expected, the amount of OFGs decreased in the following order: SN-rGO < SN<sub>2</sub>-rGO < N-rGO. This was in concordance with the strength of the reduction step. Moreover, the amount of OFGs in SN-rGO and SN<sub>2</sub>-rGO was lower than in graphite, indicating the high effectiveness of reduction with both thiourea and ammonium thiocyanate. The latter was confirmed by the high insertion of S and N elements into rGO, which was especially elevated when ammonium thiocyanate was used. Additionally, the C/O composition ratio may be used as an estimation of the effectiveness of the methodology to reduce the amount of OFGs in graphene-based materials. Figure 2 shows the C/O composition ratio for all of the employed materials, which was completely in agreement with the results depicted in the Table 2.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Table 2. Elemental analysis for all studied materials.

Material	Elemental Composition (wt %); Experimental Error ~0.04%			
	C	O	S	N
Graphite	80.0	20.0	-	-
Graphene oxide	48.0	52.0	-	-
Vulcan	96.5	3.5	~1	~1
SN-rGO	76.4	13.6	7.3	2.7
SN <sub>2</sub> -rGO	62.8	14.4	13.6	9.2
N-rGO	73.0	21.0	-	6

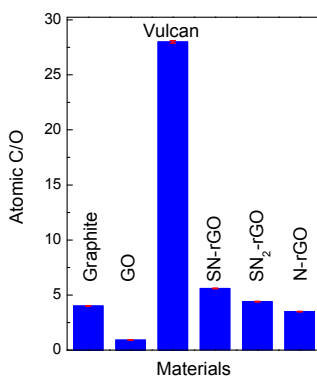


Figure 2. C/O ratio for all studied materials (blue) and their respective error bar (red).

Raman spectroscopy is a powerful tool for measuring the disorder degree and crystallinity of carbon-based materials. In this sense, it can be used as an indirect method to determine the defect density and the disorder degree produced by the doping process into the graphene network [16]. Figure 3 depicts the Raman spectra for all of the employed materials, in which four contributions are clearly discerned. The peaks at ca. 1360 cm<sup>-1</sup> (D) and 1580 cm<sup>-1</sup> (G) are correlated to sp<sup>3</sup> carbon domains and to sp<sup>2</sup> bonds into the graphitic grid, respectively [16]. Both signals have their corresponding overtones between 2500 and 3000 cm<sup>-1</sup>, respectively [16]. The intensity ratio of D and G peaks (Table 1) are often used as a measurement of the disorder degree, graphitization and crystallinity of the synthesized materials [13,14]. For instance, GO reveals broader D and G peaks as well as a more intense D peak ( $I_D/I_G = 0.87$ ) than graphite ( $I_D/I_G = 0.15$ ), which shows a prominent G peak in agreement with the high size of the in-plane sp<sup>2</sup> domains [15]. On the other hand, all the other carbon-based materials develop the typical Raman spectra for heteroatom-doped rGO as a result of carbon hybridization by heteroatom–C bond formation and/or for some structural disorder (impurities, edges, finite size effects, etc.) that breaks the translational symmetry [18,19]. In agreement with the literature, Figure 3 indicates an increment of the disorder degree when N and S elements were used as doping agents [2,10–12]. The  $I_D/I_G$  values in Table 1 show an increment with the insertion of the heteroatoms, particularly when S was introduced into the material. The last was likely caused by the orbital mismatch between S and C atoms that produced higher numbers of sp<sup>3</sup> carbon domains.

Graphitic materials can also be characterized through their structural parameters that depend on the crystallographic size in both directions of their planes, that is, basal ( $L_a$ ) and edge planes ( $L_c$ ) [20]. The  $L_c$  value is obtained by the Scherrer equation, while  $L_a$  is estimated from the  $I_D/I_G$  ratio through the empirical equation developed by Knight and White [21,22]. Figure 4 displays a straight correlation between  $I_D/I_G$  and the inverse of  $L_a$  for all the employed materials. A close inspection of this plot suggests that  $L_a$  not only decreases with oxidation (GO formation) but also with the strength and

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



nature of the doping agent. For instance, caffeine was the weakest reducing agent, which introduced only 6 wt % N into the graphene network maintaining 21 wt % O, and produced doped-rGO with the largest basal-plane domains ( $L_a$ ). On the other hand, the insertion of a high loading of S and N into the graphene structure with only 13.6 wt % O (SN-rGO) yielded doped-graphene material with the smallest  $L_a$  and the highest  $I_D/I_G$ .

All the described morphological and chemical changes induced by heteroatoms in the graphenic structure modify relevant physicochemical properties with profound impacts on the ORR, such as by affecting the electrical conductivity (higher in basal planes than in edge planes), electron transfer (higher in edge planes than in basal planes), different adsorption and bond cleavage of  $O_2$  (tuned by N insertion into the graphene network), diverse electronic density of states near the Fermi level (tuned by S insertion into the graphene network) and the overall catalytic performance (activity and stability) of graphene-based materials during the ORR [2,5,8,10–12,19,20,23].

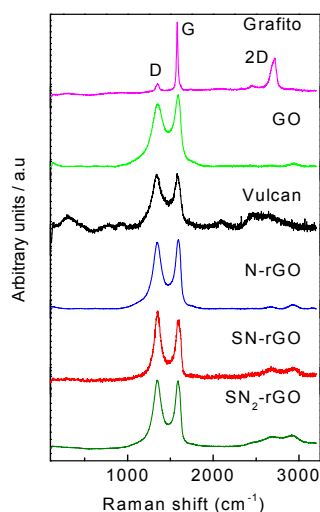


Figure 3. Raman spectra for all studied materials.

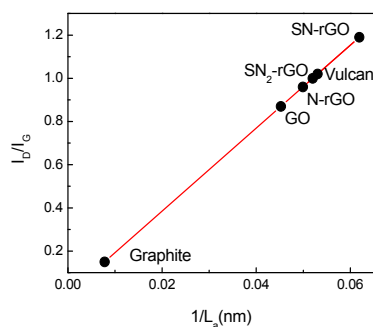


Figure 4. Plot of  $I_D/I_G$  ratio vs.  $1/L_a$  for all studied materials.

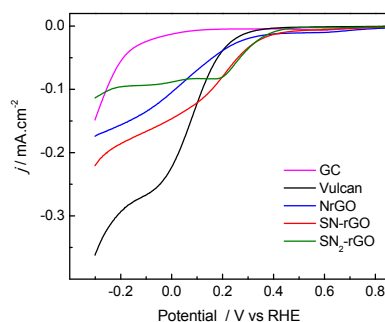
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 2.2. Electrochemical Characterization

It is well-known that the ORR depends on several parameters, such as the catalyst composition (geometric and electronic factors), the applied potential, the nature of the ions dissolved in the electrolyte and the pH of the media [1,2]. In this regard, the slow kinetics of the ORR on carbon-based catalysts in acidic media, which strongly increases at higher pH values, is remarkable [8,19,24,25]. Figure 5 and the top panel of Figure 6 demonstrate that the catalytic activity of graphitic-based catalysts toward the ORR rises in alkaline media (curves for graphite (GC) are included for comparison). Nonetheless, some information on the ORR in acid media can be acquired. GC developed the worst catalytic activity toward the ORR, which may have been ascribed to the low density of edge planes (GC is the material with the longest  $L_a$ ) and to the absence of doping and impurities. Remarkably, the ORR strongly increased for materials with short  $L_a$  (and high density of edge planes,  $L_c$ ) and, to a minor extent, with the nature and loading of the heteroatom. Thus, N-rGO revealed the lowest onset potential at ca. 0.8 V for the ORR, but the developed kinetic current at small overpotentials was rather low. The latter was promoted by N-doping, which creates a charge polarization of the N–C bond, and therefore the adsorption ( $O_{2(ads)}$ ) and dissociation (O–O bond cleavage) of  $O_2$  were facilitated (see the reaction mechanism for the ORR later). Then, the insertion of S into the graphenic structure strongly increased the catalytic activity (kinetic and diffusion currents), which could be caused by the orbital mismatch between S and C that creates a local spin density. Therefore, it becomes clear that the catalytic performance of the ORR in acid media can be tuned by the properties of the catalytic material. However, much greater effort is required to achieve competitive graphitic-supported noble metal-free catalysts for the ORR in acidic media [26–29].



**Figure 5.** Steady-state polarization curves for  $O_2$  reduction at 1600 rpm in 0.5 M  $H_2SO_4$  at 25 °C for all studied electrocatalysts, with sweep rate of  $0.002 \text{ V s}^{-1}$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

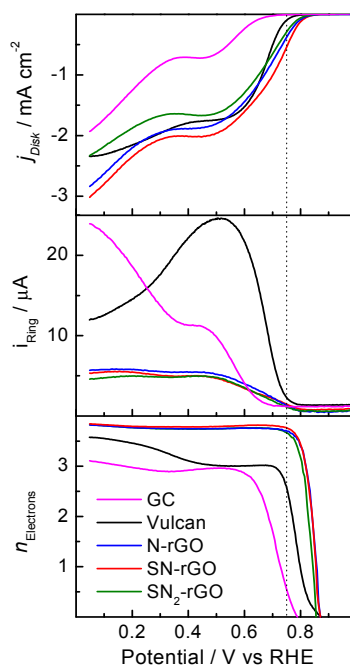
Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



**Figure 6.** Steady-state polarization curves for  $O_2$  reduction at 1600 rpm in 0.1 M NaOH at 25 °C for all employed electrocatalysts (**top panel**); faradaic currents developed at 1.2 V at the Pt ring electrode (**middle panel**); number of electrons transferred ( $n$ ) during the oxygen reduction reaction (ORR; **bottom panel**). Sweep rate of  $0.002 \text{ V s}^{-1}$ .

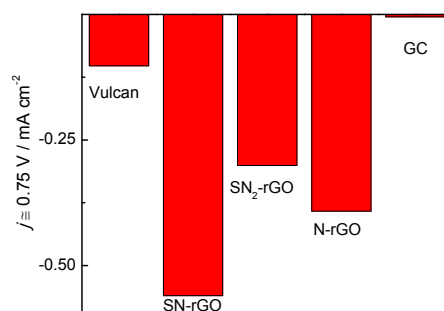
In order to study the catalytic performance and discern the ORR pathways for the different catalysts, the rotating ring-disk electrode (RRDE) technique was applied (Figure 6). The top panel shows the ORR polarization curves recorded at  $0.002 \text{ V/s}$  in 0.1 M NaOH. The great enhancement of this reaction in comparison with the current developed at lower pH values is shown (Figure 5).

However, the same trend holds for the studied materials; that is, materials with a small  $L_a$  and high density of  $L_c$  developed a higher catalytic activity toward the ORR than GC. Interestingly, the insertion of N into the graphenic network decreased the onset potential toward the ORR, while S-doping increased the electron transfer. Thus, it can be established that the catalytic activity toward the ORR at a high pH increases for doped-graphene materials in the following order:  $SN_2\text{-rGO} < N\text{-rGO} < SN\text{-rGO}$ . This is visible in Figure 7, in which the faradaic currents acquired at 0.75 V for all the catalysts are depicted. The lowest value obtained for  $SN_2\text{-rGO}$  suggests that a compromise of the catalytic activity with the amount of S insertion into the graphenic structure should be achieved. It should be noted that the electroactive surface area (ESA), which was calculated through the ferrocyanide/ferricyanide redox couple, did not follow the same trend as the electrochemical performance toward the ORR. Indeed, the following ESA values were achieved for all the doped-graphene nanomaterials:  $SN\text{-rGO} = 0.39 \text{ cm}^2 < SN_2\text{-rGO} = 0.40 \text{ cm}^2 < N\text{-rGO} = 0.88 \text{ cm}^2$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 7.** Faradaic current acquired at 0.75 V during the oxygen reduction reaction (ORR) in 0.1 M NaOH solution for all studied materials.

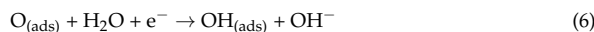
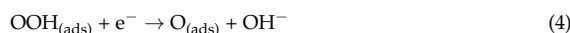
In order to evaluate the final product of the ORR and consequently, the mechanism of the reaction, the peroxide formation was followed by the ring electrode (middle panel of Figure 6), and the number of electrons transferred ( $n$ ) was calculated (bottom panel of Figure 6) by the equation [30]:

$$n = \frac{4i_D}{(i_D + i_R/N)} \quad (1)$$

where  $N$  is the current collection efficiency of the ring (0.22), and  $i_D$  and  $i_R$  are the ring and disk currents, respectively. A close inspection of the bottom panel of the figure indicates a full molecular oxygen ( $O_2$ ) conversion to water (four-electron pathway) on doped-graphene materials at lower potentials than 0.75 V. Indeed, GC and carbon Vulcan not only revealed a higher overpotential for the ORR, but also a minor energy conversion efficiency; that is, half of the reactant produced water (four electrons) and the other half generated peroxide (two-electron pathway). Remarkably, Sourav Bag et al. used urea, sodium sulfide and thiourea as reducing agents to produce doped-graphene with N and S elements [30]. However, they reported a higher peroxide yield in comparison to our results, which could be explained by a different route employed for GO production.

Further characterization of the catalytic activity of the electrocatalysts was made using mass-transport corrected Tafel plots at low overpotentials (Figure 8). The slope of a Tafel plot is commonly used to determine the rate determining step (RDS), and therefore, the reaction mechanism may be inferred from these values. In this regard, two different reaction mechanisms are commonly accepted for the ORR in alkaline media, as follows:

(A) Associative mechanism:



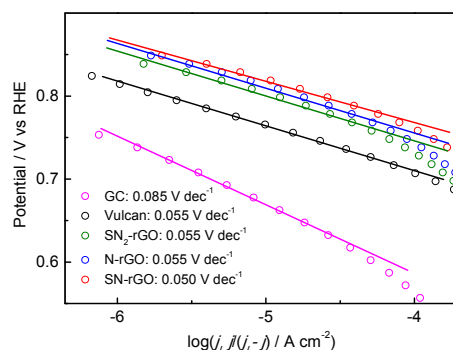
(B) Dissociative mechanism:



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 8.** Tafel plots for the oxygen reduction reaction (ORR) for all employed catalysts in 0.1 M NaOH.

Accordingly, a change of the Tafel slope is related exclusively to the change in the mechanism/kinetics of the ORR on the catalyst surface. Thus, it can be established that shortening the length of the basal planes ( $L_a$ ) and increasing the density of edge planes ( $L_c$ ) induces a change in the mechanism of the ORR, as the Tafel slopes change from  $0.085 \text{ V dec}^{-1}$  for GC to ca.  $0.055 \text{ V dec}^{-1}$  for doped-rGO and carbon Vulcan catalysts. In agreement with previous theoretical investigations on N-doped graphene, in which the associative mechanism (A) for the ORR was considered as the operative mechanism, the RDS changed from the first electrochemical step (Reaction (2)) on GC to the removal of adsorbed O (Reaction (6)) from the surface of doped-rGO and carbon Vulcan nanomaterials [31]. In this context, it is important to be reminded that carbon Vulcan produces a higher peroxide yield (Reaction (5)) in comparison to doped-graphene catalysts, in which a full molecular oxygen conversion to water was detected (Figure 6). On the other hand, as was explained above, N insertion into the graphene network facilitates the adsorption and bond cleavage of  $\text{O}_2$  (Reaction (4)) as a result of the charge polarization of the N–C bond minimizing the peroxide yield (Reaction (5)). Finally, a precise loading of S into the N-graphene catalyst seemed to facilitate the desorption of  $\text{O}_{\text{ad}}$ , and consequently, the Tafel slope remained similar, but the kinetic of the ORR increased.

### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Materials

Sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Merck p.a, Madrid, Spain), sodium hydroxide (99.99%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), potassium permanganate (>99.8%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), ammonium thiocyanate (99.99%; Fluka, Madrid, Spain), thiourea (>99%; Fluka, Madrid, Spain), caffeine (>99%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), Vulcan XC-72R (Cabot, Boston, MA, USA), graphite (>99.8%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), hydrogen peroxide (30% v/v; Foret, Barcelona, Spain) and water ( $18.2 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ; Milli-Q, Millipore, Madrid, Spain) were purchased and then used for the synthesis of the graphene materials and the preparation of the electrolyte solutions.

#### 3.2. Synthesis of Graphene Oxide

GO was prepared by following a modified Hummers method [32]; 1 g of the graphite powder was added to 30 mL of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cooled in an ice bath. Then, 3.5 g of  $\text{KMnO}_4$  was slowly introduced while being stirred and cooled continuously. After removal from the ice bath, the mixture was diluted with Milli-Q water and agitated for 1 h at  $35^\circ\text{C}$ . Then, the solution was heated up to

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

95–98 °C over 30 min. Next, 200 mL of ultrapure water was gradually introduced, followed by 1.25 mL of 30% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the stirring was maintained for 30 min. Finally, the dispersion was centrifuged with Milli-Q water until a pH of 7 was achieved in the supernatant liquid. The material was dried using an oven at 60 °C.

### 3.3. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Materials

An adequate amount (4 mmol) of reducing agent (thiourea, ammonium thiocyanate or caffeine) was ultrasonically dispersed in Milli-Q water and mixed with a GO aqueous dispersion (0.015 g mL<sup>-1</sup>) in each case. The final dispersion was placed into a Teflon-lined autoclave and heated at 160 °C for 10 h. Afterwards, the SN-rGO (from thiourea), SN<sub>2</sub>-rGO (from ammonium thiocyanate) and N-rGO (from caffeine) were washed by centrifugation using Milli-Q water and then transferred to an oven at 60 °C for 24 h to obtain a reduced/doped GO powder.

### 3.4. Physicochemical Characterization

Powder XRD spectra were acquired from a X'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical, Madrid, Spain) to determine the crystal structure. Measurements were obtained using the CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) and the X'pert high score plus diffraction software, and  $2\theta$  data were collected from 20° to 100° with a scanning rate of 0.04 s<sup>-1</sup>. Crystalline phases were identified by comparing the experimental diffraction patterns with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). An elemental analysis with an experimental error close to 0.04% was performed using an Elemental Analyzer CNHS FLASH EA 1112 (Thermo Scientific, Madrid, Spain). Raman spectra were collected using a RENISHAW confocal Raman microscope, model inVia (RENISHAW, Gloucestershire, UK), with a green laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) in the 100 to 3200 cm<sup>-1</sup> range. Both the XRD and elemental analysis were performed using the Research Support General Service (SEGAI) at the University of La Laguna (ULL); meanwhile, Raman spectroscopy measurements were made at the Laser Spectroscopy and High Pressure Group from the IMN-ULL.

### 3.5. Electrochemical Characterization

All of the electrochemical experiments were carried out at room temperature using a three-electrode glass cell, a carbon cylinder as a counter electrode and a hydrogen reference electrode in the electrolyte solution (reversible hydrogen electrode, RHE) as a reference. All the potentials in this work were given against the RHE. The working electrode consisted of a certain amount of the catalyst deposited as a thin layer over a glassy carbon disc (0.196 cm<sup>2</sup>). The ink was prepared by mixing 2 mg of the catalyst powder, 15  $\mu\text{L}$  of Nafion solution (5 wt %; Aldrich, Madrid, Spain) and 500  $\mu\text{L}$  of Milli-Q water. Electrochemical measurements were performed with a PC-controlled Autolab PGSTAT30 potentiostat-galvanostat (Metrohm Autolab, Madrid, Spain) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 M NaOH electrolyte solutions. The ORR studies in acid media were performed in the 1 to -0.3 V range at 5 mV s<sup>-1</sup>. The studies in the basic medium were performed using a rotating ring-disk electrode (RRDE, PINE, Madrid, Spain) in the potential range from 1 to 0.05 V at 2 mV s<sup>-1</sup>. The ring (Pt) potential was kept at 1.2 V. For the ORR, the electrolyte was saturated with O<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.995%, Tenerife, Spain) over 20 min at a controlled disk potential of 1 V.

Before each measurement, Argon (N50) was bubbled through the solution to avoid dissolved oxygen, and several voltammetric cycles were performed in the potential range from 0.05 to 1.0 V at a scan rate of 10 mV s<sup>-1</sup> for the catalytic activation.

## 4. Conclusions

Several S and N doped-graphene materials were successfully synthesized by the hydrothermal method using different reducing agents. The physicochemical characterization indicated the production of a high density of edge planes (given by a high  $L_c$  parameter) from graphite after GO synthesis, as well as heteroatom insertion into the graphene network and restoration of sp<sup>2</sup> carbon domains after

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

the chemical reduction step. Short basal-plane domains (given by a low  $L_a$  parameter) and a high density of edge planes strongly enhanced the ORR by changing the rate determining step from the first electrochemical step on glassy carbon to the removal of adsorbed O from the surface of graphenic nanomaterials (which displayed a low  $L_a$  and high  $L_c$ ). Additionally, the caffeine (used as a source of N) reduction route was observed to be the softest, providing key catalytic information from the obtained N-doped material. Indeed, electrochemical experiments had a higher catalytic performance toward the ORR in alkaline than in acidic media, and N-incorporation into the graphenic network improved the reaction by enhancing the adsorption and bond cleavage of  $O_2$ , favoring the direct four-electron pathway. Finally, it was perceived that the addition of S atoms into the N-doped graphene structure also increased the catalytic activity toward the ORR, as the desorption of  $O_{ads}$  was facilitated.

**Acknowledgments:** This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project ENE2014-52158-C2-2R (co-funded by FEDER). G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACISI & ULL) for financial support and L.M.R. thanks the ACISI for the pre-doctoral grant. Authors would like to acknowledge the use of SEGAI—ULL facilities and Victor Lavin and Miguel Hernández for the Raman experiments.

**Author Contributions:** Elena Pastor and María del Carmen Arévalo conceived and designed the experiments; Luis Miguel Rivera and Sergio Fajardo performed the experiments; Elena Pastor, Luis Miguel Rivera and Gonzalo García analyzed the data; Elena Pastor contributed reagent, material and analysis tools; Gonzalo García, Luis Miguel Rivera and Elena Pastor wrote the paper.

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

## References

1. Gottesfeld, S. Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics. In *Book Fuel Cell Catalysis a Surface Science Approach*; Marc, T., Koper, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009; pp. 1–30.
2. Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P. Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7067–7098. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Le, T.X.H.; Esmilaire, R.; Drobek, M.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Nguyen, D.-L.; Julbe, A.; Tingrya, S.; Cretin, M. Design of a novel fuel cell-Fenton system: A smart approach to zero energy depollution. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17686–17693. [[CrossRef](#)]
4. Le, T.X.H.; Esmilaire, R.; Drobek, M.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Cerneaux, S.; Julbe, A.; Cretin, M. Nitrogen-Doped Graphitized Carbon Electrodes for Biorefractory Pollutants Removal. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15188–15197. [[CrossRef](#)]
5. Pei, S.-F.; Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 3210–3228. [[CrossRef](#)]
6. Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Wang, D.-W.; Su, D. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 576–591. [[CrossRef](#)]
8. Park, M.; Lee, T.; Kim, B.S. Covalent functionalization based heteroatom doped graphene nanosheet as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2013**, *5*, 12255–12260. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Sheng, Z.H.; Gao, H.L.; Bao, W.J.; Wang, F.B.; Xia, X.H. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 390–395. [[CrossRef](#)]
10. Zhu, C.; Dong, S. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1753–1767. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Yang, Z.; Nie, H.; Chen, X.; Chen, X.; Huang, S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 238–249. [[CrossRef](#)]
12. Su, Y.; Zhang, Y.; Zhuang, X.; Li, S.; Zhang, F.; Feng, X. Low-temperature synthesis of nitrogen/sulfur CO-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Carbon* **2013**, *62*, 296–301. [[CrossRef](#)]
13. Kicinski, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon* **2014**, *68*, 1–32. [[CrossRef](#)]

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

14. Saner, B.; Dinç, F.; Yürüm, Y. Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets. *Fuel* **2011**, *90*, 2609–2616. [CrossRef]
15. Chen, C.-H.; Chung, T.-Y.; Shen, C.-C.; Yu, M.-S.; Tsao, C.-S.; Shi, G.-N.; Huang, C.-C.; Ger, M.-D.; Lee, W.-L. Hydrogen storage performance in palladium-doped graphene/carbon composites. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3681–3688. [CrossRef]
16. Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Gutiérrez, M.D.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation—Reduction of graphite oxide. *Carbon* **2013**, *52*, 476–485. [CrossRef]
17. Jin, H.; Huang, H.; He, Y.; Feng, Y.-X.; Wang, S.; Dai, L.; Wang, J. Graphene Quantum Dots Supported by Graphene Nanoribbons with Ultrahigh Electrocatalytic Performance for Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7588–7591. [CrossRef] [PubMed]
18. Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P.R. Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19885–19890. [CrossRef]
19. Poh, H.-L.; Simek, P.; Sofer, Z.; Pumera, M. Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, or CS<sub>2</sub> Gas. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5262–5272. [CrossRef] [PubMed]
20. Brownson, D.A.C.; Kampouris, D.K.; Banks, C.E. Graphene electrochemistry: Fundamental concepts through to prominent applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6944–6976. [CrossRef] [PubMed]
21. Caçado, L.G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y.A.; Mizusaki, H.; Coelho, L.N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M.A. General equation for the determination of the crystallite size L<sub>a</sub> of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 163106. [CrossRef]
22. Zickler, G.A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L<sub>a</sub> of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* **2006**, *44*, 3239–3246. [CrossRef]
23. Koskinen, P.; Malola, S.; Häkkinen, H. Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 073401. [CrossRef]
24. Shin, D.; Jeong, B.; Choun, M.; Ocon, J.D.; Lee, J. Diagnosis of the measurement inconsistencies of carbon-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1571–1580. [CrossRef]
25. Ambrosi, A.; Chua, C.K.C.; Latiff, N.M.; Loo, A.; Wong, C.H.; Eng, A.Y.S.; Bonanni, A.; Pumera, M. Graphene and its electrochemistry—An update. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2458–2493. [CrossRef] [PubMed]
26. Park, J.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M.-A. Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3749–3754. [CrossRef]
27. Ikeda, T.; Hou, Z.; Chai, G.-L.; Terakura, K. Possible Oxygen Reduction Reactions for Graphene Edges from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17616–17625. [CrossRef]
28. Fellingner, T.-P.; Hasché, F.; Strasser, P.; Antonietti, M. Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4072–4075. [CrossRef] [PubMed]
29. Chai, G.; Hou, Z.; Ikeda, T.; Terakura, K. Two-Electron Oxygen Reduction on Carbon Materials Catalysts: Mechanisms and Active Sites. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14524–14533. [CrossRef]
30. Bag, S.; Mondal, B.; Das, A.K.; Raj, C.R. Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Reduced Graphene Oxide: Synergistic Effect of Dopants towards Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 16–23. [CrossRef]
31. Yu, L.; Pan, X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. *J. Catal.* **2011**, *282*, 183–190. [CrossRef]
32. Florez-Montano, J.; Calderon-Cardenas, A.; Lizcano-Valbuena, W.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E. Ni@Pt nanodisks with low Pt content supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19799–19809. [CrossRef]



© 2017 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/>).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21





ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Current Opinion in  
Electrochemistry

## Review Article

# Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction

Luis Miguel Rivera, Gonzalo García\* and Elena Pastor\*



Herein, the general concepts of low temperature fuel cells (LT-FCs) are discussed, with special attention to the oxygen reduction reaction (ORR) on novel graphene materials. With the aim to solve the principal catalytic and economic problems at the cathode of LT-FCs, a fundamental understanding of the principal parameters that modify the ORR activity as well as the new advances in graphene-based catalysts are reviewed and discussed. Thus, the present manuscript may help to improve the fabrication of novel cathodes in order to decrease the cost and to enhance the performance of LT-FCs.

### Address

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, POB 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

\*Corresponding author: García, Gonzalo ([ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es)), Pastor, Elena ([epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es))

Current Opinion in Electrochemistry 2018, 9:233–239

This review comes from a themed issue on **Electrocatalysis**

Edited by **Jose Zagal**

For a complete overview see the [Issue](#) and the [Editorial](#)

Available online 19 May 2018

<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.009>

2451-9103/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Fuel cell (FC) is a device that converts chemical energy into electrical energy through electrochemical reactions. Thus, it is not limited by the Carnot cycle, and therefore, higher efficiencies should be achieved than in technologies working on internal combustion [1]. The reactant (i.e. hydrogen or alcohol) is continuously oxidized at the anode of the FC, whereas oxygen (generally from the air) is reduced at the cathode. The ions generated during these reactions are transported through the electrolyte (a solid polymer for low temperature FCs) from one electrode to the other, whereas the electrons produced at the anode flow through an external circuit (generating electrical work) to the cathode [1,2].

In spite of the important benefits of FCs as power sources, a real device has several problems. In this sense, one of

the main research areas includes the oxygen reduction reaction (ORR) in the whole pH range at the cathode of this technology. The last is related to the sluggish ORR kinetics, which is responsible for more than half of the overall cell voltage loss during the working operation of the FC [2,3].

Consequently, the development of green and low-cost materials with elevated performance toward the ORR is one of the principal issues to make real the FC technology. In this regard, graphene-based catalysts appear as promising materials to achieve these needs since they are formed from carbon, which is a low-cost and abundant material and non-active catalyst toward the alcohol oxidation reaction that may avoid the mix potential trouble [4,5\*\*]. Nevertheless, graphene is not reactive toward the ORR due to the absence of active sites (i.e. low coordinated sites that are generally containing functional groups), and therefore, strategies involving reduced graphene oxide (rGO) are commonly exploited [6–10].

rGO is commonly produced from a cheap precursor such as graphene oxide (GO), which has an elevated amount of oxygen groups, and thus, it is easy to be modified by chemical and physical procedures [6,11]. In this way, heteroatom insertion into the graphene network during the formation of rGO has been reported [7,12\*,13]. The doping process causes a geometric and an electronic modulation of the carbonaceous grid that modified the electrocatalytic performance of several reactions of interest, such as the ORR [12\*,14\*]. For example, O<sub>2</sub> adsorption and bond cleavage were promoted by P, B and N dopants due to the charge polarization of the heteroatom–C bond, while S reveals an orbital mismatch with C that produces a spin density, which may modulate the catalytic activity toward the ORR. Thus, a combination of both kinds of dopants may produce diverse performances during the ORR in different pH media. Indeed, diverse onset potentials, current densities and electron transfer numbers have been reported in the whole pH range [4,5\*\*,15]. Therefore, not only the pH media but also the surface local acidity produced by the functional groups onto the catalyst surface and the nature of the dopant become important to study and understand the catalytic performance toward the ORR on carbonaceous-based materials [5\*\*,16,17\*].

The type of doping that may occur on graphene depends on the similitude of carbon-heteroatom distance with the

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Current Opinion in Electrochemistry 2018, 9:233–239

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

C-C interatomic distance in the graphene network. In this sense, B-C and N-C have similar interatomic distance than C-C, and thus, their doping will follow the same behavior. On the other hand, phosphorus, silicon and sulfur display an oxohedral doping, where the heteroatom may be located above (below) the graphene sheet due to their interatomic distances exceed the C-C bond [18]. Thus, in this review we have chosen N and S as representative illustration of these kinds of doping process. After this short summary, in the present work a brief update of the most important outcomes related to the ORR on novel graphene materials are reviewed.

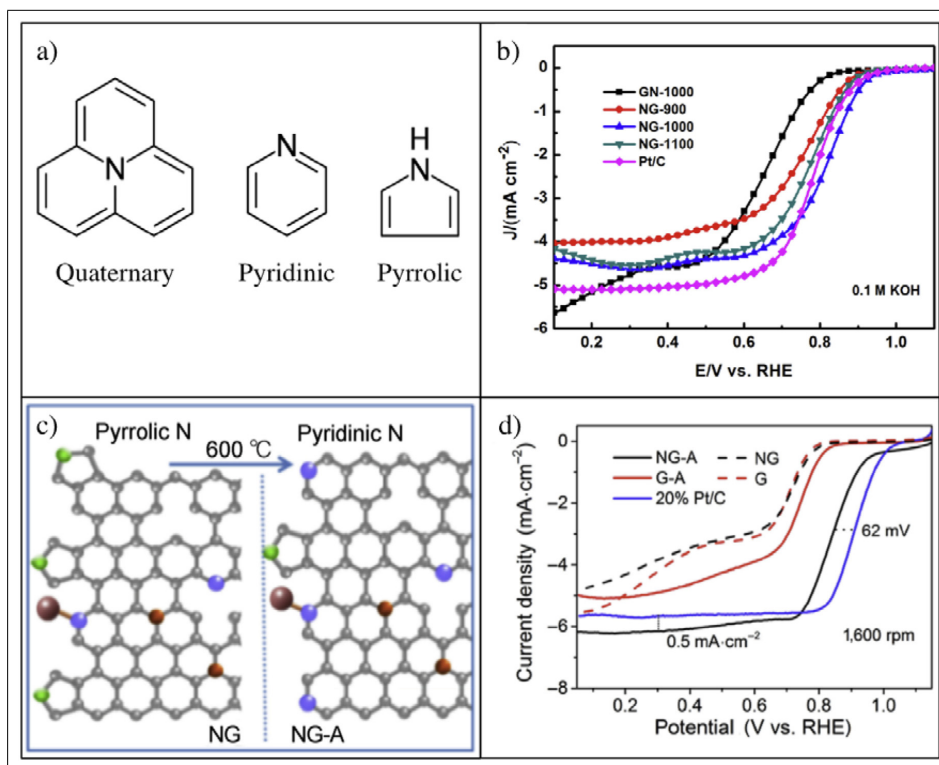
### N doped graphene materials (N-G)

O<sub>2</sub> adsorption and bond cleavage on N-G can be modulated by the type of the functional group and the amount

of nitrogen into the carbonaceous structure [12\*,14\*,17\*]. Besides low coordinated sites (e.g. edge sites), pyrrolic, pyridinic and graphitic N sites are commonly identified by X-ray photoelectron spectroscopy and reported as active sites for the ORR (Figure 1a). Their preferential growth and abundance depend on the precursor and the methodology employed to produce N-G, although their synthesis is still not well controlled [12\*,14\*,17\*,19].

Recently, Bai *et al.* reported elevated catalytic activity of several N-G toward the ORR in alkaline and acidic media [20]. They employed urea as nitrogen source into the GO material and a pyrolysis treatment at different temperatures to produce the active materials. The highest catalytic performance toward the ORR at both media was achieved at the N-G catalyst heated up to 1000°C

Figure 1



(a) Nitrogen active sites for the ORR on doped-graphene materials. (b) Linear sweep voltammetry (LSV) of N-Gs produced at different temperatures in oxygen saturated 0.1 M KOH electrolyte recorded at 10 mVs<sup>-1</sup> and 1600 rpm. Reproduced with permission from ref [20]. (c) Schematic illustration for the thermal transformation of pyrrolic N active sites to pyridinic N active sites. (d) LSV of G (graphene pristine), NG (N doped graphene), G-A (thermal treated graphene), NG-A (thermal treated N doped graphene) and Pt/C in oxygen saturated 0.1 M KOH solution recorded at 10 mVs<sup>-1</sup> and 1600 rpm. Reproduced with permission from ref [21\*].

(Figure 1b). The last was suggested to occur by a combination of two effects: (i) high-defect concentration and (ii) well-balanced N distribution into the graphene structure [20].

Ma *et al.* studied the ORR on N-G in basic and acidic electrolytes [21\*\*]. They employed a solvothermal method to promote the conversion from pyrrolic to pyridinic species into the N-G material (Figure 1c) using pyrrole as N source. The amount of pyrrolic to pyridinic conversion was 16.2 %, while the final composition of pyridinic species was 30.9%. They found an increment of the ORR performance with the concentration of pyridinic groups into the graphene structure (Figure 1d). Indeed, a direct 4-electron reduction pathway from O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O was reported and the increased performance toward the ORR was attributed to the elevated amount of N active sites and the increment of the O<sub>2</sub> adsorption energy on pyridinic species [21\*\*]. Following this line, N doped nanoporous graphene was employed to study the ORR in alkaline medium and the great catalytic performance was associated to the high density of defect sites, elevated porosity and high amount of pyridinic species into the graphene structure [14\*].

Theoretical and experimental studies of the ORR on N-doped graphene quantum dots (N-GQDs) suggest an increment of the electron transfer and the adsorption strength of oxygenated species (O<sub>2</sub>, O, OOH, H<sub>2</sub>O, OH) mainly by their high superficial edges abundance [14\*,17\*,22].

On the other hand, N-Gs are commonly used as catalyst support of several metal nanoparticles such as Fe [15], Co [23\*] or FeCo [24] to enhance the performance toward the ORR. Some examples include Co, Co oxides and FeCo species supported on N-G that reveal elevated methanol tolerance, acceptable stability and high activity toward the ORR in acidic medium [23\*–25]. It is suggested that metal active centers produce a strong synergism between N reactive sites and graphene, which improve the catalytic performance toward the ORR. It is noteworthy that these materials are usually found in the literature as composites.

### S and S, N co-doping graphene materials (S-G/SN-G)

Sulfur and carbon reveal similar electronegativity, but there is an orbital mismatch between them. Therefore, mainly defect sites of the graphene framework will be affected by S doping, and accordingly, they will be responsible for the catalytic activity toward the ORR [26]. One of the main drawbacks of S-doping is the synthetic methodology since harmful precursors are commonly employed, e.g. CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> and P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> [16,26]. Therefore, environmentally friendly synthetic methods are future challenges to produce these materials.

The catalytic performance toward the ORR on S-G in acidic and alkaline media was studied by rotating ring disk electrode and single fuel cell setups [16]. Similar results were obtained at both types of investigations, in which higher catalytic activity toward the ORR was achieved in basic medium than acid electrolyte [16]. For instance, sulfur doped interconnected graphene structure was synthesized employing p-methylbenzenesulfonic acid as sulfur precursor and magnesium oxide as a template to control the porosity of the S-G framework [27]. The achieved materials emerge as competitive catalysts for the ORR in direct methanol fuel cells cathodes due to their elevated methanol tolerance. It is remarkable that sulfide bridges (C-S-C) were proposed as sulfur active sites for the ORR [27]. Unfortunately, the performance of most S-G materials was lower than commercial carbon-supported Pt catalyst.

It is well known that N and S dual-doping graphene materials (NS-G) are much more effective than single-doping for the ORR. The insertion of S and N modifies systematically the growth of active sites for the ORR, since each heteroatom will prefer a determined graphene plane to react, and therefore, a specific active center for the ORR will be created [12\*,19,28]. Furthermore, most of the studies employing NS-G as catalyst reported the four-electron pathway as the main operative mechanism during the ORR in alkaline media [12\*,22,28].

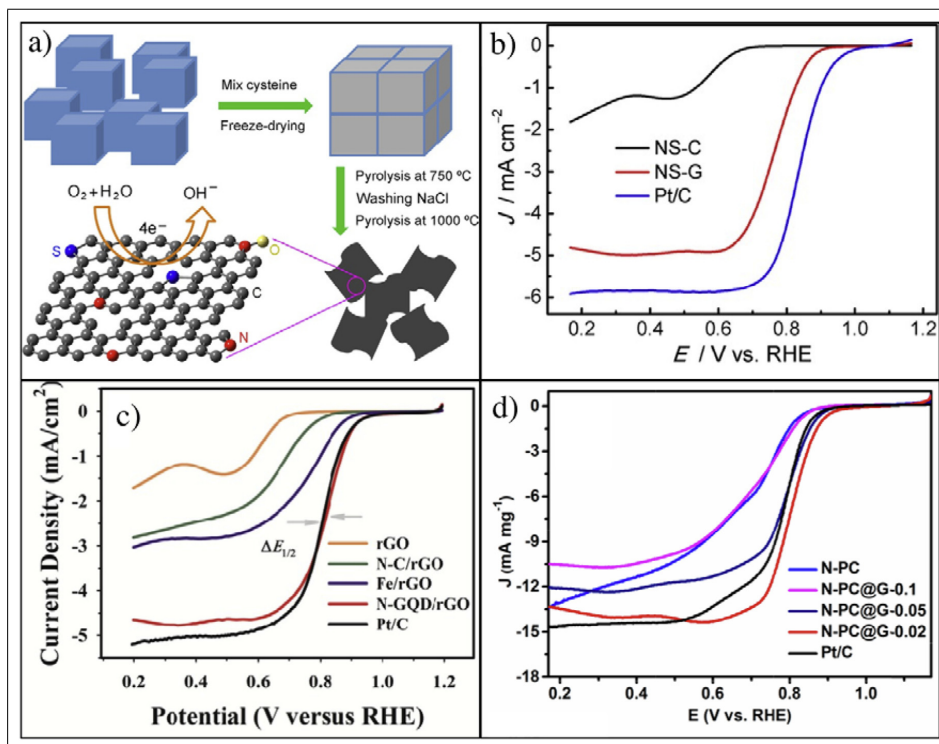
For instance, SN-G was obtained by pyrolysis employing cysteine as source of C, N and S and NaCl as shape template (Figure 2a). The achieved material revealed high surface area (435 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), effective N (1.85 at %) and S (0.99 at %) dual doping, enhanced conductivity and similar Tafel slope (i.e. similar reaction mechanism) to carbon-supported Pt catalyst during the ORR in alkaline medium [12\*]. Furthermore, the insertion of both heteroatoms into the graphene network drastically reduces the onset potential of the ORR and yields to high and constant limiting currents (Figure 2b).

Recently, we reported that N insertion into the graphene network facilitates the adsorption and bond cleavage of O<sub>2</sub> due to the charge polarization of the N–C bond, which maximize the four-electron yield [29]. Moreover, it was perceived that an accurate ratio of S and N (3:1) into the graphene-based catalyst raises the ORR kinetic [29].

### Graphene nanocomposites (GNCs)

Graphene nanocomposites (GNCs) are highly versatile materials that can be employed for numerous electrochemical reactions such as those occurring at FCs [30–32]. It is possible to prepare highly active hybrids materials with diverse structures and morphologies since the best properties of each compound are combined to enhance the performance of the desired reaction such as the ORR [30].

Figure 2



(a) Schematic illustration for the synthetic procedure of NS co-doped graphene nanosheets using NaCl as shape template and (b) LSV of NS-C (in absence of NaCl), NS-G and Pt/C catalysts in oxygen saturated 0.1 M KOH solution recorded at 10 mVs<sup>-1</sup> and 1600 rpm. Reproduced with permission from ref [12\*]. (c) LSV of rGO, N-C/rGO, Fe/rGO, N-GQD/rGO and Pt/C in oxygen saturated 0.1 M KOH solution recorded at 5 mVs<sup>-1</sup> and 1600 rpm. Reproduced with permission from ref [17\*]. (d) LSV of ZIF-8/GO derived carbon and Pt/C catalysts in oxygen saturated 0.1 M KOH solution recorded at 10 mVs<sup>-1</sup> and 1600 rpm. Reproduced with permission from ref [34].

Fe-GNCs are usually reported as efficient catalyst for the ORR due to their facile and low-cost production [15,33]. In this regard, Fe and N dual doping graphene nanoribbon/carbon nanotube composite with high density of edge defect sites was tested toward the ORR in alkaline medium. The composite was found to be a very stable material with similar mass activity at 1.0 V<sub>RHE</sub> to that of commercial carbon-supported Pt [33]. In this context, Niu *et al.* synthesized mesoporous Fe/N-doped graphene with encapsulated Fe<sub>3</sub>C nanoparticles (Fe<sub>3</sub>C@Fe/N-graphene) by a facile methodology, which involves the spontaneous oxidative polymerization of dopamine on GO in presence of iron ions, followed by a heating treatment under an inert atmosphere [15]. The Fe<sub>3</sub>C@Fe/N-graphene showed high ORR catalytic activity, long-term durability and high methanol tolerance in alkaline media. Recently, GQDs are paying great atten-

tion due to their high density of edge features, which are very active sites for several electrochemical reactions. An interesting work by Zhang *et al.* revealed the importance of the in-situ N-GQDs growth onto rGO to enhance the catalytic activity toward the ORR in alkaline media [17\*]. Actually, Figure 2c clearly reveals the higher performance toward the ORR developed by the in-situ N-GQDs/rGO growth than previously synthesized N-GQDs followed by deposition onto rGO. Remarkably, the N-GQDs/rGO growth in-situ is greatly influenced by the iron ion removal, which is employed during the synthetic methodology; otherwise the catalytic activity strongly decreases.

Finally, metal-organic frameworks and covalent organic frameworks are very interesting compounds that may form 1, 2 or 3 dimensional porous structures and can be used as precursors for the synthesis of graphene-based

**Table 1**  
**Summary of the most important parameters that affect the ORR at different graphene-based materials.**

Precursors materials	Heteroatom loading (at.%/XPS)	Synthesis method	<i>n</i>	ORR performance	Ref.
Cysteine	N (1.84) S (0.99)	Cysteine pyrolysis using NaCl as shape template	3.8-3.9	HWP: 0.768 V vs RHE / 1600 rpm, in 0.1 M KOH. High long-term stability: 18 h, current loss of 10%.	[12*]
Polydopamine (PDA)	N (1.2)	Thermal method. Growing of N doped Quantum dots on thermally reduced graphene oxide.	3.94	OP: 1.03 V vs RHE in 0.1 M KOH. A slight increase of the stability compared to Pt/C. Non-active for the methanol oxidation.	[17*]
GO+ Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)	N (4.42)	N-porous graphene composite was obtained from pyrolysis of the mixture of GO and the ZIFs precursors.	3.93	HWP: 0.8 V vs RHE / 1600 rpm, in 0.1 M KOH. OP: 1.01 V vs RHE.	[34]
GO+Polyaniline (PANI)	N (2.10)	Hydrothermal self-assemble, freeze-drying, and subsequent pyrolysis process of the Co precursor salt, GO and PANI.	3.94-3.97 (alkaline) 3.75-3.85 (Acid)	HWP: 0.73 V and 0.85 V vs RHE in acid and alkaline medium respectively. OP: 0.88 V and 0.99 V vs RHE in acid and alkaline medium respectively.	[23*]
ortho-phenylenediamine (OPDA) + porous graphene	N (8.4)	Porous graphene was made by means chemical vapor deposition was then immersed in OPDA suspension.	4	OP: 1.03 V vs RHE in 0.1 M KOH. High stability for the methanol poisoning compared to porous graphene and Pt/C benchmark.	[14*]
GO+ Urea	N (4.66)	Aqueous dispersion of GO and Urea and posterior pyrolysis at 1000°C.	3.6-3.9 (alkaline) 3.7-4 (Acid)	OP: 0.99 V and 0.82 V vs RHE in 0.1 M KOH and 0.1 M HClO <sub>4</sub> respectively. High methanol tolerance in both electrolytes.	[20]
Porous graphene (pG) + 1,10 phenanthroline (Phen)	N (3.43)	Thermal annealing of Fe and Co salt precursor mixed to pG.	4.1	OP: 0.93 V vs RHE in 0.1 M KOH. after the accelerated durability test FeCo/N-pG displayed lower loss than Pt/C.	[24]
p- methylbenzene-sulfonic acid (SPG)	S (4.35)	Pyrolysis of SPG and MgO template.	3.95	The calculated H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> yield for SPG was lower than 10 % which is comparable to Pt/C in 0.1 M KOH. Outstanding tolerance to methanol crossover effect.	[27]
Ammonium persulfate (APS) + 5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol and GO	N (0.48) S (1.12)	Hydrothermal procedure of the materials precursor dispersion.	3.65-3.79	OP: 0.88 V vs RHE. WP: 0.77 V vs RHE in 0.1 M KOH. Stability test displayed a little bit more activity than Pt/C benchmark.	[28]

OP: Onset potential HWP: Half-wave potential

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

structures after a suitable thermal treatment. An interesting example includes the synthesis of sandwich-like structured N-doped porous carbon@graphene composites (N-PC@G) derived from sandwich-like structured zeolitic imidazolate framework@graphene oxide (ZIF-8@GO), which was obtained after a carbonization treatment at 900°C. The reached GNC reveals micropores, mesopores, high graphitization degree, high surface area (1094.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) and higher catalytic activity than commercial carbon-supported Pt toward the ORR in 0.1 M KOH (Figure 2d) [34].

### Conclusions

Graphene has emerged as one of the most promising material for several electrochemical reactions, such as the ORR, with high implication in energy conversion systems. Its outstanding properties and high versatility are employed to produce novel catalysts with high performance toward the ORR. Thus, low-cost catalysts with elevated stability, high alcohol tolerance and enhanced catalytic activity toward the ORR are continuously reported.

Herein, the most recent advances of the ORR on graphene-based materials have been reviewed. Therefore, the synthesis and catalytic performance toward the ORR on N-, S-doping and SN-dual doping graphene materials, as well as, on graphene nanocomposites were revised. Moreover, important factors such as geometric and electronic parameters that modulate the ORR on graphene-based materials have been discussed along the manuscript and summarized in Table 1.

Therefore, the aim of the present review is not only to provide the new advances in graphene-based catalysts, but also to understand the parameters that alter the ORR activity, which may help to improve the fabrication of novel electrodes in order to enhance the performance and to decrease the cost of energy conversion devices such as fuel cells.

### Acknowledgments

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under project ENE2014-52158-C2-2R (co-funded by FEDER). G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) for financial support and L.M.R. thanks the ACIISI for the pre-doctoral grant.

### References and recommended reading

Papers of particular interest, published within the period of review, have been highlighted as:

- Paper of special interest
  - Paper of outstanding interest.
1. Sørensen B, Spazzafumo G: **Fuel cell systems**. In: Sørensen B, Spazzafumo G. *Hydrogen and fuel cells*. London: Academic Press; 2018:221–272.
  2. Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA. **Handbook of fuel cells**. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd; 2009:591–762. Vol.5.

3. Debe MK: **Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells**. *Nature* 2012, **486**:43.
  4. Raj CR, Samanta A, Noh SH, Mondal S, Okajima T, Ohsaka T: **Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction**. *J Mater Chem A* 2016, **4**:11156–11178.
  5. Liu X, Dai L: **Carbon-based metal-free catalysts**. *Nat Rev Mater* 2016, **1**:16064.
- Recent advances of carbon-based metal-free catalyst with special emphasis on heteroatom-doped carbon nanotubes and graphene for oxygen reduction in fuel cells are reviewed.
6. Pei S, Cheng H-M: **The reduction of graphene oxide**. *Carbon* 2012, **50**:3210–3228.
  7. Tao L, Wang Q, Dou S, Ma Z, Huo J, Wang S, Dai L: **Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction**. *Chem Commun* 2016, **52**:2764–2767.
  8. Borghei M, Laocharoen N, Kibena-Pöldsepp E, Johansson L-S, Campbell J, Kauppinen E, Tammeveski K, Rojas OJ, Porous N: **P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: alternative to Pt-C for alkaline fuel cells**. *Appl Catal B Environ* 2017, **204**:394–402.
  9. Lilloja J, Kibena-Pöldsepp E, Merisalu M, Rauwel P, Matisen L, Niilisk A, Cardoso SE, Maia G, Sammelseg V, Tammeveski K: **An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin**. *Catalysts* 2016, **6**:108–125.
  10. Sarapuu A, Kibena-Pöldsepp E, Borghei M, Tammeveski K: **Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells**. *J Mater Chem A* 2018, **6**:776–804.
  11. Pumera M: **Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry**. *Chem Soc Rev* 2010, **39**:4146–4157.
  12. Pan F, Duan Y, Zhang X, Zhang J: **A facile synthesis of nitrogen/sulfur co-doped graphene for the oxygen reduction reaction**. *ChemCatChem* 2016, **8**:163–170.
- A simple and economical method for the synthesis of N/S co-doped graphene with high specific surface area and elevated catalytic performance toward the oxygen reduction in alkaline medium is reported.
13. Vikkisk M, Kruusenberg I, Joost U, Shulga E, Kink I, Tammeveski K: **Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media**. *Appl Catal B Environ* 2014, **147**:369–376.
  14. Yadegari A, Samiee L, Tasharofi S, Tajik S, Rashidi A, Shoghi F, Rasouljanboroujeni M, Tahiri M, Rowley-Neale SJ, Banks CE: **Nitrogen doped nanoporous graphene: an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction**. *RSC Adv* 2017, **7**:5555–5556.
- This work report the synthesis of N-doped nanoporous graphene by chemical vapor deposition followed by a chemical functionalization step introducing oxygen functional groups, which is then doped with nitrogen. It is observed that the oxygen reduction reaction transforms from a 2-electron to 4-electron pathway with the loading of pyridinic nitrogen.
15. Niu Y, Huang X, Hu W: **Fe<sup>3</sup>C nanoparticle decorated Fe/N doped graphene for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis**. *J Power Sources* 2016, **332**:305–311.
  16. Klingele M, Pham C, Vuyyuru KR, Britton B, Holdcroft S, Fischer A, Thiele S: **Sulfur doped reduced graphene oxide as metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in anion and proton exchange fuel cells**. *Electrochem Commun* 2017, **77**:71–75.
  17. Zhang B, Xiao C, Xiang Y, Dong B, Ding S, Tang Y: **Nitrogen-doped graphene quantum dots anchored on thermally reduced graphene oxide as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction**. *ChemElectroChem* 2016, **3**:864–870.
- Nitrogen-doped graphene quantum dots are uniformly grown in situ on thermally reduced graphene oxide. The catalyst shows comparable catalytic activity to that of the carbon-supported platinum material as well as better durability and higher methanol tolerance.
18. López-Urías F, Lv Ruitao, Terrones H, Terrones M, Graphene Doped: **Theory, Synthesis, Characterization, and**

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction Rivera, García and Pastor 239

- Applications.** In: Jiang Zhongfang Chen De-En. Graphene chemistry: theoretical perspectives. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd; 2013:185–187.
19. Perivoliotis DK, Tagmatarchis N: **Recent advancements in metal-based hybrid electrocatalysts supported on graphene and related 2D materials for the oxygen reduction reaction.** *Carbon* 2017, **118**:493–510.
  20. Bai X, Shi Y, Guo J, Gao L, Wang K, Du Y, Ma T: **Catalytic activities enhanced by abundant structural defects and balanced N distribution of N-doped graphene in oxygen reduction reaction.** *J Power Sources* 2016, **306**:85–91.
  21. Ma R, Ren X, Xia BY, Zhou Y, Sun C, Liu Q, Liu J, Wang J: **Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction.** *Nano Res* 2016, **9**:808–819.  
Nitrogen-doped graphene with high specific surface, hierarchical porous texture and good performance toward the oxygen reduction reaction in acid and alkaline media is synthesized by a simple and scalable bottom-up method.
  22. Zhang P, Hu Q, Yang X, Hou X, Mi J, Liu L, Dong M: **Size effect of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene quantum dots.** *RSC Adv* 2018, **8**:531–536.
  23. Fu X, Choi J-Y, Zamani P, Jiang G, Hoque MA, Hassan FM, Chen Z: **Co-N decorated hierarchically porous graphene aerogel for efficient oxygen reduction reaction in acid.** *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, **8**:6488–6495.  
Porous Co-N functionalized graphene with large surface area and suitable performance toward the oxygen reduction reaction at low pH is reported. In this work, PANI was successfully employed as a hydrogel-forming agent, nitrogen precursor and to prevent graphene sheets restacking.
  24. Palaniselvam T, Kashyap V, Bhangé SN, Baek J-B, Kurungot S: **Nanoporous graphene enriched with Fe/Co-N active sites as a promising oxygen reduction electrocatalyst for anion exchange membrane fuel cells.** *Adv Funct Mater* 2016, **26**:2150–2162.
  25. Zhang G, Lu W, Cao F, Xiao Z, Zheng X: **N-doped graphene coupled with Co nanoparticles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media.** *J Power Sources* 2016, **302**:114–125.
  26. Poh HL, Šimek P, Sofer Z, Pumera M: **Sulfur-doped graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, or CS<sub>2</sub> Gas.** *ACS Nano* 2013, **7**:5262–5272.
  27. Wang C, Yang F, Xu C, Cao Y, Zhong H, Li Y: **Sulfur-doped porous graphene frameworks as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction.** *Mater Lett* 2018, **214**:209–212.
  28. Wu M, Dou Z, Chang J, Cui L: **Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogels as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline solution.** *RSC Adv* 2016, **6**:22781–22790.
  29. Rivera ML, Fajardo S, Arévalo DM, García G, Pastor E: **S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction.** *Catalysts* 2017, **7**:278–289.
  30. Sun M, Liu H, Liu Y, Qu J, Li J: **Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction.** *Nanoscale* 2015, **7**:1250–1269.
  31. Ratso S, Kruusenberg I, Joost U, Saar R, Tammeveski K: **Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media.** *Int J Hydrogen Energy* 2016, **41**:22510–22519.
  32. Ratso S, Kruusenberg I, Vikkisk M, Joost U, Shulga E, Kink I, Kallio T, Tammeveski K: **Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media.** *Carbon* 2014, **73**:361–370.
  33. Chen C, Zhang X, Zhou Z-Y, Yang X-D, Zhang X-S, Sun S-G: **Highly active Fe, N co-doped graphene nanoribbon/carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction.** *Electrochim Acta* 2016, **222**:1922–1930.
  34. Liu S, Zhang H, Zhao Q, Zhang X, Liu R, Ge X, Wang G, Zhao H, Cai W: **Metal-organic framework derived nitrogen-doped porous carbon@graphene sandwich-like structured composites as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions.** *Carbon* 2016, **106**:74–83.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## Methanol tolerant Pd-based carbon supported catalysts for oxygen reduction reaction

Luis M. Rivera-Gavidia, Elena Pastor\* and G. García\*

*Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), Instituto de Materiales y Nanotecnología (IMN), 38200 La Laguna, PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

\* Corresponding author:

E. Pastor: E-mail address: [epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es); Phone: +34922318071

G. García: E-mail address: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es); Phone: +34922318032

### Abstract

Kinetic and mechanistic parameters of several carbon-supported palladium-based electrocatalysts towards oxygen reduction in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + X M CH<sub>3</sub>OH (X = 0.5–3.0), were investigated applying rotating disc electrode (RDE) technique. Several procedures were employed and compared to scrutinize the data acquired during the ORR in the absence and the presence of methanol. Furthermore, the first derivative method as practical way to determine the methanol tolerance is reported. It was found that PdFeIr/C exhibits the highest activity for oxygen reduction in the absence and the presence of methanol, in comparison to Pd/C, PdFe/C and PdIr/C electrocatalysts.

**Keywords:** ORR; DMFC; Pd; Catalysis; Electrocatalysis; Nanoparticles; Methanol tolerance.

1

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



## 1. Introduction

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are promising electrochemical energy converters for a variety of applications due to their system simplicity and high-energy conversion efficiency, which results in great environmental benefits. However, the crossover of methanol from the anode to the cathode and the intrinsic slow oxygen reduction reaction (ORR) kinetic are the major practical problems limiting the performance and the adequate commercialization of DMFC systems [1,2]. The mixed potential, which results from the ORR and the methanol oxidation reaction (MOR) occurring simultaneously at the cathode, reduces the overall cell efficiency, generates additional water and increases the required oxygen stoichiometric ratio [2].

Actually, two main pathways are recognized to compete during the ORR in acid media solutions: i) the direct or complete reduction of  $O_2$  to  $H_2O$  (4 electrons pathway); and ii) the indirect or incomplete reduction of  $O_2$  to  $H_2O_2$  (2 electrons pathway). In energetic terms the four electrons transfer route is desirable, as the indirect pathway reduces significantly the whole DMFC performance. The ORR depends mainly on electronic and geometrics parameters of the catalytic material [2–4].

Pt-based catalyst is the state of the art as cathode electrode in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), although the low methanol tolerance, scarcity and elevated price limits the introduction of DMFC in the energy market [2–4]. To overcome this issue, we recently reported the synthesis and physicochemical characterization of novel Pd-based materials [5]. These catalysts developed high catalytic activity toward the ORR, high methanol tolerance, as well as good catalytic performance when are employed as cathode in DMFC.

Therefore, the aim of the current work is to determine mechanistic and kinetics parameters of the ORR at these Pd-based catalysts. With this end in view, electron transfer number, kinetic currents, Tafel plot, mass transport currents and methanol tolerance data are acquired, compared and analyzed by different methodologies.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst synthesis

Synthesis and physicochemical characterization of the catalytic materials were already published elsewhere [5]. Briefly, Pd/C, PdFe(3:1)/C, PdIr(3:1)/C and PdFeIr(2:1:1)/C were synthesized by the sodium borohydride method to achieve nominal metal loading of 20 wt.% on carbon Vulcan XC-72-R [6]. With this end in view, a water solution containing the metal precursors (IrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O or PdCl<sub>2</sub>, Sigma–Aldrich) was slowly added to the carbon-based solution under controlled temperature of 20 °C, and subsequently, the metal ions were reduced with sodium borohydride (99%, Sigma–Aldrich) solution. Finally, catalysts were filtered and dried at ca. 80 °C overnight.

### 2.2. Physicochemical characterization

Physicochemical characterization was carried out by several X-ray techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo-Scientific apparatus operating with Al K $\alpha$  line radiation (1486.6 eV), containing a twin crystal monochromator and yielding a focused X-ray spot with a diameter of 400  $\mu$  at 3 mA  $\times$  12 kV), X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer operating with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 0.15406 nm) generated at 40 kV and 20 mA) and X-ray dispersive energy (EDX, which is coupled to the scanning electron microscopy Jeol JSM 6300 with a silicon doped with lithium 6699 ATW detector applying 20 keV).

### 2.3. Electrochemical characterization

All electrochemical measurements were carried out in a three-electrode cell controlled by an Autolab PGSTAT302N potentiostat/galvanostat. A carbon rod and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck p.a.) were employed as counter and reference electrodes, respectively. A rotating disk electrode (RDE) with a glassy carbon disk (geometric area = 0.071 cm<sup>2</sup>), in which an aliquot (20  $\mu$ L) of catalyst ink was deposited and dried under Ar atmosphere, was employed as working electrode. The catalyst ink was prepared by stirring 2 mg of catalyst with 15  $\mu$ L of Nafion® (5%, Sigma–Aldrich) and 500  $\mu$ L of water (Milli-Q, Millipore). Ar (Air Liquide 99.999%) was used to deoxygenate all solutions and O<sub>2</sub> (Air Liquide 99.995%) to perform the measurements related to the ORR.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Steady state polarization curves were recorded in absence and presence of O<sub>2</sub> between 1.00 and 0.20 V at rotating speeds between 400 and 2500 rpm. The working electrode was introduced into the electrolyte at a controlled potential of 1.00 V, and subsequently, a linear sweep voltammogram (LSV) was initiated in the negative going direction at sweep rate of 0.002 V s<sup>-1</sup>. Additionally, the electrochemical profiles of the catalysts were studied in the absence and the presence of 0.0, 0.5 and 3 M CH<sub>3</sub>OH in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> base electrolyte solution.

### 3. Results and discussion

Full physicochemical characterization of catalysts is already published in ref. [5]. Main results indicate: i) similar crystallite size close to 4 nm for all catalysts; ii) alloy formation and electronic charge transfer from Fe and/or Ir to Pd; iii) Ir insertion into the Pd-based catalyst enhances the methanol tolerance and inhibits the water dissociation reaction; iv) methanol adsorbs but not oxidizes on PdFeIr/C catalyst; and v) enhanced catalytic performance of DMFC containing PdFeIr/C cathodic electrode.

#### 3.1 Kinetic current ( $i_k$ ), mass activity (MA) and percentage of electrocatalytic activity loss (PEAL)

Figure 1 shows linear sweep voltammetry experiments (LSVs) recorded for all catalysts at 1600 rpm in the absence (black curve) and the presence of alcohol (red and blue curves) after blank LSV subtraction. The last action (i.e. blank current subtraction) is relevant when non-noble metals are studied due to by-side reactions, such as reduction of surface oxide species, that may occur and incorrect analysis are usually reported [7]. The catalytic mass activity (MA) is an important and practical parameter, which is acquired by current normalization with the amount of the expensive element (i.e. Pd and/or Ir in the current work). In this way, it is easy to analyze the ORR activity and the alcohol tolerance for each catalyst. Bi- and tri-metallic catalysts improve the catalytic activity toward the ORR and alcohol tolerance respect to Pd/C material. Furthermore, ternary catalyst reveals the highest catalytic performance both in the absence and presence of alcohol.

Additionally, Figure 1 depicts three typical potential regions: i) at low overpotentials ( $E > 0.85$  V) that is under kinetic reaction control; ii) intermediate overpotentials ( $0.75 < E < 0.85$  V), in which kinetic and diffusion processes govern the reaction; and iii) high

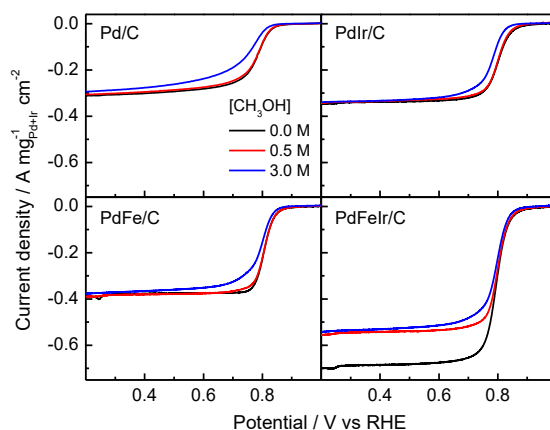
4

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

overpotentials ( $E < 0.75$  V), whereas the  $O_2$  diffusion toward the catalytic surface control the reaction. Interestingly, the ternary catalyst reveals an electrochemical profile quite different to the others catalysts with the addition of methanol, i.e. small amount of alcohol decreases the mass transport current at high overpotentials, which is invariable after the addition of further amounts of alcohol. Moreover, currents developed at intermediate and small overpotentials are almost invariables in the presence of alcohol. These experimental facts suggest that methanol adsorbs blocking active surface sites, but it does not oxidize on the ternary catalyst. Hence, PdFeIr/C is expected to overcome the typical mix potential produced by the alcohol crossover at the cathode of a DMFC, which was corroborated previously [5].



**Figure 1.** Linear sweep voltammetry curves for catalysts recorded in 0.0, 0.5 and 3.0 M  $CH_3OH$  + 0.5 M  $H_2SO_4$  solution at 1600 rpm and  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

On the other hand, kinetic currents at selected potential values can be easily acquired from the following equation:

$$i_{k,E} = \frac{i_E i_L}{i_L - i_E} \quad (1)$$

where  $i_{k,E(V)}$  and  $i_E$  are the kinetic and measured current at a given potential value, while  $i_L$  is the limiting current (mass transport current). Figure 2 reveals an improvement of the catalysis in the kinetic region ( $E = 0.9$  V) by the insertion of the

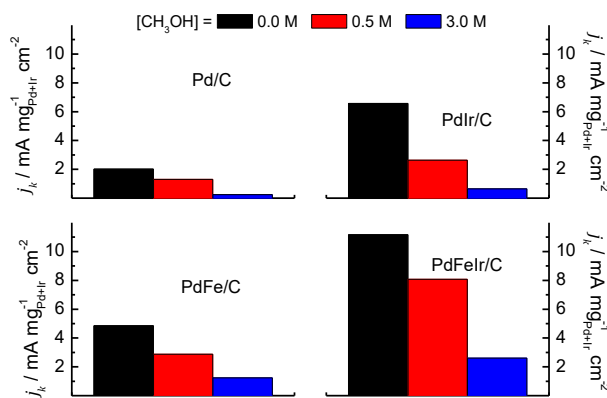
5

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

second and third foreign elements into the catalyst. However, the catalytic performance is highly compromised by the presence of alcohol. Interestingly, percentages of  $i_{k,0.9V}$  loss for Pd/C, PdFe/C, PdIr/C and PdFeIr/C are 35, 41, 60 and 28 at intermediate alcohol concentration (0.5 M) and 88, 74, 90 and 77 at high alcohol concentration (3 M), respectively. The last suggests that methanol competes with O<sub>2</sub> for adsorption on active sites (Pd and Ir) at low overvoltages and consequently ORR kinetics decrease.



**Figure 2.** Kinetic current at 0.9 V for all catalysts in in 0.0, 0.5 and 3.0 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

However, these values are note representative to the observed in Figure 1 where the alcohol tolerance at small and intermediate overpotentials is intensely improved at the ternary catalyst. In order to unveil the alcohol tolerance by a facile methodology the first derivative method of the ORR polarization curve is described for the first time in the current manuscript. Equation 2 relates the percentage of electrocatalytic activity loss (PEAL) by dissolved alcohol in the following way:

$$PEAL (\%) = \frac{E_{(dj/dE)} - E_{(dj/dE)_{MeOH}}}{E_{(dj/dE)}} \cdot 100 \quad (2)$$

where  $E_{dj/dE}$  and  $E_{(dj/dE)_{MeOH}}$  are the potential value at the maximum of the  $dj/dE$  vs.  $E$  plot (Figure 3) in the absence and the presence of methanol, respectively. This plot reveals the same potential regions observed at the ORR polarization curves: i)  $E > 0.85$

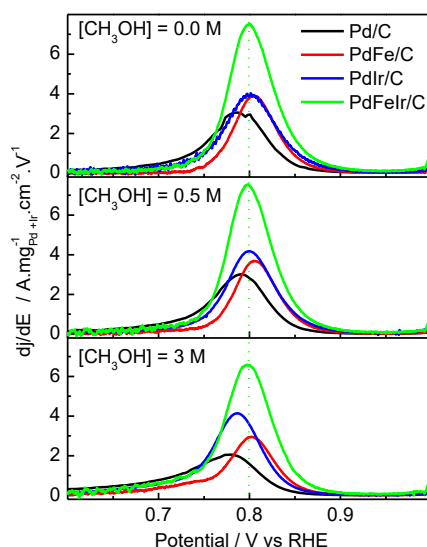
6

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

V: kinetic control ( $dj/dE \approx 0$ ); ii)  $0.75 < E < 0.85$  V: mix control ( $dj/dE$  reveals a maximum ( $E_{dj/dE}$ ) that coincides with the half-wave potential ( $E_{1/2}$ )); and iii)  $E < 0.75$  V: mass transport control ( $dj/dE \approx 0$ ).



**Figure 3.**  $dj/dE$  vs.  $E$  plots for catalysts recorded in 0.0, 0.5 and 3.0 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at 1600 rpm and  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Figure 3 clearly depicts the position and the shift of the  $E_{1/2}$  ( $E_{dj/dE}$  peak) by the addition of methanol. Thus, in a very fast and qualitative way, it is discerned that PdFe/C reveals the highest  $E_{1/2}$ . The last is shown at the top panel of Figure 4, in which the  $E_{1/2}$  in the absence of alcohol increases in the following way:  $\text{Pd/C} < \text{PdFeIr/C} \approx \text{PdIr/C} < \text{PdFe/C}$ . Additionally, it is determined the higher methanol tolerance of PdFe/C and PdFeIr/C in comparison to Pd/C and PdIr/C, since the  $E_{1/2}$  of iron-based catalysts is almost constant (no shift is observed in the peak potential with the addition of methanol in Figure 3). On the other hand, elevated concentration of methanol highly compromise the catalyst performance of Pd/C and PdIr/C materials (shift of the blue and black curves to more negative potentials), which may be ascribed to methanol adsorption and oxidation on these catalysts.

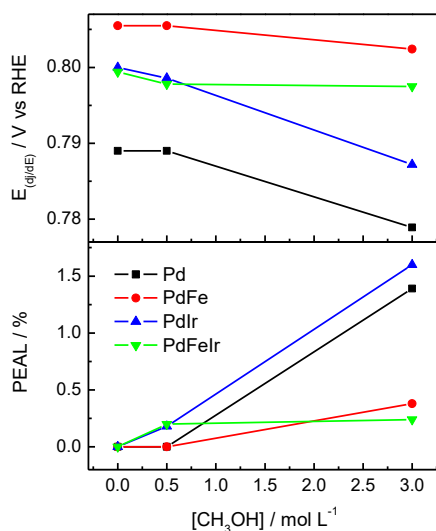
Bottom panel of Figure 4 depicts the PEAL with the alcohol concentration. From this figure becomes clear that the ternary catalyst is the one with the highest methanol

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

tolerance due to PEAL value remains close to zero even at the highest methanol concentration. On the other hand, Pd/C and PdIr/C show high PEAL values at the highest methanol concentration, which indicate the lower methanol tolerance in comparison to iron-based materials.



**Figure 4.** Shift of  $E_{dj/dE}$  (top panel) and PEAL (bottom panel) with the concentration of methanol.

Accordingly, PdFe/C and PdFeIr/C are the most alcohol tolerant catalysts, which is in good agreement with results depicted in Figure 1. Furthermore, these results indicate that the insertion of Fe into the PdIr material strongly enhances the alcohol tolerance. The last is in agreement with previous results were voltammetric analysis revealed the high impact of the ternary surface structure, in which methanol adsorbs but not oxidizes on this surface [5].

### 3.2 Koutecky-Levich analysis and Tafel Plot

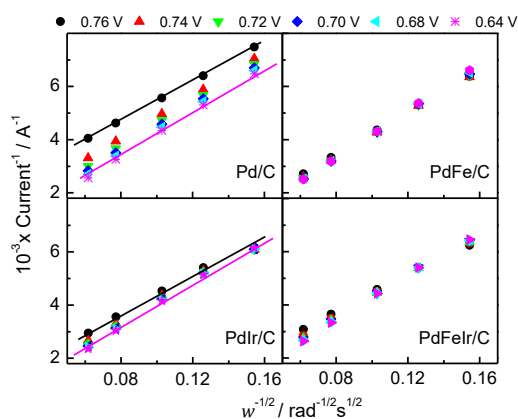
The Koutecky-Levich (K-L) equation is one of the most frequently used tools for kinetic studies of the ORR, since it relates the diffusion and kinetic processes that happen during this reaction:

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_L^{-1} \quad (3)$$

where  $i_k$ ,  $i_L$  and  $i$  are the kinetic, mass transport and measured current, respectively. Then, if a rotating ring disk electrode (RDE) is employed the term  $i_L$  can be replaced by the Levich equation, and the K-L equation can be rewritten as follows:

$$i^{-1} = i_k^{-1} + (0.62nFAD^{2/3}C_0\nu^{1/6}w^{1/2})^{-1} \quad (4)$$

where  $n$  is the number of electrons transferred,  $F$  is the Faraday constant (96485.3365 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  is the geometric area of the electrode (in our case 0.07 cm<sup>2</sup>),  $D$  is the diffusion coefficient (1.4x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $C_0$  is the bulk O<sub>2</sub> concentration (1.1x10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>),  $\nu$  is the viscosity of the electrolyte (0.010 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) and  $w$  is the angular rotation rate (rad s<sup>-1</sup>). Noticeable, if the  $w$  is expressed in revolution per minute (rpm), then a value of 0.201 should be used instead of 0.620.



**Figure 5.** Koutecky-Levich plot for all catalysts recorded 2 mV s<sup>-1</sup> and different angular rotation rates in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Figure 5 shows K-L plots at selected applied potentials, in which the current is under mass control. Pd/C reveals straight and parallel lines in a wide potential range, which indicates similar number of electrons transferred ( $n = 3.8$ ) and different kinetic currents ( $i_k^{-1}$  can be easily obtained by extrapolating the line to  $w^{-1/2} = 0$ ) with the applied potential. On the other hand, PdIr/C shows straight lines with diverse slopes that suggest

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

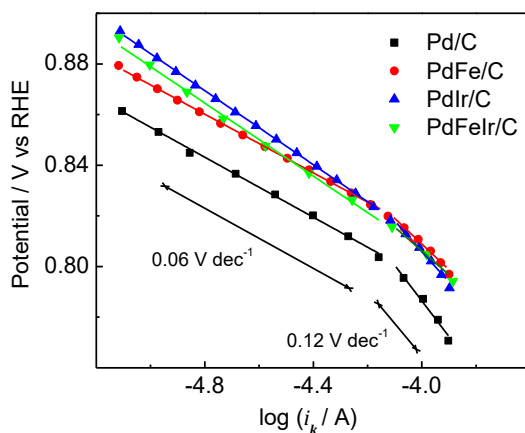
Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



different  $i_k$  and  $n$  (from 3.8 at small overpotentials to 3.5 higher overpotentials) with the applied potential. Interestingly, similar  $i_k$  and  $n$  values (the resulting plots almost overlap) are achieved at the different potentials considered for PdFe/C ( $n = 3.1$ ) and PdFeIr/C ( $n = 4.0$ ) catalysts. The last indicates that the four-electron pathway is the operative at the ternary catalyst. Noticeable, fuel cells working conditions are in this potential range.

Further characterization of the catalytic activity of the Pd/C, PdFe/C, PdIr/C and PdFeIr/C catalysts was made using mass transport corrected Tafel plots, as shown in Figure 6. Tafel plots and particularly Tafel slopes may determine the rate-determining step (RDS) [8]. A change of the Tafel slope is associated exclusively to a change in the mechanism/kinetics of the reaction on the catalyst surface. The last happens at more positive potentials ( $E > 0.8$  V) for bi- and tri-metallic catalysts than for carbon-supported Pd material ( $\sim 0.8$  V), which is in close correlation with the surface oxidation of Pd. The latter is associated to the more metallic character of bi- and ternary catalysts that is produced by an electronic charge transfer from Fe and/or Ir to Pd, which was previously observed by XPS analysis [5]. Hence, ORR takes place on a bare and oxidized metal surface according to the applied potential, and their reaction mechanisms are different.



**Figure 6.** Tafel plot for the ORR for all catalysts in 0.5 M  $H_2SO_4$  achieved from Equation 1.

As was described above, Tafel slopes are indicative of the RDS [8]. In this context, the RDS for a value of  $0.06 \text{ V dec}^{-1}$  is associated to a chemical step after an electrochemical step. Meanwhile, the RDS for a Tafel slope of  $0.12 \text{ V dec}^{-1}$  is related to the first electron transfer step. Therefore, if we assume the associative mechanism as the operative, the reaction (6) appears as the RDS during the ORR on bare metallic surfaces at high overpotentials (Tafel slope =  $0.12 \text{ V dec}^{-1}$ ) [9,10]. While at small overpotentials (Tafel slope =  $0.06 \text{ V dec}^{-1}$ ), adsorbed oxygen species partially cover the catalyst surface and reaction (7) becomes the RDS:



It is important to note that the peroxide pathway (PdFe and PdIr/C follow in a minor extent this route) is not included in order to shed light on the reaction mechanism [11].

Summarizing, it seems that the presence of Fe and Ir species inhibit the water dissociation on Pd, i.e. Pd oxides formation, increasing the catalytic activity toward the ORR with the insertion of the second element. The last effect is more important with the introduction of iron into the Pd-based catalyst [12]. Both elements produce a synergetic effect and much higher catalytic activity toward the ORR is observed at the ternary material. On the other hand, Pd and Ir are active sites for the oxygen reduction reaction (ORR) and the methanol oxidation reaction (MOR), and therefore, their methanol tolerance is not so high. On the contrary, Fe species highly enhance the methanol tolerance at PdFe/C and PdFeIr/C catalysts. Finally, the ternary material appears as the best catalyst for ORR in the absence and the presence of methanol.

#### 4. Conclusions

The oxygen reduction reaction and the methanol tolerance at four different Pd-based catalysts were analyzed by diverse methodologies in the current manuscript. Special attention was paid to the operating reaction mechanism and the kinetic parameters. Additionally, it is proposed the first derivative method as practical and direct way to determine the methanol tolerance. Finally, binary and ternary Pd-based materials

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

containing Fe can be considered for further research in the design of efficient and cost-effective catalysts for the ORR, making them more suitable to be used in DMFCs.

### Acknowledgements

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under project ENE2017-83976-C2-2-R (co-funded by FEDER). G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) for financial support and L.M.R. thanks the ACIISI for his pre-doctoral grant.

### References

- [1] Fuel PEM, Electrocatalysts C, Layers C. PEM Fuel Cell electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications. London: Springer Verlag; 2008.
- [2] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. Fuel Cells 2001;1:133–61. doi:10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5.
- [3] Vielstich W, Lamm A, Gaseiger HA. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications. Handb Fuel Cells—Fundamentals, Technol Appl 2003;3:190.
- [4] J. D. Low temperature fuel cells. Handb Fuel Cells 2010. doi:doi:10.1002/9780470974001.f103008.
- [5] Rivera Gavidia LM, García G, Anaya D, Querejeta A, Alcaide F, Pastor E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. Appl Catal B Environ 2016;184:12–9. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021.
- [6] Calderón JC, García G, Calvillo L, Rodríguez JL, Lázaro MJ, Pastor E. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt-Ru catalysts supported on carbon nanofibers: The influence of synthesis method. Appl Catal B Environ 2015;165:676–86. doi:10.1016/j.apcatb.2014.10.077.
- [7] Díaz-Coello S, García G, Arévalo MC, Pastor E. Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. Int J Hydrogen Energy 2019;44:12576–82. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.151.
- [8] Fletcher S. Tafel slopes from first principles. J Solid State Electrochem 2009;13:537–49. doi:10.1007/s10008-008-0670-8.

12

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- [9] Ji Y, Dong H, Liu C, Li Y. The progress of metal-free catalysts for the oxygen reduction reaction based on theoretical simulations. *J Mater Chem A* 2018;6:13489–508. doi:10.1039/C8TA02985G.
- [10] Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J Phys Chem B* 2004;108:17886–92. doi:10.1021/jp047349j.
- [11] Pérez G, Pastor E, Zinola CF. A novel Pt/Cr/Ru/C cathode catalyst for direct methanol fuel cells (DMFC) with simultaneous methanol tolerance and oxygen promotion. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9523–30. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.088.
- [12] Rivera Gavidia LM, Sebastián D, Pastor E, Aricò SA, Baglio V. Carbon-Supported Pd and PdFe Alloy Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Cathodes. *Mater* 2017;10. doi:10.3390/ma10060580.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## Bi-functional metal-free catalysts for unitized regenerative fuel cells

L. M. Rivera-Gavidia<sup>1</sup>, I. Fernández de la Puente, V. Celorrio<sup>2\*</sup>, D. Sebastián<sup>2</sup>, M.J. Lázaro<sup>2</sup>, E. Pastor<sup>1\*</sup> and G. García<sup>1\*</sup>

*Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), Instituto de Materiales y Nanotecnología (IMN), 38200 La Laguna, PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

*Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain.*

*\* Current Address: Diamond Light Source Ltd, Harwell Campus, Didcot OX11 0DE, United Kingdom*

\* Corresponding authors:

E. Pastor: E-mail address: [epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es); Phone: +34922318071

G. García: E-mail address: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es); Phone: +34922318032

### Abstract

Carbon-based materials were investigated as bifunctional electrocatalysts for the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells (URFC). With this end in view, carbonaceous materials including carbon nanofibers (CNFs), mesoporous carbon (gCMK-3) and reduced graphene oxide with hydrazine (H-rGO) were synthesized, characterized and tested toward the oxygen evolution reaction (OER) and the oxygen reduction reaction (ORR) and compared to commercial carbon black (Vulcan), graphite, and glassy carbon (GC). Physicochemical characterization was conducted by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis and Raman spectroscopy, meanwhile rotating ring-disk electrode (RRDE) was employed to determine the electrochemical activity and stability. Main results indicate that CNFs can act as a feasible catalyst for URFC applications.

**Keywords:** ORR; OER; URFC; Catalysis; Electrocatalysis; Graphene; RRDE.

1

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## 1. Introduction

The so-called hydrogen economy is still being considered to promote the consumption of renewable and non-polluting energy sources. Hydrogen from water could play the role of an energy carrier, since is more easily stored and transported than any other energy vector [1–3]. The interconversions of electricity into chemicals and *viceversa* require electrochemical devices: electrolyzers are used to convert electricity into hydrogen and H<sub>2</sub>/air polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) are used to convert hydrogen fuel back into electricity. Unitized regenerative fuel cells (URFCs), a combination of both technologies, offer new perspectives to further bring down investment costs in the near future and to open the way to mass production for domestic applications. This combination has the potential to be a near-zero emission energy supply system. In this respect, an URFC system is directly comparable to a secondary battery, especially in terms of user handling and the charging/discharging behavior [1,4].

At the present time, URFCs have not yet reached the level of maturity obtained with fuel cells and electrolyzers. Electrochemical performances still require additional optimization, both in terms of efficiency and long-term performances. In order to improve the round-trip efficiency of the URFC, one key issue is the fabrication of low-cost, stable and highly active bi-operational (bi-functional) oxygen electrode catalysts, which can be used for both oxygen reduction reactions (ORR) and oxygen evolution reactions (OER) [5,6]. Bi-operational electrocatalysts for URFC applications have been developed using a combination of unsupported metallic platinum and OER electrocatalysts such as ruthenium (oxide) and iridium (oxide) [6–8]. However, the high-cost, scarcity and the high corrosion rate (especially in water electrolysis mode) of the employed catalysts represents a great barrier for their insertion to the market [9].

In this study, graphenic materials (GMs) obtained from graphene oxide reduction using hydrazine (H-rGO) as reducing agent, as well as carbonaceous materials including carbon nanofibers (CNFs) and mesoporous carbon (gCMK-3) were synthesized, characterized and tested toward OER/ORR and compared to commercial carbon black (C) and graphite (G). Additionally, the corrosion resistance properties of the electrocatalysts under strongly oxidizing conditions have been investigated. Physicochemical characterization was conducted by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis and Raman spectroscopy. The

2

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

catalytic performance of the catalysts toward ORR and OER in alkaline medium (0.1 M NaOH) was carried out by the rotating ring-disk electrode (RRDE) technique.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Merck p.a, Madrid, Spain), sodium hydroxide (99.99%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), potassium permanganate (>99.8%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), thiourea (>99%; Fluka, Madrid, Spain), hydrazine (>99%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), tetraethyl orthosilicate (>98.0%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), Pluronic P123 Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), Vulcan XC-72R (Cabot, Boston, MA, USA), graphite (>99.8%; Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), hydrogen peroxide (30% v/v; Foret, Barcelona, Spain) and water (18.2 M Ω·cm<sup>-1</sup>; Milli-Q, Millipore, Madrid, Spain) were purchased and then used for the synthesis of the graphene materials and the preparation of the electrolyte solutions.

### 2.2. Synthesis of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (H-rGO)

GO was prepared by following a modified Hummers method [10]; 1 g of the graphite powder was added to 30 mL of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cooled in an ice bath. Then, 3.5 g of KMnO<sub>4</sub> was slowly introduced while being stirred and cooled continuously. After removal from the ice bath, the mixture was diluted with Milli-Q water and sonicated for 1 h at 35 °C. Then, the solution was heated up to 95–98 °C over 30 min. Next, 200 mL of ultrapure water was gradually introduced, followed by 1.25 mL of 30% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the stirring was maintained for 30 min. Finally, the dispersion was centrifuged with Milli-Q water until a pH of 7 was achieved in the supernatant liquid. The resultant GO material was dried using an oven at 60 °C.

In order to produce reduced graphene oxide (H-rGO), an adequate amount of hydrazine (1 μL of hydrazine by 3 mg GO) was mixed with a GO aqueous dispersion (3 mg<sub>GO</sub> mL<sup>-1</sup>) using an ultrasound bath. Then, this dispersion was kept in refluxing during 12 h. Afterwards, the resultant material (H-rGO) was cleaned by filtrating using abundant Milli-Q water and then transferred to an oven at 60 °C for 24 h to obtain a reduced GO powder.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 2.3. Synthesis of carbon nanofibers (CNFs)

Carbon nanofibers (CNFs) were grown by methane decomposition over a Ni:Cu:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (molar ratio 78:6:16) catalyst. The reaction was carried out in a pure methane flow at 700 °C during 10 h as described in [11].

### 2.4. Synthesis of mesoporous carbon (gCMK-3)

Ordered mesoporous carbon (gCMK-3) was prepared by incipient wetness impregnation of SBA-15 silica with furan resin (Huttenes-Albertus) as carbon precursor. Impregnated silica was carbonized at 700 °C for 2 h, and the obtained silica-carbon composite was treated with HF (40%, Fluka) to remove the silica, as described previously in [12]. Finally, the carbon material was subjected to heat treatment at 1500 °C in order to increase its crystalline grade and, therefore, its electrical conductivity. This treatment was carried out in a graphite electrical furnace for 1 h under argon flow, using a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.4. Physicochemical Characterization

XRD powder spectra were acquired from a X'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical, Madrid, Spain) to determine the crystal structure. Measurements were obtained using the CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) and the X'pert high score plus diffraction software, and  $2\theta$  data were collected from 20° to 100° with a scanning rate of 0.04 s<sup>-1</sup>. Crystalline phases were identified by comparing the experimental diffraction patterns with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Elemental analysis with an experimental error close to 0.04% was performed using an Elemental Analyzer CNHS FLASH EA 1112 (Thermo Scientific, Madrid, Spain).

Raman spectra were collected using a RENISHAW confocal Raman microscope, model inVia (RENISHAW, Gloucestershire, UK), with a green laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) in the 100 to 3200 cm<sup>-1</sup> range.

Chemical composition of the catalysts was determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX, Oxford 6699 ATW, Oxford, Oxfordshire, UK), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were obtained with a SPECS GmbH customized system (SPECS<sup>TM</sup>, Berlin, Germany) for surface analysis, equipped with a non-monochromatic X-ray source XR 50 and a hemispherical energy analyzer (PHOIBOS 1509MCD).

Photoelectrons were excited by using MgK $\alpha$  line (1253.6 eV) operating at 200 W/12 kV. Powder samples were attached onto a Cu foil and were placed first in the pre-

4

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



treatment chamber at room temperature for several hours, before being transferred to the analysis chamber. The XPS data were signal averaged for a large enough number of scans to get a good signal/noise ratio, at increments of 0.1 eV and fixed pass energy of 25 eV. High-resolution spectra envelopes were obtained by curve fitting synthetic peak components, using the software XPSpeak41. The raw data were used with no preliminary smoothing. Symmetric Gaussian—Lorentzian product functions were employed to approximate the line shapes of the fitting components. Binding energies were calibrated relative to the C 1s peak from the graphitic carbon at 284.6 eV.

### 2.5. Electrochemical Characterization

All measurements were carried out in an electrochemical cell at room temperature controlled by an Autolab PGSTAT302N potentiostat-galvanostat. A carbon row was used as a counter electrode, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte (0.1 M NaOH, Merck, p.a.). All potentials are referred to this electrode. A rotating ring-disk electrode (RRDE) composed of Pt ring and glassy carbon disk (geometrical area = 0.196 cm<sup>2</sup>) was used. The working electrode consisted of a certain amount of the catalyst deposited as a thin layer over the glassy carbon disc. The suspension was prepared by stirring 2 mg of catalyst with 15 µL of Nafion® (5%, Sigma–Aldrich) and 0.5 mL of water (Milli-Q, Millipore). Ar (99.999%, Air Liquide) was used to deoxygenate all solutions and O<sub>2</sub> (99.995%, Air Liquide) to dose measurements related to ORR.

For the ORR experiments, O<sub>2</sub> was bubbled during 30 min before and during all the measurements to maintain saturated the electrolyte. Polarization measurements were recorded between 1.0 and 0.2 V at rotating speeds of 400, 600, 900, 1600 and 2500 rpm. In these experiments, the working electrode was introduced into the electrolyte at controlled potential of 1.0 V. Then, the applied potential was held at 1.0 V during 1 min, and after that, the LSV was initiated in the negative going direction at scan rate of 0.002 V s<sup>-1</sup>. In order to detect hydrogen peroxide formation, the ring potential was maintained constant at 1.2 V during the ORR. For the OER, a LSV was recorded between 0.1 and 2.3 V at a scan rate of 0.01 V s<sup>-1</sup> and a fix rotating rate of 1600 rpm, meanwhile a constant potential of 0.4 V was applied at the ring electrode. The latter was employed in order to distinguish the OER from other anodic reactions, e.g. carbon dioxide formation from catalyst support corrosion. In order to obtain an accurate onset potential for the OER.

5

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 3. Results and discussion

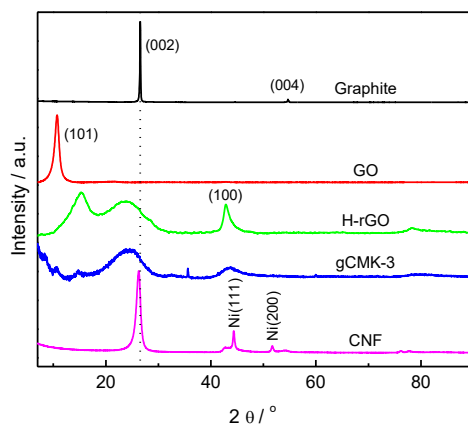
#### 3.1. Physicochemical Characterization

Figure 1 displays the XRD patterns obtained for the different carbon materials. Graphite reveals a sharp diffraction peak at  $26.5^\circ$ , which is related to the C(002) plane, and a small diffraction peak at  $54.3^\circ$  associated to the (004) facet. The GO formation from the oxidation of graphite is detected by the broad diffraction peak at  $10.7^\circ$ , which is related to the (101) diffraction plane and by the absence of the diffraction peaks associated to graphite. The last is caused by the growth of oxygen functional groups (OFGs) between the graphitic layers, which caused an expansion of the C–C interplanar spacing from 0.34 to 0.84 nm (Table 1), and therefore, a weakening of the respective chemical bonds of graphite [10]. H-rGO develops broad diffraction peaks at ca.  $15.3^\circ$  and  $23.8^\circ$ , which suggest that OFGs in the interstitial graphitic spaces were incompletely reduced and that the C–C lattice of graphite was partially restored. Additionally a sharp peak at  $42.8^\circ$  is discerned at H-rGO, which is related to the (100) facet. gCMK-3 material also show the (002) reflection in its XRD patterns. However, it is broader and shifted to lower angles ( $24.6^\circ$ ) in comparison to graphite, which is indicative of its more amorphous character. On the other hand, CNF shows three peaks at  $26.3^\circ$ ,  $42.8^\circ$  and  $54.2^\circ$  that are attributed to the (002), (100) and (004) reflections of graphitic carbon. In addition, CNF exhibits two other peaks at  $44.3^\circ$  and  $51.7^\circ$ , associated to the (111) and (200) reflections of nickel, which was used as catalyst during the synthetic procedure [13].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 1.** X-ray diffraction (XRD) patterns for all studied materials.

Crystallite size for all employed catalysts was achieved by the Scherrer equation (Table 1). H-rGO material revealed a crystallite size ( $L_c$ ) smaller than for graphite and GO, which is in agreement with the number of graphene layers ( $n_l$ ). In this sense,  $n_l$  was estimated from the ratio of the  $L_c$  and the interplanar spacing ( $d_{hkl}$ ), and as expected, graphite showed the highest  $n_l$  and  $L_c$ . Table 1 clearly depicts that the oxidation process (GO formation) produces OFGs (C/O ratio decreases), and therefore, an increment of the interplanar spacing between graphene layers ( $d_{001} = 0.83$  nm) and a reduction of  $L_c$  and  $n_l$  is discerned. On the other hand, the reduction process (H-rGO formation) produces a further diminution of  $d_{hkl}$ ,  $L_c$  and  $n_l$  parameters. Interestingly, gCMK-3 and CNF reveal similar  $d_{002}$  than H-rGO and Graphite, respectively. Furthermore, the higher graphitization degree of CNF is discerned from the higher crystallite size.

All features observed by X-ray diffraction (XRD) were in agreement with those results achieved by elemental analysis (Table 1). Indeed, an increment of oxygen loading was observed after the chemical oxidation process of graphite to produce GO, which diminishes after the reduction step to produce H-rGO. It is remarkable the low strength of the reducing agent (hydrazine) confirmed by the small C/O composition ratio of H-rGO. Nevertheless, hydrazine is effective to introduce nitrogen species into the graphenic network (1.8 wt%). On the other hand, gCMK-3 depicts de highest C/O composition ratio, meanwhile CNF reveals similar ratio than Graphite.

7

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

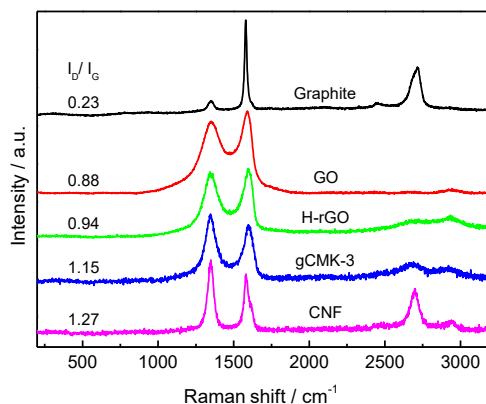
**Table 1. Physicochemical parameters obtained by XRD<sup>a</sup>, Raman<sup>b</sup>, Elemental Analysis<sup>c</sup> and XPS<sup>d</sup> for all studied materials.**

Materials	<sup>a</sup> d <sub>002</sub> (nm)	<sup>a</sup> L <sub>c</sub> (nm)	<sup>a</sup> n <sub>l</sub>	<sup>b</sup> I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	<sup>b</sup> L <sub>a</sub> (nm)	C/O (wt%)
Graphite	0.34	66.35	195	0.23	83.6	4.0 <sup>c</sup> – 45.3 <sup>d</sup>
GO	0.83(d <sub>001</sub> )	8.05	10	0.88	21.8	0.9 <sup>c</sup> – 1.7 <sup>d</sup>
H-rGO	0.38	1.41	4	0.94	20.5	1.9 <sup>c</sup> – 3.1 <sup>d</sup>
gCMK-3	0.38	1.12	---	1.15	16.7	11.2 <sup>c</sup> – 40.8 <sup>d</sup>
CNF	0.35	10.41	---	1.27	15.1	4.0 <sup>c</sup> – 21.0 <sup>d</sup>

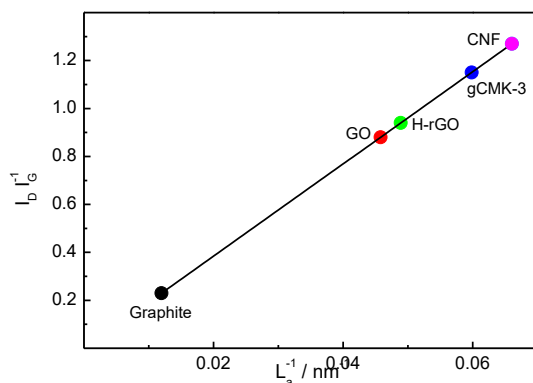
d<sub>002</sub>: interplanar C-C distance, L<sub>c</sub>: crystallite size, L<sub>a</sub>: basal plane size, n<sub>l</sub>: number of graphenic layers

Raman spectroscopy was employed to measure the disorder degree, defect density and crystallinity of carbon-based materials [14]. Figure 2 depicts the Raman spectra for all studied materials, in which four contributions are clearly discerned. The peaks at ca. 1360 cm<sup>-1</sup> (D) and 1580 cm<sup>-1</sup> (G) are correlated to sp<sup>3</sup> carbon domains and to sp<sup>2</sup> bonds into the graphitic grid, respectively [14]. The intensity ratio of D and G peaks (Table 1) are usually employed as a measurement of the disorder degree, graphitization and crystallinity of the synthesized materials [15,16]. For instance, GO reveals broader D and G peaks, as well as a more intense D peak ( $I_D/I_G = 0.88$ ) than graphite ( $I_D/I_G = 0.23$ ), which shows a prominent G peak in agreement with the high size of the in-plane sp<sup>2</sup> domains. H-rGO develops the typical Raman spectra for heteroatom-doped rGO as a result of carbon hybridization by N–C bond formation and/or for some structural disorder (impurities, edges, finite size effects, etc.) that breaks the translational symmetry [17]. Then,  $I_D/I_G$  values increases in the following order: Graphite << GO < rGO < gCMK3 < CNF. It is noticeable the sharp band developed by CNF, which may be ascribed to the high crystallite size and to a preferential orientation of the nanofibers.

Graphitic materials can also be characterized through their structural parameters that depend on the crystallographic size in both directions of their planes, that is, basal ( $L_a$ ) and edge planes ( $L_c$ ) (see Table 1). The  $L_c$  value is obtained by the Scherrer equation, while  $L_a$  is estimated from the  $I_D/I_G$  ratio through the empirical equation developed by Knight and White [18,19]. Figure 3 displays a straight correlation between  $I_D/I_G$  and the inverse of  $L_a$  for all studied catalysts. A close inspection of this plot suggests that  $L_a$  not only decreases with Graphite oxidation, but also with the strength of the doping agent (as we described above hydrazine is a soft reducing agent) and the structural morphology of the carbonaceous material.



**Figure 2.** Raman spectra for all studied materials.



**Figure 3.** Plot of  $I_D/I_G$  ratio vs.  $1/L_a$  for all studied materials.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out to identify and quantify the surface composition and the chemical state of the elements (see Table 1). Deconvoluted spectra for C and O are presented in Figure 4. The C1s signal provides detailed information about the presence of oxygen and nitrogen species bonded to carbon atoms (left panels of Figure 4). As can be seen, the carbon signal is mainly composed by graphitic carbon ( $sp^2$ ), followed by different oxygenated species at higher binding energy values, such as C–OH, C–O–C, C=O, carboxylic bonds [20]. In addition to these

9

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

signals, H-rGO reveals an additional component at ca. 286.1 (green line) ascribed to nitrogen species bonded to carbon atoms. Also, a small but visible signal at ca. 289.0 eV ascribed to a  $\pi-\pi^*$  shake-up satellite is discerned [21]. It is noticeable the high amount of C-O-C species produced after the Graphite oxidation procedure, which considerably remains after the soft reduction process by hydrazine that is in perfect agreement with the observed by other techniques and described above.

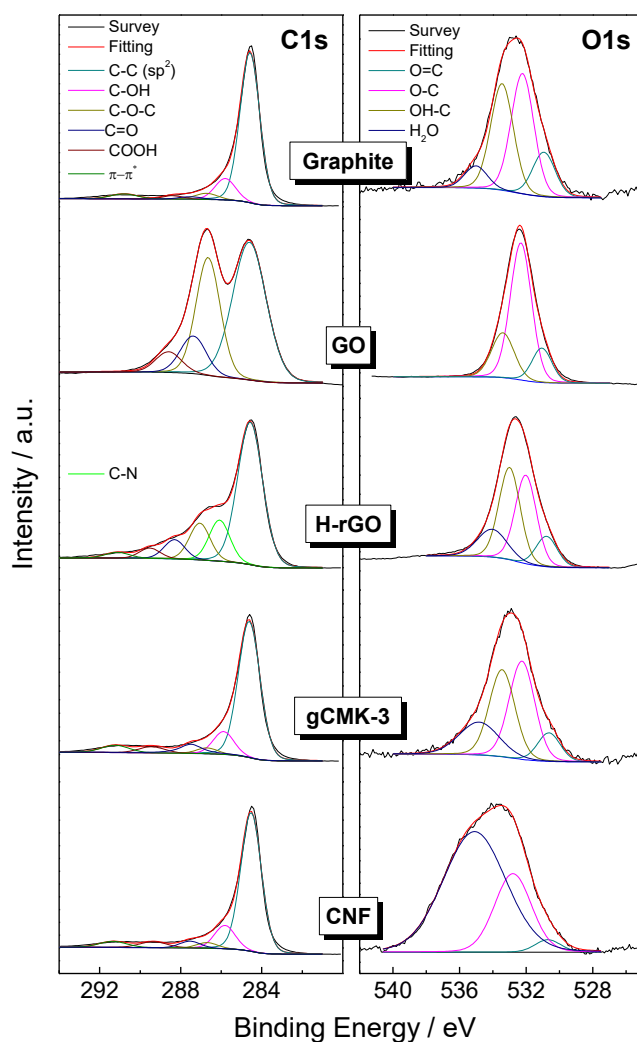
Interestingly, the O1s signal (right panels of Figure 4) reveals different surface oxygenated species, which strongly depend on the carbonaceous material [20]. Interestingly, intercalated water (blue line) signal is in highly intensity at CNF and not perceived at GO. All materials reveal similar trend of the C/O ratio at the surface and the bulk, however the amount of carbon at the surface is higher than at the bulk (see Table 1).

All the described morphological and chemical changes modify relevant physicochemical properties with profound impacts on electrochemical reactions such as the ORR and OER by affecting the electrical conductivity (higher in basal planes than in edge planes), electron transfer (higher in edge planes than in basal planes), different adsorption and bond cleavage of O<sub>2</sub> (tuned by N insertion into the graphene network), diverse electronic density of states near the Fermi level and the overall catalytic performance (activity and stability) of carbonaceous-based materials during both reactions [17,22].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 4.** C 1s (left panels) and O 1s (right panels) XPS spectra for all studied materials.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

### 3.2. Electrochemical Characterization

It is well-known that the ORR and the OER depends on several parameters, such as the catalyst composition (geometric and electronic factors), the applied potential, the nature of the ions dissolved in the electrolyte and the pH of the media [23–28]. In order to study the catalytic performance and discern the ORR pathways for the different catalysts, the rotating ring-disk electrode (RRDE) technique was applied (Figure 5). The middle panel shows the ORR polarization curves recorded at 0.002 V/s in 0.1 M NaOH, meanwhile the top panel depicts the signal acquired with the ring electrode at 1.2 V that detects the peroxide production (incomplete ORR pathway).

Graphite developed the worst catalytic activity toward the ORR, which may have been ascribed to the low density of edge planes (i.e. high  $L_c$  value) and long basal plane size ( $L_a$ ) and to the absence of doping and impurities. In other words, the ORR strongly increased for materials with short  $L_a$  (and high density of edge planes,  $L_c$ ) and with the insertion of the nitrogen into the graphenic structure. Thus, H-rGO revealed the lowest onset potential at ca. 0.91 V for the ORR. The latter was promoted by N-doping, which creates a charge polarization of the N–C bond, and therefore the adsorption ( $O_{2(ads)}$ ) and dissociation (O–O bond cleavage) of  $O_2$  were facilitated [17]. Then, the catalytic activity toward the ORR at high pH increases in the following order: Graphene < gCMK-3 < CNF < H-rGO.

In order to evaluate the final product of the ORR, and consequently, the mechanism of the reaction, the peroxide formation was followed at the ring electrode (top panel of Figure 5), and the number of electrons transferred ( $n$ ) was calculated (bottom panel of Figure 5) by the equation [29]:

$$n = 4i_D / (i_D + i_R/N) \tag{1}$$

where  $N$  is the current collection efficiency of the ring (0.22), and  $i_D$  and  $i_R$  are the ring and disk currents, respectively. A close inspection of the bottom panel of the figure indicates almost a full molecular oxygen ( $O_2$ ) conversion to water (four-electron pathway) on CNF and H-rGO materials at  $E < 0.80$  V. Indeed, Graphite and gCMK-3 not only revealed a higher overpotential for the ORR, but also a minor energy conversion efficiency, that is, half of the reactant produced water (four electrons) and the other half-generated peroxide (two-electron pathway). Furthermore, it is well recognized that  $H_2O_2$  accelerates the degradation of the polymeric membrane electrolyte

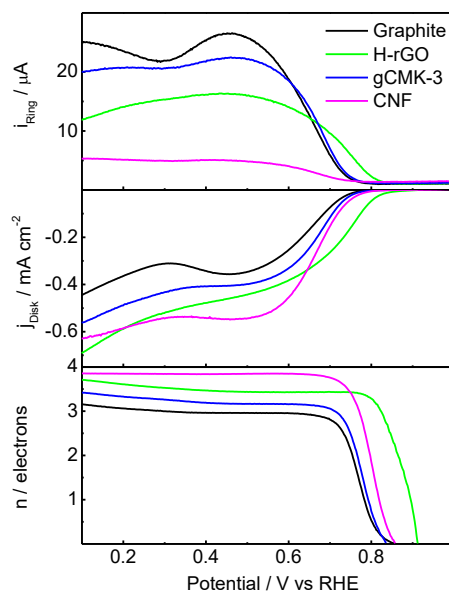
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



membrane in fuel cells (FCs). Hence, CNF and H-rGO appear as suitable catalysts to be employed as cathode due to not only their high catalytic activity but also that can increase the durability of FCs and URFCs.



**Figure 5.** Steady-state polarization curves for O<sub>2</sub> reduction at 1600 rpm in 0.1 M NaOH at 25 °C for all employed electrocatalysts (middle panel); faradaic currents developed at 1.2 V at the Pt ring electrode (top panel); number of electrons transferred ( $n$ ) during the oxygen reduction reaction (ORR; bottom panel). Sweep rate of 0.002 V s<sup>-1</sup>.

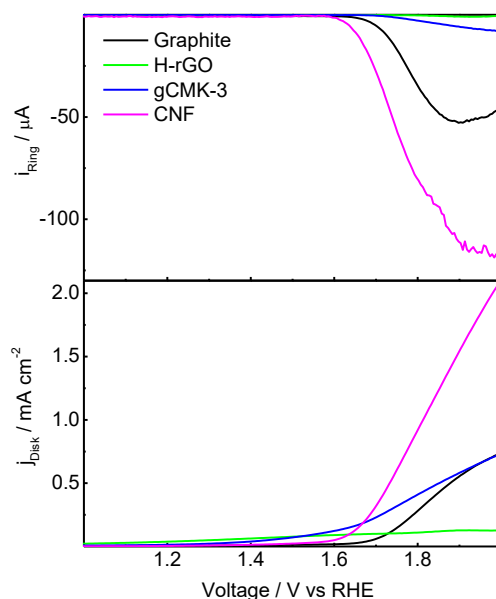
Figure 6 shows the OER polarization curves for all catalysts (bottom panel) and the signal acquired at the ring electrode (upper panel). H-rGO reveals the earliest onset potential ( $\approx 1.15$  V) and a small but visible anodic current at more positive potentials. gCMK-3, CNF and Graphite show an onset potential at ca. 1.3, 1.5 and 1.6 V, respectively. Additionally, the anodic current rises at higher overpotentials on these materials. In order to confirm which anodic contribution is associated with the OER, the ring electrode was held at 0.4 V. Therefore, molecular oxygen produced at the working electrode arrives to the ring and it is reduced to water, and consequently the OER can be

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

discerned. Negligible cathodic currents are observed at the ring for g-CMK-3 and H-rGO catalysts, which suggest that both materials are not producing molecular oxygen but are corroded at this potential region. On the other hand, CNF and Graphite develop cathodic currents at the ring electrode, and therefore, are active materials for the OER in the potential range under study. Thus, CNF and Graphite develop cathodic currents at the ring electrode, and therefore, are active materials for the OER in the potential range under study. Thus, CNF is the most active catalyst toward the OER and shows good catalytic activity toward the ORR. Consequently, CNF appears as the most suitable catalyst to be employed as bifunctional oxygen electrode in URFC.



**Figure 6.** Steady-state polarization curves recorded at  $0.01 \text{ V s}^{-1}$  and 1600 rpm in 0.1 M NaOH at 25 °C for all employed electrocatalysts (bottom panel); faradaic currents developed at 0.4 V at the Pt ring electrode (top panel); number of electrons transferred ( $n$ ) during the oxygen reduction reaction (ORR; bottom panel).

In summary, it has been shown that CNFs can act as a feasible catalyst for URFC applications. The research opens different avenues where CNFs can be used in combination with other material to develop durable catalysts for practical URFC use.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

#### 4. Conclusions

The properties of Graphite, H-rGO, gCMK-3 and CNFs materials as bi-operational oxygen electrode catalysts were investigated. It was observed that the ORR strongly depends on the basal plane size, the density of edge planes and the nitrogen content into the graphenic structure. Results reveal the best performance toward the ORR and the OER for CNFs material, in addition to the best compromise between catalytic activity and stability. H-rGO presents the highest catalytic activity toward the ORR, but it is not active for the OER. gCMK-3 appears to be the catalyst with the worst performance and stability, while Graphite shows acceptable activity towards ORR and OER.

#### Acknowledgements

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under project ENE2017-83976-C2-2-R and -1-R (co-funded by FEDER). Autors thank to the Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) for the elemental analysis and XRD tests and Victor Lavin and Miguel Hernández (Spectroscopy laser laboratory of the ULL-Physics department) for the Raman experiments. Also, the XPS analyses were made in the Fuel Conversion Group of the Carboquímica Institute from Zaragoza. L.M.R., G.G. and D.S. acknowledge the ACIISI pre-doctoral grant, Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) and Ramón y Cajal research contract (RyC-2016-20944) for the financial support, respectively.

#### References

- [1] Roca-Ayats M, García G, Galante JL, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Electrocatalytic stability of Ti based-supported Pt3Ir nanoparticles for unitized regenerative fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:5477–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.187.
- [2] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF, Brandon NP. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* 2008. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.036.
- [3] European Commission. Hydrogen Energy and Fuel Cells. 2003. doi:92-894-5589-6.
- [4] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Fateev VN. Scientific and engineering issues related to PEM technology: Water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems. *Int J Hydrogen Energy* 2011.

15

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.106.

- [5] García G, Roca-Ayats M, Lillo A, Galante JL, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells. *Catal Today* 2013;210:67–74. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.003.
- [6] Park S, Shao Y, Liu J, Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: Status and perspective. *Energy Environ Sci* 2012. doi:10.1039/c2ee22554a.
- [7] Chen JJ, Xu DG. Recent Development and Applications in Electrodes for URFC. *Int Lett Chem Phys Astron* 2015. doi:10.18052/www.scipress.com/ilcpa.47.165.
- [8] Pettersson J, Ramsey B, Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2006;157:28–34. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.059.
- [9] Katsounaros I, Cherevko S, Zeradjanin AR, Mayrhofer KJJ. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. *Angew Chemie - Int Ed* 2014;53:102–21. doi:10.1002/anie.201306588.
- [10] Rivera LM, Fajardo S, Arévalo M del C, García G, Pastor E. S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* 2017;7.
- [11] Calvillo L, Lázaro MJ, Suelves I, Echegoyen Y, Bordejé EG, Moliner R. Study of the Surface Chemistry of Modified Carbon Nanofibers by Oxidation Treatments in Liquid Phase. *J Nanosci Nanotechnol* 2009. doi:10.1166/jnn.2009.m26.
- [12] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Cabot PL, Esparbé I, Lázaro MJ. Control of textural properties of ordered mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2008. doi:10.1016/j.micromeso.2008.04.015.
- [13] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Garcia AB, Caméan I, Lazaro MJ. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. *Electrochim Acta* 2013;102:19–27. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.192.
- [14] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon N Y* 2013. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [15] Saner B, Dinç F, Yürüm Y. Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. the effect of oxidation process on the characteristics of graphene

16

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

nanosheets. Fuel 2011. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.040.

- [16] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. Carbon N Y 2014. doi:10.1016/j.carbon.2013.11.004.
- [17] Rivera LMLM, Fajardo S, Arévalo MCM del C, García G, Pastor E. S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. Catalysts 2017;7:278. doi:10.3390/catal7090278.
- [18] Cançado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. Appl Phys Lett 2006;88:163106. doi:10.1063/1.2196057.
- [19] Zickler GA, Smarsly B, Gierlinger N, Peterlik H, Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Carbon N Y 2006;44:3239–46. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.029.
- [20] Wagner C, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; 1979.
- [21] Ganguly A, Sharma S, Papakonstantinou P, Hamilton J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. J Phys Chem C 2011;115:17009–19. doi:10.1021/jp203741y.
- [22] Arteaga G, Rivera-Gavidia ML, Martínez JS, Rizo R, Pastor E, García G. Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts. Surfaces 2019;2. doi:10.3390/surfaces2010002.
- [23] Rivera Gavidia LM, García G, Anaya D, Querejeta A, Alcaide F, Pastor E. Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium. Appl Catal B Environ 2016;184:12–9. doi:10.1016/j.apcatb.2015.11.021.
- [24] García G, Roca-Ayats M, Lillo A, Galante JL, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells. Catal Today 2013;210:67–74. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.003.
- [25] Roca-Ayats M, Herreros E, García G, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride. Appl Catal B Environ 2016;183:53–60. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.009.
- [26] García G. Correlation between CO oxidation and H adsorption/desorption on Pt surfaces in a wide pH range. The role of alkali cations. ChemElectroChem

17

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

2016;4:n/a--n/a. doi:10.1002/celc.201600731.

- [27] Rivera LM, García G, Pastor E. Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:233–9. doi:10.1016/j.coelec.2018.05.009.
- [28] García G, González-Orive A, Roca-Ayats M, Guillén-Villafuerte O, Planes GÁ, Martínez-Huerta MV, et al. Platinum border atoms as dominant active site during the carbon monoxide electrooxidation reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19674–83. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.145.
- [29] Bag S, Mondal B, Das AK, Raj CR. Nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide: Synergistic effect of dopants towards oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 2015;163:16–23. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.130.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

## S- and N-Doped Graphene catalysts for the Oxygen Evolution Reaction

L. M. Rivera-Gavidia<sup>1,2</sup>, Milan Bousa<sup>2</sup>, Vaclav Vales<sup>2</sup>, Martin Kalbac<sup>2</sup>, E. Pastor<sup>1\*</sup> and G. García<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

<sup>2</sup>*J. Heyrovsky' Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejš'kova 3, CZ-18223 Prague 8, Czech Republic*

\* Corresponding authors:

E. Pastor: E-mail address: [epastor@ull.edu.es](mailto:epastor@ull.edu.es); Phone: +34922318071

G. García: E-mail address: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es); Phone: +34922318032

### Abstract

In-situ Raman spectroscopy, rotating ring-disk electrode (RRDE) and linear sweep voltammetry (LSV) techniques were used to determine the catalytic activity of heteroatom-doped graphene catalysts toward the oxygen evolution reaction (OER) in alkaline media. Main results indicate that the OER is strongly influenced by the nature and amount of the doping agent, which also conditioned the  $I_D/I_G$  ratio and the position of the D- and G-bands with the applied potential. Additionally, the insertion of sulfur atoms into the N-graphene structure increases the catalytic performance (activity and stability) of the catalysts toward the OER. Finally, the percentage of molecular oxygen production is estimated by a novel procedure.

**Keywords:** Graphene; Electrocatalyst; Rotating Ring-Disc Electrode; Oxygen Evolution Reaction; Electrolyzer.

1

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 1. Introduction

The increasing global warming caused by the combustion of fossil fuels is leading to a search for alternatives environmentally friendly, accessible and economically attractive. Hydrogen is considered a clean fuel of future because it acts as a green energy carrier and provides a method for the storage and transport of energy [1]. A variety of processes are available for H<sub>2</sub> production, based on conventional or renewable technologies. The latter includes those technologies that utilize renewable resources [2]. Water electrolysis offers a practical route for sustainable hydrogen production by utilizing a renewable electrical energy source for water splitting [3,4].

A typical electrolysis unit consists of a cathode and an anode in contact with an electrolyte. When a potential difference or electrical current is applied, water splits and H<sub>2</sub> is evolved at the cathode and O<sub>2</sub> is evolved on the anode side, according to the following reaction:



Nowadays, PEM water electrolysis technology is receiving growing attention, because it offers several advantages over other electrolysis technologies, and benefits from PEM fuel cell technology. However, high cost of the components, the intrinsic slow kinetic of the oxygen evolution reaction (OER) and the stability of the catalysts at high overpotentials are the major practical problems limiting the performance and the adequate commercialization of electrolyzers [5,6].

The development of new electrode materials is contributing to overcome these drawbacks to guarantee the future deployment of the technology. In this line, new non-noble metal electrocatalysts are playing a capital role in cost reduction. In this regard, graphene is a two-dimensional carbon nanostructure consisting of single-layer of sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms. Recently, it has attracted great technological and scientific attention as a catalyst and catalyst support, because of its outstanding properties such as unique structure, high surface area, good electrical conductivity, high chemical and thermal stability and potentially low cost [7–9].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts Preparation and Physicochemical Characterization

The preparation and physicochemical characterization of the catalysts have been already described in our previous work [10]. Briefly, graphene oxide (GO) was prepared by following a modified Hummers method [11]. Then, an adequate amount (4 mmol) of reducing agent (thiourea (SN-rGO), ammonium thiocyanate (SCN-rGO) or caffeine (N-rGO)) was ultrasonically dispersed in Milli-Q water and mixed with a GO aqueous dispersion ( $0.015 \text{ g mL}^{-1}$ ) in each case. The final dispersion was placed into a Teflon-lined autoclave and heated at  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h. Afterwards, the SN-rGO, SCN-rGO and N-rGO were washed by centrifugation using Milli-Q water and then transferred to an oven at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h to obtain a reduced/doped GO powder.

X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, coupled to the scanning electron microscope Jeol JSM 6300), elemental analyzer (CNHS FLASH EA 1112, Thermo-Scientific) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo-Scientific) were employed for the physicochemical characterization of catalysts.

### 2.2. Electrochemical Characterization

All of the electrochemical experiments were carried out at room temperature in an electrochemical glass cell, using a carbon cylinder as a counter electrode and a hydrogen reference electrode in the electrolyte solution (reversible hydrogen electrode, RHE) as a reference. All the potentials in this work were given against the RHE. The working electrode consisted of a certain amount of the catalyst deposited as a thin layer over a glassy carbon disc ( $0.196 \text{ cm}^2$ ). The ink was prepared by mixing 2 mg of the catalyst powder, 15  $\mu\text{L}$  of Nafion solution (5 wt %; Aldrich) and 500  $\mu\text{L}$  of Milli-Q water (Millipore). Electrochemical measurements were performed with a PC-controlled Autolab PGSTAT30 potentiostat-galvanostat (Metrohm Autolab) in 0.1 M NaOH electrolyte solutions. The studies were implemented using a rotating ring-disk electrode (RRDE, PINE) in the potential range from 0.5 to 2.3 V at  $0.01 \text{ V s}^{-1}$  and a fix rotating rate of 1600 rpm, meanwhile a constant potential of 0.4 V was applied at the Pt ring electrode. The latter was employed in order to distinguish the OER from other anodic reactions, e.g. carbon dioxide formation from catalyst corrosion. Before each measurement, argon (N50, Air Liquide) was bubbled through the solution to avoid

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

dissolved oxygen. Glassy carbon and graphite electrodes were employed for comparison during electrochemical tests.

### 2.3. In-situ Raman

*In-situ* Raman experiments were performed using a Labram HR Evolution confocal Raman (Horiba Jobin-Yvon) spectrometer with a green laser ( $\lambda = 532$  nm) in the 100 to 3200  $\text{cm}^{-1}$  range. Raman spectra were acquired at 0.7, 1.2 and 1.6 V vs RHE. The working electrodes consisted of a certain amount of the catalyst ink deposited over a platinum mesh. A high surface area platinum wire and a silver wire were employed as counter and reference electrode, respectively.

## 3. Results and discussion

The physicochemical parameters of all catalysts were studied by XRD, EDX, XPS and elemental analysis techniques and reported in our previous work [10]. Table 1 depicts the main important outcomes.

**Table 1.** X-ray diffraction (XRD)<sup>a</sup>, Raman<sup>b</sup> parameters and elemental analysis<sup>c</sup> (wt.%) for all studied materials.

Material	Interplanar spacing (nm) <sup>a</sup>	Edge plane size (L <sub>c</sub> , nm) <sup>a</sup>	Basal plane size (L <sub>a</sub> , nm) <sup>b</sup>	Number of layers <sup>a</sup>	C/O <sup>c</sup>	S <sup>c</sup>	N <sup>c</sup>
SN-rGO	0.36	1.88	16	6	5.6	7.3	2.7
SCN-rGO	0.36	1.76	19	6	4.4	13.6	9.2
N-rGO	0.35	2.90	20	9	3.5	-	6

Similar interplanar spacing was observed for all studied materials. Additionally, S-based catalysts reveal minor number of graphene layers and smaller edge planes than N-rGO material. On the other hand, basal plane size follows the same trend than the amount of oxygen species, which increases in the subsequent way: SN-rGO < SCN-rGO < N-rGO.

Figure 1 shows the OER polarization curves for all catalysts (bottom panel) and the signal acquired simultaneously at the ring electrode (upper panel). N-rGO presents the earliest onset potential for the disk current ( $\approx 1.1$  V) followed by and SCN-rGO and SN-rGO materials, meanwhile the signal developed by the glassy carbon remains almost

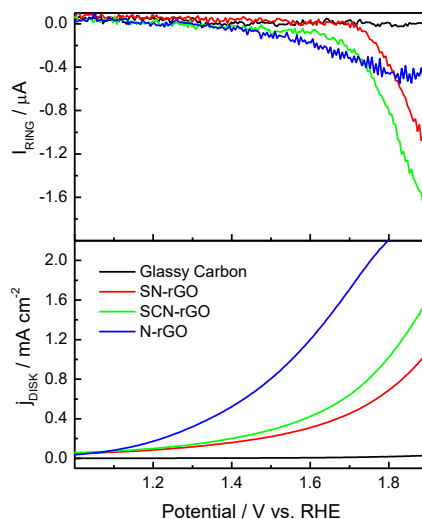
4

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

constant and close to zero in the whole potential range under study. Also, the anodic current raises at higher overpotentials at all graphene-based catalysts. In order to confirm which anodic contribution is associated with the OER, the ring electrode was held at 0.4 V. Thus, molecular oxygen produced at the working electrode arrives to the ring and it is reduced to water, and consequently, the OER can be discerned. Negligible cathodic currents are recorded at the Pt ring electrode for glassy carbon than indicates zero production of molecular oxygen in this potential region. On the other hand, the small negative current developed at the Pt ring in comparison to the high positive current observed at the disk by N-rGO points out that different reactions (e.g. corrosion of the catalyst) than oxygen formation are occurring at this material. Dual-doped graphene materials produce small but appreciable cathodic currents at the Pt ring electrode, which suggest molecular oxygen production at both catalytic materials.



**Figure 1.** Steady-state polarization curves recorded at  $0.01 \text{ V s}^{-1}$  (**bottom panel**) and faradaic currents developed at 0.4 V at the Pt ring electrode (**top panel**) for all employed electrocatalysts in 0.1 M NaOH at 25 °C. Rotation rate: 1600 rpm

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

In order to evaluate the final product of the OER, and consequently, the mechanism of the reaction, the water dissociation reaction (eq. 2) and the corrosion of graphene-based catalysts (eq. 3) may occur at the disk electrode ( $I_{Disk}$ ):



On the other hand, the ring electrode ( $I_{Ring}$ , top panel of Figure 1) only reduces  $O_2$  at 0.4 V (reverse reaction of eq. 2) that was formed at the catalyst, and consequently, the molar fraction of  $O_2$  ( $\chi_{O_2}$ ) can be easily calculated (Figure 2) considering the following equations:

$$I_{Disk} = I_{O_2} + I_{CO_2} \quad (4)$$

where  $I_{Disk}$  is the measured current at the disk electrode,  $I_{O_2}$  is the current related to  $O_2$  formation and  $I_{CO_2}$  is the current associated to  $CO_2$  production. On the other hand, it can be considered that

$$I_{O_2} = I_{Ring} / N \quad (5)$$

where  $I_{Ring}$  is the detected current at the ring electrode at 0.40 V, and therefore, only associated to the oxygen reduction reaction (ORR) and the collection efficiency (N) of the RRDE. Then, the molar fraction of  $O_2$  ( $\chi_{O_2}$ ) generated at the catalyst can be obtained from the following equation:

$$\chi_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{I_{O_2} + I_{CO_2}} \quad (6)$$

Replacing equations (5) and (4) and rearranging terms,  $\chi_{O_2}$  is easily achieved:

$$\chi_{O_2} = \frac{I_{Ring}}{I_{Disk} N} \quad (7)$$

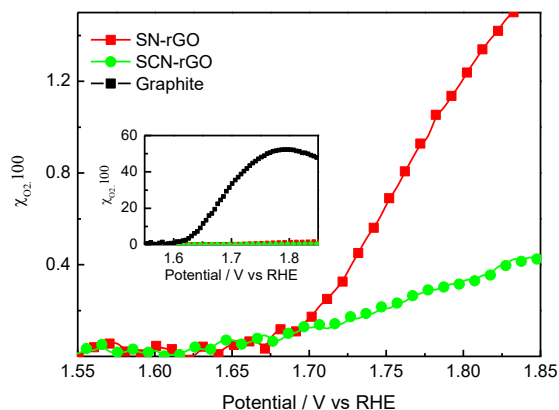
Figure 2 depicts only the  $\chi_{O_2}$  produced at dual-doped graphene catalyst as the oxygen production at N-rGO and glassy carbon electrodes is negligible. N value used in this equation was calculated from ORR experiments using ferro-ferri ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) electrochemical couple ( $N = 0.22$ ) [12].

6

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 2.** Percentage of molecular oxygen produced SN-rGO and SCN-rGO in 0.1 M NaOH at 25 °C.

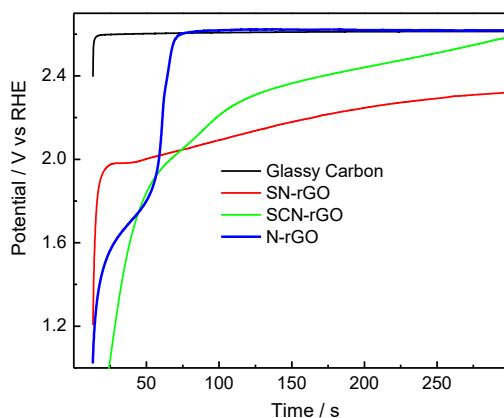
It is important to note that both materials produce very small amount of O<sub>2</sub> (less than 2 %) and that the main reaction is the corrosion of the catalyst (eq. 3). Nevertheless, a close inspection of the Figure 2 indicates smaller onset potential for the OER at SCN-rGO (~ 1.62 V) than at SN-rGO (~ 1.65 V), although higher  $\chi_{O_2}$  is achieved for the latter at more positive potentials than 1.70 V. In order to compare the performance of these materials, graphite electrode was used. It is clear that rigid sp<sup>2</sup> structure produce a noticeable OER performance increase (~ 55 % O<sub>2</sub> generation), even having close values of OER onset to the rest of materials (~ 1.60 V).

In order to corroborate the catalytic stability of the materials at relevant currents of electrolyzers systems, potential transients recorded at 10 mAcm<sup>-2</sup> were performed (Figure 3). This current density value is typically used as short-term stability parameter representing the expected current for achieving the 10 % of efficiency at the anode of an electrolyzer for solar water-splitting process under 1 sun illumination [13]. In other words, in terms of catalysts degradation, the potential increase for the curves in Figure 3 denotes a loss of performance to such constant current value indicating that CO<sub>2</sub> production is favored.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

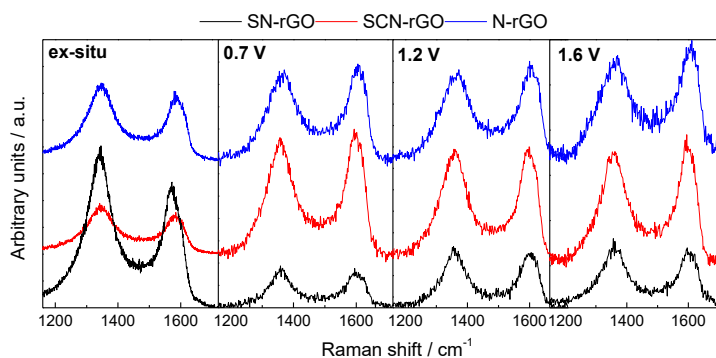
Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



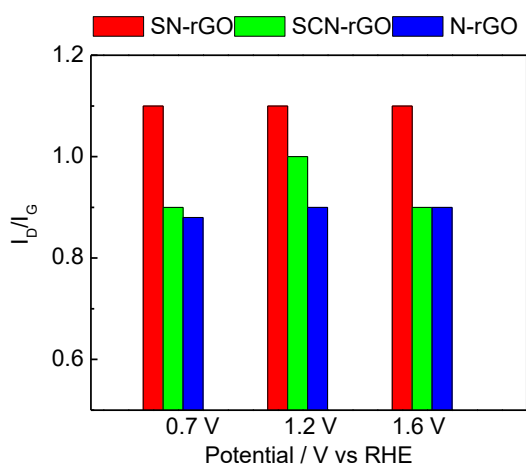
**Figure 4.** Potential transients for all studied materials recorded at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $0.1 \text{ M NaOH}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Glassy carbon reveals the worst catalytic activity towards the OER and a potential close to  $2.6 \text{ V}$  is necessary to deliver  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . The last may be associated to the low density of edge planes (high  $L_c$  value), the long basal plane size (high  $L_a$  value) and to the absence of dopants. N-rGO strongly degrades and reaches the same potential value than the electrical contact (i.e. glassy carbon) in less than a minute. In agreement with the observed above, SN-rGO reveals the highest catalytic activity and stability, meanwhile SCN-rGO shows slightly better catalytic stability than N-rGO. It seems that nitrogen insertion into the graphenic grid slightly enhances the catalytic performance toward the OER. Nevertheless, the most important improvement is associated to the amount of sulfur dopant into the carbonaceous material, which may produce a synergetic effect with nitrogen species.



**Figure 5.** Raman spectra for all studied materials recorded in 0.1 M NaOH at 25 °C.

*In-situ* Raman spectroscopy was employed to follow the OER at graphenic-based materials. Figure 5 depicts the Raman spectra for all studied materials at three different applied potentials, in which two contributions are clearly discerned. The peaks at ca. 1360 cm<sup>-1</sup> (D-band) and 1580 cm<sup>-1</sup> (G-band) are correlated to sp<sup>3</sup> carbon domains and to sp<sup>2</sup> bonds into the graphitic grid, respectively [14]. Peak position for the different materials is given in Table 2.



**Figure 6.** Intensity ratio of D and G peaks ( $I_D/I_G$ ) for all studied materials.

The intensity ratio of D and G peaks (Figure 6) are usually employed as a measurement of the disorder degree, graphitization and crystallinity of the synthesized materials [15,16]. For instance, SN-rGO reveals the most intense D peak ( $I_D/I_G = 1.1$ ), followed by SCN-rGO and N-rGO. The last trend is the inverse of the size of the basal plane ( $L_a$ ), which can be estimated from the  $I_D/I_G$  ratio through the empirical equation developed by Knight and White [17,18]. On the other hand, the size of edge planes ( $L_c$ ) (see Table 1) changes in the order: SCN-rGO < SN-rGO < N-rGO. Thus, it seems that higher and steady  $I_D/I_G$  values with the applied potential are related with an enhancement in the catalytic performance (activity and stability) towards the OER.

**Table 2.** Raman shift of D- and G- bands for studied graphenic materials.

SN-rGO		SCN-rGO		N-rGO	
Raman shift / $\text{cm}^{-1}$					
D	G	D	G	D	G
1356.3	1602.1	1354.4	1594.4	1363.0	1609.5
$\Delta_{\text{in-situ}} = 245.8$		$\Delta_{\text{in-situ}} = 240.0$		$\Delta_{\text{in-situ}} = 246.5$	
$\Delta_{\text{ex-situ}} = 230.6$		$\Delta_{\text{ex-situ}} = 237.1$		$\Delta_{\text{ex-situ}} = 240.1$	

Additionally, the catalytic stability appears to be related to the position of the D- and G-bands for these graphenic materials (Table 2). The peak center of the band is not influenced by the applied potential but the shape of the curves is modified. Therefore, it seems that the diverse graphene vibrations considered under these peaks are affected in a different manner by the potential [19,20]. Conversely, the location of the peaks depends on the material. A close inspection of these values reveals that introduction of S produces a shift in the peak position wavenumber of the D-band from  $1363.0 \text{ cm}^{-1}$  for N-rGO to  $1356.4 \text{ cm}^{-1}$  for SN-rGO (7 % content of S) and  $1354.4 \text{ cm}^{-1}$  for SCN-rGO (13.6 % content of S). A similar trend is observed for the G-band. Both shifts finally produce a much lower difference between the G- and D-band positions for the SCN-rGO material. These results seem to indicate that the best catalyst (SN-rGO) is the one with appropriate amount of N and S for the best synergetic effect. During in-situ spectroelectrochemical experiments the area under Raman signals (D- and G-bands) tends to be larger than those taken in an ex-situ Raman set-up experiment



for SCN-rGO and N-rGO, which is accompanied with an enlargement of the difference between the G- and D-band positions ( $\Delta$ ) (2.9 and 6.4  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, see Table 2). The opposite is observed for SN-rGO where a drastic decrease is clearly observed in the area accompanied with an enhancement of 15.2  $\text{cm}^{-1}$  in  $\Delta$ . According to previous studies [19,20], the difference between ex-situ and in-situ  $\Delta$  values does not seem to be related to electrolyte attenuation effects in in-situ Raman experiments but to the applied potential dependence of the different Raman modes commonly showed in few layer wrinkled graphene (FLwG) spectra [21,22]. The increase in  $\Delta$  can be correlated with the rise of the complete area under both peaks. For the Raman spectra obtained in air, the complete area decreases in this following order: SN-rGO>N-rGO>SCN-rGO, but in an electrochemical environment, SCN-rGO and N-rGO show three times higher area than the SN-rGO at 0.7 V and twice higher at 1.2 and 1.6 V. Then, S and N doping promotion effect of some Raman modes seems to occur for these graphenic materials during potential application.

Summarizing, the outstanding OER performance for SN-rGO could be attributed to the increase in the amount of edges by reduction size of graphene sheets (low  $L_a$  and  $L_c$ ) which produces a synergism between electronic effects and defects sites ( $I_D/I_G = 1.19$ ) [23], and hence, a suitable scenario for the OER (i.e. OH and O adsorption sites formation) [24]. Following the same criteria, the same trend in catalytic stability than that observed in Figures 1-4 is achieved from in-situ Raman experiments.

#### 4. Conclusions

The properties of N-rGO, SN-rGO and SNC-rGO materials as catalysts for the OER were investigated and compared with glassy carbon. Very low percentage of molecular oxygen production and high degradation rate was observed for the graphene-based catalysts studied in the current work. However, it was observed that the OER can be modulated as strongly depends on the basal plane size, the density of edge planes and the heteroatom nature and content into the graphenic structure. Results reveal the best performance toward the OER for SN-rGO material, in addition to the best compromise between catalytic activity and stability. In addition, a novel way to estimate the amount of molecular oxygen production by RRDE was reported. It was observed that the method presents high sensibility for oxygen detection even at very low efficiencies. Finally, preliminary results show that *in-situ* Raman spectroscopy appears as suitable

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358      Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

technique to follow the structural and morphological changes of the graphene-based catalysts during the OER.

### Acknowledgements

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under project ENE2017-83976-C2-2-R (co-funded by FEDER). G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) for financial support. L.M.R.G. is indebted with the ACIISI and the ULL for the pre-doctoral research contract and the economic support for the research stay at J. Heyrovsky' Institute of Physical Chemistry (Czech Republic), respectively.

### References

- [1] Vielstich W, Lamm A, Gaseiger HA. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications. 2003;3:190-200.
- [2] Gür TM. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. Energy Environ Sci 2018;11:2696–767. doi:10.1039/C8EE01419A.
- [3] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. Chem Soc Rev 2015;44:5148–80. doi:10.1039/C4CS00448E.
- [4] Wang Y, Leung DY, Xuan J, Wang H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. Renew Sustain Energy Rev 2017;75:775–95. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.054.
- [5] Vasić M, Čebela M, Pašti I, Amaral L, Hercigonja R, Santos DMF, et al. Efficient hydrogen evolution electrocatalysis in alkaline medium using Pd-modified zeolite X. Electrochim Acta 2018;259:882–92. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.020.
- [6] Katsounaros I, Cherevko S, Zeradjanin AR, Mayrhofer KJJ. Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion. Angew Chemie Int Ed 2014;53:102–21. doi:10.1002/anie.201306588.
- [7] Chen D, Tang L, Li J. Graphene-based materials in electrochemistry. Chem Soc Rev 2010;39:3157–80. doi:10.1039/B923596E.
- [8] Yang C, Jin H, Cui C, Li J, Wang J, Amine K, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon sheets for energy storage and pH-universal oxygen

12

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

- reduction reaction. Nano Energy 2018;54:192–9.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.005>.
- [9] Ambrosi A, Chua CK, Latiff NM, Loo AH, Wong CHA, Eng AYS, et al. Graphene and its electrochemistry – an update. Chem Soc Rev 2016;45:2458–93. doi:10.1039/C6CS00136J.
- [10] Rivera LM, Fajardo S, Arévalo MCM del C, García G, Pastor E. S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. Catalysts 2017;7:278-290. doi:10.3390/catal7090278.
- [11] Arteaga G, Rivera-Gavidia LM, Martínez JS, Rizo R, Pastor E, García G. Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts. Surfaces 2019;2-16. doi:10.3390/surfaces2010002.
- [12] Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. J Electroanal Chem 2001;495:134–45. doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1).
- [13] Vij V, Sultan S, Harzandi AM, Meena A, Tiwari JN, Lee W-G, et al. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. ACS Catal 2017;7:7196–225. doi:10.1021/acscatal.7b01800.
- [14] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. Carbon N Y 2013;52:476–85. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.
- [15] Saner B, Dinç F, Yürüm Y. Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. the effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets. Fuel. 2011;8: 2609-2616. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.040.
- [16] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. Carbon N Y 2014;68:1-32. doi:10.1016/j.carbon.2013.11.004.
- [17] Cañado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. Appl Phys Lett 2006;88:163106. doi:10.1063/1.2196057.
- [18] Zickler GA, Smarsly B, Gierlinger N, Peterlik H, Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Carbon N Y 2006;44:3239–46.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

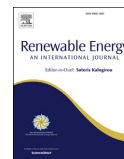
doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.029>.

- [19] Ramesha GK, Sampath S. Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study. *J Phys Chem C* 2009;113:7985–9. doi:10.1021/jp811377n.
- [20] Bouša M, Frank O, Jirka I, Kavan L. In situ Raman spectroelectrochemistry of graphene oxide. *Phys Status Solidi* 2013;250:2662–7. doi:10.1002/pssb.201300105.
- [21] Frank O, Dresselhaus MS, Kalbac M. Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Isotopically Engineered Graphene Systems. *Acc Chem Res* 2015;48:111–8. doi:10.1021/ar500384p.
- [22] Kaniyoor A, Ramaprabhu S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv* 2012;2:32183-13. doi:10.1063/1.4756995.
- [23] Enoki T, Fujii S, Takai K. Zigzag and armchair edges in graphene. *Carbon N Y* 2012;50:3141–5. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.004>.
- [24] Xu H, Ci S, Ding Y, Wang G, Wen Z. Recent advances in precious metal-free bifunctional catalysts for electrochemical conversion systems. *J Mater Chem A* 2019;7:8006–29. doi:10.1039/C9TA00833K.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



## Highly active platinum supported on Mo-doped titanium nanotubes suboxide (Pt/TNTS-Mo) electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC



Reza Alipour Moghadam Esfahani <sup>a,b,\*</sup>, Luis Miguel Rivera Gavidia <sup>c</sup>, Gonzalo García <sup>c</sup>, Elena Pastor <sup>c</sup>, Stefania Specchia <sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

<sup>b</sup> University of Ontario Institute of Technology, Faculty of Science, Electrochemical Materials Lab, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canada

<sup>c</sup> Universidad de La Laguna, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Avda Astrofísico F. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 October 2017

Received in revised form

6 December 2017

Accepted 22 December 2017

Available online 26 December 2017

#### Keywords:

Trititanium pentoxide

Molybdenum doping

Carbon-free Pt cathode catalyst

Nafion<sup>®</sup> 115

MEA

### ABSTRACT

In this study, an innovative carbon-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction was synthesized via deposition of platinum on titanium nanotube suboxide (trititanium pentoxide nanotubes, TNTS) obtained from titania doped with molybdenum (Pt/TNTS-Mo). The TNTS-Mo support was synthesized in autoclave, while the Pt/TNTS-Mo using the polyol method. The carbon-free support and the Pt-based catalyst were fully characterized via rotating disk electrode (RDE) technique and polymer exchange membrane fuel cell (PEMFC) station by preparing a membrane electrode assembly (MEA) with Nafion<sup>®</sup> 115, loaded with 0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> of Pt/TNTS-Mo at the cathode, and 0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> of commercial Pt/C (E-TEK) at the anode. In RDE experiments, the Pt/TNTS-Mo exhibited low overpotential and remarkable electroactivity toward oxygen reduction reaction (ORR: mass activity of 110.7 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> at 0.9 V vs SHE). Moreover, the Pt/TNTS-Mo demonstrated excellent stability. Tests in a 25 cm<sup>2</sup> single cell PEMFC resulted to maximum power density of 0.52 W cm<sup>-2</sup>.

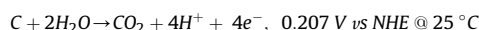
© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Polymer exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a promising alternative technology to power devices in an environmentally friendly way [1]. Unfortunately, there are several barriers to making PEMFC economically viable: the main one is linked to finding more stable, effective, and cheaper electrocatalysts [2]. In PEMFC, the reactions take place between fuels such as hydrogen or alcohols fed at the anode, and oxygen fed at the cathode. Currently the most used and the most efficient electrocatalysts for both the anode and the cathode are platinum supported on carbon. So far, Pt/C lets the reactions occurring in relatively low electrochemical over-potential

for high voltage output [3–6].

Carbonaceous materials are extensively employed as supports for Pt electrocatalysts due to their inherent large accessible specific surface area and excellent electronic conductivity. A main drawback of carbon supported Pt catalysts is the electrochemical oxidation of carbon at the cathode site under the harsh working conditions of PEMFC in which the electrode potential is relatively high in the presence of oxygen species [7]:



Carbon corrosion is an anodic reaction that causes the problem of mixed potential formation at cathode side with consequent dissolution and agglomeration of Pt metal catalyst [5,7–10]. This phenomenon leads to loss of electrochemical surface area (ECSA) and subsequently decreasing the long-term stability of the electrocatalyst performance. Such effect significantly decreases the overall PEMFC performance by shifting the oxygen reduction reaction (ORR) reversible potential to lower values.

More advanced supporting materials need to be developed to

\* Corresponding author. University of Ontario Institute of Technology, Faculty of Science, Electrochemical Materials Lab, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canada.

\*\* Corresponding author. Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy.

E-mail addresses: [reza.alipour@uoit.ca](mailto:reza.alipour@uoit.ca) (R. Alipour Moghadam Esfahani), [stefania.specchia@polito.it](mailto:stefania.specchia@polito.it) (S. Specchia).

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.077>

0960-1481/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

overcome the carbon corrosion problem and achieve the requirements for the commercialization of PEMFC. Therefore, studies on various oxide metals as alternative support materials to carbon have received much attention recently [11–18]. Non-carbonaceous supporting materials must possess high specific surface area, high stability and durability in acidic media, and high electrical conductivity to substitute successfully carbon supports. Among all the candidates available as metal oxide supports to replace carbonaceous materials in PEMFC, considerable attention has been paid to titanium suboxide ( $Ti_xO_{2x-1}$ ) as a suitable support for Pt electrocatalyst [8,11,12,19–32]. According to the literature, Ti suboxides have higher electronic conductivity, thanks to oxygen vacancies which lower the band gap value, and higher CO tolerance ability for  $H_2$  oxidation with CO [33]. Moreover, employing Ti suboxide as support materials has the undoubted advantage to further reduce the total amount of noble metal due to a strong interaction with metal nanoparticles which limits their agglomeration [12,26,33–36]. Stamenkovic et al. [34] claimed that Pt establishes a strong binding with oxygen and Pt activity rate is limited by the removal of adsorbed oxygen species. On the other hand, for metals that make weak binding with oxygen on the surface, the activity rate is limited by the dissociation of  $O_2$ , or the protons and electrons transfer to adsorb  $O_2$ . Therefore, to enhance the ORR activity of Pt, finding a support that binds surface oxygen weaker than Pt is imperative.

Molybdenum oxides are stable in acidic conditions [21,37], and are electronic conductors [36,37]. Therefore, MoOx are interesting for PEMFC applications since their electronic effect on Pt can weaken the Pt–CO bonding, reducing the oxidation overpotential, due to a strong metal-support interaction between Pt and mainly  $MoO_3$  [38,39].

In this study, we used titanium suboxide ( $Ti_3O_5$ ) in the shape of nanotubes produced from molybdenum (TNTS-Mo) as a support for Pt to improve the ORR activity through the reduction of adsorbed OH on Pt surface by lateral repulsion of OH or O on the suboxide's support surface. This support is expected to enhance the splitting of the O–O bond in the presence of oxygen vacancy sites on the support itself [12,16,17,27–31]. We characterized Pt/TNTS-Mo electrocatalysts, (prepared by polyol method [40,41]), via transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), field-emission scanning electron microscopy (FESEM). We evaluated the electrochemical activity on a rotating disk electrode (RDE) through cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), CO stripping voltammetry (CO-SV), and accelerated potential cycling test (APCT). Furthermore, we tested the Pt/TNTS-Mo electrocatalyst as an alternative cathode electrocatalyst of a 25  $cm^2$  single cell PEMFC fed with hydrogen, showing an intrinsic excellent electrocatalytic activity.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

The following reagents were purchased from Sigma-Aldrich: titanium (IV) oxide 99.8% anatase, sodium hydroxide (NaOH) 98 wt%, hydrochloric acid 37 wt%, platinum (IV) chloride ( $PtCl_4$ ) 96%, sodium borohydride ( $NaBH_4$ ) 98 wt%, potassium hydroxide 85 wt% (KOH), ammonium hydroxide  $NH_4OH$  (28%  $NH_3$ ), polyvinylpyrrolidone (PVP:  $(C_6H_9NO)_n$  average molar weight 40,000 u. m.a.), sulphuric acid 95–98 wt% ( $H_2SO_4$ ), Nafion® perfluorinated resin solution 5 wt%, acetone 99.5 wt%, 2-propanol 99.5 wt%, ethanol 99.8 wt%, ethylene glycol anhydrous 99.8 wt%, and ammonium molybdate ( $H_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ). A commercial platinum standard 20 wt% on carbon black (E-TEK) was used for comparison tests in RDE apparatus and PEMFC as anodic and cathodic

catalyst. Nafion®115 membranes were purchased from Du Pont. Nitrogen and oxygen gases in cylinders with 99.99% purity were purchased from SIAD (for RDE tests) and Air Liquide (for PEMFC tests). All aqueous solutions were prepared using ultrapure water obtained from a Millipore Milli-Q system with resistivity  $>18 m\Omega cm$ .

### 2.2. Synthesis of $TiO_2$ nanotube (TNT)

For the synthesis, 5 g of titanium IV oxide anatase ( $TiO_2$ ) were dispersed in 70 ml of a 10 M NaOH aqueous solution under stirring for 2 h. Then, the obtained solution was transferred in a Teflon autoclave for a hydrothermal treatment at 120 °C for 100 h [42]. Subsequently, we washed the treated  $TiO_2$  with water and 0.1 M HCl aqueous solution until the pH and conductivity reached values lower than 7 and 5  $\mu S cm^{-1}$ , respectively. After that, the obtained TNT was filtered and dried under air at 100 °C for 2 h.

### 2.3. Synthesis of titanium nanotube suboxide (TNTS-Mo)

TNTS-Mo was prepared by doping the previously obtained TNT with Mo ions. The TNT precursor was dispersed in a solution of ultrapure water and ethanol (70:30 ml), followed by 2 wt% PVP surfactant addition. The obtained solution was stirred for 5 h at room temperature. Later, we added 10 wt% of Mo (as ammonium molybdate) to the solution. The pH of the solution was controlled by adding  $NH_4OH$  and keeping it constant at pH 9. We sonicated the solution for 2 h, then stirred at room temperature for 5 h and evaporated at 200 °C. Finally, the obtained powder was heat-treated at 850 °C (heating rate of 10 °C  $min^{-1}$ ) for 8 h under a reducing atmosphere ( $H_2:N_2$  10:90 vol%).

### 2.4. Synthesis of Pt/TNTS-Mo

The synthesis of Pt/TNTS-Mo electrocatalyst was performed via the modified polyol method. Briefly, we dispersed 100 mg of TNTS-Mo previously prepared in a solution of ethylene glycol and ethanol (30:10 ml) and mixed under stirring for 1 h. Subsequently, we added 1 wt% PVP surfactant. The solution was left stirring for 3 h maintaining the pH equal to 9 by adding  $NH_4OH$ . Then, we prepared a solution containing 26 mg of  $PtCl_4$  in 10 ml ethylene glycol and we added it to the previous solution containing the TNTS-Mo and left stirring for 2 h. The new solution was kept stirring at 150 °C under cold water reflux for 3 h. Afterward, the solution was brought to room temperature and left stirring for 5 h at pH 5 by adding  $HNO_3$  1 M. After that, the obtained solution was filtered and washed with ultra-pure water. Finally, the obtained Pt/TNTS-Mo electrocatalyst was heat-treated at 450 °C (heating rate of 5 °C  $min^{-1}$ ) for 3 h under a reducing atmosphere ( $H_2:N_2$  10:90 vol%).

### 2.5. Physicochemical characterization

Specific surface areas of the prepared materials was determined using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method within the relative pressure range of 0.1–0.3 on an ASAP 2020C Micromeritics Instrument. Nitrogen adsorption isotherms were recorded at  $-196$  °C within the relative pressure range of 0–1 bar. Before adsorption, we placed the samples in the cell and evacuated at 150 °C for 3 h under high vacuum (10 Pa). We recorded the X-ray diffractometer (XRD) on a Panalytical X'Pert PRO diffractometer with a PIXcel detector, using the  $K\alpha$  radiation of Cu ( $\lambda = 0.15418 nm$ ) under the operating conditions of  $2\theta = 20-80^\circ$  and  $2\theta$  step size = 0.03. Markers were located using the Philips X'Pert high score software (ICDD-JCPDS database). We performed XPS analysis to determine the elemental surface composition of the catalysts. We carried out the analysis

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

using a Physical Electronics PHI 5000 Versa Probe electron spectrometer system with monochromated Al  $K\alpha$  X-ray source (1486.60 eV) running at 15 kV and 1 mA anode current. The samples were previously outgassed in an ultrahigh vacuum chamber at  $2.5 \times 10^{-6}$  Pa for 12 h. Survey scans (from 0 to 1200 eV), as well as narrow scans (high-resolution spectra) were recorded with a 100 lm X-ray diameter spot size. The narrow spectra were collected from 66 to 82 eV for Pt 4f, from 224 to 246 eV for Mo 3d, and from 450 to 474 eV, for Ti 2p. All of the spectra were calibrated against a value of the C 1s binding energy of 284.5 eV. All measurements were affected by a standard deviation of 0.3 eV. Multipack 9.0 software was used for obtaining semi-quantitative atomic percentage compositions, using Gauss-Lorentz equations with the Shirley-type background. A 70%/30% Gaussian/Lorentzian line-shape with a Shirley-type background was used to evaluate the peaks position and areas of the high-resolution spectra. We used a Field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL-JSM-6700F) instrument coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX detector by OXFORD INCA) and a transmission electron microscope (TEM, JEOL-2000 FXII microscope equipped with a LaB6 gun) to examine the morphology of the catalysts prepared.

### 2.6. Electrochemical characterization by RDE

Electrochemical properties of the prepared TNTS-Mo and Pt/TNTS-Mo were determined via CV, LSV, and CO-SV. All the electrochemical characterization were carried out in a three-compartment electrochemical cell using a multi-potentiostat (Bio-Logic SP150), mounted on a rotating ring disk electrode apparatus (RRDE-3A ALS Model 2323). The cell was equipped with a glassy carbon (GC) disk working electrode ( $0.07 \text{ cm}^2$  geometric area), a Pt coil as a counter electrode (a carbon graphite was used as a counter electrode for TNTS-Mo and durability test), and an Ag/AgCl (saturated KCl) reference electrode. The Pt quantity loading on the GC was  $15 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  ( $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  for the commercial Pt/C), corresponding to  $3 \mu\text{L}$  of the sonicated ink, micropipetted from the ink and dried at room temperature. The Nafion<sup>®</sup> ionomer-to-catalyst ratio in the ink was equal to 0.1. The procedure for preparing the electrocatalyst ink and the RDE was already reported in our previous study [43].

CV were recorded in  $\text{N}_2$ -purged  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  to obtain the background capacitive current and ECSA of the Pt electrocatalyst. Before starting the tests, we performed 50 CV cycles at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  scan rate in  $\text{N}_2$ -saturated electrolyte. The last CV was recorded at  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , sweeping the potential range from 0.05 to 1.25 V vs SHE to obtain maximum ECSA [5,44–46]. The ECSA of the Pt was determined by integrating the hydrogen under-potential deposition (HUPD) peaks, appearing between 0.05 and 0.35 V vs SHE to avoid the background of the TNTS-Mo support [6,16,26,28], assuming a surface charge density of  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  for a monolayer adsorption of hydrogen on Pt surface and normalizing by Pt loading [43,44].

CO-SV were performed in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  in the potential range of 0.0–1.2 V vs SHE. Before the analysis, a flow-rate of CO was pre-adsorbed for 15 min while maintaining the working electrode at the constant potential of 0.06 V vs SHE. Afterward, a flow-rate of pure  $\text{N}_2$  was introduced for 20 min to remove the CO dissolved in the solution before stripping the CO.

LSV were conducted in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution by bubbling  $\text{O}_2$  gas at room temperature at a scan rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in the potential range of 0.0–1.2 V vs SHE varying the rotating disk speed from 300 to 1500 rpm.  $\text{O}_2$  was bubbled directly into the cell for at least 30 min before the test and flushed over the cell solution during the

measurement.

The stability of the TNTS-Mo support, the Pt/TNTS-Mo, and the commercial Pt/C catalyst was assessed through a series of APCT by performing 2000 cycles varying the potential in the range of 0.05–1.25 V vs SHE in an  $\text{N}_2$ -saturated  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution, at a scan rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$  ( $100 \text{ mV s}^{-1}$  for the TNTS-Mo support) [6,43,47,48]. According to the DOE protocols [49], this potential range assures the accelerated corrosion of the support as well as the sintering of Pt nanoparticles.

All the measurements were performed at room temperature, and the electrode potentials were referred to the standard hydrogen electrode (SHE). The current densities were normalized to the geometric area of the glassy carbon disk electrodes.

### 2.7. Electrochemical characterization in PEMFC

Pt/TNTS-Mo was tested as a cathodic catalyst, with a commercial 20% Pt/C as an anodic catalyst, in a  $25 \text{ cm}^2$  single cell PEMFC station (FCT-50S from Bio-Logic). Nafion<sup>®</sup> 115 membrane was used as an electrolyte (thickness  $127 \mu\text{m}$ ), which was protonated before use: we pre-treated it by immersing first in 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  for 1 h, then in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  for 2 h, and finally in ultrapure water for 2 h changing the water every 30 min. All these operations were performed at  $80^\circ\text{C}$ . The catalysts' inks were prepared by suspending the catalyst in water and 32 wt% Nafion<sup>®</sup> ionomer dispersion in a mixture of isopropanol and ultrapure water, according to our previous works [50]. The suspension was dispersed in an ultrasonic bath for 30 min. We prepared the electrodes by depositing the catalysts' inks onto a gas diffusion electrode (carbon cloths from E-TEK ELAT) via Dr Blade method, and dried at  $70^\circ\text{C}$ . The catalyst loading was fixed equal to  $0.35 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  both at the anode and cathode. Finally, we prepared the membrane electrode assembly (MEA) by hot-pressing the electrodes on the two sides of the membrane at  $20 \text{ kg cm}^{-2}$  and  $120^\circ\text{C}$  for 90 s. We assembled the MEA into the commercial  $25 \text{ cm}^2$  cell hardware with a uniform torque of 5 N m. We performed PEMFC tests by feeding pure fully humidified hydrogen and oxygen, 120 and  $300 \text{ N mL min}^{-1}$ , respectively, at 1 bar back-pressure. We performed polarization curves from 30 to  $90^\circ\text{C}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Physicochemical characterization

Table 1 lists the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) and pore size ( $D_{\text{BH}}$  and  $V_{\text{Total}}$ ) values of TNT, TNTS-Mo, and Pt/TNTS-Mo catalyst. TNT has a relatively high  $S_{\text{BET}}$  (in line with literature data [42]), which decreases with Mo doping to transform TNT into TNTS-Mo. The addition of Pt to TNTS-Mo further decreases the  $S_{\text{BET}}$ , as if Pt partially covered the available porosity of the support.  $D_{\text{BH}}$  and  $V_{\text{Total}}$  values follow the same trend of  $S_{\text{BET}}$ .

Fig. 1 shows the crystallographic structure and corresponding patterns obtained by XRD analysis of TNT, TNTS-Mo, and Pt/TNTS-Mo. Fig. 1A shows well developed and synthesized  $\text{TiO}_2$  nanotube after alkaline and acid treatment [51,52]. Fig. 1B shows the corresponding patterns of Mo-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes with the prevailing  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ -Mo phase (TNTS-Mo), and traces of  $\text{Ti}_6\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  phases.

**Table 1**  
 BET and BHJ structural characterization of TNT, TNTS-Mo, and Pt/TNTS-Mo.

Material	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	$D_{\text{BH}} [\text{nm}]$	$V_{\text{Total}} [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$
TNT	190	11.2	0.73
TNTS-Mo	158	11.1	0.58
Pt/TNTS-Mo	131	10.8	0.46

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

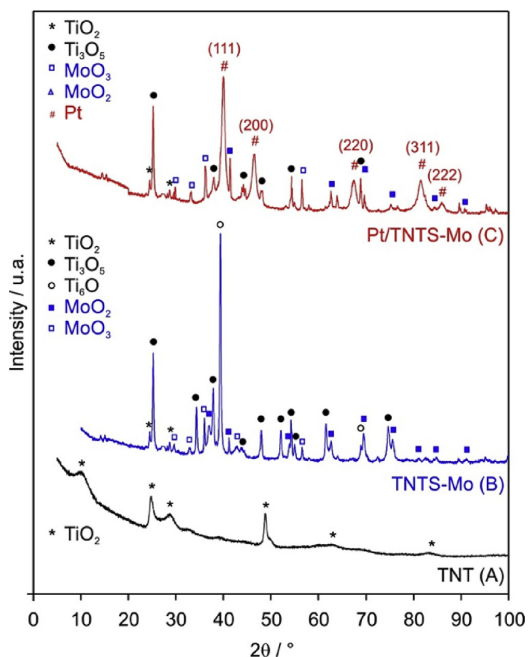


Fig. 1. XRD pattern of TNT (A), TNTS-Mo support (B), and Pt/TNTS-Mo (C). Peaks assignment according to the ICDD-JCPDS database.

The corresponding diffractogram displays Ti in a reduced form, mainly as trititanium pentoxide Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> phase (ICDD card no. 01-072-2101) with *Cmcm* orthorhombic structure (main characteristic reflection at  $2\theta = 25.5^\circ$ , {110}) and titanium suboxide phase Ti<sub>6</sub>O (ICDD card no. 01-072-1471, main characteristic reflection at  $2\theta = 39.5^\circ$ , {111}). Also, Mo exists either as MoO<sub>2</sub> (ICDD card no. 01-078-1073) and MoO<sub>3</sub> (ICDD card 00-047-1320). The Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> has an orthorhombic structure since, after exposition at a temperature

higher than 250 °C, it turns into the orthorhombic phase (space group *Cmcm*). Based on semiconductor-metal transition theory, this compound should exhibit metallic behavior [21,29,53–55].

Fig. 1C shows the peaks orientation referring to Pt/TNTS-Mo electrocatalyst reflections, with the typical Pt peaks at  $2\theta = 40.1^\circ$  {111},  $46.5^\circ$  {200},  $68.1^\circ$  {220},  $81.8^\circ$  {311}, and  $86.1^\circ$  {222}, which are indexed to the face-centered cubic structure of Pt crystallites present on TNTS-Mo support. Compared to the standard card of Pt (ICDD card 01-087-0640), all corresponding Pt peaks were slightly shifted toward higher angles, indicating a shrinking of lattice spacing. This phenomenon can be attributed to the strong interaction between Pt and TNTS-Mo support [56]. Moreover, the peak at  $2\theta = 40.1^\circ$  is broad and intense, sign that the Pt nanoparticles are essentially orientated towards the Pt {111} plane. This plane is the most stable and highly active toward ORR [5], with excellent structural and thermal stability [57]. Indeed, Pt {111} plane contains hexagonally packed Pt atoms and does not undergo surface reconstruction, unlike Pt {100} and Pt {110} surfaces [8,14,22]. Pt crystallite sizes were calculated in the range between 4 and 6 nm from the widths of the {220} peak using the Debye-Scherrer equation. Noticeably, these are in good agreement with the average particle size estimated from TEM analysis (see Fig. 3).

XPS was used to investigate the electronic interaction between Pt and the support. Fig. 2 shows the XPS high-resolution spectra of the Pt/TNTS-Mo electrocatalyst. The presence of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> on the surface of the support is confirmed by the Ti<sup>3+</sup> peak located at a binding energy of 457.5 eV (Fig. 2A) [43,58]. We assigned to Ti<sup>4+</sup> the double peak at 459.5 eV and 465 eV, corresponding to the 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> levels, typical of the TiO<sub>2</sub> phase [58–60]. Mo spectrum has peaks associated mainly with Mo<sup>6+</sup> and Mo<sup>4+</sup> (Fig. 2B): Mo is largely present in the form of MoO<sub>x</sub> on the surface of TNTS-Mo support (in agreement with XRD analysis), with traces of metallic Mo [13]. The Pt 4f region of Pt/TNTS-Mo after deconvolution (Fig. 2C) shows two doublets at 71.40 eV and 74.75 eV, which we attributed to the 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> levels of metallic Pt, respectively. Indeed, we assigned to Pt(II) species due to surface oxide/hydroxide the low-intensity doublet peaks at 72.3 eV and 75.65 eV for 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> respectively [13,61]. The binding energy of 71.4 eV for Pt 4f<sub>7/2</sub> reveals 0.4 eV positive shifts towards higher binding energy compared to the 4f<sub>7/2</sub> value of Pt/C. This huge shift can be attributed to the positive charge on the dispersed Pt nanoparticles interacting with the oxide support, where there might be an electron shift from

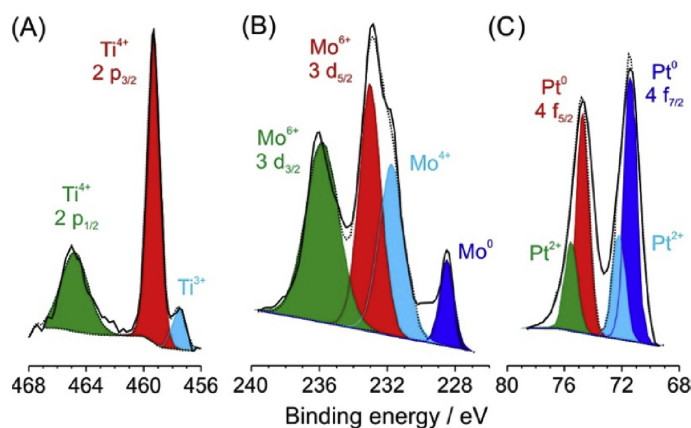


Fig. 2. XPS high-resolution spectra of the Pt/TNTS-Mo catalyst: Ti (A), Mo (B), and Pt (C).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



TNTS-Mo to Pt [13,62–64]. Thus, the support seems to influence positively the chemical state of Pt [65,66]. This effect, which is also in line with XRD results, shows an enhanced interfacial strong electronic interaction between the TNTS-Mo support and Pt nanoparticles. The electron donation from TNTS-Mo to Pt, due to the strong metal-support interaction, is expected to enhance the ORR activity [38,39,64].

Fig. 3A shows a FESEM image of the typical morphology of TNTS-Mo, with the characteristic nanotubes. Fig. 3B/C shows TEM images at different magnifications of the TNTS-Mo support: the diameter of the TNTS is in the range 40–60 nm. Fig. 3D/E displays TEM images at different magnifications of the Pt/TNTS-Mo catalyst.

Pt nanoparticles ranging from 4 to 8 nm (in good agreement with XRD analysis) are homogeneously distributed on the TNTS-Mo support. At the largest magnification, Fig. 3E, a rough estimation of the lattice fringes distance, around 0.23 nm, can confirm the presence of Pt exposing the *fcc* {111} plane, which has a theoretical lattice spacing of 2.27 Å [57,64,67,68].

### 3.2. Electrochemical characterization in RDE

Fig. 4 shows blank cyclic voltammograms (BCV) for, Pt/TNTS-Mo (TNTS-Mo in the inset) and commercial Pt/C recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 10 mV s<sup>-1</sup>. The BCV of TNTS-Mo support has no

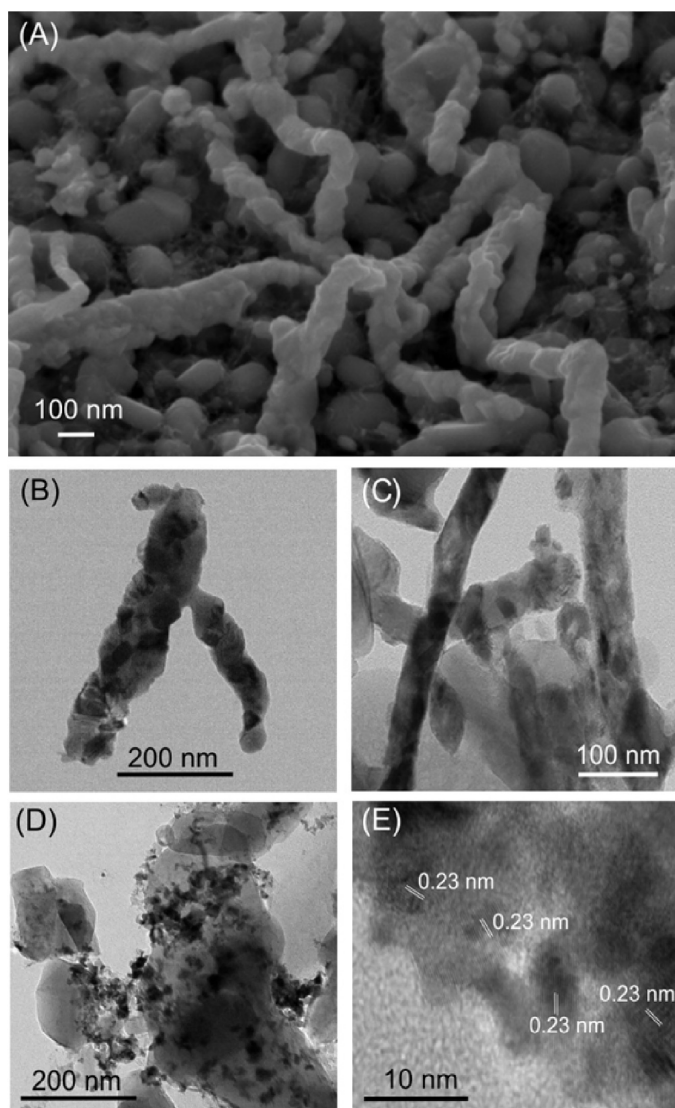


Fig. 3. FESEM image of TNTS-Mo (A). HRTEM images of TNTS-Mo (B/C) and Pt/TNTS-Mo (D/E).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

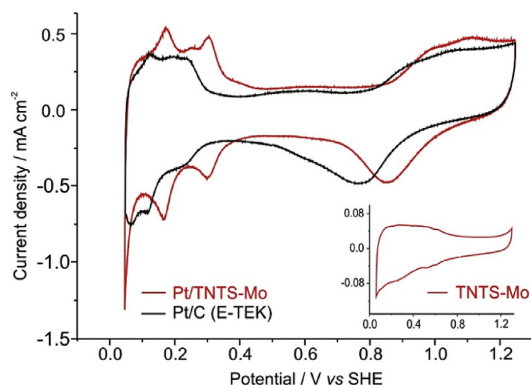


Fig. 4. BCV of Pt/TNTS-Mo and Pt/C recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C). In the inset: BCV of TNTS-Mo (scan rate 100 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C).

significant peaks regarding oxidative-reductive process, sign that TNTS-Mo is an ideal electrocatalyst support material. Both Pt-based catalysts develop the well-known hydrogen adsorption/desorption state between 0.05 and 0.35 V vs SHE, the typical capacitive current in the 0.35–0.8 V vs SHE, anodic current at E > 0.8 V vs SHE associated to Pt-oxide formation and its reduction at ca. 1.0 < E < 0.6 V vs SHE during the reverse scan. Noteworthy, the higher reversibility of the Pt oxidation/reduction process of Pt/TNTS-Mo in comparison to Pt/C. Moreover, the reversible current peaks at ca. 0.15 and 0.25 V vs SHE associated to the hydrogen adsorption/desorption at Pt sites with {110} and {100} orientations are clearly discerned on Pt/TNTS-Mo catalyst [69,70].

Table 2 lists the ECSA correlated to both electrocatalysts, determined by the magnitude of the corresponding charge from the hydrogen electro-oxidation peaks after subtraction of the double layer capacitance and the contribution of Mo. The value of ECSA<sub>H<sub>2</sub></sub> points out that a higher Pt nanoparticle area is accessible for the reaction, sign that the Pt/TNTS-Mo electrocatalyst has an excellent electrochemical activity in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media.

Adsorbed CO is a strong catalyst poison species which is a reaction intermediate during hydrocarbons electro-oxidation reaction. Its removal from Pt surface is a key factor to be investigated [71,72]. The removal of CO is not only important at the anode of fuel cells fed with alcohol, but also at the cathode due to the alcohol crossover that produces a mixed potential and consequently the overall fuel cell efficiency falls. Fig. 5 shows CO stripping voltammograms for Pt/TNTS-Mo and Pt/C catalysts performed in 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 20 mV s<sup>-1</sup> and 25 °C. Interestingly, the CO oxidation reaction is strongly improved by the stripping over Pt/TNTS-Mo catalyst support. The last can be observed from the great shift towards lower values of the onset and peak potentials on Pt/TNTS-Mo in comparison to Pt/C. Additionally, Pt/TNTS-Mo exhibits a small anodic pre-peak at very low overpotentials, as an early onset and peak potentials at ca 0.12 and 0.32 V vs SHE, respectively. Mo is well-known in the literature to enhance CO tolerance, by anticipating the onset for CO oxidation to CO<sub>2</sub> at lower potentials [38]. In fact,

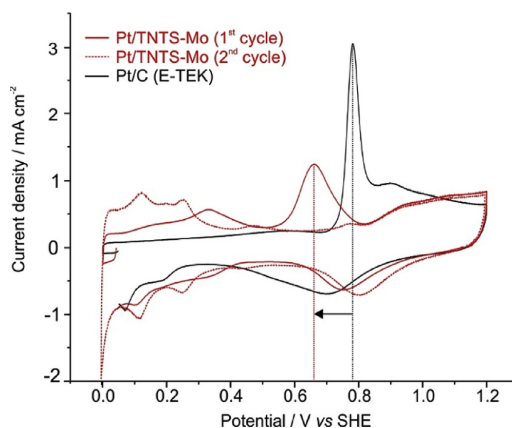
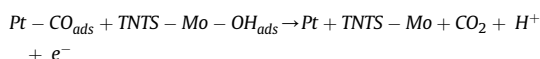
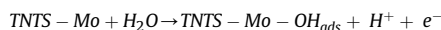


Fig. 5. CO stripping on Pt/TNTS-Mo and Pt/C recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (scan rate 20 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C). For Pt/TNTS-Mo, the 2nd cycle of CO stripping is reported as well (red dotted line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Mo reduces CO adsorption on Pt and favours CO oxidation [39,73]. The anodic pre-peak refers to the weakly adsorbed CO on Pt surface due to TNTS-Mo metal oxide support, as was also proved by Guillén-Villafuerte et al. [39] by differential mass spectroscopy (DEMS). In fact, this anodic pre-peak disappears with the 2nd cycle of CO stripping for Pt/TNTS-Mo (red dotted line in Fig. 5).

In this context, the increase of CO tolerance is typical for Pt-based catalysts containing transition metal oxides as promoters, such as Ti, Ta, W, and Mo [39,72,74,75]. Indeed, transition metal oxides facilitate the water dissociation reaction at more negative potentials than Pt and hence the CO tolerance is strongly improved [74,75]. Hence, TNTS-Mo support can promote the oxidation of adsorbed CO species through the oxygen vacancies formed in close contact to Pt nanoparticles. These vacancies could supply a source of oxygenated species (OH<sub>ad</sub>) which extend the active surfaces for CO oxidation to CO<sub>2</sub> liberating Pt active sites from CO poisoning species [24,31,43,76].

The following reactions show the oxidization mechanism of adsorbed CO occurring at the surface of Pt supported on TNTS-Mo, which may operate in a similar way to TiO<sub>2</sub> nanotubes [28]:



Assuming that a monolayer of CO adsorbs only on the Pt on-top sites, the CO stripping charge can be used to estimate the ECSA by applying the well-known conversion factor of 420 μC cm<sup>-2</sup> [28,45,77]. These values, ECSA<sub>CO</sub>, listed in Table 2, well match with the values obtained by hydrogen electro-oxidation peaks after subtraction of the double layer capacitance. Consequently, we can

Table 2  
 Electrochemical characterization of Pt/TNTS-Mo and commercial Pt/C in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte (ECSA<sub>H<sub>2</sub></sub> determined from BCV, Fig. 4, and ECSA<sub>CO</sub> from CO-SV, Fig. 5).

	Pt [mg cm <sup>-2</sup> ]	ECSA <sub>H<sub>2</sub></sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	U <sub>Pt/H<sub>2</sub></sub> [%]	ECSA <sub>CO</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	U <sub>Pt/CO</sub> [%]	I @ 0.9 V vs SHE [mA cm <sup>-2</sup> ]	Mass activity @ 0.9 V vs SHE [mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ]
Pt/TNTS-Mo	0.015	93.6	54.6	88.5	51.6	1.66	110.7
Pt/C (E-TEK)	0.020	74.3	44.1	72.8	43.2	0.66	33.0

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

estimate the active Pt surface area, considering the geometry of our electrodes ( $0.07 \text{ cm}^2$ ):  $0.93 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$  and  $1.02 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$  for Pt/TNTS-Mo and commercial Pt/C, respectively.

Fig. 6A shows the ORR polarization curves for the Pt/TNTS-Mo and Pt/C electrocatalysts performed in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at  $900 \text{ rpm}$ . The Pt/TNTS-Mo electrocatalyst has an excellent activity toward ORR, with a low overpotential for the ORR close to  $1.0 \text{ V}$  vs SHE as well as a half-wave potential at  $0.9 \text{ V}$  vs SHE. Compared to Pt/C, the Pt/TNTS-Mo has  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  higher electroactivity at  $0.9 \text{ V}$ , indicating an enhancement of the ORR electroactivity. Such an enhancement could be correlated with the change in the Pt–Pt interatomic distance. The reduction of the Pt–Pt bond length could be due to the strong interaction between TNTS-Mo support and Pt nanoparticles that weakens the interaction between Pt and the adsorbed oxygenated species. In fact, the distinctive electroactivity of Pt/TNTS-Mo compared to Pt/C is defined through changes in the Pt d-band length and smaller lattice parameter values induced by the titanium suboxide support. Moreover, the latter can cause a compressive strain on the bond between Pt and TNTS-Mo, weakening the OH adsorption on Pt surface by lateral repulsion by the O species on the suboxide's surface and thereby increasing the ORR activity [78–82]. Moreover, there is a strong driving force for Mo to segregate the  $\text{O}_2$  on the surface of the support which leads to the formation of surface Mo-oxide species with consequent improvement of the ORR activity [83]. This is confirmed by XPS results (Fig. 2B). Furthermore, the enhancement of Pt/TNTS-Mo electroactivity is also attributed to the electronic donation of TNTS-Mo to the Pt surface, which modifies the electronic structure of Pt surface atoms, resulting in a weakened interaction between Pt and intermediates and freeing more active sites for  $\text{O}_2$  adsorption [3]. Therefore, the excellent ORR activity of Pt/TNTS-Mo can be attributed to the contraction of Pt–Pt bond length and Pt-d electronic properties influenced by the TNTS-Mo support.

To gain insight into the electron-transfer kinetics involved in the ORR, and determine whether  $\text{O}_2$  is reduced directly to water via a direct 4 electrons or an indirect two-step 2+2 electrons mechanism, polarization curves in  $\text{O}_2$ -saturated  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution were measured at various rotation speed (Fig. 6B). As expected, Pt/TNTS-Mo catalyst shows an enlarged current intensity by increasing the rotation speed, due to the enhancement of  $\text{O}_2$  diffusion. The Koutecky-Levich plot (inset of Fig. 6B) shows linear trend with a parallel slope at different potentials, enabling the calculation of the number of electrons, equal to 3.6. The fact that the intercept of the straight lines in the Koutecky-Levich plot is not

equal to zero is a sign that the current is not fully controlled by oxygen diffusion in solution. Thus, there is an additional transport limitation due to the presence of Nafion on the electrode, as also reported in the literature [84,85].

### 3.3. Stability of Pt/TNTS-Mo through accelerated potential cycling test (APCT)

The stability of the electrocatalysts is another important challenge for Pt-based electrocatalysts. Thus, the stability of TNTS-Mo, Pt/TNTS-Mo, and Pt/C was verified up to 2000 continuous APCT in the range of  $0.05$ – $1.25 \text{ V}$  vs SHE in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Fig. 7 shows the obtained results.

The Pt/TNTS-Mo electrocatalyst maintains a stable trend in hydrogen under potential deposition as well as Pt oxide formation and reduction area. Moreover, the double layer region presents constant capacity for all cycles, a sign that the TNTS-Mo is a stable and durable support (Fig. 7A). The catalyst ORR activity at  $0.9 \text{ V}$  vs SHE after APCT slightly shifted from  $1.66$  to  $1.52 \text{ mA cm}^{-2}$ . In fact, the TNTS-Mo support has a stable behavior over the full range of applied potential cycling (sweep rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , inset of Fig. 7A). The CV curves have a nearly rectangular shape with high capacitive current and small reversible redox peaks, typical for pseudo-capacitive materials. Moreover, the TNTS-Mo support does not contribute to the hydrogen ad/desorption regime. Indeed, Ti oxidation is absent during the APCT performance, a sign that TNTS-Mo remained stable. In effect, the support has a major influence on the stability of the electrocatalyst [11,16,20,31]. On the other hand, the Pt/C displays a huge stability decay after 2000 cycles (Fig. 7B), with a noticeable loss of ECSA, equivalent to 76%, which is due to carbon corrosion in acidic media and consequent Pt particles migration and sintering. In fact, it is known that Pt/C is an unstable catalyst for ORR.

To further assess the good performance of the Pt/TNTS-Mo catalyst, LSV was performed again after the 2000 cycles of APCT. The ORR activity of Pt/TNTS-Mo is not affected by APCT, resulting in a stable performance (Fig. 7C). This stability could be attributed to the Mo-doped Ti suboxide which can not only improve the electric electro-conductivity of TNTS and dispersion of Pt particles over the support, but also provide an anchoring effect via metal bonding and interfacial electronic interaction [38,39,64–66], as discussed previously. In particular, the metal bonding effect should enhance both the catalytic electroactivity and the long-term durability. On the other hand, the commercial Pt/C shows a significant  $0.18 \text{ V}$  shift of

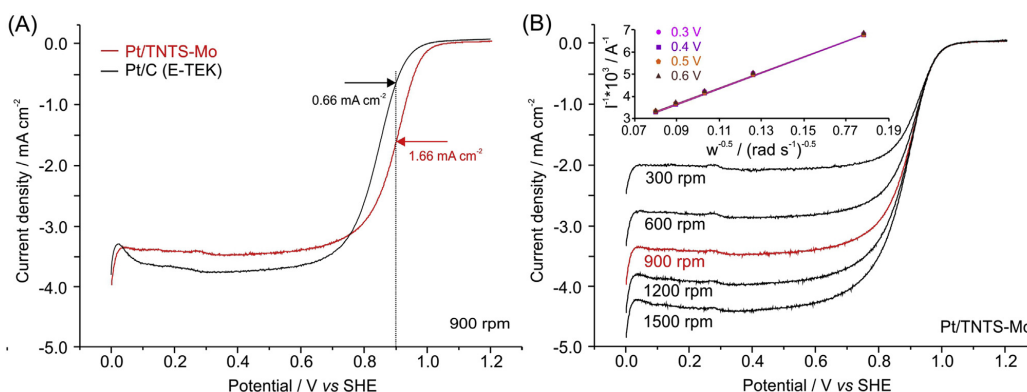


Fig. 6. ORR on Pt/TNTS-Mo and Pt/C recorded in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at  $900 \text{ rpm}$ , (A). ORR on Pt/TNTS-Mo recorded in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at variable speed of the RDE, and, in the inset, corresponding Koutecky-Levich plot at different potentials in the diffusion-limited region (B). For all tests: scan rate  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{C}$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

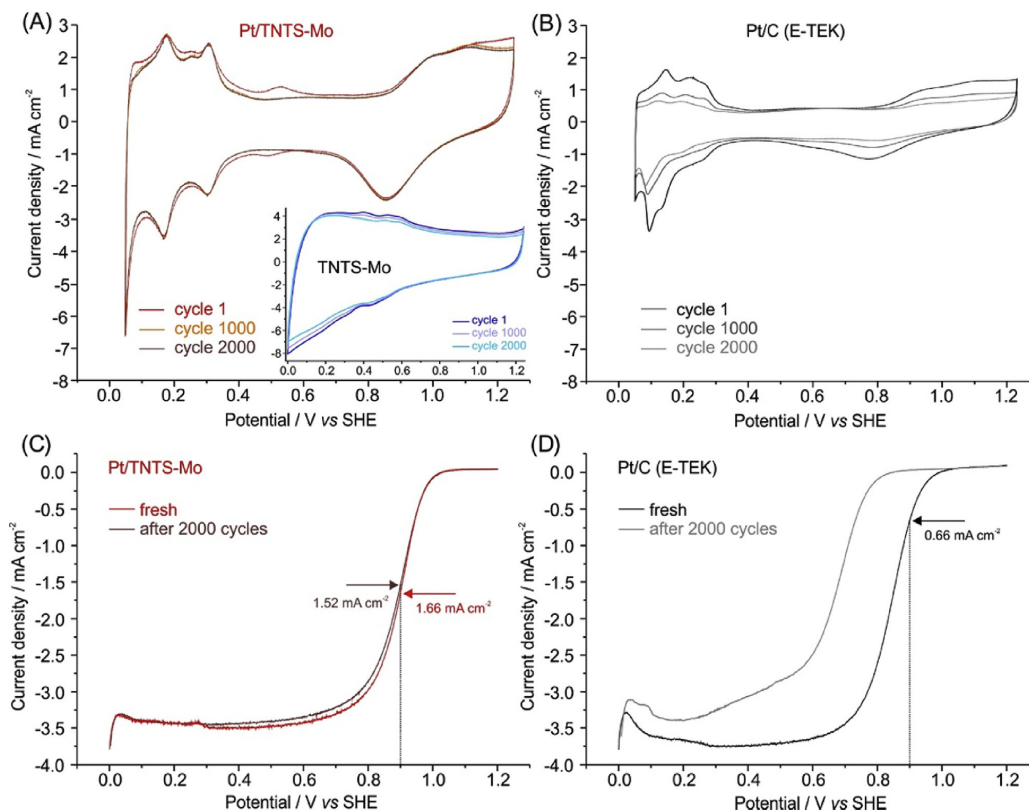


Fig. 7. APTC recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (scan rate 50 mV s<sup>-1</sup> at 25 °C) for Pt/TNTS-Mo (A; for TNTS-Mo in the inset, scan rate 100 mV s<sup>-1</sup> at 25 °C) and Pt/C (B). LSV recorded in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (scan rate 5 mV s<sup>-1</sup> at 25 °C and 900 rpm) before and after APTC for Pt/TNTS-Mo (C) and Pt/C (D).

the half-wave potential toward a negative voltage, resulting in a reduction of the ORR activity after APTC (Fig. 7D), which is caused mainly by carbon corrosion and Pt nano-particles agglomeration in acidic media [7,9,10].

### 3.4. Performance of Pt/TNTS-Mo on PEMFC

Fig. 8 shows the polarization and power density curves of the PEMFC single cell using a MEA with Pt/TNTS-Mo as cathodic electrocatalyst (0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), and the commercial Pt/C as anodic one (0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>), respectively. The polarization and power density curves of another MEA realized with commercial Pt/C both at the cathode and anode (0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> for each sides) is reported as well. Using Pt/TNTS-Mo at the cathode, the PEMFC reached a maximum of power density equivalent to 520 mW cm<sup>-2</sup> (Fig. 8A), while with Pt/C at the cathode as well the cell reached only 387 mW cm<sup>-2</sup>, which is 25% lower than the power generated with the innovative Pt/TNTS-Mo (Fig. 8B). The relatively low performance of the Pt/C MEA compared to literature values is attributable to the use of the thick Nafion<sup>®</sup> 115 membrane. In fact, in the literature it is reported that the performance of a MEA increases with diminishing the thickness of its membrane (that is, MEA with Nafion<sup>®</sup> 112, average thickness 50 μm, perform better than MEA with Nafion<sup>®</sup> 115, average thickness 130 μm, or Nafion<sup>®</sup> 117, average thickness 180 μm [86–88]), due to the reduced amount of hydrogen

crossover [89]. The PEMFC performance with Pt/TNTS-Mo at the cathode indicates that TNTS-Mo has an enhanced Pt electroactivity toward ORR, together with a great CO tolerance. The higher FC performance of Pt/TNTS-Mo may be associated with the charge transfer between Pt and TNTS-Mo. Moreover, also an increase of the 5 d band vacancy of Pt, as results of the interaction between Pt and the support, may enhance the interactions between oxygen and Pt, resulting in an enhancement of the ORR activity [6]. Furthermore, the supporting materials can have a great influence on the activity of electrocatalysts by promoting the diffusion of reactants and products [6,23,50].

Concerning the development of alternative catalysts for the cathode of PEMFC, to increase Pt utilization coefficient and reduce the costs, the actual trend is to reduce as much as possible the Pt loading in the MEA, while maintaining a good performance. In fact, the main issues are linked with the scarcity of Pt and its high price, which hinder the actual PEMFC commercialization [1,5,49]. On this point of view, DOE suggests the equivalent of 5 mW μg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> as mass specific power density (MSPD) target [49,90], with the mass of Pt accounting for both anode and cathode loading. The tests performed on H<sub>2</sub>-PEMFC station with the developed Pt/TNTS-Mo catalyst reached a MSPD value of 0.743 mW μg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>. This value can overcome 1 mW μg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> employing more performing membranes as electrolytes, such as Nafion<sup>®</sup> 212, which allow reaching higher power density with the same overall Pt loading. According to the

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

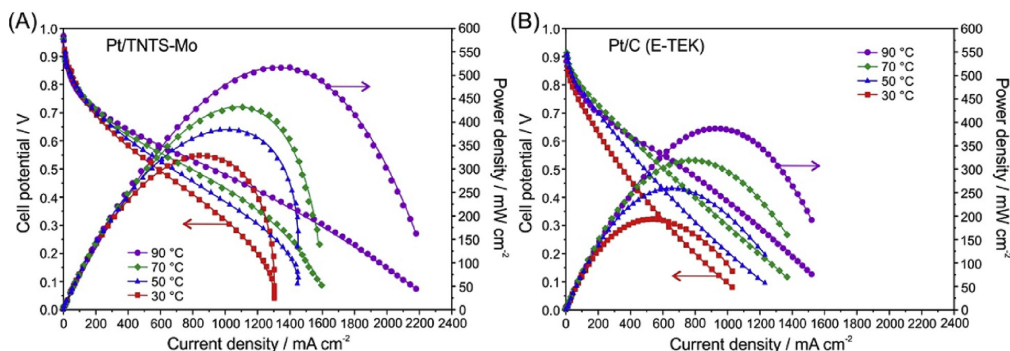


Fig. 8. Polarization and power density curves recorded in a 25 cm<sup>2</sup> single cell PEMFC using Pt/TNTS-Mo (A) or Pt/C (B) at the cathode, in the temperature range of 30–90 °C. Pt loading at the cathode: 0.35 mg cm<sup>-2</sup>. Pt loading at the anode (commercial Pt/C) 0.35 mg cm<sup>-2</sup>. Membrane: Nafion<sup>®</sup> 115. H<sub>2</sub> flow rate 120 Nml min<sup>-1</sup> 100% RH; O<sub>2</sub> flow rate 300 Nml min<sup>-1</sup> 100% RH.

literature [90], most of the developed catalysts up to now are around 1 mW μg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, with few exceptions being close to 5 mW μg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusions

A highly active platinum supported Mo-doped titanium nanotubes suboxide (Pt/TNTS-Mo) catalyst was synthesized as a promising carbon-free alternative cathodic electrocatalyst for PEMFC applications. In RDE experiments, the Pt/TNTS-Mo exhibited high onset potential and remarkable electroactivity toward ORR, with a mass activity of 110.7 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> at 0.9 V vs SHE. Moreover, the Pt/TNTS-Mo had excellent stability in acidic media: after 2000 potential cycling there was no ORR decrease in the activity, opposite to a commercial Pt/C catalyst. Further tests by realizing a MEA with Nafion<sup>®</sup> 115 containing the innovative Pt/TNTS-Mo (0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> of Pt/TNTS-Mo as cathode) and testing it in a 25 cm<sup>2</sup> single cell PEMFC resulted to a maximum power density of 0.52 W cm<sup>-2</sup>. A MEA realized with commercial Pt/C both at the anode and cathode (0.35 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> to both sides) reached only 0.39 W cm<sup>-2</sup>. The innovative Pt/TNTS-Mo electrocatalyst demonstrated a promising electroactivity toward ORR, attributed to the enhanced electron donor properties of the TNTS-Mo support to Pt nanoparticles, and a promising corrosion resistance. These results clearly demonstrate how carbon-free support based on titanium suboxides doped with molybdenum can enhance ORR activity and alleviate the problem of carbon corrosion.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Italian Ministry of Education, University and Research (Italian project PRIN 2010CYTAWAW NAMEDPEM) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Spanish project ENE2014-52158-C2-2R co-funded by FEDER). GG acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) for financial support and LMARG also thanks the Canary Government (ACIISI) for the pre-doctoral research contract. Authors are indebted with the Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI-ULL) for XPS measurements.

#### References

- [1] S. Specchia, C. Francia, P. Spinelli, Polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochem. Technol. Energy Storage Convers* (2011) 601–670, <https://doi.org/10.1002/9783527639496.ch13>.
- [2] A.H.A. Monteverde Videla, L. Osmieri, S. Specchia, Non-noble metal (NNM) catalysts for fuel cells: tuning the activity by a rational step-by-step single

- variable evolution, in: F.B. José, H. Zagal (Eds.), *Electrochem. N4 Macrocycl. Met. Complexes*, II, 2016, pp. 69–101, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31172-2>.
- [3] R.R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, M. Shao, J.X. Wang, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, J.A. Valerio, F. Uribe, Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts, *Top. Catal.* 46 (2007) 249–262, <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9003-x>.
- [4] S.-Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 224–231, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.025>.
- [5] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalii, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.
- [6] S.-Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Electrocatalytic activity and stability of titania-supported platinum–palladium electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell, *ACS Catal.* 2 (2012) 825–831, <https://doi.org/10.1021/cs300088n>.
- [7] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004), <https://doi.org/10.1149/1.1630412>, A19.
- [8] A. Ignaszak, C. Song, W. Zhu, J. Zhang, A. Bauer, R. Baker, V. Neburchilov, S. Ye, S. Campbell, Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO<sub>2</sub> as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta* 69 (2012) 397–405, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.039>.
- [9] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951, <https://doi.org/10.1021/cr050182t>.
- [10] X. Yu, S. Ye, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst, *J. Power Sources* 172 (2007) 145–154, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.048>.
- [11] K. Senevirathne, R. Hui, S. Campbell, S. Ye, J. Zhang, Electrocatalytic activity and durability of Pt/NbO<sub>2</sub> and Pt/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> nanofibers for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 538–547, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.005>.
- [12] R. Alipour Moghadam Esfahani, A.H.A. Monteverde Videla, S. Vankova, S. Specchia, Stable and methanol tolerant Pt/TiO<sub>2</sub>-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 14529–14539, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.131>.
- [13] P. Justin, G. Ranga Rao, Methanol oxidation on MoO<sub>3</sub> promoted Pt/C electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 5875–5884, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.122>.
- [14] P. Justin, P. Hari Krishna Charan, G. Ranga Rao, High performance Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 510–515, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.001>.
- [15] M.A. Scibioh, S.-K. Kim, E.A. Cho, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.Y. Ha, Pt–CeO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct methanol fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 773–782, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.017>.
- [16] I. Savych, J. Bernard d'Arbigny, S. Subianto, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, On the effect of non-carbon nanostructured supports on the stability of Pt nanoparticles during voltage cycling: a study of TiO<sub>2</sub> nanofibres, *J. Power Sources* 257 (2014) 147–155, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

- 01.112.
- [17] Y. Xiao, Z. Fu, G. Zhan, Z. Pan, C. Xiao, S. Wu, C. Chen, G. Hu, Z. Wei, Increasing Pt methanol oxidation reaction activity and durability with a titanium molybdenum nitride catalyst support, *J. Power Sources* 273 (2015) 33–40, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.057>.
- [18] P. Madkikar, X. Wang, T. Mittermeier, A.H.A. Monteverde Videla, C. Denk, S. Specchia, H.A. Gasteiger, M. Piana, Synthesis optimization of carbon-supported  $ZrO_2$  nanoparticles from different organometallic precursors, *J. Nanostructured Chem.* 7 (2017) 133–147, <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0225-6>.
- [19] S. Siracusano, A. Stassi, E. Modica, V. Baglio, A.S. Aricò, Preparation and characterisation of Ti oxide based catalyst supports for low temperature fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11600–11608, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.161>.
- [20] Y. Ou, X. Cui, X. Zhang, Z. Jiang, Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media, *J. Power Sources* 195 (2010) 1365–1369, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.031>.
- [21] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S.I. Yamazaki, K. Yasuda, Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Commun.* 7 (2005) 183–188, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.12.007>.
- [22] A. Seifitokaldani, O. Savadogo, Electrochemically stable titanium oxy-nitride support for platinum electro-catalyst for PEM fuel cell applications, *Electrochim. Acta* 167 (2015) 237–245, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.189>.
- [23] S. Yin, S. Mu, H. Lv, N. Cheng, M. Pan, Z. Fu, A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 233–240, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.034>.
- [24] B. Ruiz-Camacho, O. Martínez-Alvarez, H.H. Rodríguez-Santoyo, V. Granados-Alejo, Pt/C and Pt/TiO<sub>2</sub>-C electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition with high tolerance to alcohols in oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.* 725 (2014) 19–24, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.04.019>.
- [25] F.C. Walsh, R.G.A. Wills, The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6342–6351, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.011>.
- [26] L. Zheng, L. Xiong, Q. Liu, J. Xu, X. Kang, Y. Wang, S. Yang, J. Xia, Z. Deng, Facile preparation of rutile Ti<sub>10</sub>W<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> with high conductivity and its effect on enhanced electrocatalytic activity of Pt as catalyst support, *Electrochim. Acta* 150 (2014) 197–204, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.103>.
- [27] D.-S. Kim, E.F.A. Zeid, Y.-T. Kim, Additive treatment effect of TiO<sub>2</sub> as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3628–3633, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.055>.
- [28] M. Tian, G. Wu, A. Chen, Unique electrochemical catalytic behavior of Pt nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> nanotubes, *ACS Catal.* 2 (2012) 425–432, <https://doi.org/10.1021/cs200691a>.
- [29] K.W. Park, Y.W. Lee, D.H. Kwak, A.R. Park, B. Roh, I. Hwang, G. Cao, Facile and catalytic synthesis of conductive titanium suboxides for enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9499–9507, [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org) (Accessed 26 February 2017).
- [30] S. Bonanni, K. Ait-Mansour, H. Brune, W. Harbich, Overcoming the strong metal-support interaction state: CO oxidation on TiO<sub>2</sub> (110)-supported Pt nanoclusters, *ACS Catal.* 1 (2011) 385–389, <https://doi.org/10.1021/cs200001y>.
- [31] B. Abida, L. Chirchi, S. Baranton, T.W. Napporn, H. Kochkar, J.-M. Léger, A. Ghorbel, Preparation and characterization of Pt/TiO<sub>2</sub> nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 609–615, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.022>.
- [32] C. Odetola, L.N. Trevani, E.B. Easton, Photo enhanced methanol electro-oxidation: further insights into Pt and TiO<sub>2</sub> nanoparticle contributions, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 263–275, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.027>.
- [33] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170–175, <https://doi.org/10.1021/ja00469a029>.
- [34] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2897–2901, <https://doi.org/10.1002/anie.200504386>.
- [35] L. Calvillo, G. García, A. Paduano, O. Guillén-Villafuerte, C. Valero-Vidal, A. Vittadini, M. Bellini, A. Lavacchi, S. Agnoli, A. Martucci, J. Kunze-Liebhäuser, E. Pastor, G. Granozzi, Electrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>C<sub>x</sub> as catalyst support for direct ethanol fuel cells at intermediate temperature: from planar systems to powders, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 716–725, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09861>.
- [36] Z. Zhang, J. Liu, J. Gu, L. Su, L. Cheng, An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2535–2558, <https://doi.org/10.1039/C3EE43886D>.
- [37] Z. Yan, J. Xie, J. Jing, M. Zhang, W. Wei, S. Yin, MoO<sub>2</sub> nanocrystals down to 5 nm as Pt electrocatalyst promoter for stable oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 15948–15955, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.033>.
- [38] N. Tsiouvaras, M.V. Martínez-Huerta, R. Moliner, M.J. Lázaro, J.L. Rodríguez, E. Pastor, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, CO tolerant PtRu-MoOx nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 186 (2009) 299–304, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.026>.
- [39] O. Guillén-Villafuerte, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, R. Guil-López, E. Nieto, J.L.G. Fierro, Preliminary studies of the electrochemical performance of Pt/X@MoO<sub>2</sub>/C (X = Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, Mo<sup>0</sup>) catalysts for the anode of a DMFC: influence of the Pt loading and Mo-phase, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 7811–7821, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.083>.
- [40] F. Karimi, B.A. Peppley, A. Bazyalak, Study of the effect of calcination temperature on the morphology and activity of iridium oxide electrocatalyst supported on antimony tin oxide (ATO) for PEM electrolyser technology, *ECS Trans.* 69 (2015) 87–98, <https://doi.org/10.1149/06916.0087ecst>.
- [41] F. Karimi, B.A. Peppley, Comparison of conventional versus microwave heating for polyol synthesis of supported iridium based electrocatalyst for polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 5083–5094, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.090>.
- [42] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15).
- [43] R. Alipour Moghadam Esfahani, S.K. Vankova, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Innovative carbon-free low content Pt catalyst supported on Mo-doped titanium suboxide (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo) for stable and durable oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 419–429, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.041>.
- [44] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2770–2778, <https://doi.org/10.1021/jp0776412>.
- [45] G. Wang, B. Huang, L. Xiao, Z. Ren, H. Chen, D. Wang, H.M. Abruña, J. Lu, L. Zhuang, Pt skin on AuCu intermetallic substrate: a strategy to maximize Pt utilization for fuel cells, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9643–9649, <https://doi.org/10.1021/ja503315s>.
- [46] M. Oezaslan, P. Strasser, Activity of dealloyed PtCo<sub>3</sub> and PtCu<sub>3</sub> nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources* 196 (2011) 5240–5249, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.016>.
- [47] H.R. Colón-Mercado, B.N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 155 (2006) 253–263, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.011>.
- [48] J. Zeng, C. Francia, C. Gerbaldi, M.A. Dumitrescu, S. Specchia, P. Spinelli, Smart synthesis of hollow core mesoporous shell carbons (HCMSC) as effective catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3087–3096, <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1750-3>.
- [49] S.S. Kocha, J.W. Zack, K. Shinozaki, S. Pylypenko, V. Stamenkovic, Y. Kang, D. Li, D. Myers, N. Kariuki, T. Nowicki, D. Manager David Peterson, Best Practices and Benchmark Activities for ORR Measurements by the Rotating Disk Electrode Technique – DOE Hydrogen and Fuel Cells Program FY 2014 Annual Progress Report, 2013.
- [50] V. Celorrio, J. Flórez-Montaño, R. Moliner, E. Pastor, M.J. Lázaro, Fuel cell performance of Pt electrocatalysts supported on carbon nanocoils, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5371–5377, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.198>.
- [51] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 173–183, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>.
- [52] T. Sekino, Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes, Springer, Berlin Heidelberg, 2010, pp. 17–32, [https://doi.org/10.1007/978-3-642-03622-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-03622-4_2).
- [53] K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umetsu, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi, Structural phase transition between  $\gamma$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\delta$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by breaking of a one-dimensionally conducting pathway, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 653–657, <https://doi.org/10.1021/acs.1501343>.
- [54] D. Olguin, E. Vallejo, A. Rubio-Ponce, Ab initio study of the low-pressure phases of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Status Solidi* 252 (2015) 659–662, <https://doi.org/10.1002/pssb.201451545>.
- [55] G. Rajender, P.K. Giri, Strain induced phase formation, microstructural evolution and bandgap narrowing in strained TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown by ball milling, *J. Alloy. Comp.* 676 (2016) 591–600, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.154>.
- [56] Y. Zhang, J. Zang, L. Dong, X. Cheng, Y. Zhao, Y. Wang, A Ti-coated nano-SiC supported platinum electrocatalyst for improved activity and durability in direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10146, <https://doi.org/10.1039/c4ta00618f>.
- [57] M.O. Cichočka, J. Zhao, A. Bachmatiuk, H.T. Quang, S.M. Gorantla, I.G. Gonzalez-Martinez, L. Fu, J. Eckert, J.H. Warner, M.H. Rummel, In situ observations of Pt nanoparticles coalescing inside carbon nanotubes, *RSC Adv* 4 (2014) 49442–49445, <https://doi.org/10.1039/C4RA10671G>.
- [58] N. Stem, M.L. de Souza, D.L.A. de Faria, S.G. dos Santos Filho, Formation of Ti(III) and Ti(IV) states in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano- and microfibers obtained from hydrothermal annealing of C-doped TiO<sub>2</sub> on Si, *Thin Solid Films* 558 (2014) 67–74, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.077>.
- [59] F. Shi, L.R. Baker, A. Hervier, G.A. Somorjai, K. Komvopoulos, Tuning the electronic structure of titanium oxide support to enhance the electrochemical activity of platinum nanoparticles, *Nano Lett.* 13 (2013) 4469–4474, <https://doi.org/10.1021/nl402392u>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

- [60] L.R. Baker, A. Hervier, H. Seo, G. Kennedy, K. Komvopoulos, G.A. Somorjai, Highly n-type titanium oxide as an electronically active support for platinum in the catalytic oxidation of carbon monoxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16006–16011, <https://doi.org/10.1021/jp203151y>.
- [61] D.M. Han, Z.P. Guo, R. Zeng, C.J. Kim, Y.Z. Meng, H.K. Liu, Multiwalled carbon nanotube-supported Pt/Sn and Pt/Sn/PMO<sub>12</sub> electrocatalysts for methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2426–2434, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.073>.
- [62] E. Ding, K.L. More, T. He, Preparation and characterization of carbon-supported PtTi alloy electrocatalysts, *J. Power Sources* 175 (2008) 794–799, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.010>.
- [63] A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinumized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111–119, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00421-1).
- [64] V.T.T. Ho, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Nanostructured Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> support enhances electron transfer to Pt: high-performance catalyst for oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11716–11724, <https://doi.org/10.1021/ja2039562>.
- [65] K. Wan, G.F. Long, M.Y. Liu, L. Du, Z.X. Liang, P. Tsiakaras, Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 566–571, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.054>.
- [66] G. Long, X. Li, K. Wan, Z. Liang, J. Piao, P. Tsiakaras, Pt/CN-doped electrocatalysts: superior electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction and mechanistic insight into interfacial enhancement, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 541–548, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.055>.
- [67] R. Devivaraprasad, T. Kar, A. Chakraborty, R.K. Singh, M. Neergat, Reconstruction and dissolution of shape-controlled Pt nanoparticles in acidic electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 11220–11232, <https://doi.org/10.1039/C5CP07832F>.
- [68] B. Lim, J. Wang, P.H.C. Camargo, M. Jiang, M.J. Kim, Y. Xia, Facile synthesis of bimetallic nanoplates consisting of Pd Cores and Pt shells through seeded epitaxial growth, *Nano Lett.* 8 (2008) 2535–2540, <https://doi.org/10.1021/nl8016434>.
- [69] R. Gisbert, G. García, M.T.M. Koper, Oxidation of carbon monoxide on poly-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2443–2449, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.032>.
- [70] G. García, Correlation between CO oxidation and H adsorption/desorption on Pt surfaces in a wide pH range: the role of alkali cations, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 459–462, <https://doi.org/10.1002/celec.201600731>.
- [71] J. Flórez-Montaña, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, P. Cappellari, G.A. Planes, On the design of Pt based catalysts. Combining porous architecture with surface modification by Sn for electrocatalytic activity enhancement, *J. Power Sources* 282 (2015) 34–44, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.018>.
- [72] G.M. Haugen, M.K. Debe, J.H.T. Grant, K.A. Lewinski, G.D. Vernstrom, Suboxide Fuel Cell Catalyst for Enhanced Reformate Tolerance, 2002. US 6,482,763 B2.
- [73] O. Guillén-Villafuerte, R. Guil-López, E. Nieto, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, J.L.G. Fierro, Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7171–7179, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.117>.
- [74] M. Roca-Ayats, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, C.J. Zhong, W. Xing, J.L.G. Fierro, W. Xing, Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt–Ti interface properties by electrochemical potential cycling, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18786–18790, <https://doi.org/10.1039/C4TA03782K>.
- [75] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 53–60, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.009>.
- [76] W.A. Rigdon, X. Huang, Carbon monoxide tolerant platinum electrocatalysts on niobium doped titania and carbon nanotube composite supports, *J. Power Sources* 272 (2014) 845–859, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.054>.
- [77] D. Zhao, B.-Q. Xu, Enhancement of Pt utilization in electrocatalysts by using gold nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4955–4959, <https://doi.org/10.1002/anie.200600155>.
- [78] K. Sasaki, L. Zhang, R.R. Adzic, Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 159–167, <https://doi.org/10.1039/B709893F>.
- [79] M.K. Jeon, P.J. McGinn, Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions, *J. Power Sources* 195 (2010) 2664–2668, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.031>.
- [80] S. Mukerjee, Role of Structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409–1422, <https://doi.org/10.1149/1.2048590>.
- [81] J. Zhang, M.B. Vukmirovic, K. Sasaki, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12480–12481, <https://doi.org/10.1021/ja053695i>.
- [82] J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2132–2135, <https://doi.org/10.1002/anie.200462335>.
- [83] X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y.M. Wang, X. Duan, T. Mueller, Y. Huang, High-performance transition metal-doped Pt<sub>3</sub>Ni octahedra for oxygen reduction reaction, *Science* 348 (2015) 1230–1234, <https://doi.org/10.1126/science.aaa8765>.
- [84] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, P. Ocón, S. Specchia, Kinetics of oxygen electroreduction on Me–N–C (Me = Fe, Co, Cu) catalysts in acidic medium: insights on the effect of the transition metal, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 17796–17817, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02455>.
- [85] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134–145, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1).
- [86] S. Mollá, V. Compañ, E. Gimenez, A. Blazquez, I. Urdepilleta, Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 9886–9895, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.074>.
- [87] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs, *J. Memb. Sci.* 356 (2010) 44–51, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.025>.
- [88] I. Nicotera, C. Simari, L.G. Boutsika, L. Coppola, K. Spyrou, A. Enotiadis, NMR investigation on nanocomposite membranes based on organosilica layered materials bearing different functional groups for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 27940–27949, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.014>.
- [89] C. Francia, V.S. Ijleri, S. Specchia, P. Spinelli, Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs, *J. Power Sources* 196 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.058>.
- [90] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: current status, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 371–388, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.031>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



## A facile method for the fabrication of hierarchical nanosized metal catalysts



Miriam C. Rodríguez González, Luis M. Rivera, Elena Pastor, Alberto Hernández Creus, Gonzalo García\*

Área de Química Física, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (ULL), Instituto de Materiales y Nanotecnología (IMN), 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 May 2018  
Revised 16 July 2018  
Accepted 22 July 2018

#### Keywords:

Electrocatalysis  
Nanoparticles  
Catalysts  
HER  
ORR  
Synthesis  
Pd

### ABSTRACT

Fabrication of well-defined metal nanoparticles with homogeneous distribution is of great importance to enhance the catalysts' effectiveness and to minimize their cost. Here we report the electrodeposition of palladium on modified carbon substrates with an aryl-based organic monolayer and its electrocatalytic performance towards two model reactions with high involvement in energy storage and production systems, i.e. the oxygen reduction reaction (ORR) and the hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium. Main results indicate that the organic layer dramatically affects the growth, size and distribution of palladium nanoparticles on the conductive substrate, which provokes a great enhancement of the catalytic performance for both studied reactions. These results demonstrate the potential of synthetic methodology for cost-effective production of metallic catalysts.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Metallic nanoparticles (MNPs) consist on one of the most widely extended, versatile and effective materials used in electrocatalysis. It is well known that shape, size and distribution of MNPs have strong effect on the catalytic performance. Physical and chemical methods are the most employed strategies to produce MNPs. On the other hand, metal electrodeposition may produce MNPs with well-defined shape and size [1,2].

Metal electrodeposition on carbon substrates such as highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and glassy carbon (GC) is commonly found in bibliography [3,4]. Defect and edge surface sites at HOPG are usually the preferred nucleation sites for the growth of MNPs. The latter leads to a non-homogeneous distribution of MNPs on the carbon-based surface. Furthermore, low carbon-MNPs adhesion is frequently observed, and therefore very unstable systems are commonly achieved [3,4].

Modification of the electrode surface with organic layers has been proposed as a very convenient method to improve the stability and the control of the arrangement when metallic nanoparticles are incorporated on a conductive surface [5–7].

One of the most extended strategies to modify electrode surfaces is the use of aryl diazonium salts [7–11]. However, a full control of the organic monolayer growth onto the electrode surface has not been reported. The latter is due to the well-known polymerization mechanism when electrografting of these molecules is carried out [12]. Thus, a thick layer with slow electron transfer rates on the electrode surface is obtained. In this sense, a strategy to control the thickness of the monolayer is needed, and the most simple and easy method is the use of radical scavengers [13–15].

In a previous work, gold electrodeposition on modified HOPG with an organic layer based on aryl diazonium salts was carried out [16]. Main results indicated the formation of Au nanoparticles with well-defined size and homogeneous distribution onto the organic layer. The opposite happened on bare HOPG, where randomly distributed MNPs were observed at step and defect surface sites. However, the electrocatalytic behavior of this new type of materials was not studied.

Having this in mind, palladium was electrodeposited on unmodified and aryl-modified carbon substrates and their electrochemical performance toward two model reactions (oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen evolution reaction (HER)) in alkaline medium was scrutinized.

\* Corresponding author.

E-mail address: [ggarcia@ull.edu.es](mailto:ggarcia@ull.edu.es) (G. García).

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.025>  
0021-9517/© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (NBD) (Aldrich, 97%), tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBAFB<sub>4</sub>) (Sigma-Aldrich, 99%), acetonitrile anhydrous (ACN) (Sigma-Aldrich, 99.8%), 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, Sigma-Aldrich, 98%), KCl (Merck, 99.5%), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (Merck, p.a.), PdCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9%), HClO<sub>4</sub> (Merck, 70–72%), NaClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 98%) and NaOH (99.99%; Sigma-Aldrich) were used as received. Ultra pure water (18.2 MΩ·cm; Milli-Q, Millipore) was employed to prepare all the solutions. Before each measurement, Argon (N50, Air Liquide) was bubbled through the solution to avoid dissolved oxygen. For the oxygen reduction reaction (ORR) experiments, the electrolyte was saturated with O<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.995%). HOPG samples (Grade SPI-2) were obtained from SPI Supplies. GC electrode tips from Metrohm Autolab (diameter 3 mm) were used.

### 2.2. Sample preparation

In order to modify the GC surface, three voltammetric cycles from 0.75 to –0.60 V at 0.10 V s<sup>–1</sup> in 1 mM NBD + 2 mM of DPPH + 0.1 M TBAFB<sub>4</sub>/ACN solution was carried out. After that, the sample was sonicated in ACN solution and rinsed with ultra pure water. Nitro groups exposed to the medium were reduced in CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH/H<sub>2</sub>O 10:90 + 0.1 M KCl solution by cycling the potential three times from 0.0 to –1.2 V at 0.05 V s<sup>–1</sup>. Palladium electrodeposition was performed through a potential pulse from 0.80 V to –0.20 V for 10 s in bare and modified GC electrodes in 0.1 mM PdCl<sub>2</sub> + 0.1 M NaClO<sub>4</sub> + 1 mM HClO<sub>4</sub> solution. The charge corresponding to Pd deposition on bare and modified GC electrodes was determined by integration of the current transient in presence of Pd in solution, subtracted by the integrated current in the blank current transient in absence of Pd.

### 2.3. AFM analysis

HOPG substrates were used due to the high roughness of GC electrodes. Modification of the HOPG surface was carried out with the same procedure described for GC electrodes (2.4), although a platinum foil was used as counter electrode due to the small space design of the cell. Topographic AFM images were acquired in PeakForce Tapping mode using a multimode microscope with a Nanoscope V control unit from Bruker. Scan rates of 0.5–1.2 Hz were used. Measurements were done with Scan-Asyst HR (100–160 kHz, and 0.4 N/m) tips (from Bruker). AFM images were analyzed with Nanoscope Analysis 1.5 software.

### 2.4. Electrochemical experiments

The electrochemical experiments were carried out at room temperature using a three-electrode glass cell, a carbon rod as counter-electrode and an Ag/AgCl(sat) electrode as a reference. All the recorded potentials are referred to the Ag/AgCl scale. The working electrode consisted in a glassy carbon disc (0.07 cm<sup>2</sup>) embedded in a rotating disk electrode (RDE) tip (Metrohm).

Electrochemical measurements were performed using an Eco Chemie Autolab PGSTAT302 potentiostat/galvanostat in 0.1 M NaOH electrolyte solution. For the ORR, the electrolyte was saturated with O<sub>2</sub> over 20 min at a controlled disk potential of 0.15 V. The steady polarization curves were recorded in a potential range from 0.15 to –1.2 V at rotating speeds of 100, 400, 600, 900, 1600 and 2500 rpm at 0.005 V s<sup>–1</sup>. Before HER experiments, argon

was bubbled through the solution to avoid dissolved oxygen, and a linear sweep voltammetry (LSV) from 0.4 to –1.7 V was performed.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Modification of carbon surfaces by an organic layer

Surface modification of carbon electrodes in this work consists of the deposition of an aryl-based organic layer and the subsequent electrodeposition of palladium on the modified surface. Fig. 1 summarizes the principal steps of the modification process.

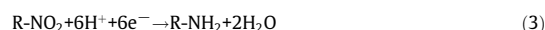
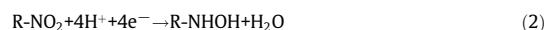
The electrografting process is based on the formation of an aryl radical through the reduction of a precursor. This radical can bind to the surface forming a C–C bond. The high efficiency of the process leads to the generation of multilayered films without control of thickness. In order to impede the formation of multilayers on the surface, a radical scavenger (DPPH) is added to the solution. This radical scavenger acts as a molecule that bonds to the excess aryl radicals (grafting specie) in the electrode-solution interface, promoting the formation of a film of aryl groups in a monolayer structure [13,14]. Employing this procedure, a sub-monolayer with free substrate areas on HOPG has been previously reported [16,17]. AFM images revealed that the height of this layer is around 0.8 nm, in agreement with the height of a molecule perpendicular attached to the surface [16,17]. This process leaves a carbon surface covered by nitrophenyl groups, which is employed in the current work.

Fig. 1a shows the cyclic voltammograms for the electrografting of the diazonium salt on the GC surface. The first negative going sweep direction (black line) reveals a cathodic peak at ca. 0.45 V related to the NBD reduction and anchorage on the GC surface. It should be noted that the charge associated with this cathodic peak decreases with subsequent scans, which is related to the non-full coverage of the GC surface during the first scan. Indeed, it is well known that complete coverage of the GC surface by NBD in absence of DPPH is reached during the first scan, and consequently the cathodic peak is absent during the subsequent cyclic voltammograms [17]. Additionally, Fig. 1a depicts the reversible DPPH/DPPH<sup>–</sup> redox couple at ca. 0.3 V [13,16].

Fig. 1b depicts the second step of the GC surface modification, which consists of electrochemical reduction of the NO<sub>2</sub> groups. This reduction of NO<sub>2</sub> groups is a complex mechanism where different reactions can take place. The reduction process is pH dependent and may proceed by a 4 or 6-electrons mechanism to produce NHOH or NH<sub>2</sub> groups, respectively [17]. In our case, electrochemical reduction of NO<sub>2</sub> groups has been carried out in a neutral media according to ref. [18]. Fig. 1b reveals a broad cathodic wave associated with the massive reduction of NO<sub>2</sub> groups during the first negative going sweep potential. After the strong reduction step, a reversible redox couple at ca. –0.3 V becomes apparent during the subsequent cyclic voltammograms. The reversible redox couple is related to the NHOH – NO redox system, as shown in Eq. (1):



Noticeable is the absence of the cathodic current associated to the reduction of NO<sub>2</sub> after the first cyclic voltammogram, which indicates that all nitrogen-containing groups anchored to the GC surface have been reduced to NHOH (via 4 electrons, Eq. (2)) or NH<sub>2</sub> (via 6 electrons, Eq. (3)):

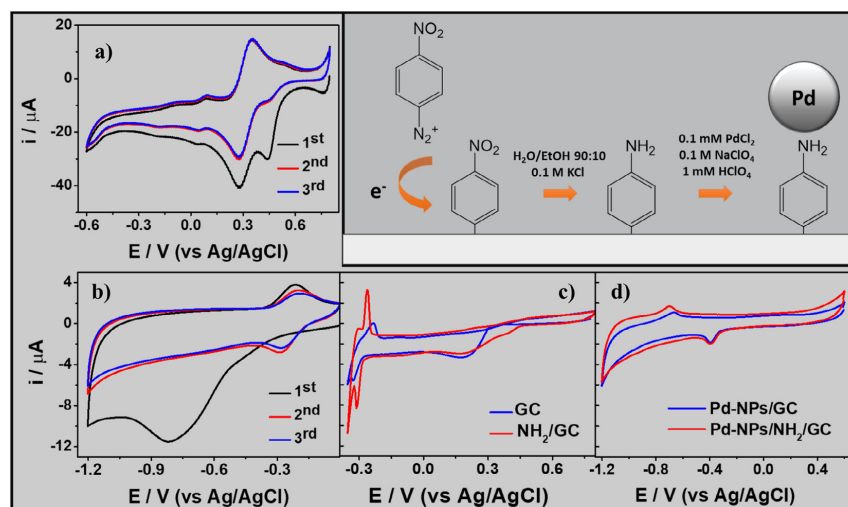


The latter was confirmed by XPS analysis, in which the signal of NO<sub>2</sub> groups located at 406 eV disappears after the reduction step in aqueous media (EtOH/H<sub>2</sub>O 10:90 in 0.1 M KCl solution) [16]. After

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Fig. 1.** (a) Cyclic voltammograms for GC recorded at  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  in  $1 \text{ mM NBD} + 2 \text{ mM DPPH} + 0.1 \text{ M TBABF}_4$  solution; (b) Cyclic voltammograms for modified-GC recorded at  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH } 90:10 + 0.1 \text{ M KCl}$ ; (c) Cyclic voltammograms for bare GC (blue) and modified-GC (red) recorded at  $0.01 \text{ V s}^{-1}$  in  $1 \text{ mM PdCl}_2 + 0.1 \text{ M NaClO}_4 + 1 \text{ mM HClO}_4$  solution; (d) Cyclic voltammograms for bare GC (blue) and modified GC (red) recorded at  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M NaOH}$  after Pd electrodeposition at  $-0.2 \text{ V}$  during  $10 \text{ s}$ . Top right: schematic drawing of the modification procedure.

both reduction steps, the Pd electrodeposition onto the modified carbon electrode can be carried out without competition and complexities of other reduction process.

### 3.2. Pd electrodeposition on bare and modified carbon ( $\text{NH}_2/\text{GC}$ ) surfaces

Fig. 1c shows cyclic voltammograms for palladium electrodeposition on bare (blue) and modified GC ( $\text{NH}_2/\text{GC}$ ) (red) surfaces. As it can be seen, the electroreduction process associated with palladium deposition occurs at more positive potential at  $\text{NH}_2/\text{GC}$  substrate in comparison to bare GC. The last effect was previously observed during the electrodeposition of gold on modified HOPG surfaces and it was attributed to specific interactions between ions in solution and functional groups on the surface [16]. The latter indicates similar modification and electroreduction processes of gold and palladium on GC and HOPG surfaces.

After that, palladium deposition was conducted on bare and  $\text{NH}_2/\text{GC}$  surfaces by a potentiostatic pulse at  $-0.2 \text{ V}$  during  $10 \text{ s}$  at room temperature in  $1 \text{ mM PdCl}_2 + 0.1 \text{ M NaClO}_4 + 1 \text{ mM HClO}_4$  solution. The Cottrell representation ( $i \text{ vs } t^{-1/2}$ ) sheds light on different growth mechanisms of palladium deposition on bare and modified carbon electrodes, i.e. Pd deposition on GC and  $\text{NH}_2/\text{GC}$  is controlled by Pd diffusion to the active reduction site and by the electron transfer reaction, respectively (Fig. 2) [16,19,20].

The different growth mechanisms for palladium deposition on bare (Fig. 2a) and modified (Fig. 2b) carbon electrodes were confirmed by AFM. It should be noted that HOPG substrates were used to carry out the morphological analysis due to the high surface roughness of GC complicates the AFM measurements. Nevertheless, AFM data can be easily extrapolated to GC surface taking into account the high density of surface defect sites.

Fig. 2a shows Pd nanoparticles (Pd-NPs) formation on bare HOPG surface. It is observed that surface edges and limits of the terraces are preferable sites for Pd nucleation and growth, as was reported for electrodeposition of several metals on HOPG substrate

[21,22]. On the other hand, HOPG functionalization with the organic layer ( $\text{NH}_2/\text{HOPG}$ ) limits Pd atoms diffusion on the carbon surface, leading to the growth of homogeneously distributed Pd-NPs onto the organic film (Fig. 2b). Noticeable, not only the distribution is diverse at modified and bare HOPG surfaces, but also the mean size of the Pd-NPs is clearly different. Indeed, Pd-NPs are roughly 50% smaller on  $\text{NH}_2/\text{HOPG}$  ( $18.4 \pm 5.0 \text{ nm}$ ) than on bare HOPG ( $32.2 \pm 9.2 \text{ nm}$ ), which is expected to produce great impacts on the catalytic performance of several electrochemical reactions.

### 3.3. Hydrogen evolution reaction on Pd-NPs/GC and Pd-NPs/ $\text{NH}_2/\text{GC}$ electrodes

Hydrogen generation via electrochemical water splitting is a promising approach for storing energy, which can be then used in the desired hydrogen economy [23]. However, the electrolysis is not currently economically viable compared with today's technologies and consequently the hydrogen production by electrolysis must be significantly reduced [24]. In this regard, the catalyst developed and reported in this manuscript may help to drastically reduce the cost of catalysts employed at the cathodes of the electrolyzers.

Fig. 1d shows cyclic voltammograms of Pd-NPs/GC and Pd-NPs/ $\text{NH}_2/\text{GC}$  electrodes in  $0.1 \text{ M NaOH}$  solution. Noticeable, both electrodes reveal similar electrochemical profile, in which a cathodic peak at ca.  $-0.4 \text{ V}$  associated to Pd oxide reduction and an anodic peak at ca.  $-0.7 \text{ V}$  related to the hydrogen oxidation reaction are discerned.

Fig. 3 depicts the hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium for all material employed in the current work. It should be noted that the current was normalized by the geometric area (top panel) and by the amount of Pd deposited on GC and  $\text{NH}_2/\text{GC}$  surfaces (bottom panel). Top panel of Fig. 3 indicates similar onset potentials ( $\approx -1.2 \text{ V}$ ) for the HER at Pd-NPs/GC and Pd-NPs/ $\text{NH}_2/\text{GC}$  electrodes. Furthermore, Pd-NPs/GC develops slightly higher cathodic currents at small overpotentials, which becomes equal

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

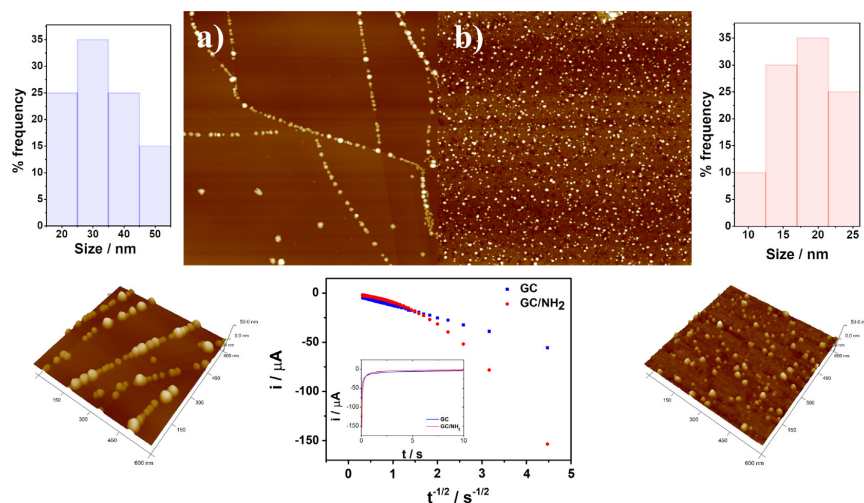
Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

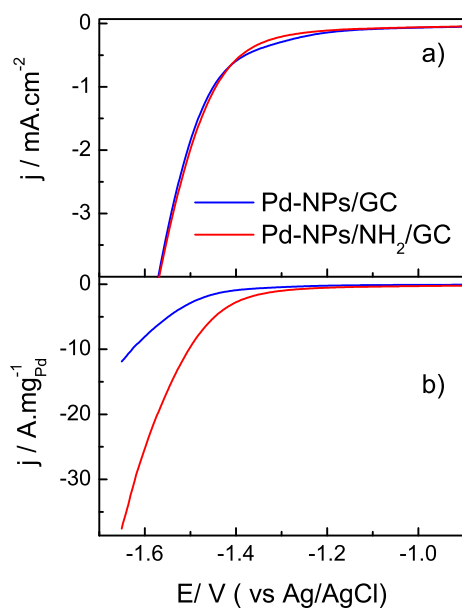
22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

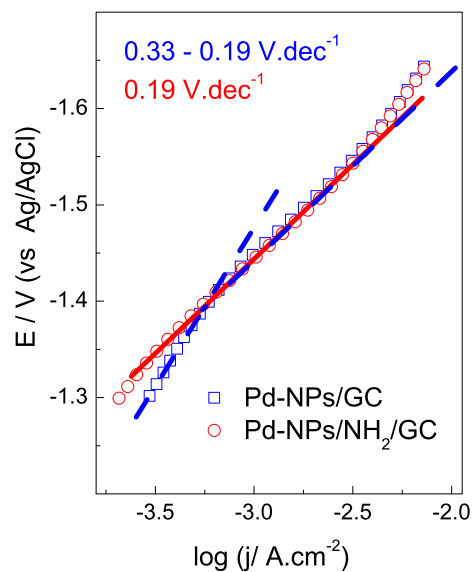
22/07/2019 09:20:21



**Fig. 2.** Top panel: AFM images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , top view) for palladium nanoparticles deposited on bare (a) and modified (b) HOPG surface after a potential pulse at  $-0.2 \text{ V}$  during  $10 \text{ s}$ . A size distribution is included for both samples. Bottom panel:  $i$  vs  $t^{-1/2}$  and  $i$  vs  $t$  plots for representative pulses potential at GC (blue) and modified GC (red) electrodes and the corresponding 3D AFM images ( $0.6 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$ ).



**Fig. 3.** HER on Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC electrodes recorded at  $0.005 \text{ V s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M NaOH}$ . Current normalization by the geometric area (a) and by the mass of Pd (b).



**Fig. 4.** Tafel plot for Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC. Data acquired from Fig. 3a.

to those developed by Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC at higher overpotentials ( $E < -1.4 \text{ V}$ ). The latter indicates different and similar mechanisms for the HER at both electrodes at small and high overpotentials, which is confirmed by the Tafel plot (Fig. 4).

Regardless the potential region considered, all Tafel slopes were higher in comparison with theoretical ones, which suggest high

hydrogen surface coverage and/or hydrogen absorption in Pd [25]. At low overpotentials, a higher Tafel slope value was obtained for Pd-NPs/GC in comparison with Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC catalyst, indicating slower HER kinetics in the former electrode. At high overpotentials, the elevated Tafel slopes may indicate slow electron transfer rates, which cannot be attributed to the organic layer since both catalysts develop the same Tafel slope value [26].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

The electrocatalytic performance of the materials depends mostly on their electronic and surface structure, which seems to be similar at both catalysts studied in the current manuscript. Indeed, the main factor governing the catalytic performance appears to be related to the small particle size and the uniform distribution of Pd-NPs on the NH<sub>2</sub>/GC substrate that strongly reduce the cost of the catalytic material as can clearly observed at the bottom panel of Fig. 3.

#### 3.4. Oxygen reduction reaction on Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC electrodes

The oxygen reduction reaction (ORR) is one of the most studied reactions in catalysis. The great significance of this topic is related to the sluggish ORR kinetic, which is responsible for more than half of the overall cell voltage loss during the Fuel Cell (FC) working operation and for the high cost of the catalytic materials [27–29]. Thus, developing low-cost catalysts with high performance toward the ORR is of paramount importance to make competitive FC technology in the energy market [30,31].

Rotating disk electrode (RDE) technique was employed to estimate the ORR performance of Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC electrodes in oxygen saturated alkaline electrolyte. Fig. 5a (current normalization by the geometric area) and Fig. 5b (current normalization by the Pd loading) show the ORR polarization curves for both electrodes recorded at 0.005 V s<sup>-1</sup> and 1600 rpm.

First of all, Fig. 5b reveals the higher catalytic performance developed by the Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC in comparison to Pd-NPs/GC. Indeed, a three-fold increase in the faradaic current is developed when the modified catalyst is employed. The latter indicates a drastic diminution of catalyst cost due to an improved utilization of the precious material (uniform distribution, small particle size and high surface area).

Second, it is well known that the ORR in aqueous solutions occurs mainly by two pathways: (i) the direct 4-e<sup>-</sup> pathway that

produces H<sub>2</sub>O and (ii) the 2-e<sup>-</sup> pathway that produces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In this regard, Fig. 5a shows a small but visible difference between both curves at potentials lower than -0.25 V and higher than -0.80 V. Indeed, the smaller current in this potential range and the absence of the cathodic wave close to -0.40 V at Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC catalyst was previously associated to the suppression of the 2-e<sup>-</sup> pathway that produces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as final product [32,33]. It seems that surface modification by the organic layer does not affect the oxygen diffusion and the kinetic of the ORR, but enhances the H<sub>2</sub>O yield. The latter is a very important topic not only in terms of energy efficiency but also due to hydrogen peroxide is a very reactive molecule that degrades materials.

In order to confirm the stated above, the Koutecky-Levich equation was employed to determine the number of transferred electrons (*n*) during the ORR in the diffusion-controlled region:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}\omega^{1/2}} \quad (4)$$

where *j<sub>k</sub>* and *j<sub>d</sub>* are the kinetic and diffusion current densities respectively, *F* is the Faraday constant (96,500 C mol<sup>-1</sup>),  $\omega$  is the rotational speed (rad s<sup>-1</sup>), *D* is the diffusion coefficient of O<sub>2</sub> (1.93 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\nu$  is the kinematic viscosity of the solution (1.009 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) and *C* the O<sub>2</sub> concentration in 0.1 M NaOH (1.26 × 10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>) [34].

Fig. 6a reveals that both catalytic materials develop straight lines, which indicate that the ORR on both materials is a first-order reaction [35]. Furthermore, different slope values are discerned for each catalyst, which implies different number of transferred electrons (*n*). In agreement with the affirmed above, catalyst modification by the organic layer suppresses the hydrogen peroxide pathway since *n* increases at Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC (3.9) in comparison to Pd-NPs/GC (3.5).

Specific activities (SA) were achieved at 0.80 V and SA values of 0.067 and 0.073 mA cm<sup>-2</sup> were found for Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC, respectively. The SA values obtained were somewhat lower than that of GC-supported Pd nanoparticles (~0.39 mA cm<sup>-2</sup> for 300 s of Pd deposition on GC) and bulk Pd (0.48 mA cm<sup>-2</sup>) [36]. The increase in SA values with increasing the Pd film thickness has been reported previously and can be associated to the low SA achieved in the current work [36,37]. Indeed, about 10 s of Pd deposition on the conductive substrate was performed in the current study and a very small film thickness is achieved (see Fig. 2).

Tafel plots are usually employed to study reaction mechanisms since their slopes may provide the rate-determining step (RDS) [38]. ORR at Pd-based electrodes commonly reveals two Tafel slope values that are related to the nature of the Pd surface, i.e. at low

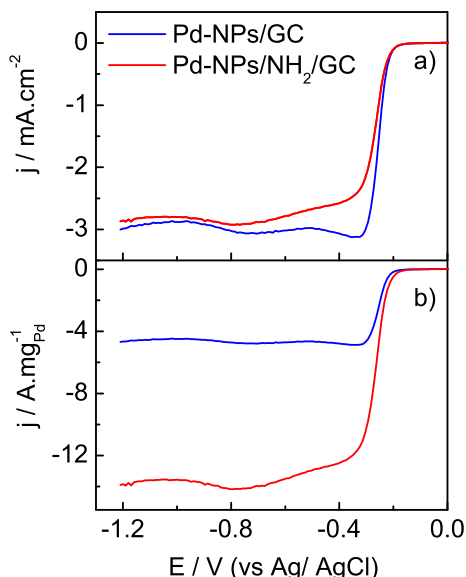


Fig. 5. ORR for Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC and Pd-NPs/GC recorded at 0.005 V s<sup>-1</sup> and 1600 rpm in 0.1 M NaOH. Current normalization by the geometric area (a) and by the mass of Pd (b).

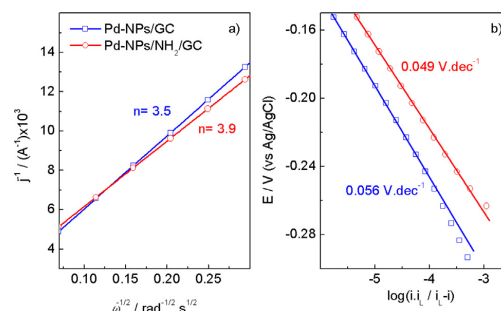


Fig. 6. (a) Koutecky-Levich plot achieved at -1.0 V; and (b) Tafel plot for Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC and Pd-NPs/GC. Data acquired from Fig. 5a.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

and high overvoltages Tafel slopes values of 0.060 and 0.120 V dec<sup>-1</sup> are usually ascribed to the ORR on Pd oxides and metallic Pd surfaces [39]. On the other hand, the catalytic performance towards a specific reaction can be easily estimated from the Tafel slope, i.e. if the Tafel slope is lower, the catalyst performance is better.

Fig. 6b shows Tafel slopes achieved at low overvoltages for both catalytic materials. Pd-NPs/GC and Pd-NPs/NH<sub>2</sub>/GC reveal Tafel slopes of 0.056 and 0.049 V dec<sup>-1</sup>, which is the expected for the ORR at Pd oxide surfaces [36,37]. These values indicate that the same RDS is operating for both catalytic materials, and therefore the surface modification by the organic layer does not alter the ORR reaction mechanism. Noteworthy, the catalytic performance slightly increases after catalyst modification since the Tafel slope value slightly decreases. Accordingly, carbon surface modification by an aryl-based organic layer assists the metal electroreduction process and provokes uniform distribution of metallic nanoparticles, which in turn enhances the catalytic performance towards the ORR in alkaline medium.

#### 4. Conclusions

Palladium nanoparticles have been successfully fabricated by Pd electrodeposition on aryl-modified and unmodified carbon substrates. AFM and Cottrell analysis revealed different nucleation and growth mechanisms and diverse distribution of Pd nanoparticles at each substrate. Indeed, Pd particle sizes of 32.2 ± 9.2 and 18.4 ± 5.0 nm on bare and modified carbon surfaces, respectively, were visualized by AFM. These factors provoke a great enhancement of the catalytic performance toward the ORR and the HER in basic medium. Finally, the synthetic methodology reported in the current work brings out great opportunities for cost-effective production of metallic catalysts.

#### Acknowledgments

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under projects ENE2017-83976-C2-2-R and ENE2016-74889-C4-2-R (co-funded by FEDER). M.C.R.G. and L.M.R. thank to the MECD (FPU2014/00886) and the ACIISI, respectively, for their PhD fellowships. G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI & ULL) for financial support.

#### References

- [1] W.L. Lorenz, E. Budevski, G. Staikov, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, Wiley-VCH, New York Basel, 1997.
- [2] B. Scharifker, J. Mostany, in: D. Pletcher, Z.-Q. Tian, D. Williams (Eds.), *Dev. Electrochem. Sci. Inspired by Martin Fleischmann*, John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom, 2014, pp. 65–72.
- [3] H. Martín, P. Carro, A. Hernández Creus, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, Growth mode transition involving a potential-dependent isotropic to anisotropic surface atom diffusion change. *Gold Electrodeposition on HOPG followed by STM*, *Langmuir* 13 (1997) 100–110, <https://doi.org/10.1021/la960700a>.
- [4] H. Martín, P. Carro, A. Hernández Creus, S. González, G. Andreasen, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, The influence of adsorbates on the growth mode of gold islands electrodeposited on the basal plane of graphite, *Langmuir* 16 (2000) 2915–2923, <https://doi.org/10.1021/la991130s>.
- [5] H. Gehan, L. Fillaud, N. Felidj, J. Aubard, P. Lang, M.M. Chehimi, C. Mangeney, A general approach combining diazonium salts and click chemistries for gold surface functionalization by nanoparticle assemblies, *Langmuir* 26 (2010) 3975–3980, <https://doi.org/10.1021/jp1033436>.
- [6] M. Bayati, D.J. Schiffrin, Hybrid Pt nanostructures by metallization of organic films, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 22746–22755, <https://doi.org/10.1021/jp406370c>.
- [7] F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, D.J. Schiffrin, Electrochemical reduction of oxygen on nanoparticulate gold electrodeposited on a molecular template, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3463–3471, <https://doi.org/10.1039/B818439A>.
- [8] D. Belanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995–4048, <https://doi.org/10.1039/C0CS00149J>.
- [9] A. Berisha, M.M. Chehimi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Electrode surface modification using diazonium salts, in: C.G. Zoski, A.J. Bard (Eds.), *Electroanal. Chem. A Ser. Adv. CRC Press*, 2015, pp. 115–224.
- [10] M. Bayati, J.M. Abad, C.A. Bridges, M.J. Rosseinsky, D.J. Schiffrin, Size control and electrocatalytic properties of chemically synthesized platinum nanoparticles grown on functionalised HOPG, *J. Electroanal. Chem.* 623 (2008) 19–28, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.06.011>.
- [11] G. Zeb, P. Gaskell, X.T. Le, X. Xiao, T. Szkopek, M. Cerutti, Decoration of graphitic surfaces with sn nanoparticles through surface functionalization using diazonium chemistry, *Langmuir* 28 (2012) 13042–13050, <https://doi.org/10.1021/la302162c>.
- [12] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570–4575, <https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- [13] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: from multilayer to monolayer using radical scavenger, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2905–2909, <https://doi.org/10.1021/cm401512c>.
- [14] T. Menanteau, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13137–13142, <https://doi.org/10.1039/C5CP01401H>.
- [15] T. Breton, A.J. Downard, Controlling grafting from aryldiazonium salts: a review of methods for the preparation of monolayers, *Aust. J. Chem.* 70 (2017) 960–972, <https://doi.org/10.1071/CH17262>.
- [16] M.C.R. González, A.G. Orive, R.C. Salvarezza, A.H. Creus, Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1953–1960, <https://doi.org/10.1039/C5CP06415E>.
- [17] P.A. Brooksby, A.J. Downard, Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions, *Langmuir* 20 (2004) 5038–5045, <https://doi.org/10.1021/la049616i>.
- [18] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups, *Langmuir* 13 (1997) 6805–6813, <https://doi.org/10.1021/la961033o>.
- [19] R.L. McCreery, Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687, <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- [20] S. Lhenry, Y.R. Leroux, P. Hapiot, Use of catechol as selective redox mediator in scanning electrochemical microscopy investigations, *Anal. Chem.* 84 (2012) 7518–7524, <https://doi.org/10.1021/ac301634s>.
- [21] Y. Gimeno, A. Hernández Creus, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, Preparation of 100–160-nm-sized branched palladium islands with enhanced electrocatalytic properties on HOPG, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1857–1864, <https://doi.org/10.1021/cm0100164>.
- [22] Y. Gimeno, A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, Electrochemical formation of palladium islands on HOPG: kinetics, morphology, and growth mechanisms, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4232–4244, <https://doi.org/10.1021/jp014176e>.
- [23] M. Zeng, Y. Li, Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14942–14962, <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>.
- [24] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5148–5180, <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>.
- [25] M. Vasić, M. Čebela, I. Pašti, L. Amaral, R. Hercigonja, D.M.F. Santos, B. Šljukić, Efficient hydrogen evolution electrocatalysis in alkaline medium using Pd-modified zeolite X, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 882–892, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.020>.
- [26] B. Šljukić, M. Vujković, L. Amaral, D.M.F. Santos, R.P. Rocha, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo, Carbon-supported Mo<sub>2</sub>C electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 15505–15512, <https://doi.org/10.1039/C5TA02346G>.
- [27] L.M. Rivera Gavidia, D. Sebastián, E. Pastor, S.A. Aricó, V. Baglio, Carbon-supported Pd and PdFe alloy catalysts for direct methanol fuel cell cathodes, *Materials* 10 (2017) 580–594, <https://doi.org/10.3390/ma10060580>.
- [28] D. Sebastián, V. Baglio, Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells, *Materials* 10 (2017) 1163–1167, <https://doi.org/10.3390/ma10101163>.
- [29] D. Sebastián, V. Baglio, Catalysis for low-temperature fuel cells, *Catalysts* 7 (2017) 370–374, <https://doi.org/10.3390/catal7120370>.
- [30] L.M. Rivera, S. Fajardo, M. del C. Arévalo, G. García, E. Pastor, S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction, *Catalysts* 7 (2017) 278–290, <https://doi.org/10.3390/catal7090278>.
- [31] L.M. Rivera Gavidia, G. García, D. Anaya, A. Querejeta, F. Alcaide, E. Pastor, Carbon-supported Pt-free catalysts with high specificity and activity toward the oxygen reduction reaction in acidic medium, *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016) 12–19, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.021>.
- [32] V.B. Baez, D. Pletcher, Preparation and characterization of carbon/titanium dioxide surfaces – the reduction of oxygen, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 59–64, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03645-J](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03645-J).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358

Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

- [33] L. Zhang, Q. Chang, H. Chen, M. Shao, Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction, *Nano Energy* 29 (2016) 198–219, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.044>.
- [34] C.P. Deming, R. Mercado, V. Gadiraju, S.W. Sweeney, M. Khan, S. Chen, Graphene quantum dots-supported palladium nanoparticles for efficient electrocatalytic reduction of oxygen in alkaline media, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 3315–3323, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00927>.
- [35] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction, *Langmuir* 22 (2006) 10409–10415, <https://doi.org/10.1021/la0610553>.
- [36] H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, J. Kozlova, V. Sammelseg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 513–518, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.118>.
- [37] K. Jukk, N. Alexeyeva, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, Oxygen reduction on Pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites, *J. Electroanal. Chem.* 666 (2012) 67–75, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.12.003>.
- [38] S. Fletcher, Tafel slopes from first principles, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 537–549, <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>.
- [39] I. Srejic, Z. Rakocevic, M. Nenadovic, S. Strbac, Oxygen reduction on polycrystalline palladium in acid and alkaline solutions: topographical and chemical Pd surface changes, *Electrochim. Acta* 169 (2015) 22–31, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.032>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>



Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



Article

# Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts

Gladys Arteaga, Luis M. Rivera-Gavidia, Stéphanie J. Martínez, Rubén Rizo , Elena Pastor \* and Gonzalo García \* 

Área de Química Física, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (ULL), Instituto de Materiales y Nanotecnología (IMN), 38200 La Laguna, Tenerife, Spain; alu0100846713@ull.edu.es (G.A.); mlriviera@gmail.com (L.M.R.-G.); sthephanie94@hotmail.com (S.J.M.); rjrizo57@gmail.com (R.R.)

\* Correspondence: epastor@ull.edu.es (E.P.); ggarcia@ull.edu.es (G.G.); Tel.: +34-922-318-071 (E.P.); +34-922-318-032 (G.G.)

Received: 19 November 2018; Accepted: 29 December 2018; Published: 6 January 2019



**Abstract:** Graphene oxide (GO), reduced graphene oxide by thermal treatment (rGO-TT), nitrogen-modified rGO (N-rGO), and carbon Vulcan were synthesized and employed in the current work as catalyst support for Pt nanoparticles, to study their properties and impact toward the methanol oxidation reaction (MOR) in sulfuric acid medium. Several physicochemical techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray powder diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman, and elemental analysis were employed to characterize the novel materials, while potentiodynamic and potentiostatic methods were used to study catalytic performance toward the methanol oxidation reaction in acidic medium. The main results indicate a high influence of the support on the surface electronic state of the catalyst, and consequently the catalytic performance toward the MOR is modified. Accordingly, Pt/N-rGO and Pt/rGO-TT show the lowest and the highest catalytic performance toward the MOR, respectively.

**Keywords:** electrocatalysis; catalysts; methanol oxidation reaction; graphene; DMFC; Pt

## 1. Introduction

The search for alternatives to the use of fossil fuels, and the study and development of new green technologies for energy supply is an imperative necessity in order to fight global warming. Direct methanol fuel cells (DMFC) are an example of these energy-conversion devices [1–8]. They are able to supply energy from the electro-oxidation of a cheap resource like methanol, resulting not only in the reduction of release of harmful emissions, but also in the supply of high energy densities at low temperatures. The design of the catalysts to be used in DMFC systems is of outstanding importance. Many studies have confirmed that platinum is the most active metal when employed as a catalyst for the methanol oxidation reaction (MOR) [9–11].

However, the scarcity of this metal in the world and its high cost hinder the commercialization of such systems. In order to reduce as much as possible the amount of the catalytic material, the synthesis of Pt nanoparticles with high surface area/volume ratios, as well as the use of catalyst supports for a good dispersion of the metallic nanoparticles, is essential [12–14]. Furthermore, a high electrical conductivity of the catalyst support is the key factor for electrochemical reactions like the MOR. In this sense, graphene has emerged as a new-generation catalyst support, because of its excellent electrical conductivity and high surface area [15–18]. Many works have described chemical exfoliation methods of graphite to obtain so-called graphene oxide (GO) as a catalyst support. However, the conductivity

Surfaces 2019, 2, 2; doi:10.3390/surfaces2010002

www.mdpi.com/journal/surfaces

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

of such materials is lower than the highly desirable two-dimensional graphene, because of the high amount of oxygen groups on the surface. To fulfill conductivity problems, a great diversity of physical and chemical methods have been described in the literature for GO reduction to obtain reduced GO (rGO), with higher conductivity than GO itself [15–18]. On the other hand, it has been demonstrated that the surface chemistry of the catalytic support plays an essential role in the activity of the catalyst toward the MOR [19–23]. For example, the modification of carbon materials with heteroatoms, like nitrogen or sulfur, causes an electronic modulation of the carbonaceous lattice, resulting in a change in the electrocatalytic properties toward the MOR and other reactions of interest [15,18,23–25].

In the present paper, the synthesis of reduced graphene oxide (rGO) by a thermal treatment (rGO-TT) and nitrogen-modified rGO by the caffeine route (N-rGO) is reported, both of which are employed as supports for Pt nanoparticles. A deep physicochemical characterization of the novel catalysts was performed, and their catalytic performance toward the MOR was studied and compared with that of Vulcan XC72R supported Pt catalyst (Pt/C).

## 2. Materials and Methods

Sulfuric acid (p.a.; Merck, Darmstadt, Germany), methanol (p.a.; Merck, Darmstadt, Germany), potassium permanganate (>99.8%; Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), caffeine (>99%; Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), Vulcan XC-72R (Cabot, Boston, MA, USA), graphite (>99.8%; Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), hydrogen peroxide (30% v/v; Foret, Barcelona, Spain), hydrogen (5% H<sub>2</sub>/95% N<sub>2</sub>; Air Liquide, Tenerife, Spain), (8 wt % H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), Nafion solution (5 wt %; Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), Ar (99.999%, Air Liquide, Tenerife, Spain), CO (99.997%, Air Liquide, Tenerife, Spain), and water (18.2 M Ω·cm<sup>-1</sup>; Milli-Q, Millipore, Burlington, VT, USA) were purchased and then used for the synthesis of the graphene-based materials and the preparation of electrolyte solutions.

### 2.1. Synthesis of Graphene Oxide

Graphene oxide (GO) was prepared by following a modified Hummers method [15]. Briefly, 1 g of the graphite powder was mixed with 30 mL of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cooled in an ice bath. Then, 3.5 g of KMnO<sub>4</sub> are slowly added while being stirred and cooled continuously. After removal from the ice bath, the mixture was diluted with Milli-Q water under stirring for 1 h at 35 °C. Then, the solution was heated up to 95–98 °C over 30 min. Next, 200 mL of ultrapure water was gradually introduced, followed by 1.25 mL of 30% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and stirring was maintained for 30 min. Finally, the dispersion was centrifuged with Milli-Q water, until a pH of 7 was achieved in the supernatant liquid. The material was dried using an oven at 60 °C overnight.

### 2.2. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Materials

In order to produce N-rGO, an adequate amount (4 mmol) of reducing agent (caffeine) was ultrasonically dispersed in Milli-Q water and mixed with a GO aqueous dispersion (0.015 g mL<sup>-1</sup>). The final dispersion was placed into a Teflon-lined autoclave and heated at 160 °C for 10 h. Then, N-rGO was washed by centrifugation, employing Milli-Q water, and transferred to an oven at 60 °C for 24 h.

The rGO-TT was obtained by reduction of GO through a heat treatment under a reductive atmosphere (5% H<sub>2</sub>/95% N<sub>2</sub> at 100 mL/min) in a tubular furnace. The thermal treatment comprised a ramp temperature of 5 °C/min from room temperature, up to 200 °C. This temperature was maintained for 30 min; finally, a ramp temperature of 5 °C/min was applied up to 450 °C where it was preserved for 1 h.

### 2.3. Synthesis of Pt/C, Pt/N-rGO, and Pt/rGO Catalysts

Platinum nanoparticles supported on carbon black Vulcan XC-72R, N-rGO, and rGO-TT were synthesized following the formic acid method [6]. Briefly, catalyst support was dispersed in 2 M

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



formic acid solution under sonication. Then, the mixture was heated at 80 °C under stirring, and an appropriate amount of metal precursor ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) was employed to obtain theoretical platinum loading of 20 wt % in the catalyst. The suspension was filtered, washed with ultrapure water, and dried at 60 °C overnight.

#### 2.4. Physicochemical Characterization

Powder XRD spectra were acquired from X'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical, Madrid, Spain) to determine the crystal structure.  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) was employed, and  $2\theta$  data were collected from 20° to 100° with a scanning rate of  $0.04 \text{ s}^{-1}$ . Crystalline phases were identified by comparing the experimental diffraction patterns with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Elemental analysis with an experimental error close to 0.04% was performed using an Elemental Analyzer CNHS FLASH EA 1112 (Thermo Scientific, Madrid, Spain).

Raman spectra were collected employing a RENISHAW confocal Raman microscope, model inVia (RENISHAW, Gloucestershire, United Kingdom), with a green laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) in the 100 to  $3200 \text{ cm}^{-1}$  range.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained from a HRTEM JEOL JEM 2100 operating (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) at 200 eV. Obtained images were used to evaluate the morphology and agglomeration degree, as well as to calculate the average Pt nanoparticle sizes.

Chemical composition of the catalysts was determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX, Oxford 6699 ATW, Oxford, Oxfordshire, UK), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were obtained with a SPECS GmbH customized system (SPECS<sup>TM</sup>, Berlin, Germany) for surface analysis, equipped with a non-monochromatic X-ray source XR 50 and a hemispherical energy analyzer (PHOIBOS 1509MCD). Photoelectrons were excited by using  $\text{MgK}\alpha$  line (1253.6 eV) operating at 200 W/12 kV. Powder samples were attached onto Cu foil and were placed first in the pre-treatment chamber at room temperature for several hours, before being transferred to the analysis chamber. The XPS data were signal averaged for a large enough number of scans to get a good signal/noise ratio, at increments of 0.1 eV and fixed pass energy of 25 eV. High-resolution spectra envelopes were obtained by curve fitting synthetic peak components, using the software XPSpeak. The raw data were used with no preliminary smoothing. Symmetric Gaussian—Lorentzian product functions were employed to approximate the line shapes of the fitting components. Binding energies were calibrated relative to the C 1s peak from the graphitic carbon at 284.6 eV.

#### 2.5. Electrochemical Characterization

All electrochemical experiments were carried out at room temperature using a three-electrode glass cell, a carbon rod as a counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) as a reference electrode. All the potentials in this work were given against the RHE.

The working electrode consisted of a certain amount of the catalyst deposited as a thin layer over a glassy carbon disc ( $0.196 \text{ cm}^2$ ). The ink was prepared by mixing 2 mg of the catalyst powder, 15  $\mu\text{L}$  of Nafion solution, and 500  $\mu\text{L}$  of Milli-Q water.

Electrochemical measurements were performed with a PC-controlled Autolab PGSTAT30 potentiostat-galvanostat (Metrohm, Herisau, Switzerland) in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte solution. A total of 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution was used to study the methanol oxidation reaction (MOR). Ar was employed to deoxygenate all solutions, as well as CO for CO stripping experiments. The last experiments were recorded at  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  after bubbling CO through the cell for 10 min while keeping the electrode at 0.10 V, followed by Ar purging for 30 min to completely remove the excess CO. CO stripping voltammograms were recorded, by first scanning negatively until 0.05 V so that the entire hydrogen region was probed, and then scanning positively up to 1.2 V. Methanol cyclic voltammograms (CVs) were recorded between 0.05 and 1.0 V at a scan rate of  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ , while current transients were obtained by stepping the potential from 0.05 V to the final oxidation potential

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

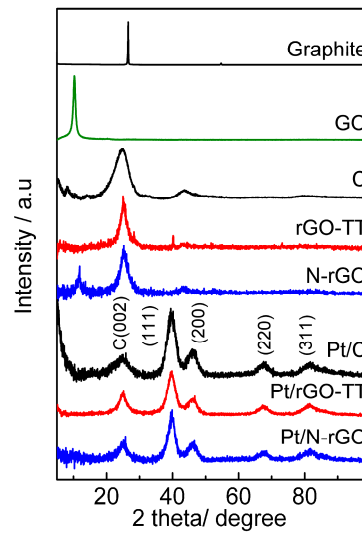
Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

( $0.50 < E_f < 0.90$  V). Tafel plots were calculated from stationary currents achieved at 300 s during the chronoamperometry experiments. Currents were normalized by the electroactive surface area (ESA) calculated from CO stripping experiments, by using a conversion factor of  $240 \mu\text{C cm}^{-2}$  ( $12.6 \text{ cm}^2$  for Pt/C,  $8.2 \text{ cm}^2$  for Pt/rGO-TT and  $9.1 \text{ cm}^2$  for Pt/N-rGO).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Physicochemical Characterization

Figure 1 displays the X-ray diffractograms for graphite, carbon Vulcan, GO, rGO-TT, N-rGO, Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO. Graphite depicts a sharp diffraction peak at  $24.6^\circ$ , which is related to the (002) plane, and a small diffraction peak at  $54^\circ$  associated to the (004) facet [15]. The GO formation from the oxidation of graphite is detected by the broad diffraction peak at  $10.7^\circ$ , which is related to the (101) diffraction plane and by the absence of the diffraction peaks associated to graphite [15]. Additionally, Table 1 shows the expansion of the C–C interplanar spacing from 0.34 nm (graphite) to 0.82 nm (GO), due to the growth of oxygen functional groups between the graphitic layers [15].



**Figure 1.** XRD patterns of graphite, graphene oxide (GO), Vulcan carbon (C), reduced graphene oxide by thermal treatment (rGO-TT), nitrogen-modified reduced graphene oxide (N-rGO), Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO.

**Table 1.** X-ray diffraction (XRD) parameters for all studied materials ( $d_{hkl}$  = interplanar spacing).

Catalyst	Position <sub>hkl</sub> 2θ/°	$d_{hkl}/\text{nm}$	Number of Layers	Pt Crystallite Size/nm
Graphite	26.5 C(002)	0.34 C(002)	121	
GO	10.7 C(002)	0.82 C(002)	11	
Vulcan	24.7 C(002)	0.36 C(002)	6	-
rGO-TT	25.2 C(002)	0.35 C(002)	12	
N-rGO	25.3 C(002)	0.35 C(002)	9	
Pt/C	67.4 Pt(220)	0.23 Pt(111)	-	2.3
Pt/rGO-TT	67.5 Pt(220)	0.23 Pt(111)	-	2.4
Pt/N-rGO	67.6 Pt(220)	0.23 Pt(111)	-	2.0

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

On the other hand, Vulcan carbon, rGO-TT, and N-rGO reveal similar interplanar spacing (Table 1) and X-ray patterns (Figure 1), which indicate the restoration of the graphite C–C lattice and the elimination of oxygen functional groups between the graphitic layers in rGO materials. Also, a small diffraction peak at ca.  $45^\circ$  associated to the (100) plane is observed at the three carbon supports. The number of graphene layers that was estimated from the Debye–Scherrer equation and the Bragg law is also included in Table 1. The success of GO, rGO-TT, and N-rGO formation can be easily perceived by the diminution of the graphene layers in comparison to graphite. In this context, a graphite behavior was suggested for materials with more than 12 graphene layers, and therefore, a graphenic-like behavior is expected for all materials of the current work [26]. On the other hand, it is also important to note that N-rGO reveals a small diffraction peak at  $10.7^\circ$  associated to GO, which suggests a partial reduction of GO when caffeine is employed as a reducing agent [15].

Additionally, Figure 1 depicts X-ray diffractograms of Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO, in which the typical face centered cubic (fcc) structure of Pt is discerned at  $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ,$  and  $82^\circ$ , associated to the subsequent planes: (111), (200), (220), and (311) (JPCDS 00-004-0802). It is remarkable that the absence of the diffraction peak is at  $10.7^\circ$  for Pt/N-rGO, which suggests a reduction of the oxygen functional groups by the formic acid that is employed to reduce the metal precursor. In addition, it is important to highlight the absence of Pt crystalline oxides at all catalysts. However, the presence of Pt amorphous oxides should not be ruled out, since the oxygen content in graphenic-based materials is high (see Table 2). The most important crystallographic parameters of Pt-based catalysts are depicted in Table 1, in which similar interplanar spacing for all catalysts, smaller crystallite size for Pt/N-rGO than Pt/C and Pt/rGO-TT, and a small but visible lattice contraction in graphenic-based catalysts are discerned.

**Table 2.** Composition acquired by energy dispersive X-ray analysis (EDX) analysis and \* elemental analysis for all studied materials.

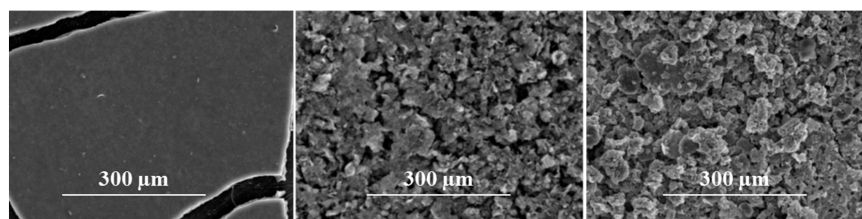
Material	Composition (% Weight)		
	C	O	N *
Graphite	80.0	20.0	-
Carbon	96.5	3.5	-
GO	48.0	52.0	-
rGO-TT	75.3	24.7	-
N-rGO	73.0	21.0	6.0
Pt/C	96.4	3.6	-
Pt/rGO-TT	86.9	13.1	-
Pt/N-rGO	78.3	15.7	6.0

Scanning electron spectroscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was employed to study the morphology, distribution, surface topography, and semi-quantitative bulk composition of the catalysts. The amount of Pt incorporated into each sample was close to the nominal value ( $19.0 \pm 1.5$  wt %). Figure 2 displays SEM images in the microscale for all materials synthesized. Pt/C reveals a smooth and homogeneous surface, while a granular and porous structure is observed at Pt/rGO-TT and Pt/N-rGO.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21



**Figure 2.** Scanning electronic microscopy (SEM) images for Pt/C (left panel), Pt/rGO-TT (middle panel), and Pt/N-rGO (right panel).

Table 2 discloses a strong increment of the oxygen content after GO production, which is reduced in the first stage after rGO-TT and N-rGO formation, and in the second stage after Pt deposition. The last stage is in agreement with the X-ray diffraction pattern of N-rGO, as the small peak associated with oxide species disappears after the addition of formic acid. It is noteworthy that even after Pt deposition, both graphenic catalysts show a higher amount of oxygen than carbon-supported Pt.

Raman spectroscopy (spectra are not shown) was employed to study the structural changes, the disorder degree, and the crystallographic size in the basal plane ( $L_a$ ) of graphenic materials. With this end, the following equation was employed [27,28]:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (1)$$

where  $\lambda_l$  is the excitation wavelength of the laser (532 nm),  $I_D$  is the peak intensity at  $1360 \text{ cm}^{-1}$  (associated to  $\text{sp}^3$  carbon domains), and  $I_G$  is the peak intensity at  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (related to  $\text{sp}^2$  bonds into the graphitic grid). The main results indicate an increment of the disorder ( $I_D/I_G \sim 0.9$ ) compared to graphite ( $I_D/I_G \sim 0.15$ ), and the similar  $L_a \sim 20 \text{ nm}$  for Vulcan carbon and all graphenic materials. The latter is the expected result, since structural disorder by edges, finite size, and carbon hybridization by heteroatom–C bond formation is usually reported in this type of materials [15,18].

Morphology, particle size, and agglomeration degree were studied by transmission electron microscopy (TEM). Figure 3 shows TEM images of Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO catalysts. Meanwhile, Figures S1–S3 depict high-resolution TEM images for all electrocatalysts employed in the current work. Spherical Pt nanoparticles are homogeneously dispersed on carbon sheets; however, the agglomeration degree increases with the amount of oxygen in the catalyst in the subsequent way: Pt/C < Pt/rGO-TT < Pt/N-rGO. Therefore, Pt nanoparticles seem to nucleate and grow referentially at surface oxygenated sites. Regarding the particle sizes, Figure 3 includes histograms for each catalyst, and shows increments in the following way: Pt/ N-rGO ( $3.14 \pm 0.50 \text{ nm}$ ) < Pt/C ( $3.28 \pm 0.25 \text{ nm}$ ) < Pt/rGO-TT ( $3.32 \pm 0.43 \text{ nm}$ ). The last is in agreement with the trend observed for the crystallite size values calculated by XRD, although the values are slightly lower than those achieved by TEM, which is expected (i.e., crystallite size  $\leq$  grain size  $\leq$  particle size).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out to identify and quantify the surface composition and the chemical state of the elements (see Table 3). Deconvoluted spectra for Pt, C, O, and N are presented in Figures 4 and 5. The Pt 4f signal (Figure 4) is resolved into three doublets in all electrocatalysts. The most intense Pt  $4f_{7/2}$  component at lower binding energy is attributed to metallic Pt<sup>0</sup>, while the second doublet is assigned to Pt<sup>2+</sup>, and the third doublet at higher binding energy is related to the higher oxidation state of Pt<sup>4+</sup>. According to Table 3, there is a peak shift of metallic Pt to a lower binding energy for graphenic-based supports. The latter indicates a charge transfer from graphenic-based supports to platinum. However, Pt<sup>2+</sup> species (i.e., PtO) increase to the detriment of metallic Pt at Pt/N-rGO material.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

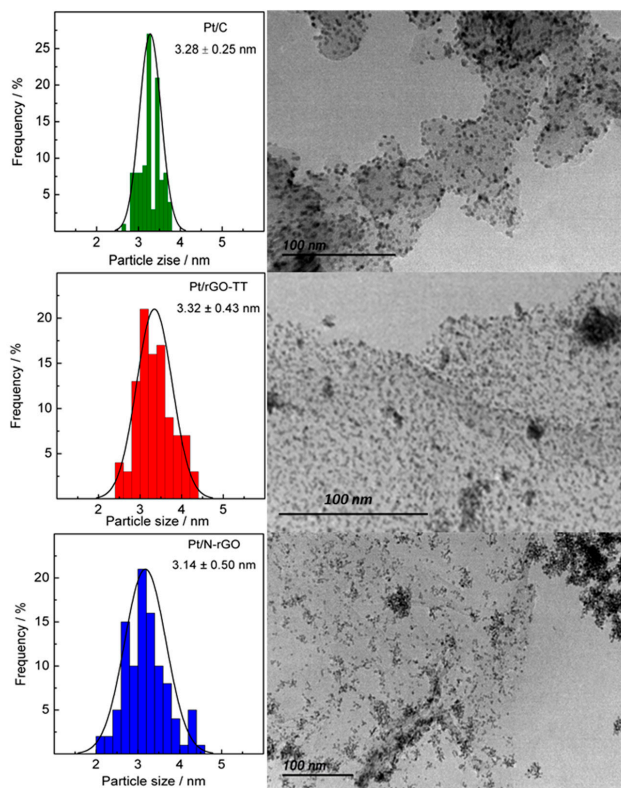


Figure 3. Transmission electron micrographs and particle size distribution histograms of the catalysts.

Table 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the catalysts.

Elements	Pt4f	C1s	O1s
Catalysts			
Pt/C	Pt <sup>0</sup> 71.5 (62)	C-C 284.6 (81)	Pt oxides 530 (5)
	Pt <sup>2+</sup> 72.4 (31)	C-N -	O=C 531.1 (10)
	Pt <sup>4+</sup> 73.5 (7)	C-OH 285.8 (14)	OH-C 532.8 (72)
		C=O 287 (4)	O-C=O 534.1 (13)
		O-C=O 289.1 (1)	H <sub>2</sub> O -
Pt/rGO-TT	Pt <sup>0</sup> 71.2 (63)	C-C 284.6 (68)	Pt oxides 530 (3)

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Table 3. Cont.

Elements	Pt4f	C1s	O1s					
<b>Catalysts</b>								
Pt/rGO-TT	Pt <sup>2+</sup>	72.3 (30)	C-N -	O=C 531.2 (23)				
	Pt <sup>4+</sup>	74.3 (7)	C-OH	285.8 (15)	OH-C 532.9 (58)			
			C=O	287 (10)	O-C=O 533.9 (9)			
			O-C=O	288.7 (7)	H <sub>2</sub> O 535.2 (7)			
Pt <sup>0</sup>	71.2 (49)	C-C	284.5 (52)	Pt oxides 530.1 (4)				
Pt/N-rGO	Pt <sup>2+</sup>	72.1 (42)	C-N	285.3 (14)	O=C 531.2 (33)	<b>N1s</b>		
	Pt <sup>4+</sup>	74.0 (10)	C-OH	285.9 (12)	OH-C 532.7 (48)		Pyridinic 398.7 (29)	
			C=O	287.1 (12)	O-C=O		534 (12)	Pyrrolic 400.2 (49)
			O-C=O	288.5 (10)	H <sub>2</sub> O		535 (2)	Quaternary 401.2 (22)
			$\pi-\pi$	290.0 (2)	-		-	-

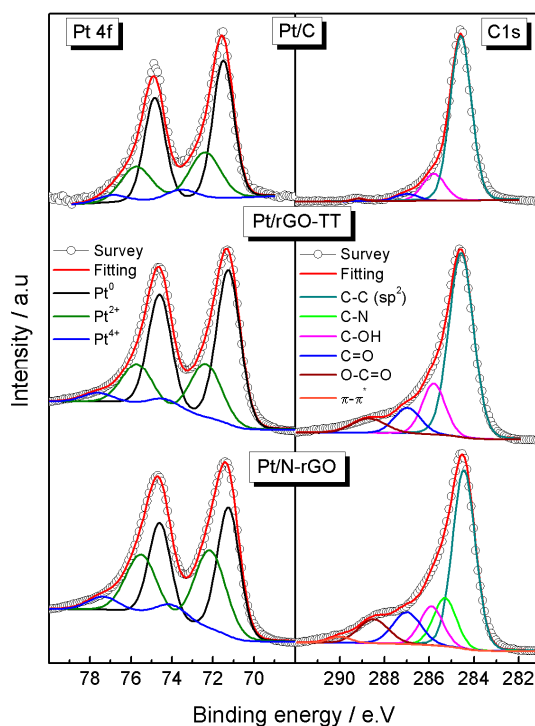


Figure 4. Pt 4f (left panels) and C1s (right panels) XPS spectra of the catalysts.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

The C1s signal provides detailed information about the presence of oxygen and nitrogen species bonded to carbon atoms (Figure 4). As can be seen, the carbon signal is mainly composed by graphitic carbon (C1), followed by different oxygenated species at higher binding energy values, such as C–OH (C3), C=O (C4), and carboxylic bonds (C5) [29]. In addition to these signals, Pt/NrGO reveals an additional component at ca. 285.3 (C2) ascribed to nitrogen species bonded to carbon atoms. Indeed, the strong N1s signal (Figure 5) confirms that the last statement since the nitrogen species, such as pyridinic, pyrrolic, and N-quaternary, are clearly identified. Also, a small but visible signal at ca. 289 eV ascribed to a  $\pi$ - $\pi^*$  shakeup satellite for Pt/Vulcan and Pt/NrGO catalysts is observed [30].

Interestingly, the O1s signal (Figure 5) reveals different surface oxygenated species, which strongly depend on the substrate. In agreement with the C1s signal, C=O (O2:~531.05  $\pm$  0.05 eV) and C–OH (O3:~533.5  $\pm$  0.5 eV) species are the main components for all materials [29]. Signals related to carboxyl groups (O4) and platinum oxides (O1) appear in minor proportion, while intercalated water (O5) is only perceived at graphenic materials. On the other hand, Pt/NrGO shows similar intensities for C–OH and C=O species, and the most intense component is associated to C–O species. All XPS information is summarized in Table 3.

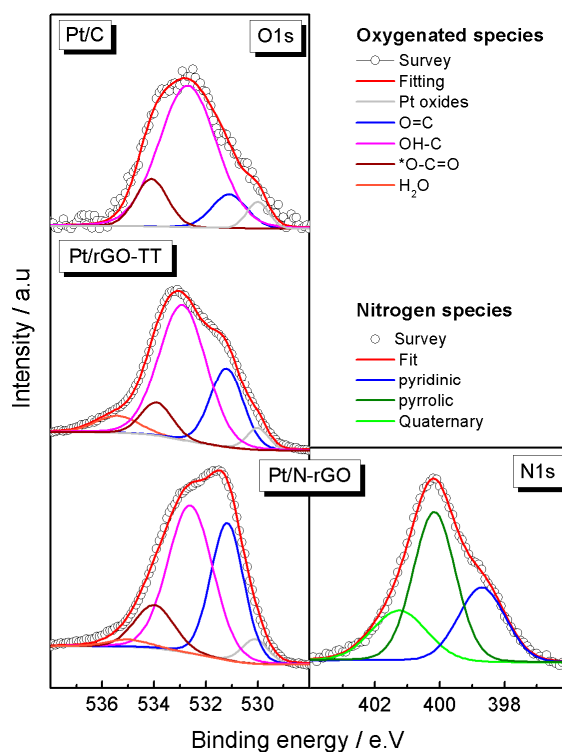


Figure 5. O1s (left panels) and N1s (right panel) XPS spectra of the catalysts.

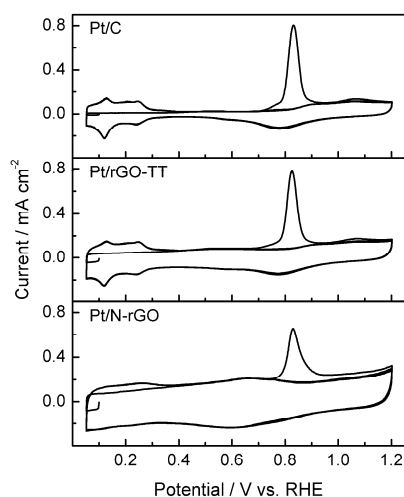
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

### 3.2. Electrochemical Characterization

CO stripping experiments were performed to (i) characterize the catalyst surface; (ii) achieve catalytic activity towards CO oxidation, which is one of the most important catalyst poisons; and (iii) acquire the electroactive surface area (ESA). Figure 6 shows a similar CO oxidation peak value ( $CO_P = 0.83$  V) for all catalysts. Noticeable, Pt/N-rGO reveals a broader CO oxidation peak, with an anodic tail that ends at 1.2 V. Additionally, the onset potential for the CO oxidation reaction is 0.70 V for Pt/rGO-TT, 0.72 V for Pt/C, and 0.75 V for Pt/N-rGO. These parameters indicate a higher CO tolerance for Pt/rGO-TT than for Pt/C, and the even lower one for Pt/N-rGO. Also, an increase of the double-layer capacitive current is observed at graphenic-based materials, especially relevant for Pt/N-rGO. The latter results and the low catalytic activity towards the CO oxidation on Pt/N-rGO may be ascribed to the high amount of surface-oxygenated species, i.e., PtO and PtO<sub>2</sub>. Regarding the ESA, the values increase in the following way: Pt/rGO-TT (8.2 cm<sup>2</sup>) < Pt/N-rGO (9.1 cm<sup>2</sup>) < Pt/C (12.6 cm<sup>2</sup>). The last is in agreement with TEM analysis, in which high Pt agglomeration degree was detected at graphenic-based catalysts.



**Figure 6.** CO stripping voltammograms recorded at Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO catalysts in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_{ad} = 0.1$  V; scan rate = 0.02 V s<sup>-1</sup>.

The catalytic performance toward the methanol oxidation reaction (MOR) was evaluated by potentiodynamic (Figure 7) and potentiostatic (Figure 8) experiments. Figure 7 shows the lowest performance for Pt/N-rGO toward the MOR, which is in disagreement with what has been reported by other authors [31,32]. This different catalytic performance may be ascribed to the elevated amount of Pt surface oxide species (PtO and PtO<sub>2</sub> observed by XPS analysis) by using the caffeine route for the synthesis of the N-rGO, which inhibits the methanol adsorption step (see below).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21



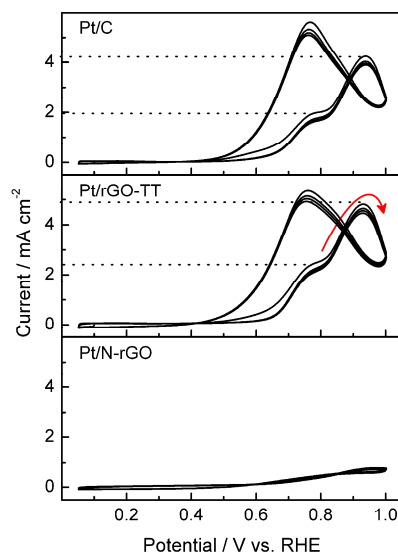


Figure 7. Methanol oxidation recorded for Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO catalysts in 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Scan rate = 0.02 V s<sup>-1</sup>.

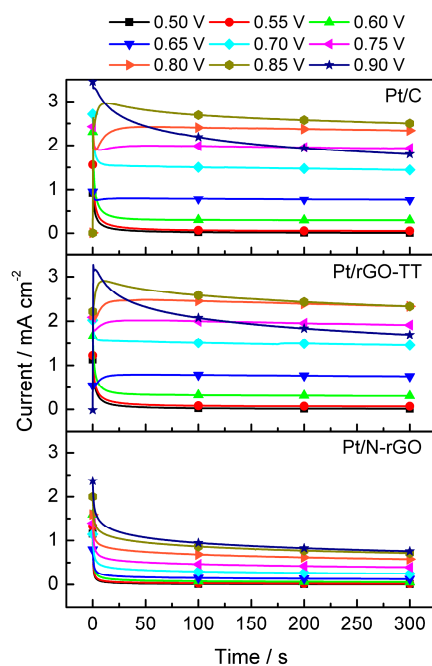


Figure 8. Current transients for methanol oxidation on Pt/C, Pt/rGO-TT, and Pt/N-rGO catalysts in 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $E_i = 0.05$  V,  $0.50$  V  $\leq E_f \leq 0.90$  V.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

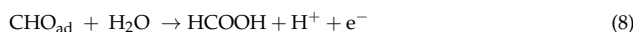
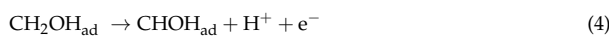
22/07/2019 09:20:21

Additionally, similar voltammetric profiles with comparable onset potentials (~0.5 V) and analogous anodic ( $E_{pa} \sim 0.93$  V) and cathodic ( $E_{pc} \sim 0.76$  V) peak potentials are observed for Pt/rGO-TT and Pt/C. However, a close inspection of Figure 7 reveals higher anodic currents at Pt/rGO-TT than Pt/C during the positive sweep potential. Indeed, the pre-peak at ca. 0.77 V reveals higher current density at Pt/rGO-TT ( $2.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) than at Pt/C ( $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ ). The current peak during the anodic sweep ( $j_{pa}$ ) is  $4.9 \text{ mA cm}^{-2}$  at Pt/rGO-TT and  $4.2 \text{ mA cm}^{-2}$  at Pt/C, while the current peak during the cathodic sweep ( $j_{pc}$ ) is  $5.4 \text{ mA cm}^{-2}$  at Pt/rGO-TT and  $5.6 \text{ mA cm}^{-2}$  at Pt/C. The  $j_{pa}/j_{pc}$  ratio is usually employed to estimate the tolerance of the catalyst to adsorbed reaction intermediates (mainly  $\text{CO}_{ad}$ ). Pt/C shows the lowest  $j_{pa}/j_{pc}$  value and appears as the catalyst with the highest tolerance, which is not in agreement with the CO stripping experiments in Figure 6. However, a recent work states that the  $j_{pc}$  is not related to a residual intermediate of the MOR, and the  $j_{pa}/j_{pc}$  ratio is associated with the oxophilicity degree of the catalyst [33]. Thus, higher  $j_{pa}/j_{pc}$  value indicates higher oxophilicity degree, and consequently, Pt/rGO-TT appears to be the material with the highest oxophilicity. The last is in agreement with the physicochemical characterization, as well as with the CO stripping experiments, in which Pt/rGO-TT reveals the highest CO tolerance.

Figure 7 depicts current transients achieved from an initial potential of 0.05 V, in which methanol does not oxidize, to a final potential ( $0.50 \leq E \leq 0.90$  V) where the MOR takes place. In agreement with potentiodynamic experiments, Pt/N-rGO develops the lowest performance toward the MOR in all potential ranges studied. In the same way, Pt/rGO-TT and Pt/C reveal similar better performance toward the alcohol oxidation. Interestingly, Pt/rGO-TT and Pt/C develops inflection points at short times at the same potential range ( $0.65 \leq E \leq 0.75$ ), where the onset potential for the CO removal (Figure 5) and the pre-peak at the potentiodynamic experiments in presence of methanol is observed (Figure 6). This result suggests a change of rate-determining step (RDS), which may be attributed to an enhancement of the water dissociation reaction (i.e.,  $\text{OH}_{ad}$  formation) necessary to remove CO from the catalyst surface [34,35]. Additionally, it is observed that at  $E \geq 0.85$  V (anodic peak during the positive sweep potential, Figure 6), the current decay is faster at Pt/rGO-TT and Pt/C, which is related to the low performance of Pt oxide surface toward the MOR [36].

Further characterization of the catalytic activity of the synthesized materials was carried out by a Tafel plot analysis. A Tafel slope is usually employed to determine the rate-determining step (RDS), and therefore, the reaction mechanism may be inferred from Tafel slope values. Figure 9 depicts a Tafel plot obtained from the current transients of methanol oxidation for the three catalysts (Figure 8) at different final potentials ( $0.50 \leq E \leq 0.90$  V) in an acidic medium. Pt/C shows a Tafel slope of  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ , while Pt/rGO-TT and Pt/C reveal a Tafel slope of  $75 \text{ mV dec}^{-1}$ . In order to clarify the operating reaction mechanism on the catalysts involved in the current work, the main steps for MOR are briefly described.

First there is the electrosorption and dehydrogenation of methanol onto a suitable surface. The complete electrosorption and dehydrogenation steps yield to adsorbed carbon monoxide ( $\text{CO}_{ad}$ ), otherwise formaldehyde and formic acid may be produced [37]:



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

Second, there is the electrooxidation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Water dissociation on the catalyst surface (formation of adsorbed OH) is needed to perform the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oxidation to  $\text{CO}_2$ , and consequently liberate the catalyst surface [31,38,39]:



A Tafel slope of  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  suggests that the rate-determining step is related to the first electrochemical step, and therefore the rate of MOR at Pt/N-rGO is limited by the “electrosorption and dehydrogenation step”, i.e., Reaction 3. The latter is in complete agreement with the low current developed by the Pt/N-rGO materials during the MOR, and should be ascribed to a non-suitable surface for methanol dehydrogenation, which is comprised of strongly bonded oxygen species onto the surface, i.e., PtO and  $\text{PtO}_2$  [36]. On the other hand, a Tafel slope close to  $60 \text{ mV dec}^{-1}$  (Pt/C and Pt/rGO-TT) indicates a chemical reaction after an electrochemical reaction as the RDS, i.e., the surface diffusion of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  toward the active site (reaction 11). Both materials revealed similar catalytic performance toward the MOR, although a slight enhancement of the CO tolerance at Pt/rGO-TT was perceived. The last seems to be related to electronic effects (charge transfer from rGO-TT to Pt) and to a higher amount of C–OH species onto the graphenic-based catalyst (bifunctional effect).

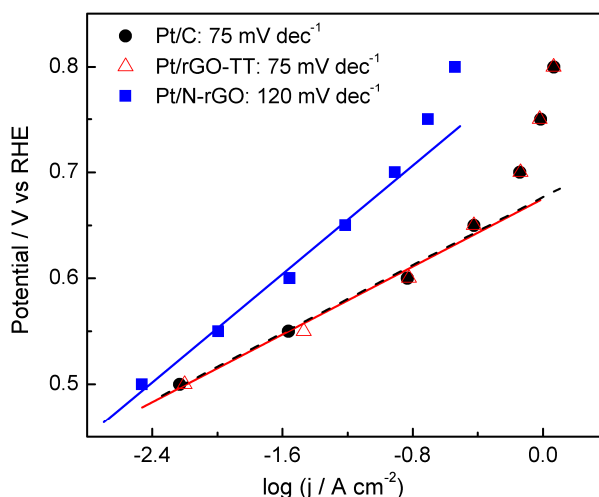


Figure 9. Tafel plots obtained at 300 s from Figure 8.

#### 4. Conclusions

Graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO-TT), nitrogen-modified rGO (N-rGO), and carbon-supported Pt materials using these supports were successfully synthesized and fully characterized. Results have shown that the support conditions the state of oxidation of metal nanoparticles at the surface of the catalysts, which control the activity of a specific electrochemical reaction. Indeed, a small addition of nitrogen into the catalyst support induces a change of the rate-determining step from a chemical reaction after an electrochemical reaction to the first electron. Thus, Pt/N-rGO displays the worst performance toward the methanol oxidation reaction, while

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 22/07/2019 01:46:49

Gonzalo García Silvestro  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 06:45:40

Elena María Pastor Tejera  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

22/07/2019 09:20:21

Pt/rGO-TT not only enhances the catalytic activity toward the alcohol oxidation, but also toward the most important catalyst poison.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2571-9637/2/1/2/s1>, Figure S1: TEM image for Pt/C electrocatalyst, Figure S2. TEM image for Pt/rGO-TT electrocatalyst, Figure S3. TEM image for Pt/N-rGO electrocatalyst.

**Author Contributions:** Data curation, G.A. and S.J.M.; Formal analysis, L.M.R.-G.; Writing – original draft, R.R.; Writing – review & editing, E.P. and G.G.

**Acknowledgments:** The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) has supported this work under project ENE2017-83976-C2-2-R (co-funded by FEDER). L.M.R. thanks the ACIISI for his PhD fellowships. G.G. acknowledges the Viera y Clavijo program (ACIISI and ULL) for financial support.

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

## References

- Guillén-Villafuerte, O.; Guil-López, R.; Nieto, E.; García, G.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E.; Fierro, J.L.G. Electrocatalytic Performance of Different Mo-Phases Obtained during the Preparation of Innovative Pt-MoC Catalysts for DMFC Anode. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 7171–7179. [CrossRef]
- Li, M.; Adzic, R.R. Low-Platinum-Content Electrocatalysts for Methanol and Ethanol Electrooxidation. In *Lecture Notes in Energy*; Shao, M., Ed.; Springer: London, UK, 2013; Volume 9, pp. 1–25.
- Pérez-Rodríguez, S.; Corengia, M.; García, G.; Zinola, C.F.; Lázaro, M.J.; Pastor, E. Gas Diffusion Electrodes for Methanol Electrooxidation Studied by a New DEMS Configuration: Influence of the Diffusion Layer. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 7141–7151. [CrossRef]
- Huang, L.; Zhang, X.; Wang, Q.; Han, Y.; Fang, Y.; Dong, S. Shape-Control of Pt–Ru Nanocrystals: Tuning Surface Structure for Enhanced Electrocatalytic Methanol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1142–1147. [CrossRef] [PubMed]
- 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]
- Calderón, J.C.; García, G.; Querejeta, A.; Alcaide, F.; Calvillo, L.; Lázaro, M.J.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E. Carbon Monoxide and Methanol Oxidations on Carbon Nanofibers Supported Pt-Ru Electrodes at Different Temperatures. *Electrochim. Acta* **2015**, *186*, 359–368. [CrossRef]
- 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]
- Rizo, R.; García, G.; Pastor, E. Methanol Oxidation on Bimetallic Electrode Surfaces. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; Volume 5, pp. 719–729.
- Anitha, V.C.; Zazpe, R.; Krbal, M.; Yoo, J.; Sopha, H.; Prikryl, J.; Cha, G.; Slang, S.; Schmuki, P.; Macak, J.M. Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes Decorated by Pt Nanoparticles Using ALD: An Efficient Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *J. Catal.* **2018**, *365*, 86–93. [CrossRef]
- Wasmus, S.; Küwer, A. Methanol Oxidation and Direct Methanol Fuel Cells: A Selective Review. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 14–31. [CrossRef]
- Planes, G. a.; García, G.; Pastor, E. High Performance Mesoporous Pt Electrode for Methanol Electrooxidation. A DEMS Study. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 839–844. [CrossRef]
- Martínez Huerta, M.V.; García, G. Fabrication of Electro-Catalytic Nano-Particles and Applications to Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In *Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells*; Leung, D.Y.C., Xuan, J., Eds.; Sustainable Energy Developments; CRC Press: London, UK, 2015; pp. 95–129.
- Rizo, R.; Sebastián, D.; Rodríguez, J.L.; Lázaro, M.J.; Pastor, E. Influence of the Nature of the Carbon Support on the Activity of Pt/C Catalysts for Ethanol and Carbon Monoxide Oxidation. *J. Catal.* **2017**, *348*, 22–28. [CrossRef]

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

14. Rizo, R.; Arán-Ais, R.M.; Padgett, E.; Muller, D.A.; Lázaro, M.J.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J.M.; Pastor, E.; Abruña, H.D. Pt-Richcore/Sn-Richsubsurface/Ptskin Nanocubes As Highly Active and Stable Electrocatalysts for the Ethanol Oxidation Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3791–3797. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Rivera, L.M.; Fajardo, S.; Arévalo, M.D.C.; García, G.; Pastor, E. S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2017**, *7*, 278. [[CrossRef](#)]
16. Zhu, Y.; Chen, G.; Zhong, Y.; Zhou, W.; Shao, Z. Rationally Designed Hierarchically Structured Tungsten Nitride and Nitrogen-Rich Graphene-Like Carbon Nanocomposite as Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700603. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Liang, H.; Li, C.; Chen, T.; Cui, L.; Han, J.; Peng, Z.; Liu, J. Facile Preparation of Three-Dimensional Co 1-x S/Sulfur and Nitrogen-Codoped Graphene/Carbon Foam for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* **2018**, *378*, 699–706. [[CrossRef](#)]
18. Rivera, L.M.; García, G.; Pastor, E. Novel Graphene Materials for the Oxygen Reduction Reaction. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *9*, 233–239. [[CrossRef](#)]
19. Sun, M.; Liu, H.; Liu, Y.; Qu, J.; Li, J. Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1250–1269. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Chen, D.; Tang, L.; Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3157–3180. [[CrossRef](#)]
22. Chetty, R.; Kundu, S.; Xia, W.; Bron, M.; Schuhmann, W.; Chirila, V.; Brandl, W.; Reinecke, T.; Muhler, M. PtRu Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes as Catalyst for Methanol Electrooxidation. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4208–4215. [[CrossRef](#)]
23. Maiyalagan, T. Synthesis and Electro-Catalytic Activity of Methanol Oxidation on Nitrogen Containing Carbon Nanotubes Supported Pt Electrodes. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *80*, 286–295. [[CrossRef](#)]
24. Sebastián, D.; Nieto-Monge, M.J.; Pérez-Rodríguez, S.; Pastor, E.; Lázaro, M.J. Nitrogen Doped Ordered Mesoporous Carbon as Support of PtRu Nanoparticles for Methanol Electro-Oxidation. *Energies* **2018**, *11*, 831. [[CrossRef](#)]
25. Antonietti, M.; Oschatz, M. The Concept of “Noble, Heteroatom-Doped Carbons,” Their Directed Synthesis by Electronic Band Control of Carbonization, and Applications in Catalysis and Energy Materials. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706836. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Ambrosi, A.; Chua, C.K.; Latiff, N.M.; Loo, A.H.; Wong, C.H.A.; Eng, A.Y.S.; Bonanni, A.; Pumera, M. Graphene and Its Electrochemistry—An Update. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2458–2493. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Zickler, G.A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O. A Reconsideration of the Relationship between the Crystallite Size La of Carbons Determined by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3239–3246. [[CrossRef](#)]
28. Cançado, L.G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y.A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L.N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M.A. General Equation for the Determination of the Crystallite Size La of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 163106. [[CrossRef](#)]
29. Wagner, C.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J.F.; Muilenberg, G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, G.E., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, USA, 1979.
30. Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-Ray-Based Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17009–17019. [[CrossRef](#)]
31. Liu, D.; Li, L.; You, T. Superior catalytic performances of platinum nanoparticles loaded nitrogen-doped graphene toward methanol oxidation and hydrogen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *487*, 330–335. [[CrossRef](#)]
32. Xiong, B.; Zhou, Y.; Zhao, Y.; Wang, J.; Chen, X.; O’Hayre, R.; Shao, Z. The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon N. Y.* **2013**, *52*, 181–192. [[CrossRef](#)]
33. Chung, D.Y.; Lee, K.J.; Sung, Y.E. Methanol Electro-Oxidation on the Pt Surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9028–9035. [[CrossRef](#)]

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21

34. García, G.; Koper, M.T.M. Carbon Monoxide Oxidation on Pt Single Crystal Electrodes: Understanding the Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2064–2072. [[CrossRef](#)]
35. García, G. Correlation between CO Oxidation and H Adsorption/Desorption on Pt Surfaces in a Wide PH Range: The Role of Alkali Cations. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 459–462. [[CrossRef](#)]
36. Iwasita, T. Electrocatalysis of Methanol Oxidation. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3663–3674. [[CrossRef](#)]
37. Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Guil-López, R.; Nieto, E.; Rodríguez, J.L.; Fierro, J.L.G.; Pastor, E. Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO<sub>3</sub>/C (X = Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, Mo<sup>0</sup>) electrodes at different temperatures. *J. Power Sources* **2013**, *231*, 163–172. [[CrossRef](#)]
38. Gisbert, R.; García, G.; Koper, M.T.M. Oxidation of carbon monoxide on poly-oriented and single-crystalline platinum electrodes over a wide range of pH. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2443–2449. [[CrossRef](#)]
39. Gilman, S. The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The “Reactant-Pair” Mechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 70–80. [[CrossRef](#)]



© 2019 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/>).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2038358 Código de verificación: w/+L0rYY

Firmado por: Luis Miguel Rivera Gavidia UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 22/07/2019 01:46:49
Gonzalo García Silvestro UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 06:45:40
Elena María Pastor Tejera UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	22/07/2019 09:20:21