

Curso 2006/07
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/13
I.S.B.N.: 978-84-7756-758-5

GONZALO GARCÍA SILVESTRO

**Estudios espectroelectroquímicos sobre
electrocatalizadores para uso
en celdas de combustible**

Directores

**ELENA M. PASTOR TEJERA
JOSÉ LUIS RODRÍGUEZ MARRERO**



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

A Elena Pastor y a Gabriela Lacconi, mi formación es fruto de ellas

Al Pollo y sus integrantes, por hacer más placentera mi vida en Tenerife

*A mi familia y a mis amigos de toda la vida de Córdoba, por su apoyo constante durante
todos estos años fuera de Argentina*

La siguiente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección de la Dra. Elena M. Pastor Tejera y el Dr. José Luis Rodríguez Marrero, a quienes expreso mi gratitud.

Asimismo quiero hacer constar mi más profundo agradecimiento al Dr. Ernesto Rafael González del Instituto de Química de San Carlos, Universidad de San Pablo (Brasil), al Dr. Volkmar M. Schmidt del Instituto de Ingeniería de Procesos Electroquímicos, Universidad de Mannheim de Ciencias Aplicadas (Alemania), al Dr. Vincenzo Antonucci y al Dr. Antonino Aricó del Instituto CNR-ITAE (Italia), al Dr. César A. Barbero del Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto (Argentina), por la acogida recibida durante mi estancia en estos laboratorios, permitiéndome realizar parte de los estudios que se presentan en esta Tesis Doctoral.

Agradecer al Ministerio de Educación Cultura y Deporte por la financiación de esta Tesis Doctoral.

Asimismo, deseo mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr. Carlos D. García y a la Dra. Erica S. Forzani por introducirme en el mundo de la investigación. Al Dr. Vicente Macagno y al Dr. Carlos P. De Pauli por enseñarme que no existe sólo un método de investigación y que éste depende de cada persona. Al Dr. Gabriel A. Planes por sus sugerencias, su dedicación y su apoyo, contribuyendo de forma totalmente desinteresada a mi formación.

Finalmente, me gustaría dejar por escrito mi más sincera gratitud a todas las buenas personas que he conocido en los distintos Centros de Investigación que he concurrido a lo largo de toda esta temporada. Enumerar a todos sería una tarea difícil, pero ellos saben que siempre los recuerdo y los recordaré.

La Laguna, a 16 de Febrero de 2007.

ÍNDICE

0	Resumen	1
	Summary	9
1	Introducción	15
1.1	Antecedentes y motivación	17
1.2	Tipos de pilas de combustible	18
1.2.1	Pilas de combustible alcalinas (AFCs)	20
1.2.2	Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)	20
1.2.3	Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFCs)	21
1.2.4	Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs)	21
1.2.5	Pilas de combustible de electrolito polimérico sólido (PEMFCs)	22
1.2.6	Pilas de combustible de metanol directo (DMFCs)	24
1.3	Objetivos de la Tesis Doctoral	27
1.3.1	Estudios por FTIRS de la tolerancia al CO de catalizadores para PEMFC (Capítulo 3)	28
1.3.2	Investigación de nanocatalizadores de Pt-Ru para la electrooxidación de metanol a baja temperatura (Capítulo 4)	29
1.3.3	Aleaciones de PtCr soportadas sobre carbón para la reducción de oxígeno en DMFCs (Capítulo 5)	30
1.3.4	Síntesis y estudio por DEMS de electrodos mesoporosos de Pt y Pt-Ru (Capítulo 6)	31
1.3.5	Estudios por PBD de catalizadores para PEMFCs (Capítulo 7)	32
1.4	Referencias	34
2	Experimental	39
2.1	Instrumentación	41
2.2	Disoluciones	41
2.3	Celda electroquímica convencional	41
2.4	Electrodos	43
2.4.1	Electrodos de trabajo	43
2.4.1.1	Metodología de síntesis de catalizadores soportados en carbono	43
2.4.1.2	Metodología de síntesis de catalizadores nanoestructurados no soportados	46
2.4.2	Electrodo de referencia	47
2.4.3	Contraelectrodo	47
2.5	Técnicas de caracterización electroquímica	47
2.5.1	Aspectos teóricos de la voltamperometría cíclica	47
2.5.2	Aspectos teóricos de la cronoamperometría	51
2.5.3	Aspectos experimentales de las técnicas de caracterización electroquímica	51
2.5.3.1	Estudio con metanol en disolución	52
2.5.3.2	Estudio de la oxidación de los adsorbatos del CO	53
2.6	Referencias	53
3	Estudios por FTIRS de la tolerancia al CO de catalizadores para PEMFC	55
3.1	Introducción	57
3.2	FTIRS para estudios electroquímicos <i>in situ</i>	57

3.2.1	Aspectos teóricos	57
3.2.1.1	Intensidad de banda	59
3.2.1.2	Regla de selección de la superficie	62
3.2.2	Aspectos experimentales	63
3.2.2.1	Celda espectroelectroquímica	64
3.3	Procedimiento experimental	65
3.4	Resultados y discusión	66
3.5	Referencias	72
4	Investigación de nanocatalizadores de Pt-Ru para la electrooxidación de metanol a baja temperatura	75
4.1	Introducción	77
4.2	Procedimiento experimental	77
4.2.1	Experimentos electroquímicos	77
4.2.2	Caracterización fisicoquímica de los electrodos y catalizadores	78
4.3	Resultados	79
4.3.1	Análisis fisicoquímico	79
4.3.2	Voltamperometría cíclica	83
4.3.3	Medidas de corriente estacionaria	86
4.3.4	Experimentos de polarización	87
4.3.5	Oxidación del CO adsorbido	89
4.4	Discusión	92
4.5	Referencias	94
5	Aleaciones de PtCr soportadas sobre carbón para la reducción de oxígeno en DMFCs	95
5.1	Introducción	97
5.2	Aspectos teóricos de las celdas de combustible PEMFCs y DMFCs	97
5.3	Aspectos experimentales de las celdas de combustible PEMFCs Y DMFCs	99
5.4	Electrodo de disco rotatorio	103
5.5	Procedimiento experimental	105
5.5.1	Caracterización física de los electrocatalizadores	105
5.5.2	Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores	105
5.6	Resultados y discusión	106
5.7	Referencias	118
6	Síntesis y estudio por DEMS de electrodos mesoporosos de Pt y Pt-Ru	121
6.1	Introducción	123
6.2	Espectrometría de masas diferencial electroquímica	123
6.2.1	Aspectos teóricos	123
6.2.2	Aspectos experimentales	126
6.2.2.1	Celda espectroelectroquímica convencional	127
6.2.2.2	Electrodos	127
6.2.2.3	Celda de flujo de capa delgada	129
6.3	Procedimiento experimental	132
6.4	Resultados	133
6.4.1	Preparación y caracterización del electrodo	133
6.4.2	Oxidación del CO sobre Pt MP	135
6.4.3	Oxidación del metanol sobre Pt MP	135

6.4.4	Investigación por DEMS	137
6.4.5	Modificación superficial del Pt MP con Ru	141
6.5	Referencias	148
7	Estudios por PBD de catalizadores para PEMFCs	151
7.1	Introducción	153
7.2	PBD para estudios electroquímicos <i>in situ</i>	153
7.2.1	Aspectos teóricos	153
7.2.1.1	Cronodeflectometría de salto de potencial	156
7.2.1.2	Voltamperometría deflectométrica de muestreo	157
7.2.2	Aspectos experimentales	158
7.3	Procedimiento experimental	159
7.4	Resultados y discusión	160
7.4.1	Electrodo MP-Pt en ácido perclórico 1 M	160
7.4.2	Electrodo de Pt MP en ácido sulfúrico 1 M	162
7.4.3	Oxidación de monóxido de carbono adsorbido en electrodos de Pt MP y Pt/C en ácido sulfúrico 1 M	166
7.5	Referencias	168
8	Conclusiones	171
	Conclusions	176
9	Publicaciones	179

RESUMEN

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, las más apropiadas para suministrar energía a dispositivos portátiles, vehículos eléctricos y medios de transporte, son las de electrolito polimérico (PEMFCs) y metanol directo (DMFCs) debido a sus bajas temperaturas de trabajo (60–100 °C) y a su rápida puesta en funcionamiento. Los catalizadores más utilizados en el ánodo de estas celdas son el platino y sus aleaciones. Teniendo en cuenta que la catálisis es un fenómeno de superficies, un aspecto a considerar en el diseño de los catalizadores es que presenten un área superficial elevada. Con este propósito, la fase activa del catalizador se dispersa sobre un soporte conductor, que en este caso es carbón. Sin embargo, el desarrollo de las PEMFCs, desde el punto de vista de los electrocatalizadores, está limitado por el envenenamiento del catalizador del ánodo con CO, el cual está presente como impureza en el gas de reformado que se utiliza como fuente de H₂ para estas celdas. Por ello, en la actualidad gran parte de las investigaciones están dirigidas a la preparación de ánodos tolerantes al CO. En presencia de 50–100 ppm de CO en el combustible, las aleaciones de Pt-Ru soportadas en carbón han mostrado una actividad electrocatalítica mayor que el Pt puro.

En el caso de las DMFCs, las aleaciones de Pt-Ru soportadas en carbón también han sido ampliamente utilizadas, ya que incrementan la velocidad de oxidación de metanol respecto al Pt, siendo la relación atómica de Pt:Ru de 1:1 la más empleada. El rendimiento en las DMFCs está limitado por varios problemas, tanto de cinética de las reacciones electrónicas como de traspaso de metanol a través de la membrana desde el ánodo hacia el cátodo.

De hecho, un buen catalizador para el ánodo de estas celdas tiene que combinar una alta actividad hacia la deshidrogenación de metanol con una mejora a la tolerancia del veneno catalítico (CO). Para mejorar el rendimiento de los electrocatalizadores, existen varios factores a considerar: cambios en la distancia interatómica Pt-Pt por efecto de la aleación, la composición de esta última, el área superficial, y en consecuencia, el tamaño de partícula, y los efectos electrónicos que afectan la configuración del Pt, así como la posibilidad de actuación del mecanismo bifuncional.

En relación a los materiales utilizados en el cátodo de estos dispositivos, el Pt es el metal que muestra la mayor actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno. Se han empleado aleaciones de Pt con numerosos metales de transición como

catalizadores, con el fin de mejorar la actividad catalítica, la tolerancia hacia el metanol y reducir el costo del material. Dos factores que afectan de forma importante la actividad de estos catalizadores son la dispersión y la homogeneidad en la composición de la aleación.

Otro campo de interés es el desarrollo de microceldas de combustible. Los avances recientes en el campo de sistemas microquímicos y de la tecnología de las celdas de combustible, junto con el aumento en la demanda de fuentes eficientes para equipos portátiles de uso doméstico, han impulsado los esfuerzos para el desarrollo de equipos de generación energética basados en la conversión electroquímica de combustibles y productos químicos en celdas de combustible microfabricadas. Se han propuesto nuevas síntesis de materiales para estos dispositivos, siendo las de estructuras mesoporosas (MP) las que presentan un futuro más prometedor. Durante los últimos años, se han sintetizado estructuras MP metálicas por reducción química y electroquímica de sales metálicas disueltas en el dominio acuoso de un cristal líquido. La actividad elevada de los electrodos MP de Pt hacia la electrooxidación de metanol, sólo comparable con electrodos de Pt lisos, ha sido atribuida a diferentes factores, como la activación de las moléculas de agua, la presencia de planos cristalográficos apropiados sobre la superficie del metal, o la importancia de la existencia de vías paralelas de reacción. Sin embargo, hasta el momento, no existen estudios *in situ* dedicados a elucidar la importancia de estos factores.

En este contexto, el presente trabajo se ha centrado en la síntesis y caracterización de catalizadores de Pt y sus aleaciones soportados en carbón, para uso en celdas de combustible de baja temperatura (PEMFCs y DMFCs). Además, se ha llevado a cabo la preparación de nuevos catalizadores MP para microceldas de combustible. En estos materiales se ha estudiado la reacción de metanol y su tolerancia al CO, aplicando para ello técnicas convencionales y técnicas novedosas *in situ* para la caracterización fisicoquímica y espectroelectroquímica, respectivamente.

Las siguientes técnicas fisicoquímicas fueron utilizadas:

-Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) y fluorescencia de rayos X (XRF). Se aplicaron para establecer las relaciones atómicas de las aleaciones bimetálicas de Pt y el contenido de metal soportado en el carbón.

- *Difracción de rayos X (XRD)*. Se empleó para identificar las fases presentes en los catalizadores y para evaluar el tamaño de partícula de los cristales de metal dispersados en carbón.

- *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*. Se usó para determinar el tamaño, distribución y formación de aglomerados de las nanopartículas.

- Se obtuvieron imágenes de *microscopía de efecto túnel (STM)* para elucidar la morfología de los catalizadores MP.

En adición a estos métodos *ex situ*, se utilizaron técnicas electroquímicas que suministraron un primer conocimiento de la reactividad de los catalizadores. Éstas son:

- *Electrodo de disco rotatorio (RDE)*. Se empleó para estudiar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre aleaciones bimetalicas de Pt soportadas en carbón.

- *Voltamperometría cíclica (CV)*. Permitió la caracterización electroquímica de los materiales, el estudio de la tolerancia al monóxido de carbono y de la oxidación del metanol, así como también para la determinación del área electroquímicamente activa de los catalizadores.

- Se adquirieron *curvas cronoamperométricas* para establecer la eficiencia de los catalizadores para la oxidación del metanol.

El análisis de los procesos en la interfaz electrodo/electrolito es fundamental para el esclarecimiento de los mecanismos de reacción en la interfaz electroquímica. Durante los últimos veinte años, las técnicas espectroelectroquímicas *in situ* han demostrado ser unas herramientas adecuadas para la elucidación de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrocatalizadores. Sin embargo, son pocos los estudios utilizando estas técnicas aplicados a catalizadores técnicos (como es el caso de los catalizadores metálicos soportados en carbón). Es más, la posibilidad de probar estos catalizadores que tienen aplicaciones para celdas de combustible y microceldas, le confiere a estas técnicas un interés aún mayor.

Por estas razones, se aplicaron tres técnicas espectroelectroquímicas *in situ* en las presentes investigaciones:

- *La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIRS) in situ*. Técnica útil para estudiar la interacción del CO con la superficie del electrocatalizador.

-La espectrometría diferencial de masas diferencial electroquímica (DEMS), que permite detectar los intermediarios o productos gaseosos generados en las reacciones electroquímicas.

-La deflectometría de gradiente de concentración (PBD) *in situ*. Es una técnica óptica que permite monitorear los perfiles de concentración establecidos en la interfaz electrodo/electrolito durante las reacciones electroquímicas.

Las primeras investigaciones que se realizaron trataron de comprobar las posibilidades de FTIRS *in situ* para predecir el comportamiento del catalizador en una PEMFCs. Así, se sintetizaron electrocatalizadores de Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅ soportados en carbón por reducción con ácido fórmico o borohidruro de sodio, y se compararon sus propiedades espectroelectroquímicas con las del Pt/C comercial. Se comprobó que utilizando un diseño experimental apropiado, FTIRS puede utilizarse para caracterizar submonocapas de adsorbatos mediante su desorción en un baño hacia potenciales positivos. Los VCs debido a la oxidación de CO adsorbido se utilizaron para normalizar el área de los electrodos. Los espectros de FTIR pudieron adquirirse durante la oxidación de CO sobre los materiales técnicos en una celda electroquímica, obteniendo valiosa información sobre la reactividad, lo que permitió predecir su eficiencia en una PEMFC. El principal adsorbato fue CO adsorbido de forma lineal, aunque también se detectaron pequeñas cantidades de CO enlazado en forma puente. Es más, especies COH se detectaron en el caso del Pt₈₀Os₂₀ y el Pt₈₅Co₁₅. Por otro lado, se estableció y comparó para los cuatro catalizadores el comienzo de la oxidación de CO para dar lugar CO₂. Todas las aleaciones bimetálicas oxidaron al CO adsorbido a potenciales más negativos que el platino y se determinó un desplazamiento de unos 0,20 V hacia valores más negativos. Sin embargo, la presencia de especies hidrogenadas para los catalizadores de Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅ permite predecir que el comportamiento de estos últimos debe ser peor en una celda de combustible, como de hecho ocurre.

En cuanto al rendimiento del ánodo, se realizó un estudio con el fin de correlacionar el comportamiento electroquímico de los catalizadores de Pt-Ru/C con el tamaño de partícula, y por consiguiente, con el área superficial. Diferentes catalizadores de Pt-Ru/C, con estructuras cristalinas y amorfa, y diversos tamaños de partícula, se prepararon y caracterizaron fisicoquímicamente. Estos materiales presentan una alta concentración de la fase metálica soportada en el carbón, y se sintetizaron a través de un método coloidal a baja temperatura. Las nanopartículas del óxido amorfo de Pt-Ru fueron

depositadas sobre carbón, para ser reducidas a continuación en un reactor de hidrógeno a diferentes temperaturas, con el fin de obtener fases cristalinas con distintos tamaños de partícula. La actividad electrocatalítica hacia la oxidación de metanol se investigó en una celda electroquímica entre 30 y 60 °C. Los resultados se interpretaron en términos del tamaño de partícula, la estructura cristalográfica, el grado de aleación y la adsorción de monóxido de carbono. El mejor rendimiento se obtuvo para los catalizadores con tamaño de partícula intermedio (1,6 y 2,2 nm) en el rango estudiado. Además, se observó que las propiedades óptimas de estos catalizadores dependen en gran medida de la temperatura de trabajo.

Otro aspecto considerado fue la problemática del cátodo. Para ello se prepararon electrocatalizadores de PtCr soportados en carbón por reducción con NaBH_4 , y sus propiedades electroquímicas se compararon con las de los catalizadores comerciales Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ y Pt-Cr/C. Las actividades electrocatalíticas de estos materiales hacia la reducción de oxígeno en ácido sulfúrico en presencia o ausencia del metanol fueron investigadas a través de experimentos de electrodo de disco rotatorio y en una estación de DMFC. La actividad de estos electrocatalizadores hacia la oxidación de metanol se estableció a partir de las experiencias de voltamperometría cíclica. Se encontró que el catalizador de $\text{Pt}_9\text{Cr/C}$, preparado por reducción con NaBH_4 , presenta la actividad más baja hacia la oxidación de metanol y el mejor comportamiento para la reducción de oxígeno en presencia de metanol, al compararlo con los electrocatalizadores comerciales de Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ y Pt-Cr/C.

En el campo de las microceldas de combustible, se emprendió la síntesis de nuevos catalizadores basados en Pt. Los electrodos MP sintetizados por electrodeposición de Pt y modificando el Pt con adátomos de Ru, fueron evaluados como catalizadores para la electrooxidación de CO y metanol. El análisis electroquímico revela una alta actividad másica para la electrooxidación de metanol, similar a la de los catalizadores soportados en carbón. Sin embargo, las altas densidades de corriente están relacionadas con una baja eficiencia en la conversión a CO_2 , como se estableció utilizando DEMS en una celda de flujo con una configuración de capa fina (TLFC-DEMS). Estos resultados pueden entenderse tomando en cuenta la estructura porosa especialmente accesible de los electrodos MP, donde la posibilidad de readsorción de productos parcialmente oxidados es baja.

Finalmente, se estudió el comportamiento electroquímico de los electrodos de Pt MP y de Pt/C utilizando PBD. Se observó que esta técnica permite la evaluación de los flujos de especies móviles en la interfaz electroquímica de los catalizadores, siendo sensible a la adsorción de aniones desde el electrolito. Se demostró claramente que durante la electrooxidación de CO, PBD es capaz de detectar el flujo de especies iónicas y gaseosas junto a la superficie del electrodo.

SUMMARY

Among the different fuel cell technologies, polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) and direct methanol fuel cells (DMFCs), are promising candidates for application at portable power sources, electric vehicles and transportation applications, because of their low operating temperature (60–100 °C) and the fast start-up. In these cells, carbon supported platinum or platinum based alloys are generally used as anode catalyst. Since catalysis is a surface phenomenon, the catalyst material requires a high surface area. With this purpose, the active phase of the catalysts is dispersed on a conductive support (carbon) in fuel cell electrodes. However, the full development of PEMFCs, from the electrocatalyst point of view, is hindered by the poisoning of the anode catalyst by the presence of CO in the reformat gas used as H₂ carrier for the cell. Nowadays, the research activity is mainly addressed to the development of CO tolerant anodes. In the presence of 50–100 ppm CO in the fuel feed stream, carbon supported Pt-Ru alloys has exhibited an electrochemical activity higher than that of pure Pt.

Pt-Ru alloys on carbon have widely been used also in DMFCs, since they increase the rate of methanol oxidation with respect to bare Pt. The Pt:Ru atomic ratio commonly used is 1:1. The performance in DMFCs is limited by several problems, including kinetic restraints and methanol crossover from the anode to the cathode side through the membrane.

In fact, anode catalysts which combine a high activity for methanol dehydrogenation and an improved tolerance towards CO poisoning are the ones really required. In order to enhance the performance of the electrocatalysts, different factors have to be considered: changes in the Pt-Pt interatomic distance by alloying, the composition of the alloy, the surface area, and consequently the particle size, and electronic effects on Pt as well as the possibility of acting the bifunctional mechanism.

Concerning the materials for the cathode in these devices, Pt shows the highest catalytic activity for oxygen reduction reaction of any of the pure metals. Alloy catalysts of platinum with various transition metals were employed to improve the catalytic activity, the tolerance to methanol and to reduce the cost of the material. The dispersion and the compositional homogeneity of the alloy clusters are important factors to obtain good electrocatalytic activities.

Other field of interest is the development of micro fuel cells. Recent advances in the field of microchemical systems and fuel cell technology, together with an increasing demand for efficient man-portable powers, have drove the efforts towards the development of power generation devices based on the electrochemical conversion of common fuels and chemicals in micro fabricated fuel cells. New syntheses of materials for these systems have been proposed, being the mesoporous structures (MP) the most promising ones. During the past years, all-metallic mesoporous structures were synthesized by chemical and electrochemical reduction of metallic salts dissolved in the aqueous domains of a liquid crystal solution. The high surface activity of MP Pt electrodes towards methanol electrooxidation, only comparable with smooth Pt, has been attributed to different facts, such as improved water activation, appropriated crystallographic planes on Pt surface, or the importance of parallel oxidation pathways. However, at present, no *in situ* studies devoted to elucidate the relative importance of these factors have been performed.

In this context, the present work consists of the synthesis and characterisation of carbon supported Pt and Pt based alloys for low temperature fuel cells (PEMFCs and DMFCs). In addition, preparation of new mesoporous catalysts for micro fuel cells was also carried out. Methanol reaction and CO tolerance at these materials have been studied applying conventional and novel *in situ* techniques for the physicochemical and spectroelectrochemical characterization, respectively.

The following physicochemical techniques were used:

-*Energy dispersive X-ray analysis* (EDX) and *X-ray fluorescence* (XRF) were applied to establish the atomic ratios of the Pt bimetallic alloys and the metal loading on carbon, at powder and liquid phase, respectively.

-*X-ray diffraction* (XRD) was employed in order to identify the phases present in the catalyst and to evaluate the particle size of the dispersed metal crystallites.

-*Transmission electron microscopy* (TEM) was used to determine the particle size, distribution and formation of agglomerates.

-*Scanning tunnelling microscopy* (STM) images were obtained for the elucidation of the morphology of the MP catalysts.

In addition to these *ex situ* methods, electrochemical techniques provide a first knowledge of the reactivity of the catalyst. These are:

- *Rotating disk electrode* (RDE) was employed to study the oxygen reduction kinetics on carbon supported Pt bimetallic alloys.

- *Cyclic voltammetry* (VC) was used for the electrochemical characterisation of the materials, the study of carbon monoxide tolerance and methanol oxidation, and the determination of the electrochemical active surface area of the catalysts.

- *Chronoamperometric curves* were acquired in order to test the performance of the catalysts for methanol oxidation.

The analysis of processes at the electrode/electrolyte interface is of fundamental importance for the elucidation of the overall reaction mechanisms at the electrochemical interface. During the past twenty years, *in situ* spectroelectrochemical techniques appear as appropriate tools for the elucidation of the reactions taking place at the catalysts surface. However, only a few studies with these techniques were performed using technical catalysts (as is the case of carbon supported Pt alloys). Moreover, the possibility of testing materials with applications for fuel cells and micro fuel cells makes the techniques even more interesting.

For these reasons, three *in situ* spectroelectrochemical techniques were applied in the present research:

- *In situ Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIRS) appears to be a useful technique to study the CO interaction with the surface.
- *In situ differential electrochemical mass spectrometry* (DEMS) reveals the gaseous products or intermediate generated at the electrochemical interface.
- *In situ probe beam deflection* (PBD) is an optical technique that allows the monitoring of concentration profiles established at the electrode/electrolyte interface during electrochemical processes.

First investigations tried to show the possibilities of *in situ* FTIRS for the prediction of catalyst behaviour in a PEMFC. Carbon supported Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅ electrocatalysts were prepared by reduction with formic acid or sodium borohydride and the spectroelectrochemical properties were compared with commercial Pt/C. It is proved that using an appropriate experimental setup, FTIRS can be used to characterise submonolayers of the adsorbate by means of the anodic stripping of the layer. CO stripping (CV) is used for the normalization of the area of the electrodes. FTIR

spectra can be acquired during CO oxidation at these technical materials in an electrochemical cell, obtaining valuable information on the reactivity, which allows predicting their performance in a PEMFC. Linear adsorbed CO is the main adsorbate, but also small amounts of bridge bonded CO is formed. Moreover, COH species are present for Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅. On the other hand, the onset potential for CO oxidation to CO₂ is established and compared for the four catalysts. All bimetallic alloys are able to oxidise adsorbed CO at more negative potentials than platinum and a shift of about 0.20 V is determined. The presence of hydrogenated species from methanol residues on Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅ suggests that a worse performance in a PEMFC should be expected, as already occurs.

Concerning the improvement of anode performance, an attempt to correlate the electrochemical behaviour of Pt-Ru catalysts to the particle size and, thus, to the surface area, was carried out. Different Pt-Ru/C catalysts, amorphous and with crystalline structures, varying the particle sizes, were prepared and characterised physicochemically. These catalysts, with high concentration of the metallic phase on the carbon black, have been synthesised by a low temperature colloidal preparation route. Amorphous Pt-Ru oxide nanoparticles were deposited on carbon and subsequently reduced in a hydrogen stream at different temperatures to obtain crystalline phases with tailored particle size. The electrocatalytic activity for methanol oxidation was investigated in half-cell from 30° to 60 °C and the results were interpreted in terms of particle size, crystallographic structure, degree of alloying and carbon monoxide adsorption properties. The best performance was achieved for the catalysts with intermediate particle size (1.6 and 2.2 nm) in the investigated range. Furthermore, it is observed that the optimal properties for these catalysts depend on the operating temperature.

Then, the problematic of the cathode was considered. Thus, carbon supported Pt–Cr electrocatalysts were prepared by reduction with NaBH₄ and the electrochemical properties were compared with commercial Pt/C, Pt₃Cr/C and PtCr/C. The electrocatalytic activities of these materials towards oxygen reduction in sulphuric acid with or without methanol have been investigated by means of rotating disc electrode experiments and in a DMFC station. The activity of these electrocatalysts for methanol oxidation was evaluated using cyclic voltammetry. It was found that Pt₉Cr/C prepared by reduction with NaBH₄ exhibits the lowest activity for methanol oxidation and the highest

activity for oxygen reduction in the presence of methanol, in comparison to commercial Pt/C, Pt₃Cr/C and PtCr/C catalysts.

In the field of micro fuel cells, the synthesis of new Pt based catalyst was performed. The electrodeposited MP Pt and MP Pt modified with adsorbed Ru electrodes were evaluated as catalyst for CO and methanol electrooxidation. The electrochemical analysis reveals a high mass activity for methanol electrooxidation, similar to carbon supported catalysts. However, the high current densities are related to low CO₂ conversion efficiencies, as it was established by using DEMS in a thin layer flow cell configuration (TLFC-DEMS). These results can be understood taking into account the especially accessible porous structure of the MP electrodes, where the possibility of readsorption of partially oxidised products is low.

Finally, the electrochemical behaviour of MP Pt, as well as carbon supported Pt electrodes, was studied using PBD. It was observed that this technique evaluates the fluxes of mobile species at the electrochemical interface of the catalysts, being sensitive to the adsorption of anions of the electrolyte. It is proved that, during CO electrooxidation, PBD is able to detect the flux of ionic, as well as gaseous species at the electrode surface.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

Los problemas ambientales, como el efecto invernadero, la lluvia ácida y los altos índices de problemas pulmonares y cardiovasculares, causados por la contaminación del aire en los grandes centros urbanos, son razones importantes para el desarrollo y mejora de sistemas alternativos de energía [1]. Entre estos sistemas destacan las pilas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica, al igual que las pilas y las baterías en general. Sin embargo, una diferencia fundamental entre las pilas y baterías convencionales y las combustible es que estas últimas no contienen los materiales activos. A medida que se suministran los reactivos a la celda de combustible, ésta produce electricidad. En ellas, el combustible se oxida continuamente en uno de los electrodos (ánodo), mientras se reduce oxígeno en el otro electrodo (cátodo). La reacción se completa con la circulación de los electrones, a través del circuito externo, que realizan el trabajo eléctrico. Desde este punto de vista, la reacción que tiene lugar en la celda es una verdadera reacción de combustión [2].

El combustible que presenta actualmente el mayor interés práctico es el hidrógeno, aunque ya existen pilas que utilizan directamente metanol. Sin embargo, hasta el momento las corrientes de estas últimas son relativamente bajas. Cuando se dispone de combustibles como el gas natural, el metanol, el etanol, el biogas, etc., el procedimiento usual consiste en someterlos a un proceso de reformado con vapor con el fin de obtener hidrógeno para introducirlo posteriormente en la celda. El reformado con vapor del gas natural es un proceso ampliamente utilizado para la producción del hidrógeno usado en la fabricación de fertilizantes. El reformado de metanol, que presenta interés ya que puede realizarse a bordo de un vehículo, se lleva a cabo utilizando catalizadores relativamente baratos (Cu/Ni o Zn/Cr) a 350 °C con eficiencias mayores del 70 %. El aprovechamiento del calor generado en este proceso puede elevar esta eficiencia a más de 90 % [2].

Aunque los primeros estudios sobre celdas de combustible se llevaron a cabo hace más de cien años, sus aplicaciones prácticas comenzaron a ser consideradas hace poco más de cuarenta. Desde 1960 las celdas de combustible se utilizan exitosamente en el programa espacial norteamericano, incluyendo los proyectos Gemini, Apollo y Space Shuttle. En los vehículos espaciales las pilas trabajan con hidrógeno puro como combustible, y se han preferido frente a otras fuentes de energía por la elevada densidad

de potencia, por no incorporar materiales tóxicos o contaminantes, y por tener como producto de la reacción agua potable, aprovechable por los astronautas. A partir de 1973, y como consecuencia de la crisis del petróleo, surge un enorme interés en las aplicaciones terrestres de estos sistemas debido, principalmente, a la posibilidad de aumentar considerablemente la eficiencia de la conversión de energía química en energía eléctrica. Se puede decir que en las décadas de los 70 y de los 80 del siglo pasado, la eficiencia energética fue el factor determinante del progreso experimentado en el campo de las celdas de combustible.

A pesar de que las perspectivas pesimistas con relación al petróleo no se han concretado a corto plazo, surgió la convicción de que el petróleo debería usarse para fines más nobles y no ser, simplemente, quemado. Más recientemente, la conciencia ecológica de la necesidad de medidas urgentes para proteger el medio ambiente ha crecido a límites sin precedentes, y aumentó aún más el interés por las celdas de combustible porque, en contraste con las máquinas térmicas, son convertidores de energía esencialmente no contaminantes. Esto significa que, por una parte, las celdas de combustible pueden instalarse sin perjuicios ambientales en zonas con alta densidad de población, y por otra, evitan el alto costo de instalación de líneas de transmisión de electricidad en largas distancias para el abastecimiento de núcleos aislados. También es importante destacar que estas pilas emplean pocos dispositivos con partes móviles. Esto significa no sólo un bajo nivel de ruido en operación (baja polución sonora), sino también que una parada brusca es altamente improbable [1]. En este aspecto, las celdas de combustible superan ampliamente a las máquinas térmicas.

Por estas razones existe, en la actualidad, un enorme interés en promover la aplicación de las pilas de combustible como sistemas autónomos de producción de energía eléctrica, aún cuando es necesario considerar un factor económico muy importante: por ser una tecnología nueva y por no haber todavía producción en serie, las celdas de combustible tienen un costo elevado, por lo que el coste de entrada de estos dispositivos en el mercado también es alto.

1.2 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

En la actualidad se distinguen tres categorías de uso para las celdas: transporte, estacionarias y portátiles, y para cada caso, existen tipos de celdas específicas. En

particular, los sistemas de pequeño porte (1-20 kW) que funcionan con hidrógeno reformado y aire, se emplean para la generación de electricidad en localidades remotas, en vehículos eléctricos híbridos asociados a baterías secundarias, y como fuente única de electricidad en vehículos pequeños, entre otros usos. Las unidades de mayor tamaño (40-250 kW) pueden utilizarse en vehículos eléctricos de gran porte (autobuses) o en la provisión de energía eléctrica doméstica para conjuntos integrados (hospitales, centros comerciales, etc.) y para localidades remotas. Las unidades aún mayores (250 kW - 20 MW) han sido consideradas para aplicaciones como niveladores de carga, cogeneración, aprovechamiento de desechos industriales, etc. [2].

Las pilas de combustible se clasifican normalmente de acuerdo al electrolito que utilizan, el cual determina la temperatura de operación. En la Tabla 1 se muestran, en forma comparativa, algunas de las características de los diferentes tipos de celdas.

Tabla 1.1. Características más importantes de los diferentes tipos de pilas de combustible.

Tipo	Electrolito	T (°C) de operación	Usos	Eficiencia (%)	Ventajas	Desventajas
AFC	KOH	90-200	Espacial; militar	70	Reacción catódica rápida; mayor eficiencia	Sensible al CO ₂
PEMFC DMFC	NAFION®	60-160	Generación estacionaria; transporte; portátiles	40-50	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento; baja temperatura	Catalizadores costosos; sensible al CO; hidratación
PAFC	H ₃ PO ₄	200	Generación estacionaria; transporte; militar	40-70	85% de eficiencia en cogeneración electricidad + calor; impurezas en H ₂	Catalizador de Pt; baja corriente y potencia; gran volumen y peso
MCFC	Carbonatos (Li, Na, K)	650	Generación estacionaria	60-70	Mayor eficiencia; catalizadores menos caros	Corrosión por alta temperatura; vida útil baja
SOFC	YSZ	800-1000	Generación estacionaria	60-80	Ventajas alta temperatura; electrolito sólido	Corrosión por alta temperatura; vida útil baja

1.2.1 Pilas de combustible alcalinas (AFCs)

Las pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cells*) fueron las pioneras y se desarrollaron durante los 60 en los programas espaciales americanos, para suministrar agua y energía eléctrica a los astronautas. Usan como electrolito hidróxido potásico concentrado dentro de una matriz de asbestos. Operan entre 90 y 200 °C utilizando oxígeno e hidrógeno comprimido alcanzando eficiencias de hasta el 70%. Existe una amplia gama de materiales que pueden utilizarse como catalizadores, como el Ni, Pt u óxidos metálicos. La principal desventaja de este tipo de pila de combustible es el coste de la fabricación junto con la sensibilidad del KOH para reaccionar con CO y CO₂ formando carbonatos. Esto requiere el uso de H₂ muy puro. Si se pudiera solventar el problema de la contaminación del electrolito por CO₂, tendrían muchas aplicaciones tecnológicas. Se han desarrollado AFC para aplicaciones en transporte utilizando como catalizador Co para reducir costes (celdas ZEVCO (Zero Emission Vehicle Company)).

1.2.2 Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) son las más desarrolladas a nivel comercial y se utilizan en aplicaciones como hospitales, edificios gubernamentales, aeropuertos, etc. El electrolito es H₃PO₄ y se encuentra en una matriz de carburo de silicio y teflón. Los electrodos están hechos de paño de carbono cubierto con una fina dispersión de un catalizador (Pt). Las PAFCs operan entre 150-200 °C con eficiencias que van desde un 40 hasta un 80% en el caso de cogeneración. De hecho, el uso de ácido fosfórico frente a otros electrolitos ácidos está justificado por la capacidad de operar a temperaturas por encima de la de ebullición del agua. Otra ventaja de usar PAFC es que pueden tolerar un contenido de CO de hasta un 1.5%, lo cual amplía el rango de elección de combustibles. Como principal desventaja está el uso de Pt como catalizador, que afecta a los costes de fabricación, y la naturaleza corrosiva del ácido fosfórico que afecta a la elección de los materiales, así como el hecho de que hay que reponer el electrolito líquido por pérdidas. También han sido utilizadas en diferentes medios de transporte, generación estacionaria de electricidad y aplicaciones militares.

1.2.3 Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFCs)

Las pilas de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*) evolucionaron desde las investigaciones realizadas a principios de los 60 donde se buscaba una celda que trabajase directamente con carbón como combustible. Éstas operan a unos 650 °C usando $(\text{Li,K})_2\text{CO}_3$ como electrolito y alcanzando eficiencias en el rango del 60-80 %. El electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte (LiAlO_2). El ánodo está compuesto por níquel en forma de polvo sinterizado, con porosidad elevada, al que normalmente se le suele añadir cromo para prevenir aglomeraciones. El cátodo está formado por óxido de níquel con algo de litio.

Una de sus mayores ventajas es que prácticamente se elimina la posible contaminación por CO debido a sus altas temperaturas de trabajo. Por otra parte, el uso del Ni como catalizador en los electrodos supone una ventaja adicional, ya que disminuye los costes de fabricación. Dentro de las desventajas figura la necesidad de tener dos flujos (O_2 y CO_2) en el cátodo y la formación de agua en el ánodo que podría diluir el combustible.

1.2.4 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs)

Las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*) utilizan un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de electrolitos líquidos. Sin embargo, para que el material cerámico pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable, se necesitan temperaturas cercanas a los 1000 °C. El electrolito estándar es la zircona estabilizada con ytrio (YSZ), un conductor iónico excelente de iones óxido, O^{2-} , a altas temperaturas.

Se pueden llegar a alcanzar eficiencias de hasta el 85% considerando la cogeneración de calor producido por el vapor que se forma. Debido a su alta temperatura de trabajo no son necesarios combustibles de alta pureza, pudiéndose realizar internamente el reformado del gas, además de facilitar la cogeneración. Por otro lado, el uso de altas temperaturas tiene efectos negativos e impone limitaciones en las operaciones de larga duración. También el hecho de formarse vapor de agua en el ánodo podría diluir el combustible afectando negativamente al rendimiento.

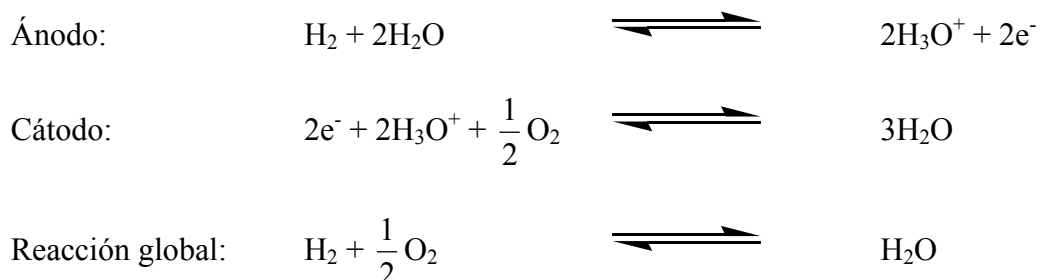
El electrolito estándar utilizado en las SOFC, el YSZ, es un conductor iónico relativamente bueno desde 800 °C. Como ánodo se utiliza el cermet de Ni-YSZ y como cátodo el LaMnO₃ dopado con Sr. También existe la posibilidad de utilizar como electrolito un conductor protónico. En este caso los protones generados en el ánodo son transportados a través del electrolito hasta el cátodo, donde reaccionan con los iones óxido formando agua y generando electricidad. Los electrones irían desde el ánodo al cátodo a través de un circuito externo.

En la actualidad los sistemas estacionarios de Siemens-Westhinghouse son los más desarrollados para generación y cogeneración de electricidad y calor, con potencias del orden de hasta 300 kW. Además, existen numerosas compañías de renombre como Rolls Royce o BMW, que están invirtiendo en la aplicación comercial de las SOFCs. También, BMW presentó en el 2001 el modelo 745-hL, el primer coche en el mundo que usa energía eléctrica suministrada por lo que denominan una SOFC-APU (unidad auxiliar de suministro eléctrico).

1.2.5 Pilas de combustible de electrolito polimérico sólido (PEMFCs)

Debido a que las celdas de combustible que usan membranas poliméricas como electrolito (PEMFCs y DMFCs) trabajan a baja temperatura, tienen una aplicación comercial como fuentes de potencia de vehículos de transporte y de sistemas portátiles y, en este sentido, ya existen prototipos de automóviles y aparatos electrónicos funcionando con estos sistemas, por lo que resultan las de mayor interés a medio y corto plazo.

En estas celdas PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*) el electrolito consiste en una membrana conductora de iones humedecida con agua (la más popular es el Nafion[®] producida por DUPONT), y la temperatura de operación es de alrededor de 80°C. Un esquema de esta celda se muestra en la Figura 1, en la cual ocurren las siguientes reacciones:



El catalizador empleado usualmente es platino soportado en una matriz hidrófoba de carbono. Debido a la baja temperatura de operación, en las PEMFC hay que utilizar hidrógeno con muy bajo contenido de monóxido de carbono para evitar el envenenamiento de los electrodos, mientras que el aire puede usarse perfectamente como agente oxidante. Los mejores métodos de reformado producen un gas combustible que contiene aproximadamente un 1 % de CO y este contenido puede ser reducido a 10 ppm a través de una oxidación selectiva con un catalizador de Pt/alúmina. Sin embargo, estas pequeñas cantidades de CO pueden aún afectar a un ánodo de platino. La utilización de catalizadores alternativos basados en mezclas o aleaciones de Pt y Ru u otros materiales con capacidad de formar óxidos a bajos potenciales, conlleva un aumento de la tolerancia al CO y, en este caso, el contenido de CO en el hidrógeno podría alcanzar niveles del orden de 20 ppm [3].

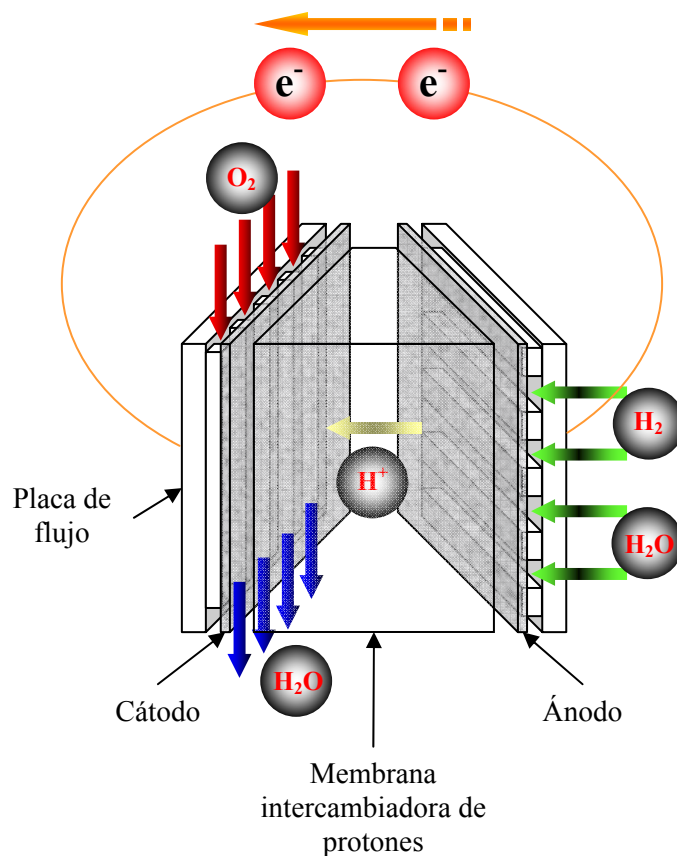
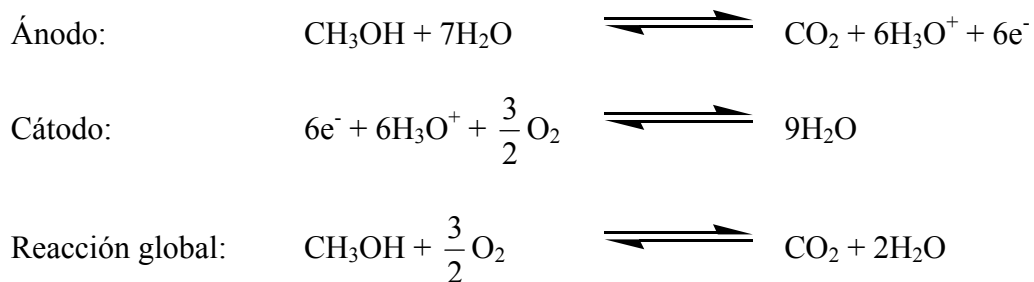


Figura 1.1. Funcionamiento y componentes de una PEMFC.

1.2.6 Pilas de combustible de metanol directo (DMFCs)

Los problemas actuales de almacenamiento y distribución del hidrógeno como combustible han originado una búsqueda constante de combustibles alternativos que faciliten su uso, principalmente, cuando se considera la aplicación de las celdas de combustible en vehículos. De los diferentes combustibles que pueden ser oxidados en un ánodo, el metanol es el que ha despertado mayor interés. Las celdas que operan directamente con metanol (*Direct Methanol Fuel Cell*) tienen como principio la oxidación del alcohol en el ánodo que puede ser introducido en la celda como líquido o como gas. Si bien el electrolito puede ser una disolución ácida, la mayoría de los desarrollos actuales se basan en la tecnología de la celda de electrolito polimérico sólido [4]. La Figura 2 muestra un esquema de esta celda, en la cual ocurren las siguientes reacciones:



Como muestran estas reacciones, la oxidación del metanol involucra seis electrones que no pueden ser transferidos en una única etapa. El proceso de oxidación produce la formación de intermediarios, algunos de ellos perjudiciales como el CO, que se pueden adsorber en la superficie bloqueando los sitios catalíticos [4,5].

En el caso de las celdas que usan alcoholes como combustibles existen tres problemas: i) el traspaso (*crossover*) del alcohol a través de la membrana, el cual produce un potencial mixto en el cátodo, además del envenenamiento del catalizador por la adsorción de los intermediarios [6]; ii) la cinética lenta de reducción de oxígeno [7]; y iii) la lenta oxidación del alcohol por la formación de intermediarios adsorbidos, entre ellos el monóxido de carbono [8].

Con el fin de resolver estos problemas se han desarrollado membranas menos permeables que el Nafion[®], para disminuir el paso de los alcoholes hasta el cátodo [5,6], así como también se ha intentado modificar las existentes para aumentar la temperatura

de trabajo [5]. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, las membranas de Nafion[®] continúan siendo los materiales más utilizados como electrolitos.

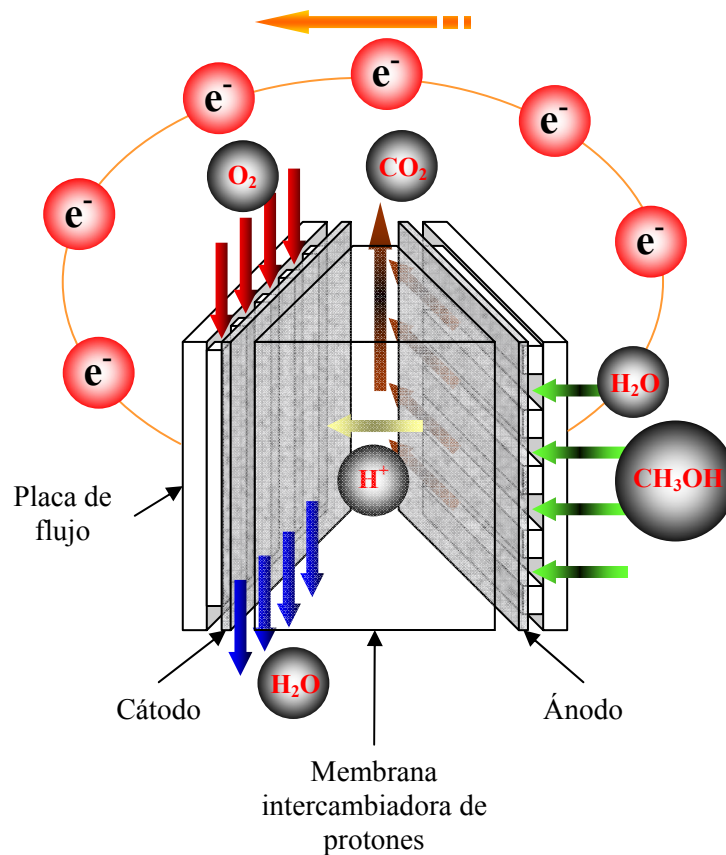


Figura 1.2. Funcionamiento y componentes de una DMFC.

Por otra parte, para aumentar la cinética de la reacción catódica (reducción de oxígeno), se han empleado catalizadores bimetálicos de Pt con otros metales, como Fe y Co, sin mejoras sustanciales en la eficiencia de la celda. Otras alternativas han sido el uso de macrociclos como porfirinas o ftalocianinas que son activas para la reducción de oxígeno pero inactivas para la oxidación de metanol. Desafortunadamente, estos macrociclos se destruyen cuando la celda se ensambla por procedimientos de presión en caliente [8].

Por último, al igual que en las PEMFC, para conseguir que los ánodos sean más tolerantes a la presencia de CO, se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos o trimetálicos basados en Pt, que forman especies oxigenadas a potenciales menos positivos o modifican el estado electrónico del Pt, oxidando de esta forma el CO a dióxido

de carbono. Para el caso de la oxidación de metanol, donde se forman intermediarios como el ácido fórmico, el formaldehído y el CO, los mejores materiales encontrados hasta ahora son las aleaciones de Pt con Sn, Mo, Ru, etc., siendo la aleación Pt-Ru la más utilizada [5,9-11].

La bibliografía muestra que existen diversas formas de preparar catalizadores para utilizarse en una PEMFC o DMFC, presentando eficiencias electroquímicas diferentes para una misma reacción [11,12], y que un método limpio de preparación puede estar asociado a la buena eficiencia de un material determinado [12]. Los catalizadores soportados en carbono son los electrocatalizadores mejor conocidos tanto para la oxidación del metanol/hidrógeno como para la reducción de oxígeno. Es posible fabricar catalizadores soportados sobre carbono de alta área superficial, con el fin de optimizar la cantidad del platino utilizado y así reducir el costo de fabricación. Algunos métodos de preparación considerados como limpios son la reducción con compuestos orgánicos como el ácido fórmico [11], el borohidruro de sodio [13] y la reducción en hidrógeno [14].

Una mención aparte deben recibir las microceldas de combustible. En los últimos años, la tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos tecnológicos ha llevado a la aparición de áreas de investigación tales como la Nanociencia o la Nanotecnología. El progreso en estas áreas se fundamenta en la construcción organizada de estructuras del tamaño del nanómetro a costos aceptables. A diferencia de los electrodos tradicionales (nanopartículas de Pt y aleaciones de este metal soportadas sobre carbón), en una microcelda de combustible se necesitan electrodos no soportados que puedan ser construidos *in situ*. Este tipo de celda puede formarse por superposición de distintas estructuras, cada una de ellas con un cometido específico. El trabajo *in situ* presenta la ventaja de que se pueden emplear alguno de los métodos ya desarrollados para obtener una microestructura con una organización particular. En microelectrónica es común el uso de técnicas como la electrodeposición en un molde o de capas autoensambladas, por lo que es posible utilizarlas para producir canales de flujo, capas de difusión, sellos, etc. [15-17]. Precisamente en esta rama de la Ciencia se ha propuesto que la formación de nanoestructuras organizadas puede realizarse de dos maneras [15]:

a.- La transformación determinista de mayor a menor ("*top down*"), que supone una progresiva disminución del tamaño de las estructuras mediante procesos como la

litografía u otras técnicas de miniaturización. Este tipo de procesos se ha usado mucho en microelectrónica pero ya encuentra limitaciones en sus capacidades.

b.- La construcción de menor a mayor (“*bottom up*”), donde los elementos funcionales se construyen partiendo de átomos o moléculas que se ensamblan en la nanoescala asistidas, en general, por procesos de autoorganización. Esta forma está intrínsecamente relacionada con la forma en que ocurren, por ejemplo, los procesos biológicos, y tiene mayores posibilidades de futuro.

En esta última vía de construcción, los bloques utilizados pueden ser nanopartículas [18], nanoalambres [19] o nanotubos [20]. Para lograr la organización necesaria se ha recurrido a monocapas autoensambladas [21], moldeado con ADN [22], síntesis en la interfase gas-líquido [15], depósitos dentro de un molde polimérico conductor [23], o la síntesis en fases líquidas cristalinas [24].

1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

En la presente Tesis Doctoral se estudian diferentes aspectos de la problemática relacionada con los catalizadores para PEMFC y DMFC comentados con anterioridad, para los que se han aplicado, junto a técnicas electroquímicas convencionales, otras espectroelectroquímicas que hasta el momento prácticamente no habían sido utilizadas con los materiales técnicos que se emplean en estas pilas. Además, las investigaciones se han llevado a cabo en colaboración con otros grupos, realizando estancias en los correspondientes centros gracias a las ayudas para la movilidad de la beca FPI con la que se ha contado para el desarrollo de esta Tesis Doctoral durante los 4 últimos años.

En conjunto, se han intentado abordar los problemas que afectan al área así como sus posibles soluciones, con el fin de obtener una visión global, además de adquirir un conocimiento (con desarrollos incluidos en los casos necesarios), de las técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas que pueden aportar luz a los mecanismos de reacción implicados en los procesos que tiene lugar en los electrodos de las PEMFCs y DMFCs.

Por ello, se ha estructurado la presentación de esta Tesis Doctoral en Capítulos en los que se considera un objetivo concreto y se describe/n la/s técnica/s específica/s utilizada/s para alcanzar dicho fin, indicando el centro en el que se han realizado los estudios. A continuación se especifican cada uno de estos objetivos y su motivación.

1.3.1 Estudios por FTIRS de la tolerancia al CO de catalizadores para PEMFC (Capítulo 3)

El envenenamiento de la superficie del catalizador por la presencia de CO en el gas de reformado en el caso de las PEMFC, o por la formación de CO adsorbido como intermediario en la adsorción disociativa del metanol en el caso de las DMFC, es uno de los principales problemas para la optimización de los catalizadores que se emplean en estas pilas. Por ello, una de las áreas de investigación de mayor importancia en este campo es el desarrollo de materiales de electrodo que sean más tolerantes a la presencia de pequeñas cantidades de CO. De hecho, se hace imprescindible el diseño de catalizadores anódicos que combinen una alta actividad para la deshidrogenación del metanol y una alta tolerancia al CO [25]. En la actualidad se acepta que las aleaciones de Pt-Ru son las que presentan una mayor actividad para la oxidación del metanol. El aumento de la catálisis en este caso se ha atribuido a diferentes factores, como son los cambios en la distancia interatómica Pt-Pt [26], la composición de la aleación [27], el área superficial [28] y la configuración electrónica del Pt [29].

Por otra parte, existe una gran variedad de métodos de obtención de catalizadores soportados y no soportados. Por lo general, se procede a la reducción de los iones metálicos con sulfito [30], borohidruro [31], formaldehído [32], hidracina [33] o ácido fórmico [34,35], pero se obtienen catalizadores con tal diversidad de características físicas, que se hace muy difícil la comparación directa de sus eficiencias electroquímicas. En el caso de los bimetálicos, la reducción de los dos metales se puede realizar simultáneamente o uno tras otro, como se ha descrito para el Pt-Ru [36] y el Pt-Co [37].

Para entender el mecanismo de la electrooxidación del metanol sobre aleaciones binarias de Pt se hace necesario un estudio profundo de la influencia de la estructura superficial y de su relación con la reactividad. El CO adsorbido es una molécula sensible al estado de la superficie, ya que éste afecta a la frecuencia de vibración de la banda del C-O. En consecuencia, la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIRS) aplicada a los estudios electroquímicos *in situ* puede ser la herramienta apropiada para el estudio de la interacción del CO con la superficie.

Por ello, se ha realizado un estudio sistemático sobre la adsorción y oxidación del CO en aleaciones binarias de Pt soportadas sobre carbón, aplicando una técnica

electroquímica convencional como es la voltamperometría cíclica, combinada con FTIRS *in situ*. La adaptación electroquímica de esta última no es comercial y se ha desarrollado en el Grupo de Investigación *Ciencia de Superficies y Electrocatalisis* del Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna, en el cual se ha realizado la presente Tesis Doctoral. Las aleaciones bimetalicas fueron preparadas en el *Instituto de Química de San Carlos* (IQSC, Brasil), con el que se ha mantenido una colaboración continua en los últimos años.

1.3.2 Investigación de nanocatalizadores de Pt-Ru para la electrooxidación de metanol a baja temperatura (Capítulo 4)

Como se ha comentado anteriormente, un problema crucial en las DMFCs es la pobre cinética del ánodo. Por el momento, las aleaciones de Pt-Ru son los electrocatalizadores más activos en la oxidación de metanol [38]. La actividad catalítica específica depende de la composición de las partículas de la aleación. Es más, el área superficial juega un papel importante en el aumento del rendimiento del ánodo [39]. Las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores de Pt-Ru han sido ampliamente estudiadas en las últimas cuatro décadas para aplicaciones en DMFCs [40], especialmente el efecto de la composición de los catalizadores bimetalicos. Sin embargo, se ha prestado muy poca atención a la investigación del tamaño óptimo de partícula para la oxidación electroquímica de metanol, en especial cuando se emplean pequeñas nanopartículas (menores de 3 nm) [41], a pesar de conocerse la importancia del tamaño de partícula en el proceso de reducción de oxígeno sobre electrocatalizadores de Pt soportados en carbón [42]. Además, se sabe que el comportamiento de los catalizadores nanoestructurados para uso en celdas de combustible está caracterizado por propiedades únicas, descritas por el efecto de confinamiento espacial de los sitios de Pt debido al pequeño tamaño de partícula, y por la fuerte contribución de la superficie [43].

Por todo ello, es importante correlacionar el comportamiento electroquímico de catalizadores de Pt-Ru con el tamaño de partícula, y por ende, con el área superficial, y éste será el objetivo de este capítulo. Con este fin se prepararon y caracterizaron fisicoquímicamente diferentes catalizadores de Pt-Ru soportados en carbón, que presentan diversas propiedades (estructuras cristalinas y amorfas, y distintas dimensiones de partícula). Los estudios se realizaron en el *Instituto di Tecnologie Avanzate per*

l'Energia del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-ITAE, Messina, Italia) durante la estancia FPI de abril a julio de 2005.

1.3.3 Aleaciones de PtCr soportadas sobre carbón para la reducción de oxígeno en DMFCs (Capítulo 5)

El traspaso del metanol del ánodo hacia el cátodo (*crossover*) es otro de los principales problemas prácticos que limita el rendimiento de la DMFC [44-48]. Cuando esto sucede, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de metanol (ROM) ocurren simultáneamente resultando en un potencial mixto, lo que reduce el voltaje de la celda, genera mayor cantidad de agua e incrementa la relación estequiométrica requerida de oxígeno.

Para sobrellevar el problema del *crossover*, un procedimiento común consiste en probar la actividad de catalizadores hacia la RRO en presencia de metanol. Estos catalizadores, en general, son aleaciones de Pt con metales de transición (de la 1ª serie), que presentan mayor actividad hacia la RRO que el Pt puro. Finalmente, estas aleaciones se estudian en una DMFC [49-54]. La mejoría presentada por las aleaciones respecto al Pt puro hacia la RRO fue atribuida a los factores anteriormente mencionados [26,28,29]. Toda y colaboradores [29] propusieron un nuevo mecanismo para el aumento en la RRO sobre aleaciones de Pt, que se basa en un incremento electrónico del orbital incompleto 5d del Pt debido al otro metal de la aleación. Sobre las bases de este modelo, un incremento electrónico en el orbital 5d lleva a un incremento en la retrodonación electrónica 2π del oxígeno hacia los átomos del Pt de la superficie. Esto trae como consecuencia un incremento en la adsorción de O_2 y una debilidad del enlace O-O, aumentando de esta forma la cinética de la RRO. Aplicando la espectroscopía de absorción de rayos X (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS), Mukerjee y colaboradores explicaron el aumento electrocatalítico hacia la RRO de las aleaciones de Pt a partir de dos factores principales, el factor electrónico y el geométrico (número de coordinación del Pt) [55].

El efecto de ensamblado también puede explicar el aumento en la resistencia al metanol en las aleaciones basadas en Pt, debido a que la dilución del metal activo con el componente catalíticamente inerte hace cambiar la distribución de los sitios activos, y permite la aparición de diferentes caminos de reacción [56]. La quimisorción disociativa

del metanol requiere la existencia de al menos tres Pt adyacentes disponibles [57,58]. Es por ello que la presencia de átomos del segundo metal alrededor de sitios activos de Pt puede bloquear la adsorción de metanol sobre éstos debido al efecto de la dilución. En consecuencia, la ROM sobre estos electrocatalizadores binarios se reduce. Por otro lado, la adsorción de oxígeno, que usualmente también se describe como una quimisorción disociativa, requiere sólo dos sitios adyacentes.

La cinética de la RRO en aleaciones de PtCr soportadas en carbón ha sido estudiada por Yang y colaboradores [49] utilizando la técnica de disco rotatorio en disoluciones en presencia y ausencia de metanol. La síntesis de estos catalizadores fue preparada a partir del método del carbonilo [49]. Las aleaciones bimetalicas de PtCr con diferentes relaciones atómicas presentaron mayor tolerancia hacia el metanol durante la RRO que el catalizador de Pt, mientras que la actividad catalítica hacia la ROM fue mucho menor. Este comportamiento les confiere un gran interés práctico.

En esta Tesis Doctoral se prepararon electrocatalizadores de PtCr soportados en carbón a partir de la reducción con NaBH_4 y sus propiedades electroquímicas fueron comparadas con electrocatalizadores comerciales soportados (Pt/C, Pt-Cr/C y $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$). Los estudios fueron realizados utilizando la técnica de disco rotatorio en disoluciones con y sin metanol, para a continuación probar los electrocatalizadores en una DMFC. Las investigaciones se realizaron en el *Instituto de Química de San Carlos* (IQSC, Brasil) durante la estancia FPI de agosto a octubre de 2004.

1.3.4 Síntesis y estudio por DEMS de electrodos mesoporosos de Pt y Pt-Ru (Capítulo 6)

Durante los últimos años se han sintetizado estructuras metálicas mesoporosas (MP) por medio de la reducción química [59,60] o electroquímica [61-63] de sales metálicas disueltas en el dominio acuoso de una disolución de un cristal líquido. El excelente comportamiento como catalizadores para la electrooxidación de metanol de estos electrodos, únicamente comparable a los electrodos de Pt de baja rugosidad (“planos”), se ha atribuido a diferentes factores, como son la mayor facilidad para la activación del agua, la presencia de planos cristalográficos del Pt más apropiados, o la importancia de las reacciones paralelas en la oxidación directa del metanol [64]. Sin embargo, hasta la fecha

no se han realizado estudios *in situ* capaces de determinar las causas de tal comportamiento.

Por esta razón, los objetivos de las presentes investigaciones han sido la síntesis de Pt MP, su modificación con Ru, y la aplicación de la espectrometría de masas diferencial electroquímica (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*, DEMS) para establecer las cantidades relativas de CO₂ y HCOOH producidas durante la oxidación del metanol en estos materiales, determinando finalmente la eficiencia a CO₂. Asumiendo el mecanismo ampliamente aceptado que considera dos vías de reacción para la oxidación del metanol [65], la formación de cada uno de los compuestos anteriores puede correlacionarse con una de estas vías. Además, variando la temperatura, se puede analizar su influencia sobre la eficiencia a CO₂, y por tanto, sobre las distintas reacciones que tienen lugar.

Con este propósito se ha desarrollado una celda electroquímica de flujo que trabaja en configuración de flujo en capa delgada (*Thin Layer Flow Cell*, TLFC), para investigar la oxidación de CO y metanol sobre Pt y Pt-Ru MP a temperaturas diferentes. También se ha efectuado el mismo tipo de análisis sin flujo de electrolito, con un electrodo depositado sobre la membrana de teflón que sirve de interfase entre el sistema de vacío y la celda electroquímica (ver Capítulo 6), con fines comparativos. Finalmente, a partir de los resultados se analiza la influencia de la temperatura, el factor de rugosidad, la naturaleza del material electródico y las condiciones de difusión, sobre la oxidación del metanol.

La técnica de DEMS no es comercial, por lo que los dos equipos de este tipo disponibles en el Departamento de Química Física de la Universidad de La Laguna han sido puestos a punto por el propio Grupo de Investigación *Ciencia de Superficies y Electrocatálisis*. El diseño de la TLFC ha sido utilizado por primera vez en la presente Tesis Doctoral.

1.3.5 Estudios por PBD de catalizadores para PEMFCs (Capítulo 7)

El análisis de los procesos de intercambio iónico es de gran importancia para elucidar los mecanismos de los procesos que tienen lugar en la interfaz electroquímica. En este contexto, la deflectometría de gradiente de concentración (*Probe Beam Deflection*, PBD) surge como un método prometedor para esclarecer las reacciones que ocurren en la superficie de los electrodos. PBD es una técnica *in situ* que permite

monitorizar los perfiles de concentración en la interfaz electrodo/electrolito durante las reacciones electroquímicas [66-69]. La contribución más importante de esta técnica, hasta el momento, ha sido a la elucidación de los procesos de acumulación de carga y a la comprensión de las reacciones de intercambio iónico que ocurren en los polímeros electroactivos [67,70-72]. Debido a la baja concentración de las especies involucradas en los procesos de intercambio iónico cuando se utilizan electrodos sólidos (una monocapa o menos), han sido pocos los trabajos realizados en estas condiciones [66,68,69,72,73]. Sin embargo, se ha demostrado que la técnica es capaz de detectar fenómenos superficiales cuando se utilizan electrodos porosos [72,74,75].

Como se ha resaltado anteriormente, los catalizadores basados en Pt para uso en el ánodo de celdas de combustible tienen el problema de un continuo envenenamiento con el CO generado como impureza en el proceso de reformado en la producción de hidrógeno, o como intermediario de reacción formado en la adsorción disociativa de moléculas orgánicas. Así, los estudios sobre la electrooxidación de CO y el desarrollo de materiales más tolerantes a la presencia de pequeñas trazas de este gas [76] despiertan gran interés.

Recientemente, la técnica de PBD se ha aplicado al estudio de la oxidación de CO adsorbido sobre un electrodo de Pt policristalino, en una disolución de ácido perclórico saturada con CO [73]. La oxidación de este gas a CO₂ tiene lugar en la superficie del electrodo, y según la teoría para la PBD [66], debe producir una deflexión positiva del haz. Sin embargo, en el mencionado trabajo [73] se observó un valor negativo durante este proceso. Probablemente este extraño resultado se deba a la presencia de moléculas de CO en la disolución o a la velocidad de barrido de potencial empleada (relativamente alta). Siendo ésta la única referencia al respecto, es evidente que se necesita una mayor investigación en este campo con el fin de esclarecer si la técnica es aplicable a este tipo de sistemas. Es más, la posibilidad de probar mediante PBD materiales con aplicaciones en celdas y microceldas de combustible, la hacen mucho más interesante.

Las investigaciones de esta Tesis se han centrado en el estudio mediante PBD, por primera vez, de la interfaz electroquímica en electrodos de Pt MP y soportados en carbón (Pt/C) en una disolución de ácido sulfúrico, así como de la oxidación de CO_{ads}. Los estudios se llevaron a cabo en el *Departamento de Química de la Universidad Nacional de Río Cuarto* (Argentina) durante la estancia FPI de mayo a julio de 2006.

1.4 REFERENCIAS

- [1] F. Du Melle, *J. Power Sources*, 71 (1998) 7.
- [2] *Fuel Cells Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003, vol. 1 y 3.
- [3] *Fuel Cells Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003, vol. 3, parte 3.
- [4] *Fuel Cells Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003, vol. 3, parte 6.
- [5] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- [6] A. Heinzl, V. M. Barragan, *J. Power Sources* 84 (1999) 70.
- [7] S. Mukerjee, S. Srinivasan. En: *Fuel Cells Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003, vol. 2, p. 502.
- [8] A. Hamnett. En: *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*. Ed. por A. Wieckowski, Marcel Dekker, NewYork, 1999, p. 843.
- [9] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [10] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* 16 (2000) 522.
- [11] W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, C. A. P. Leite, F. Galembeck, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3869.
- [12] W. H. Lizcano-Valbuena, D. C. Azevedo, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1289.
- [13] E. Antolini, J. R. C. Salgado, L. G. R. A. Santos, G. Garcia, E. A. Ticcianelli, E. Pastor, E. R. Gonzalez, *J. App. Electrochem.* 36 (2006) 355.
- [14] M. do Carmo. *Disertación de Maestría*. Instituto de Química de San Carlos, Universidad de San Pablo. 2003.
- [15] G. B. Khomutov, V. V. Kislov, M. N. Antipina, R. V Gainutdinov, S. P. Gubin, A. Yu. Obydenov, A. A. Rakhnyanskaya, A. N. Sergeev-Cherenkov, E. S. Soldatov, D. B. Suyatin, A. L. Tolstikhina, A. S. Trifonov, T. V. Yurova, *Microelectron. Engineering* 69 (2003) 373.

- [16] T. Kitahara, A. Sugawara, H. Sano, G. Mizutani, *App. Surf. Sci.* 219 (2003) 271.
- [17] S. Evoy, N. DiLello, V. despande, A. Narayanan, H. Liu, M. Riegelman, B. R. Martin, B. Hailer, J.-C Bradley, W. Weiss, T. S. Mayer, Y. Gogotsi, H. H. Bau, T. E. Mallouk, S. Raman, *Microelectron. Eng.* 75 (2004) 31.
- [18] M. Klaui, P. A. Lewis, C. A. F. Vaz, A. Bleloch, R. Speaks, M. C. Blamiere, J. A. C. Bland, H. Ahmed, *Microelectron. Eng.* 61 (2002) 593.
- [19] K. R. Pirota, D. Navas, M. Hernández-Velez, K. Nielsch, M. Vazquez, *J. Alloys Comp.* 369 (2004) 18.
- [20] J. Joo, K. T. park, B. H. Kim, M. S. Kim, S. Y. Lee, C. K. Jeong, J. K. Lee, D. H. Park, W. K. Yi, S. H. Lee, K. S. Ryu, *Synth. Met.* 135-136 (2003) 7.
- [21] N. I. Kovtyukova, B. R. Martin, J. K. N. Mbindyo, T. E. Mallouk, M. Cabassi, T. S. Mayer, *Mat. Sci. Eng. C* 19 (2002) 255.
- [22] Y. Shao, Y. Jin, S. Dong, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 773.
- [23] M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, P. de Groot, A. Zhukov, *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 447.
- [24] L. M. Elliot, L. M. Cabuché, P.N. Bartlett, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2855.
- [25] *Fuel Cells Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003.
- [26] V. Jalan, E.J.J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2299.
- [27] W.H. Lizcano-Valbuena, D. Caldas de Acevedo, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1289.
- [28] M.T. Paffett, G.J. Berry, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1431.
- [29] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750.
- [30] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
- [31] A.M. Castro Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. González, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 222.
- [32] C. Roth, N. Martz and H. Fuess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 315.

- [33] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharam, S.A. Weeks, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 199.
- [34] E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro, J. Perez, Patente Brasileña, INPI-SP No. 00321, 1997.
- [35] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, C.A. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3869.
- [36] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 474.
- [37] A.K. Shukla, M. Neegat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111.
- [38] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- [40] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr. *J. Catal.* 154 (1995) 98.
- [41] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources* 86 (2000) 111.
- [42] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845.
- [43] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature Materials* 4 (2005) 366.
- [44] B. Gurau, E.S. Smotkin, *J. Power Sources* 112 (2002) 3339.
- [45] P.M. Urban, A. Funke, J.T. Muller, M. Himmen, A. Docter, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 459.
- [46] A. Heinzl, V.M. Barragan, *J. Power Sources* 84 (1999) 70.
- [47] K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 109.
- [48] J. Cruickshank, K. Scott, *J. Power Sources* 70 (1998) 40.
- [49] H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1938.
- [50] A.K. Shukla, R.K. Raman, N.A. Choudhury, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, S. Emura, R. Kumashiro, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 181.
- [51] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1045.

- [52] M. Neergat, A.K. Shukla, K.S. Gandhi, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 373.
- [53] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 283.
- [54] J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kotz, B. Schnyder, V.M. Schmidt, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1983.
- [55] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409.
- [56] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surface Sci. Rep.* 45 (2002) 121.
- [57] C. Lamy, A. Lima, V. Le Rhun, C. Coutanceau, J.-M. Leger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [58] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1825.
- [59] G.S. Attard, C.G. Goltner, J.M. Corker, S. Henke, R.H. Templer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1315.
- [60] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 153.
- [61] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliot, J.R. Owen, J.H. Wang, *Sci.* 278 (1997) 838.
- [62] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1362.
- [63] J.M. Elliot, P.R. Birkin, P.N. Bartlett, G.S. Attard, *Langmuir* 15, 22 (1999) 7411.
- [64] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 81.
- [65] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [66] R. Kötz, C. Barbero, O. Haas, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) 427.
- [67] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 437.
- [68] V. Kertész, G. Inzelt, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, *J. Electroanal. Chem.* 392 (1995) 91.
- [69] E.D. Bidoia, F. McLarnon, E.J. Cairns, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 75.
- [70] O. Haas, J. Rudnicki, F.R. McLarnon, E.J. Cairns, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 939.
- [71] P. Novak, R. Kötz, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 37.

- [72] C.A. Barbero, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 7 (2005) 1885.
- [73] P. Shi, I. Fromondi, Q. Shi, Z. Wang, D.A. Scherson, *Anal. Chem.* 79 (2007) 202.
- [74] G.A. Planes, M.C. Miras, C.A. Barbero, *Chem. Commun.* (2005) 2146.
- [75] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras and C.A. Barbero, *Chem. Commun.* (2005) 5896
- [76] G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, *Catal. Today* 116 (2006) 415.

2. EXPERIMENTAL

2.1 INSTRUMENTACIÓN

Los estudios electroquímicos convencionales se han realizado utilizando varios potenciostatos-galvanostatos: un HEKA PG310, un AUTOLAB PGSTAT30, y un AMEL 2049.

La instrumentación específica de las diferentes técnicas utilizadas en esta Tesis Doctoral se tratará en los capítulos correspondientes.

2.2 DISOLUCIONES

Las disoluciones del electrolito de fondo se obtuvieron a partir de agua ultra pura (sistema Milli Q – Millipore o agua bidestilada Carlo Erba), con ácido perclórico p. a. (Merck 70 %) o con ácido sulfúrico p. a. (Merck 97 % o Aldrich 98 %). Se utilizaron concentraciones en el rango de 0,1 – 1 M.

La preparación de las disoluciones 1 – 3 M de metanol (Merck 99,9 % o Carlo Erba 99,9 %) se hizo empleando la disolución del electrolito de fondo previamente desaireado.

Para las disoluciones saturadas de monóxido de carbono (Air Liquide 99,997 %), se procedió a barbotear dicho gas en la disolución del electrolito de fondo contenida en la propia celda electroquímica, o bien en un depósito anexo conectado a la celda.

Las disoluciones saturadas de oxígeno (White Martins, 99,998 %) se prepararon burbujeándolo en la celda.

Previamente a su estudio electroquímico, se utilizó argón (Air Liquide 99,998 %) o nitrógeno (White Martins 99,999 %) para desairear todas las disoluciones.

2.3 CELDA ELECTROQUÍMICA CONVENCIONAL

La celda electroquímica utilizada tanto en los estudios de las especies en disolución, como en los estudios de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo, se muestra en la Figura 2.1.

Se trata de una celda de vidrio que posee seis bocas cónicas, tres de las cuales están destinadas al electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo. En otra entrada se coloca el barboteador de gas inerte, mientras que la quinta sirve para la salida de gases. La última boca se utiliza como entrada del electrolito soporte y/o la sustancia a analizar. En la parte inferior de la celda se encuentra una llave de teflón que permite la salida de disolución.

En la caracterización electroquímica de los adsorbatos formados se aplica la técnica de flujo, por lo que es necesario acoplar a la celda los recipientes que contienen las disoluciones de la muestra a analizar y del electrolito de fondo (ver Figura 2.1). Estos recipientes están provistos de los correspondientes barboteadores para desaيرear con argón o nitrógeno las disoluciones que contienen, cuya salida de disolución se controla mediante unas llaves de teflón. El sistema de flujo permite el cambio de disolución en la celda electroquímica, manteniendo en todo momento el control del potencial sobre el electrodo de trabajo.

La celda dispone de un sistema de doble pared que permite la termostatación.

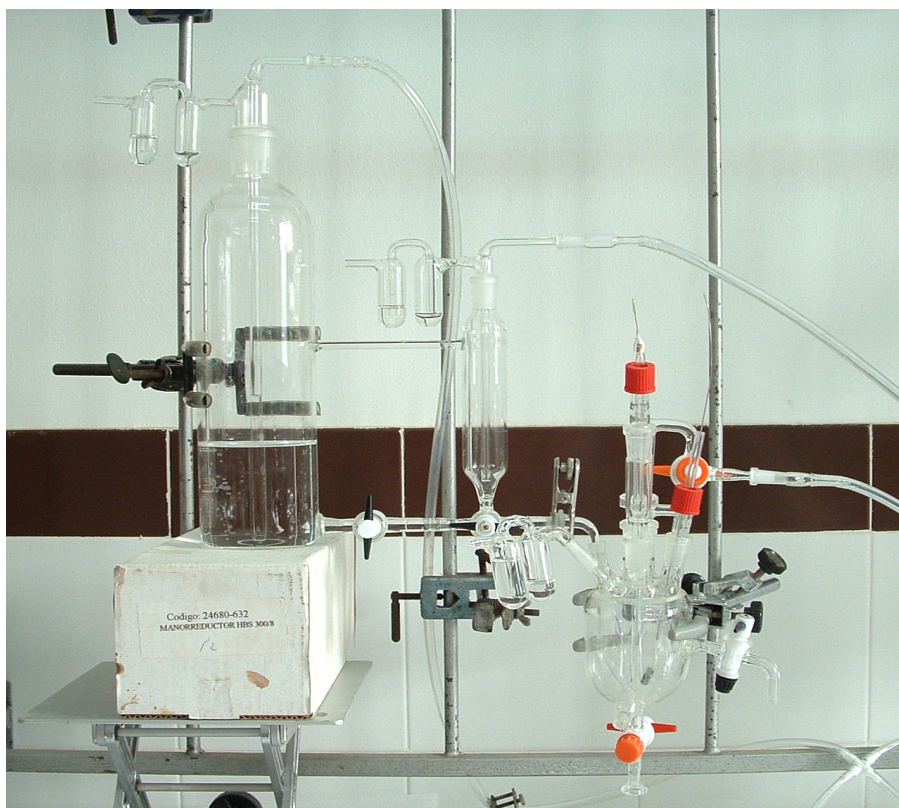


Figura 2.1. Celda electroquímica convencional de flujo.

2.4 ELECTRODOS

2.4.1 Electrodo de trabajo

Los electrodos de trabajo con catalizadores técnicos para PEMFC y DMFC se prepararon a partir de los diferentes materiales electrocatalíticos soportados sobre carbón, mediante la técnica de electrodo de capa ultrafina desarrollada por Schmidt y colaboradores [1]. Una alícuota (15 μL) de una mezcla homogénea de 4 mg del electrocatalizador en polvo, 1 mL de agua Milli-Q y 38 μL de Nafion (Aldrich, 5%), se deposita sobre una superficie de carbón vítreo pulida (un disco con 0,071 cm^2 de área geométrica), y se seca en atmósfera de argón antes de su utilización. Cuando se empleó otra área geométrica, se modificó la alícuota de forma proporcional. En algunos casos también se utilizó un electrodo de Au (un disco con 0,78 cm^2 de área geométrica) variando las cantidades adecuadamente.

Los electrodos nanoestructurados no soportados se estudiaron depositándolos sobre Au policristalino o sobre Au(111).

2.4.1.1 Metodología de síntesis de catalizadores soportados en carbono

Los materiales soportados sintetizados fueron aleaciones bimetálicas de platino (Pt-Ru/C, Pt-Os/C, Pt-Co/C y Pt-Cr/C) en diferentes proporciones atómicas y diferentes relaciones metal/carbono.

Existen varios métodos de preparación de catalizadores de Pt y sus aleaciones soportados en carbono [2-5], que generalmente implican una reducción química o electroquímica de los componentes a partir de disoluciones precursoras que contienen las sales o ácidos de los metales de interés.

La principal función del carbono es la de servir como soporte a las partículas metálicas, las cuales se depositan de forma dispersa, obteniéndose un material finamente dividido de alta área superficial, con dimensiones de las partículas metálicas que van de 1 a 10 nanómetros [6,7]. Los materiales obtenidos a partir de los diferentes métodos presentan discrepancias entre sí, ya que las propiedades estructurales y morfológicas del material catalítico dependen fuertemente del método de preparación [6].

A continuación se presenta una breve descripción de los procedimientos de preparación de los catalizadores utilizados en este trabajo:

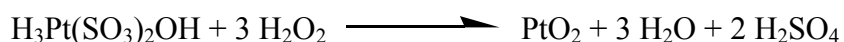
(a) Método del bisulfito de sodio

Este procedimiento, propuesto por Watanabe y colaboradores [3], permite la obtención de una mezcla de Pt-Ru a partir de la reducción del ácido cloroplatínico a un complejo de Pt como intermediario soluble.

A una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico de concentración 5 g L^{-1} , se le añade una cantidad apropiada de bisulfito de sodio:



Posteriormente el complejo de platino se convierte a óxido de platino a partir de la adición de peróxido de hidrógeno:



El pH de la dispersión se debe ajustar a 5,0 para mantener el sentido de la reacción hacia la formación de PtO_2 . Luego se adiciona la cantidad necesaria de una disolución acuosa de RuCl_3 , para obtener la composición de la aleación deseada. La adición de la sal de Ru^{+3} produce un violento desprendimiento de oxígeno y altera el pH de la disolución, por lo que se requiere añadir NaOH durante la síntesis para mantener el pH en 5,0. A este sistema se le agrega una cantidad adecuada de carbono en polvo (Vulcan XC-72R, ETEK), al mismo tiempo que se barbotea gas hidrógeno. En esta mezcla se obtienen partículas coloidales de dimensiones pequeñas que se reducirán a su estado metálico por reacción con el hidrógeno [3]. A continuación se deja decantar la mezcla y se filtra el sólido, el cual consiste en partículas de Pt-Ru dispersas sobre el carbono. Finalmente se lava el filtrado y se deja en la estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas.

(b) Preparación de Pt-Ru/C a partir de una modificación del método del bisulfito de sodio

Una variación del método de Watanabe [8] consiste en sintetizar los complejos de Pt y Ru en las cantidades adecuadas. Luego se adiciona H_2O_2 para formar una disolución coloidal de sus óxidos y se le agrega la cantidad necesaria de carbón en polvo. Finalmente, se los reduce a sus estados metálicos en un reactor de hidrógeno a distintas temperaturas, para formar aleaciones metálicas de diferentes tamaños de partícula.

(c) Preparación de Pt-Ru/C y Pt-Os/C a partir del ácido fórmico

El carbono en polvo se coloca en contacto con ácido fórmico 2 M, que actúa como medio reductor. A esta dispersión se adicionan, en las concentraciones apropiadas, las disoluciones acuosas de OsO_4 o $RuCl_3$ y ácido hexacloroplatínico. La mezcla se mantiene termostaticada a 80 °C hasta que todo el Pt en disolución se reduzca (aproximadamente media hora). Esto se comprueba con una disolución de yoduro de potasio. A continuación se filtra la mezcla y se lava abundantemente para retirar el ácido fórmico remanente. Por último, el material catalítico se mantiene durante dos horas en una estufa a 100 °C [4].

(d) Preparación de Pt-Co/C y Pt-Cr/C a partir del borohidruro de sodio

Este método [9] utiliza $NaBH_4$ como agente reductor de los precursores iónicos Pt (IV), Cr (III) y Co (II). Para ello, se prepara una suspensión de carbón en polvo en agua, a la cual se agregan las cantidades deseadas de las disoluciones de las sales a utilizar. Posteriormente, en baño de ultrasonido, se adiciona lentamente $NaBH_4$ 0,04 M, y se deja la suspensión en reposo hasta observar un precipitado oscuro. Finalmente, la muestra se filtra, se lava y se deja secar en un horno a 60 °C por 12 horas.

2.4.1.2 Metodología de síntesis de catalizadores nanoestructurados no soportados

(a) Síntesis de electrodos de Pt mesoporoso

Los electrodos de Pt mesoporoso fueron electrodepositados sometiendo el electrodo de Au a un salto de potencial desde 0,85 a 0,15 V_{ERH} en una disolución líquido-cristalina compuesta de una mezcla de Brij[®]56 (Sigma-Aldrich) y H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich) en proporción 1:1, a 60 °C. Una vez obtenida la carga deseada, el electrodo se deja 72 h en agua tridestilada. Luego se cicla reiteradamente en una disolución 1 M de H_2SO_4 (entre 0,05 y 1,1 V_{ERH}) hasta obtener un voltamperograma (ver Sección 2.5.1) reproducible.

(b) Modificación con adátomos de Ru

Se efectuaron modificaciones reiteradas del electrodo de Pt mesoporoso con Ru, para obtener las condiciones en las que el electrodo se comportaba mejor frente a la oxidación de metanol. Cada ciclo de modificación consta de los siguientes pasos:

- A – Inmersión del electrodo durante 30 minutos, en una disolución de $RuCl_3$ 4 mM en $HClO_4$ 0,1 M (preparada con 20 días de antelación).
- B – Lavado con agua ultra pura para eliminar la disolución del interior de los poros.
- C – Realización de ciclo voltamperogramas (ver Sección 2.5.1) a 0,05 Vs^{-1} en $HClO_4$ 0,1 M, entre 0,05 y 0,55 V, hasta obtener una respuesta reproducible.
- D – Realización de ciclo voltamperogramas a 0,05 Vs^{-1} en H_2SO_4 1 M, entre 0,05 y 0,85 V, hasta obtener una respuesta reproducible.
- E – Lavado con agua ultra pura.

2.4.2 Electrodo de referencia

En la mayoría de los estudios se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno (ERH), preparado en un tubo de vidrio sellado por un extremo, con un alambre de Pt en su interior y relleno de la disolución de electrolito soporte. Previamente a cada experiencia,

el hidrógeno se genera en el interior del tubo de vidrio mediante la realización de una electrolisis.

Como electrodo de referencia también se usó un electrodo de Hg/HgSO₄.

En su disposición en la celda electroquímica, los electrodos de referencia se introducen en un capilar de Luggin, que los acerca al electrodo de trabajo.

Todos los potenciales recogidos en esta Tesis Doctoral están referidos a un ERH.

2.4.3 Contraelectrodo

Como contraelectrodo se han utilizado electrodos de elevada área superficial: una barra de carbón vítreo, una lámina de Pt platinizado y carbón soportado sobre una tela de carbón (1000 m² g⁻¹, Ketjen Black).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.5.1 Aspectos teóricos de la voltamperometría cíclica

La técnica de voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo, registrando simultáneamente la respuesta de corriente que circula por el sistema. Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ($0 < t < \tau$), la variación del potencial con el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_i + vt \quad (2.1)$$

y para el barrido de retorno hacia potenciales negativos ($t > \tau$), como:

$$E = E_i + 2v\tau - vt \quad (2.2)$$

siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial ($v = dE/dt$), t el tiempo transcurrido, y τ el tiempo de inversión del potencial. Gráficamente se representa como:

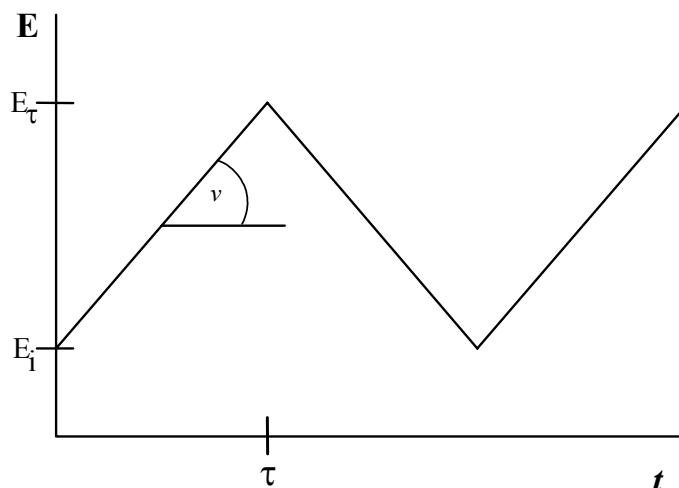


Figura 2.2. Programa de potencial en función del tiempo correspondiente a la voltamperometría cíclica.

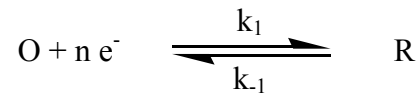
El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos, se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción, que ocurren en la interfaz.

Los perfiles corriente – potencial se denominan en general voltamperogramas, y en el caso particular de procesos de electroadsorción/desorción, exentos de efectos difusivos por parte de la disolución, constituyen los espectros electroquímicos de la interfaz perturbada. Para estos últimos, la magnitud de las cargas puestas en juego va desde una fracción de monocapa hasta multicapas. Los perfiles corriente – potencial correspondientes presentan máximos de corriente a potenciales característicos de electroadsorción/desorción de intermediarios y productos de reacción. A partir de la forma, la altura, carga y posición de los picos de corriente, se puede deducir el mecanismo probable de cada reacción.

La forma del perfil corriente – potencial que se obtiene de una señal de excitación triangular de potencial se denomina voltamperograma cíclico (VC) y depende de la

naturaleza de la interfaz electroquímica. Aplicando diferentes programas de potencial es posible obtener información acerca de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo de trabajo en diferentes regiones de potencial.

Para realizar un tratamiento teórico de los principales mecanismos de transferencia electrónica, es posible plantear un sistema donde la especie oxidada (O) como la reducida (R), sean solubles [10]:



siendo n el número de electrones involucrados en la reacción.

A continuación se presentan las ecuaciones relacionadas a los distintos procesos de transferencia de carga:

(a) *Procesos reversibles:*

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28,5}{n} \quad (2.4)$$

(b) *Procesos irreversibles:*

$$i_p = 2,99 \times 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

$$E_p = E^0 - \left(\frac{RT}{\alpha n_a F} \right) \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.6)$$

donde la corriente de pico (i_p) y el potencial de pico (E_p) son parámetros característicos de los voltamperogramas. En estas ecuaciones C_0^* es la concentración de la especie O en el seno de la disolución, D_0 el coeficiente de difusión de O, $E_{1/2}$ el potencial de semionda, E^0 el potencial estándar, k^0 la constante de la velocidad estándar, α el coeficiente de transferencia electrónica y n_a el número de electrones en el proceso anódico.

Sin embargo, este tratamiento no es válido para procesos donde existen especies que se adsorben, como ocurre en la mayoría de los sistemas cuando se trabaja con electrodos sólidos. Para estos sistemas también existen tratamientos teóricos de procesos reversibles e irreversibles con especies adsorbidas [11]:

(a) *Procesos reversibles:*

$$i_p = \frac{kF}{4RT} v \quad (2.7)$$

$$E_p = -\frac{RT}{F} \ln K_1 \quad (2.8)$$

siendo k la carga requerida para formar una monocapa de adsorbato, K_1 la constante de equilibrio ($K_1 = k_1 / k_{-1}$) y $\frac{kF}{4RT}$ es la pseudocapacidad de adsorción máxima en estas condiciones.

(b) *Procesos irreversibles:*

En estas condiciones la reacción de vuelta (k_{-1}) se considera despreciable.

$$i_p = \frac{1}{e} \frac{\alpha k F}{RT} v \quad (2.9)$$

$$E_p = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k \alpha F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln v \quad (2.10)$$

A partir de estas ecuaciones es posible obtener ciertas conclusiones generales sobre sistemas con especies adsorbidas, estudiando la dependencia de la i_p y el E_p con v . Además, la velocidad de reacción está relacionada únicamente con la activación debido a que no existe limitación alguna por difusión.

2.5.2 Aspectos teóricos de la cronoamperometría

Mediante esta técnica se registra la variación de la corriente en función del tiempo durante la perturbación del sistema con un salto de potencial. Básicamente el experimento comienza de un potencial inicial donde no circula corriente en el sistema y se pasa instantáneamente a otro potencial donde la corriente corresponde al límite difusional y obedece la ecuación de Cottrell [12]:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.11)$$

obteniéndose una corriente proporcional a la inversa de $t^{1/2}$.

Se observa que en el primer instante de aplicación del salto potencioestático, la concentración superficial de la especie reactiva se hace cero, produciéndose a partir de ese momento una variación del perfil de concentración en función del tiempo y en función de la distancia al electrodo.

2.5.3 Aspectos experimentales de las técnicas de caracterización electroquímica

Una vez montado el sistema de la celda electroquímica de flujo (Figura 2.1) con el correspondiente electrodo de referencia y contraelectrodo, se introduce la disolución del electrolito de fondo desde su correspondiente depósito, a la vez que se hace pasar el gas inerte para desairear la disolución y todo el sistema de la celda. El electrodo de trabajo recién preparado, como se indica en la Sección 2.4.1, se coloca en la boca central de la celda.

Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se activa en la disolución del electrolito soporte, mediante la aplicación de barridos cíclicos de potencial a velocidades de 0,02 ó 0,05 V s⁻¹, entre el potencial al que se inicia la evolución del hidrógeno (0,05 V) y 0,80 V. Durante este tratamiento el electrolito de fondo se reemplaza varias veces, con el objeto de obtener un VC reproducible y que indique la ausencia de impurezas.

Mientras se activa la superficie del electrodo de trabajo, y gracias a un termostato, se alcanza la temperatura a la que se va a realizar el estudio cuando se trabaja a una temperatura superior a la ambiente.

Durante la activación, el límite superior del potencial aplicado se establece en 0,80 V para evitar la formación de óxidos metálicos solubles, que puedan suponer una pérdida de material electrocatalítico. Sólo en el caso de electrodos de Pt este potencial puede ser más positivo.

2.5.3.1 Estudio con metanol en disolución

Una vez activado el electrodo y comprobado el estado de la superficie, se introduce en la celda la disolución de metanol preparada en el electrolito soporte, previamente desaireado, con el potencial del electrodo de trabajo conectado a 0,00 ó 0,05 V. Seguidamente se pueden realizar dos tipos de estudios:

a) Estudio voltamperométrico en la disolución de metanol

Se inicia un barrido hacia potenciales positivos, a una velocidad de 0,02 ó 0,05 V s⁻¹, hasta un potencial de inversión de 0,85 V, registrándose el CV correspondiente. A partir del perfil de corriente obtenido se pueden obtener los valores de potencial a los que comienza la oxidación del metanol, así como los potenciales de pico de las diferentes ondas que presenta.

b) Estudio cronoamperométrico en la disolución de metanol

Partiendo del potencial inicial impuesto al electrodo, se aplica un salto de potencial a 0,50 ó 0,60 V, registrándose la respuesta de la corriente con el tiempo.

Se han seleccionado esos potenciales finales ya que son próximos al potencial que presenta una DMFC en funcionamiento. Es interesante observar la respuesta en corriente de los diferentes catalizadores, con el fin de determinar quienes presentan una mayor eficiencia con el tiempo.

2.5.3.2 Estudio de la oxidación de los adsorbatos del CO

Una vez activada la superficie del electrodo de trabajo, se fija el potencial al que se va a realizar el experimento de adsorción (E_{ad}). A continuación se hace barbotear el CO en la celda durante un tiempo mínimo de 10 min para asegurar que los adsorbatos formados recubren el máximo posible de la superficie. Pasado ese tiempo, se elimina el CO de la disolución mediante el lavado con una cantidad considerable de disolución de electrolito de fondo y el barboteo de gas inerte en la disolución de la celda. Finalmente, se aplica la voltamperometría cíclica iniciando un barrido hacia valores positivos de potencial (a 0,20 o 0,50 $V s^{-1}$), hasta alcanzar el potencial de inversión de 0,85 – 0,95 V. De esta manera se obtienen los CVs correspondientes a la oxidación de los residuos del CO formados sobre la superficie del catalizador.

2.6 REFERENCIAS

- [1] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stáb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2354.
- [2] V. Radmilovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, J. Catal. 154 (1995) 98.
- [3] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 395.
- [4] E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro, J. Perez, Patente Brasileña, INPI-SP No. 00321, 1997.
- [5] A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hedge, J. Electroanal. Chem. 504 (2001) 111.
- [6] S. Mukerjee, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 537.
- [7] S. Mukerjee, J. Mcbreen, J. Electroanal. Chem. 448 (1998) 163.
- [8] H.G. Petrow, R.J. Allen, US Patent 3-992 (1976) 331.
- [9] J.R.C. Salgado, Eclat. Quim. 28 (2003) 77.
- [10] R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [11] S. Srinivasan, E. Gileadi, Electrochim. Acta 11 (1966) 321.

[12] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons Inc., NY, 1980.

***3. ESTUDIOS POR FTIRS DE LA TOLERANCIA AL CO DE
CATALIZADORES PARA PEMFC***

3.1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de electrocatalizadores que sean efectivos en el proceso de oxidación de combustibles y a la vez resistentes al envenenamiento con CO es uno de los aspectos fundamentales para el desarrollo e implantación de las PEMFC [1]. El comportamiento de los catalizadores se suele establecer a partir de experiencias en una estación de celdas de combustible, procedimiento que resulta costoso además de dispensar muchas horas de trabajo. Asimismo, los resultados provenientes de una estación (corriente que circula en el sistema), no esclarecen la razón por la que un material es más electroactivo que otro. Por ello, la búsqueda de nuevas técnicas electroquímicas *in situ*, que caractericen los catalizadores antes de utilizarlos en una celda de combustible, se vuelve imprescindible.

La aplicación de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier *in situ* (FTIRS) a la Electroquímica ha demostrado, en los últimos 20 años, que se trata de una metodología fundamental en la resolución de los problemas relacionados con la catálisis de los procesos electródicos. En este sentido, FTIRS resulta una técnica prometedora en el estudio de catalizadores para uso en PEMFCs. Para estos materiales, el grupo de Sun y colaboradores ha descrito la aparición de la inversión de bandas, a las que se denominó bandas anómalas [2]. Sin embargo, estos efectos se evitan si el sustrato que se utiliza presenta la reflectancia adecuada. Por ello, se ha procedido a realizar las investigaciones utilizando Au como electrodo base donde se coloca el catalizador, eliminando así los efectos que complican la interpretación de los resultados.

En el presente estudio se ha procedido a la síntesis y caracterización electroquímica de catalizadores bimetálicos soportados sobre carbón. Se analizó la tolerancia de los materiales al principal veneno catalítico en las PEMFC, el CO, en medio ácido, y para esto se aplicaron la VC (descrita en el Capítulo 2) y FTIRS *in situ*.

3.2 FTIRS PARA ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS *IN SITU*

3.2.1 Aspectos teóricos

En los últimos años se han desarrollados métodos espectroscópicos que permiten caracterizar la interfaz electroquímica (electrodo/electrolito) a nivel molecular, ya sea de

forma directa (*in situ*) o removiendo el electrodo de la celda electroquímica para su posterior análisis (*ex situ*). Los métodos *in situ* resultan más útiles para estudiar los cambios superficiales producidos por la adsorción/desorción, oxidación y/o reducción de especies en una reacción electroquímica.

La técnica de EMIRS (*Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy*) se presentó como la primera técnica *in situ* que hizo posible el estudio de infrarrojo en sistemas electroquímicos. La configuración utilizada fue de reflexión externa. Para ello, se desarrolló una disposición donde una capa de electrolito muy delgada se encontraba entre el electrodo de trabajo y una ventana transparente a la radiación, que evitaba de esta forma la absorción total de radiación por el disolvente. El principal problema de esta técnica consistía en la necesidad de modular el potencial para amplificar la señal.

La introducción de la transformada de Fourier a los espectrofotómetros de infrarrojo acabó con el uso de la modulación de potencial, debido a que en este caso el ruido se elimina estadísticamente con la acumulación de espectros. Además, la adquisición de todo el espectro es simultánea, lo que contribuye a que la medida sea más rápida y eficaz. La espectroscopía FTIR fue introducida por Pons y colaboradores en Electroquímica [3,4], quienes denominaron a la técnica de adquisición de espectros como SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Así se extienden las aplicaciones de la técnica al estudio de reacciones faradaicas irreversibles y al seguimiento de una reacción a lo largo de una curva de polarización dinámica. Obviamente, la velocidad de adquisición de los espectros es un factor muy importante para una buena resolución temporal.

Si consideramos la reflexión en una superficie plana metálica perfectamente pulida, el campo eléctrico complejo en la fase incidente, que resulta de la suma de los vectores eléctricos de los haces incidente y reflejado [5], depende del estado de polarización de la luz y del ángulo de incidencia (Figura 3.1). Esto se debe a que la radiación reflejada sufre un cambio de fase con el estado de polarización de la luz. El cambio de fase para la radiación perpendicular al plano de incidencia (luz polarizada s) es aproximadamente 180° para todos los ángulos de incidencia, mientras que para la polarización paralela al plano de incidencia (luz polarizada p), el cambio de fase depende del ángulo de incidencia y varía drásticamente entre 60° y 90° (Figura 3.2).

Luego, estos resultados arrojan dos consecuencias prácticas muy importantes en la espectroscopía de reflexión: (a) la dependencia de la intensidad de la banda con el ángulo de incidencia; y (b) la introducción de la regla de selección de la superficie.

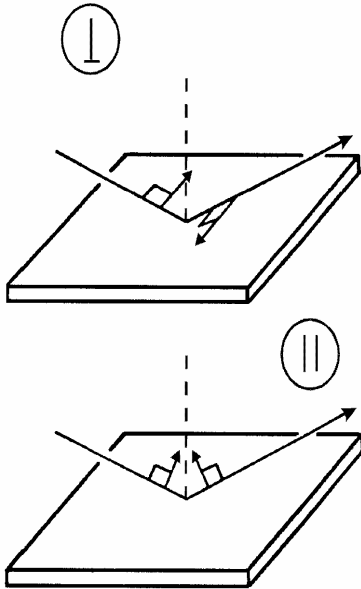


Figura 3.1. Reflexión de la luz polarizada s (perpendicular) y p (paralela) sobre una superficie conductora

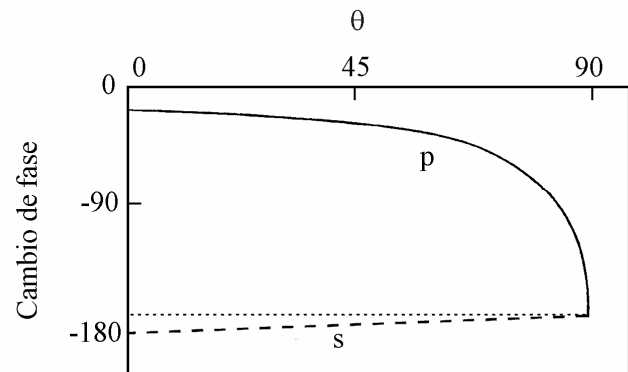


Figura 3.2. Cambio de fase para la radiación polarizada paralela (luz p) y perpendicular al plano de incidencia (luz s) después de la reflexión.

3.2.1.1 Intensidad de banda

Supongamos un sistema compuesto por una monocapa de adsorbato sobre la superficie metálica del electrodo. En estas condiciones, la absorción de la radiación infrarroja es el resultado de la interacción del campo eléctrico de la luz incidente con los dipolos eléctricos de las moléculas adsorbidas y con los electrones de la superficie metálica. En consecuencia, la intensidad de absorción viene dada por las propiedades eléctricas del metal. Entonces, la absorción Δ se obtiene a partir de normalizar la diferencia entre la reflectividad en presencia (R) y en ausencia (R_0) de la especie que absorbe radiación:

$$\Delta = \frac{R_0 - R}{R_0} \quad (3.1)$$

Así, la intensidad de una señal en el espectro es la medida de la disipación de la energía electromagnética por el medio absorbente a una determinada longitud de onda, y en estas condiciones, el cambio en el flujo de energía es proporcional al campo cuadrático medio [6]. Por lo tanto, resulta fundamental analizar el comportamiento del campo eléctrico en la superficie metálica para establecer los factores que determinan la intensidad de absorción de la luz.

El campo cuadrático medio resultante para la luz s, referido al campo cuadrático medio de la radiación incidente en la misma dirección, viene dado por la siguiente ecuación para la interfase metal/aire:

$$\frac{\langle E_{s1}^2 \rangle}{\langle E_{s1}^{02} \rangle} = \left[(1 + R_s) + 2R_s^{1/2} \cos \left(\delta_s^r + 4\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) \xi_1 \right) \right] \quad (3.2)$$

donde R_s es la reflectividad de la luz s, δ_s^r el ángulo de fase después de la reflexión, λ la longitud de onda, z la posición respecto a la superficie reflectora, y $\xi = n \cos\theta$, siendo n el índice de refracción y θ el ángulo de incidencia. Ahora, si nos situamos en la superficie ($z = 0$), la ecuación se reduce a:

$$\frac{\langle E_{s1}^2 \rangle}{\langle E_{s1}^{02} \rangle} = \left[(1 + R_s) + 2R_s^{1/2} \cos \delta_s^r \right] \quad (3.3)$$

y como θ es aproximadamente 180° para todos los ángulos de incidencia, resulta que $\cos\delta_s^r \approx -1$ y el campo cuadrático medio viene dado por:

$$\frac{\langle E_{s1}^2 \rangle}{\langle E_{s1}^{02} \rangle} = (1 - R_s^{1/2})^2 \quad (3.4)$$

Entonces, considerando que para una superficie metálica $R_s \approx 1$, el campo en la superficie es prácticamente nulo.

De la misma forma se plantea para la luz p, la ecuación del campo cuadrático medio [5]:

$$\frac{\langle E_{p1}^2 \rangle}{\langle E_{p1}^{02} \rangle} = \cos^2 \theta_1 \left[(1 + R_p) - 2R_p^{1/2} \cos \left(\delta_p^r + 4\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) \xi_1 \right) \right] + \quad (3.5)$$

$$\sin^2 \theta_1 \left[(1 + R_p) + 2R_p^{1/2} \cos \left(\delta_p^r + 4\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) \xi_1 \right) \right]$$

resultando en un aumento de la intensidad del campo con el ángulo de incidencia, llegando a un máximo alrededor de 85°. El cambio de la intensidad del campo eléctrico en la dirección paralela al plano de incidencia de la luz respecto al ángulo de incidencia se muestra en la Figura 3.3.

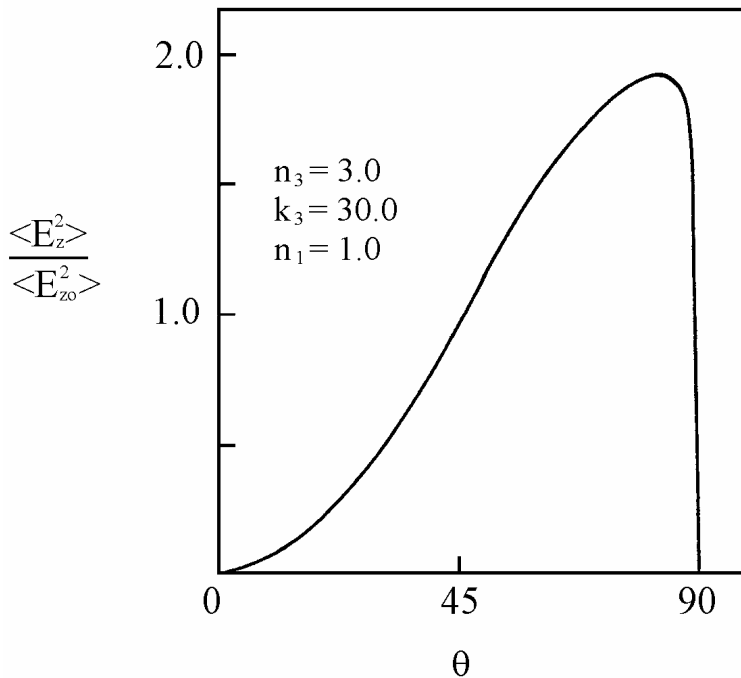


Figura 3.3. Variación del campo eléctrico de la luz polarizada p con el ángulo de incidencia sobre una superficie metálica (con valores 3 y 30 para las componentes real e imaginaria del índice de reflexión, respectivamente) en contacto con una fase transparente ($n_1 = 1$).

En conclusión, la luz polarizada s no interacciona con las moléculas adsorbidas o muy cercanas a la superficie del electrodo. Por lo tanto, es “ciega” respecto a las especies adsorbidas y sólo será activa a las especies en la disolución. Por otra parte, la luz polarizada p será activa tanto a unas como a otras. Además, se obtiene que la intensidad de absorción de la radiación depende del ángulo de incidencia y es máxima para ángulos rasantes en el caso de una interfase metal/aire.

La aplicación de estos principios a sistemas electroquímicos es un poco más compleja por la presencia de la capa delgada de electrolito y por la necesidad de usar una ventana transparente a la radiación infrarroja, la cual posee un índice de refracción diferente al del aire. Estas variaciones provocan obviamente una modificación del ángulo óptimo de incidencia.

Las ecuaciones para un sistema electrodo/disolución/ventana prismática [7] son más complicadas que las anteriores, pero similares en cuanto a las variables y dependencias que muestran, por lo que no es necesario su desarrollo para la comprensión de los fenómenos que ocurren en la interfaz electroquímica.

3.2.1.2 Regla de selección de la superficie

El cambio del campo eléctrico de la onda estacionaria, que representa la disipación de energía, varía con la distancia al metal de forma senoidal en el caso de la luz s y cosenoidal para la radiación p. Por ello, la luz polarizada s no interacciona con los dipolos superficiales y empieza a ser activa al alejarse de la superficie. Por otro lado, la luz polarizada p sí interacciona con los dipolos superficiales, es más, el máximo de intensidad del campo eléctrico ocurre en la superficie metálica y disminuye al alejarse, siendo igual al de la luz s a una distancia aproximada de 2,5 μm para una interfase metal/aire.

Luego, si tenemos en cuenta que la interacción de la radiación únicamente puede tener lugar con aquellos dipolos que presentan la misma dirección del campo eléctrico incidente, podemos concluir que sólo los dipolos perpendiculares a la superficie van a ser activos en la espectroscopía de absorción-reflexión. Surge entonces la regla de selección de la superficie: “sólo aquellos modos vibracionales que impliquen cambios en la componente perpendicular a la superficie del momento del dipolo serán activos en el infrarrojo”.

Por ello, el conocimiento de las direcciones de los desplazamientos del dipolo en cada modo vibracional de una molécula adsorbida es de gran importancia para la interpretación de los espectros de infrarrojo.

3.2.2 Aspectos experimentales

El espectrofotómetro utilizado es de la casa Bruker, modelo Vector 22, equipado con una fuente láser He/Ne, un detector de MCT (mercurio cadmio telururo) y un polarizador constituido por una rejilla de $0,12\ \mu\text{m}$ de ancho de aluminio sobre un sustrato de talio (KRS-5), el cual nos permitió trabajar con luz polarizada paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia.

Un esquema para un espectrofotómetro de FTIR se muestra en la siguiente Figura:

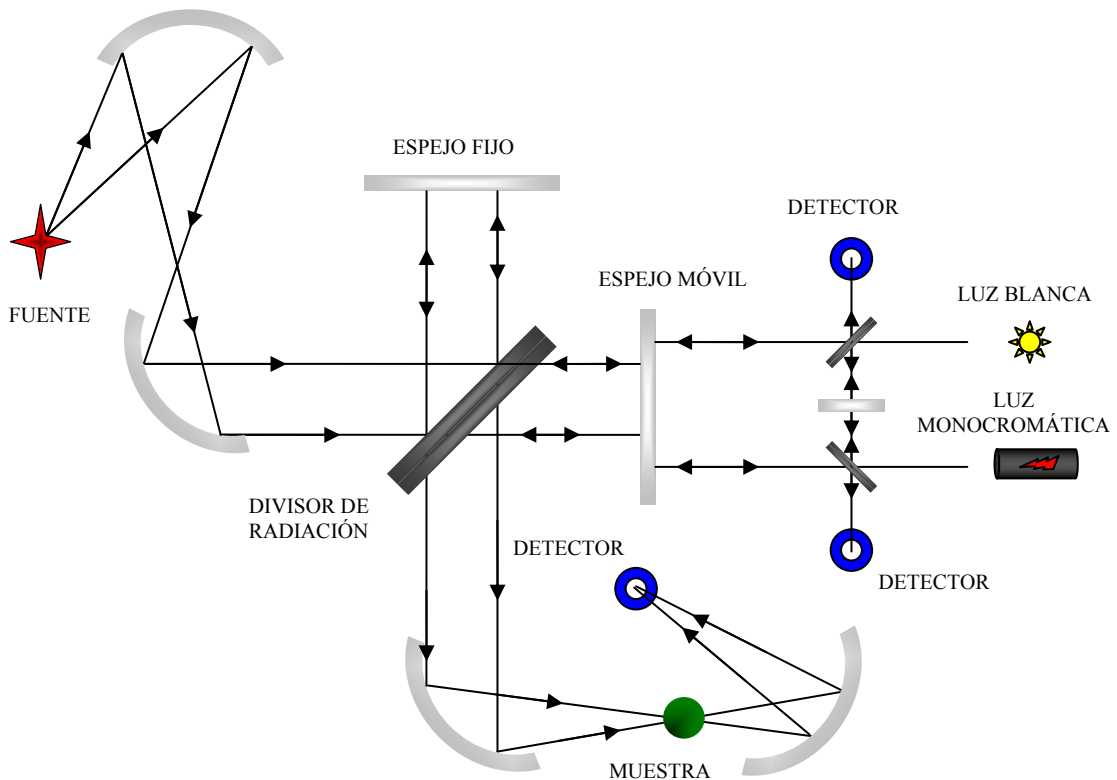


Figura 3.4. Esquema de un espectrómetro de transformada de Fourier.

Su parte central es un interferómetro, siendo el más utilizado el de Michelson, el cual está constituido por dos espejos planos, uno móvil y uno fijo separados por un divisor de radiación. Los espejos están normalmente instalados a 90° uno del otro respecto al divisor de radiación que se encuentra a 45° respecto a los dos espejos. El divisor de radiación tiene la misión de dividir el haz en dos partes iguales, una de las

partes se transmite e incide en el espejo móvil, mientras la otra se refleja e incide en el espejo fijo. Los dos haces se reflejan de nuevo y el divisor de radiación vuelve a repetir el mismo proceso, pero esta vez una parte del haz vuelve hacia la fuente y la otra se dirige hacia la cámara que contiene la celda. El divisor de radiación más comúnmente empleado está compuesto por una capa de Ge o Si depositado sobre un cristal de KBr o CsI.

3.2.2.1 Celda espectroelectroquímica

La Figura 3.5 muestra la celda de flujo y el sistema de espejos utilizados para las medidas en este trabajo. Se empleó un sistema de desviación del haz de radiación, compuesto por dos espejos de oro, que permitió que la celda electroquímica se sitúe verticalmente sobre la cámara de muestra del aparato de IR, manteniendo el ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie del electrodo próximo al valor óptimo. La plataforma de sustentación de la celda se fija al soporte de los espejos, de forma que se evita el ajuste de la óptica en cada medida. Posee una tapa especialmente diseñada que permite el sellado de la cámara para que pueda ser purgada de vapor de agua y dióxido de carbono, dejando a la celda electroquímica totalmente accesible en cualquier momento.

El fondo de la celda se sella con un prisma, el cual debe ser transparente a la radiación infrarroja y resistente a los electrolitos que se utilizan en las medidas electroquímicas. En este estudio se ha empleado un prisma de CaF_2 que permite trabajar entre 4000 y 1000 cm^{-1} . Otras ventanas como las de ZnSe y BaF_2 presentan el corte inferior a números de onda más bajos, pero su estabilidad en disoluciones ácidas es menor.

La utilización de una celda de flujo permite el estudio de reacciones con cambio de disolución bajo control del potencial. Esta característica es muy útil para investigar la adsorción irreversible de especies orgánicas. En la parte lateral de la celda existe una boca donde se introduce el contraelectrodo, mientras que en la parte superior se encuentran las demás. Estas bocas se utilizan para la entrada de disolución de muestra o del electrolito soporte, otra para la entrada del gas inerte, para el electrodo de referencia, para la salida de disolución y la central para el electrodo de trabajo. Esta última boca consiste en un tubo de 5 cm de alto con la superficie interna esmerilada, y es donde se introduce el

émbolo que contiene el electrodo de trabajo. De esta manera, presionando contra el prisma situado en la parte inferior de la celda es posible conseguir una capa delgada de disolución y así poder realizar la adquisición de los espectros en cada experimento.

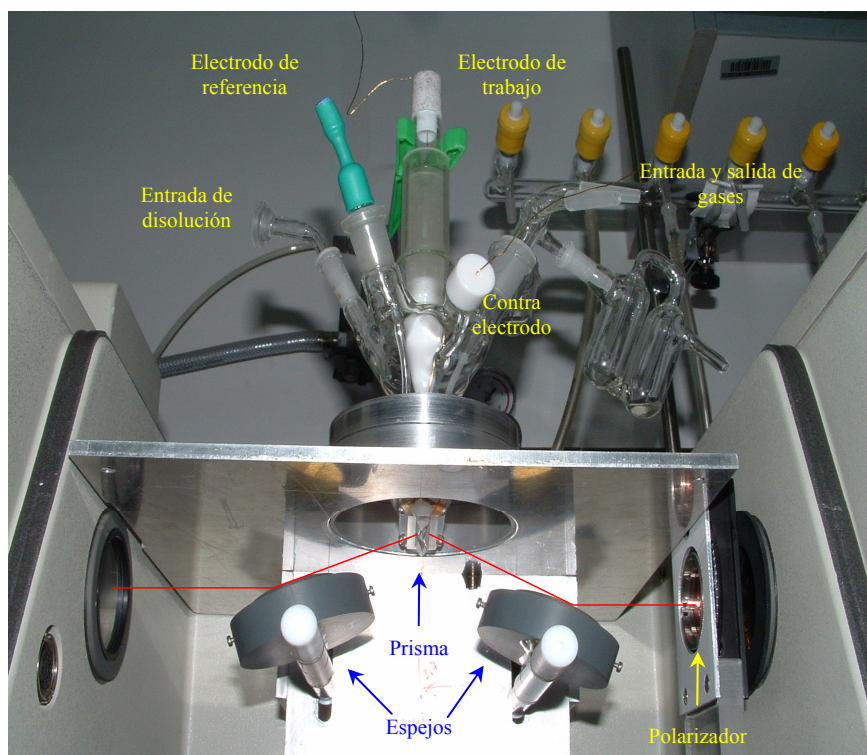


Figura 3.5. Montaje de celda y espejos en el equipo de FTIR, con el correspondiente esquema.

Los dos espejos son móviles con el fin de optimizar el ángulo de incidencia. La celda electroquímica se fija al banco óptico para evitar variaciones del ángulo de incidencia durante el experimento.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores utilizados en este trabajo, $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ y $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$, están soportados en carbón Vulcan XC-72, con una carga de metal del 20 % en peso. Los dos primeros se prepararon por el método de reducción con ácido fórmico (FAM) [8-10], y el último se sintetizó mediante la reducción con borohidruro de sodio [11]. También se usó Pt/C comercial al 20 % en peso.

Los experimentos electroquímicos se desarrollaron usando un potentiostato-galvanotasto HEKA PG310. En primer lugar se caracterizó el comportamiento de los electrocatalizadores mediante la técnica de voltamperometría cíclica en HClO_4 0,1 M. A

continuación se realizaron las experiencias de adsorción de CO a un potencial controlado de $E_{ad} = 0,20$ V vs. EHR (ver Sección 2.5.3.2), oxidando en el correspondiente barrido de potencial hasta 0,90-0,95 V.

En cuanto a las experiencias de FTIRS, los espectros de infrarrojo resultan del promedio de 128 barridos de frecuencia, que se obtienen con una resolución de 8 cm^{-1} . El procedimiento experimental es el siguiente: una vez formados los residuos del CO al potencial de $E_{ad} = 0,20$ V y eliminado el gas de la disolución, el electrodo de trabajo se aproxima a la ventana prismática del fondo de la celda, originando una configuración de capa delgada. En estas condiciones se toma el espectro de referencia, R_0 . A continuación se aplican saltos de potencial de 0,05 V hasta llegar a 0,95 V, con el fin de oxidar paulatinamente el CO adsorbido sobre la superficie del catalizador, adquiriendo a cada potencial los correspondientes espectros R. Al comparar el espectro obtenido a cada potencial con el espectro referencia, $\Delta R/R_0$, resultan una serie de bandas que pueden ser negativas, si hay formación de especies, positivas, si se produce consumo, o también bipolares, si al cambiar el potencial se produce la variación de la frecuencia de vibración de esa especie.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3.6 muestra los resultados obtenidos con la técnica de voltamperometría cíclica para la oxidación del CO adsorbido a $E_{ad} = 0,20$ V sobre los diferentes catalizadores. En estos VCs se puede observar que la oxidación de los adsorbatos del CO tiene lugar completamente en el primer ciclo, y ya en el segundo se reproduce el perfil característico de cada electrocatalizador en HClO_4 0,1 M. El proceso de electrooxidación del CO adsorbido origina una onda muy bien definida en el caso del Pt(ETEK), y con los otros catalizadores se obtiene un perfil voltamétrico más ancho, observándose dos picos para el $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$. De acuerdo a los potenciales de pico, E_p (potencial al que la corriente faradaica es máxima, denominada corriente de pico, i_p), la oxidación del CO adsorbido está favorecida en el siguiente orden: $\text{Pt(ETEK)} < \text{Pt}_{80}\text{Os}_{20} < \text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$. En el caso del $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ aparecen dos contribuciones en el CV, con dos máximos a 0,69 y 0,79 V, que corresponden a la región de potencial del E_p en Pt(ETEK) y en $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, respectivamente.

La naturaleza de estas ondas voltamperométricas de oxidación no se puede concluir de este estudio electroquímico simple, y podrían considerarse varias posibilidades: la presencia de dos tipos de adsorbatos, una cierta segregación de los componentes de la aleación o la existencia de diferentes energías de adsorción. Estas suposiciones serán reconsideradas más adelante en base de los resultados espectroscópicos.

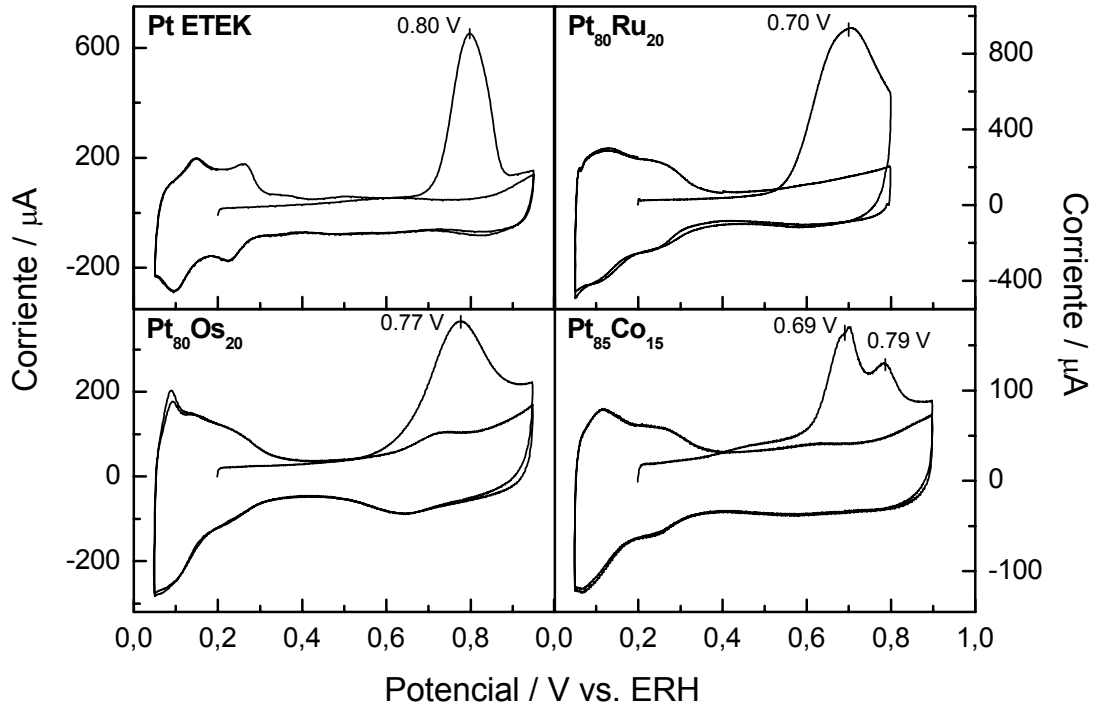


Figura 3.6. CVs de la oxidación del CO adsorbido a 0,20 V sobre Pt(ETEK), Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅ en HClO₄ 0,1 M. $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$.

Para el estudio del comportamiento de un catalizador en una PEMFC, es más interesante determinar el potencial en el que se inicia la oxidación del CO a CO₂ (E_{onset}), que la descripción de la forma de los VCs y del potencial al que se observa la i_p . Este parámetro, E_{onset} , permite predecir el envenenamiento de la superficie del catalizador en el potencial de trabajo de la PEMFC. El potencial del inicio de oxidación es muy difícil de establecer por medidas electroquímicas convencionales, pues simultáneamente ocurren otros procesos, tales como la carga de la doble capa y la adsorción de iones OH⁻ para la formar los óxidos metálicos, y todos contribuyen a la corriente medida en la celda electroquímica. De ahí la importancia de las técnicas espectroelectroquímicas, como la de FTIRS *in situ*, para esclarecer y caracterizar la naturaleza de los productos e

intermedios de reacción, así como también de las especies adsorbidas sobre los catalizadores.

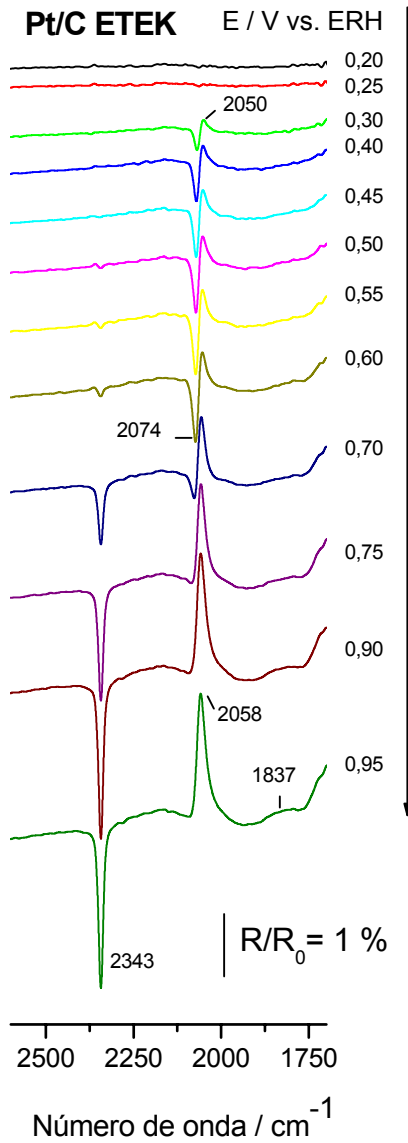


Figura 3.7. Espectros FTIR de oxidación del CO adsorbido a 0,20 V sobre Pt (ETEK) en HClO_4 0,1 M. Referencia (R_0) adquirida a $E = 0,20$ V.

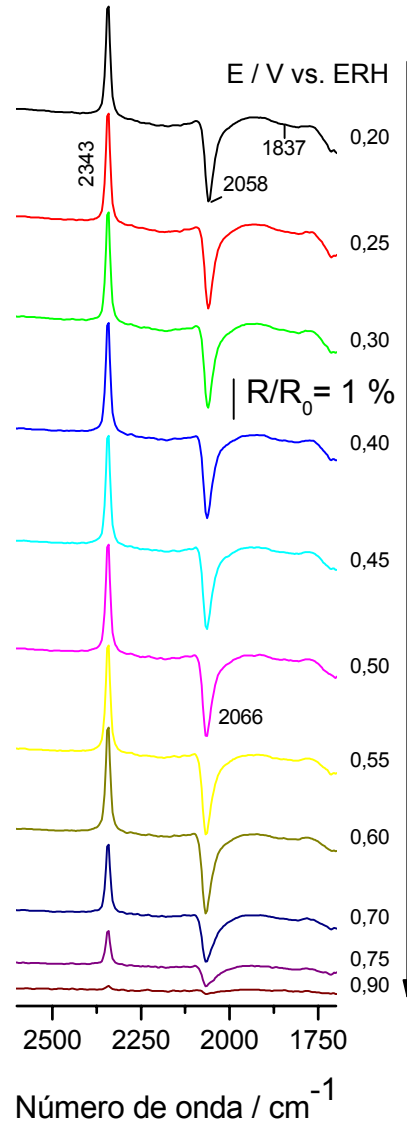


Figura 3.8. Espectros de la figura 3.7 recalculados con referencia (R_0) adquirida a $E = 0,95$ V.

Los resultados obtenidos con la técnica FTIRS para la oxidación del CO adsorbido a $E_{ad} = 0,20$ V sobre Pt(ETEK) se muestran en la Figura 3.7. A medida que se aumenta el potencial aplicado partiendo del E_{ad} , los espectros indican que el CO se adsorbe de forma lineal (CO_L) sobre la superficie de Pt. Esta interacción tiene asociada

una banda bipolar en la zona de 2074-2050 cm^{-1} . A partir de 0,50 V comienza la aparición de una banda negativa a 2343 cm^{-1} , que muestra la formación de CO_2 como producto de reacción. A medida que se desarrolla la banda del CO_2 , la banda bipolar se va haciendo cada vez más positiva, originando una banda a 2058 cm^{-1} cuando ya todo el CO está totalmente oxidado. En la zona de 1837 cm^{-1} se puede observar una pequeña contribución positiva ancha que se relaciona con la interacción del CO de forma puente (CO_B).

Para poder obtener bandas absolutas relacionadas con el CO_L es necesario recalcular los espectros cambiando la referencia. Así, tomando como referencia el espectro obtenido a un potencial al que ya se ha oxidado completamente el CO_L (0,95 V), se obtienen los espectros que se presentan en la Figura 3.8. Se observa que la banda del CO_L aparece como negativa, por lo que se puede proceder a su integración, que será representativa de la cantidad de CO_L adsorbida a cada potencial.

Este estudio espectroelectroquímico de oxidación del CO adsorbido a $E_{ad} = 0,20$ V se realizó con cada una de las aleaciones bimetálicas soportadas en carbón. Los espectros obtenidos con estos electrocatalizadores muestran características muy similares a las observadas en el Pt(ETEK): el CO interacciona principalmente con la superficie de forma lineal, y en una proporción pequeña en forma puente (CO_B), siendo el CO_2 el único producto de oxidación observado.

Las intensidades de banda integradas obtenidas para el CO_L y el CO_2 con cada electrocatalizador se recogen en la Figura 3.9. Esta gráfica muestra que las cantidades de CO_L formados al potencial de adsorción sobre Pt(ETEK), $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ y $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ son equivalentes, y bastante mayores que la formada sobre $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$. Sin embargo, la cantidad de CO_2 generado es la misma para todos los electrocatalizadores, como puede verse en la parte inferior de la Figura 3.9. Esta diferencia observada con el $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ se explica considerando que la cantidad de CO_B formado en sobre esta superficie es mayor que sobre las otras. Hay que tener en cuenta también que el error en la integración del CO_L es mayor que en el caso del CO_2 , ya que los límites de integración se definen mucho peor al ser la banda más ancha y al estar seguida de la contribución del CO_B .

Los resultados de FTIRS para la oxidación de los adsorbatos del CO sobre el $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ se muestran en la Figura 3.10, donde se observa a 1244 cm^{-1} una banda positiva, que se desarrolla a $E > 0,45$ V, al mismo tiempo que comienza la formación

del CO_2 (banda negativa a 2343 cm^{-1}). Con el $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ también se observa a $E > 0,80\text{ V}$ una banda similar, pero con una intensidad mucho menor. De acuerdo con los datos en la literatura, el COH daría una banda localizada aproximadamente en esta zona de número de onda [12]. La formación de esta especie se podría explicar considerando que al potencial de adsorción, el CO interacciona con el hidrógeno adsorbido sobre la superficie de Pt.

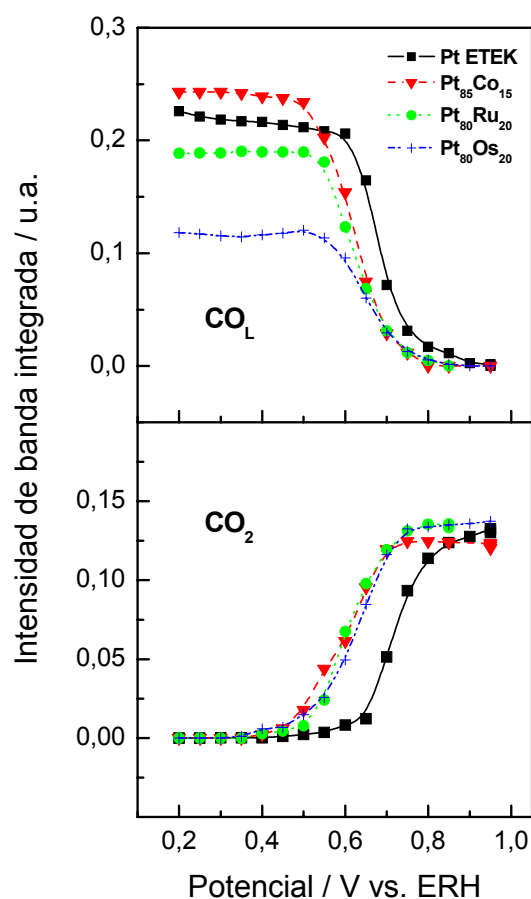


Figura 3.9. Intensidades de banda integrada frente el potencial del electrodo, para el CO lineal y para el CO_2 , obtenidas de los espectros FTIR de la oxidación del CO adsorbido a $0,20\text{ V}$ sobre Pt(ETEK), $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ y $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ en $\text{HClO}_4\ 0,1\text{ M}$

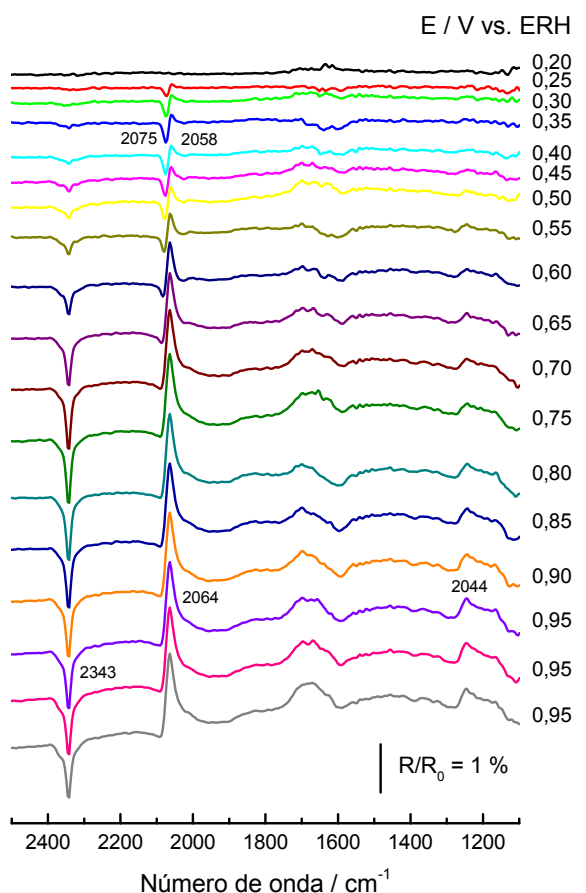


Figura 3.10. Espectros FTIR de oxidación del CO adsorbido a $0,20\text{ V}$ sobre $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ en $\text{HClO}_4\ 0,1\text{ M}$. Referencia (R_0) adquirida a $E = 0,20\text{ V}$. Los potenciales aplicados se indican a la derecha.

La Figura 3.9 permite determinar el potencial de inicio de formación de CO_2 con los cuatro electrocatalizadores analizados. Para el Pt(ETEK) se puede establecer que comienza la producción a partir de $E = 0,50\text{ V}$, pero sólo a partir de $E > 0,60\text{ V}$ se produce un rápido incremento, simultáneamente a la rápida desaparición del CO_L

adsorbido. Con los otros tres catalizadores bimetalicos soportados sobre carbón se observa que el inicio de la producción de CO₂ se adelanta unos 0,20 V, al mismo tiempo que la desorción del CO_L. Por tanto, se puede predecir que todos ellos mejorarían los resultados en una PEMFC con respecto del uso del Pt comercial. Sin embargo, la presencia de otros residuos hidrogenados del CO, observados con el Pt₈₀Os₂₀ y sobre todo con el Pt₈₅Co₁₅, probablemente incrementarán el envenenamiento de la superficie de estos catalizadores frente al Pt₈₀Ru₂₀, que se espera presente la mejor eficiencia en la PEMFC.

La existencia del segundo pico de oxidación que aparece en el VC del Pt₈₅Co₁₅ mostrado en la Figura 3.6 no se puede justificar considerando una posible segregación de los metales, ya que en los espectros obtenidos con el Pt₈₅Co₁₅ sólo se observa una banda de gran intensidad de CO_L y una banda de CO_B de intensidad pequeña, comparable a las obtenidas con los otros catalizadores.

La Figura 3.11 muestra la variación en el número de onda del centro de banda del CO_L en función del potencial, para los cuatro electrocatalizadores analizados. Estos valores se han obtenido a partir de los correspondientes espectros recalculados, como los mostrados en la Figura 3.8. este incremento de la frecuencia de vibración del CO con el potencial aplicado se puede explicar en base a la retrodonación del enlace del metal-CO o a la perturbación de la frecuencia de vibración en el campo eléctrico estático de la doble capa (efecto Stark electroquímico), junto con el efecto de la interacción lateral entre las moléculas adsorbidas [12,13]. Como puede observarse en la Figura 3.11, con todas las superficies de los electrocatalizadores hay un desplazamiento lineal de la frecuencia de vibración del enlace C-O con el potencial del electrodo, antes del inicio de la oxidación del CO_L. Esto indica que el campo eléctrico en la capa interna de Helmholtz contribuye principalmente al cambio de la frecuencia de vibración del C-O, ya que el grado de recubrimiento del CO_L y la geometría de enlace son básicamente constantes.

El CO_L presenta valores de número de onda del centro de banda similares sobre las superficies de Pt(ETEK), Pt₈₀Ru₂₀ y Pt₈₀Os₂₀; sin embargo con el Pt₈₅Co₁₅ se observa un desplazamiento hacia valores más altos, a los mismos potenciales. La Figura 3.11 recoge los diferentes valores de las pendientes calculadas para cada caso, indicando, por tanto, que se trata de una característica de cada sistema. Para los materiales soportados sobre carbón, los valores de número de onda son más bajos que

los obtenidos con electrodos policristalinos de Pt y PtRu, pero su variación con el potencial es similar [13]. Esto supone que las nanopartículas de metales soportados mantienen parte de sus propiedades superficiales pero las energías de adsorción implicadas están parcialmente afectadas.

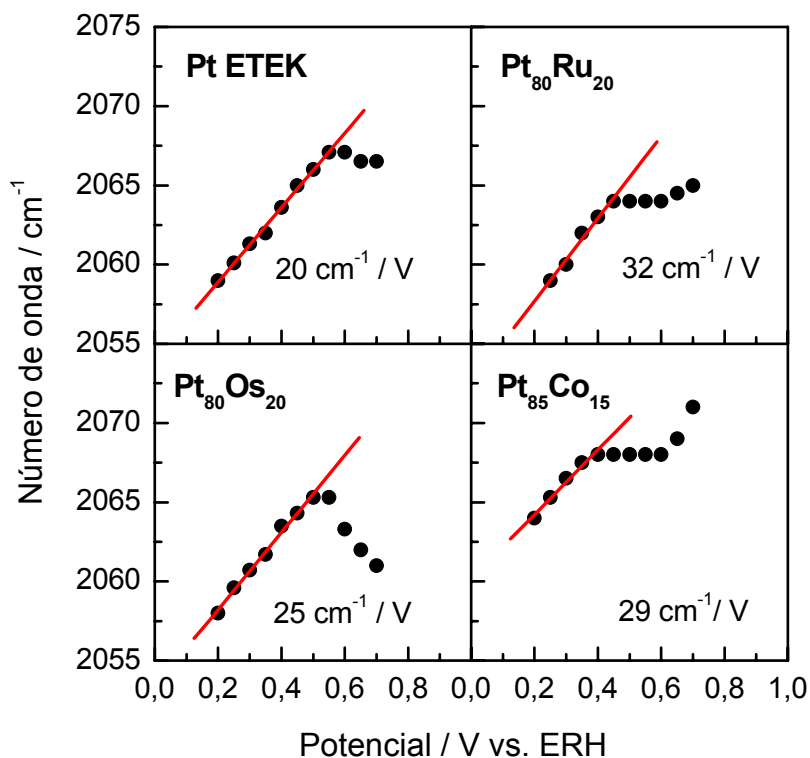


Figura 3.11. Número de onda del centro de banda del CO_L frente al potencial aplicado, para los electrocatalizadores de Pt(ETEK), Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅.

3.5 REFERENCIAS

- [1] Fuel Cells Technology and Applications. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger, Wiley, Chichester, 2003.
- [2] S.-G. Sun. En: Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces. Ed. por: A.Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas, Marcel Dekker, New York, 2003, p.785-845.
- [3] S.B. Pons, J. Electroanal. Chem. 495 (1990) 150.
- [4] S.B. Pons, T. Davison, A.J. Bewick, J. Electroanal. Chem. 160 (1984) 63.

- [5] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 310.
- [6] W.N. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968) 380.
- [7] H. Seki, K. Kunitatsu, W.G. Golden, *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 437.
- [8] E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro, J. Perez, Brazilian Patent, INPI-SP No. 00321, 1997.
- [9] W.H. Lizcano-Valbuena, A. de Souza, V.A. Paganin, C.A.P. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez, *Fuel Cells* 2 (2002) 1.
- [10] M. do Carmo. *Disertación de Maestría*. Instituto de Química de San Carlos, Universidad de San Pablo. 2003.
- [11] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17767.
- [12] T. Iwasita, V.F.C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* 55 (1997) 271.
- [13] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3250.

***4. INVESTIGACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE Pt-Ru PARA
LA ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL A BAJA TEMPERATURA***

4.1 INTRODUCCIÓN

Una de las vías para desarrollar DMFCs de gran eficiencia es la búsqueda de electrocatalizadores en los que la deshidrogenación del metanol se realice con un gran rendimiento, y que además, sean tolerantes al CO. Las investigaciones realizadas en este campo indican que las aleaciones Pt-Ru son las más electroactivas hacia la reacción de oxidación de metanol (ROM) [1].

Otro factor a tener en cuenta es que las reacciones electroquímicas implicadas en estos dispositivos de producción de energía ocurren en la superficie del electrodo, y por tanto, el aumento del área superficial conlleva un incremento en el rendimiento de los procesos implicados. En la práctica esto se consigue mediante la utilización de materiales catalíticos activos en polvo, con los que se obtienen valores de áreas superficiales muy altas.

En el caso concreto de la reacción anódica del metanol sobre electrodos de Pt-Ru hay estudios que relacionan la eficiencia del proceso con el tamaño de partícula de la aleación catalítica [2]. Sin embargo, en el caso de la utilización de nanopartículas menores de 3 nm no hay mucha información [3].

Con el fin de correlacionar su comportamiento para la ROM, se prepararon diferentes catalizadores de Pt-Ru soportados sobre carbón, que se caracterizaron fisicoquímicamente para determinar sus estructuras cristalinas y dimensiones, y posteriormente se procedió a su caracterización electroquímica.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se seleccionaron cuatro catalizadores de Pt-Ru/C con diferentes tamaños de partícula, con una composición en peso de 85 % de Pt-Ru (1:1) / Vulcan XC-72, preparados mediante una modificación del método de bisulfito de sodio [4] (ver Sección 2.4.1.1).

4.2.1 Experimentos electroquímicos

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda con una configuración convencional de tres electrodos, y la disolución de trabajo fue metanol 1,0 M en ácido sulfúrico 0,1 M como electrolito de fondo.

Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de difusión de gas [5] que consta de una tela de carbón, una capa de difusión (80 % de carbón + 20 % de PTFE) y una capa catalítica (85 % del catalizador + 15 % de Nafion), con una carga de Pt de 2 mg cm⁻² y un área geométrica de 0,5 cm². El contraelectrodo empleado fue carbón de alta área superficial (1,000 m² g⁻¹ Ketjen Black) soportado sobre una tela de carbón. Como electrodo de referencia se usó uno de Hg/HgSO₄ en un capilar de Luggin, el cual se colocó a una distancia de 0,5 mm del electrodo de trabajo. Todos los potenciales en el texto están referidos respecto a un electrodo reversible de hidrógeno (ERH).

Se realizaron medidas de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido de 0,002 V s⁻¹. Los experimentos comenzaron desde el potencial de circuito abierto (OCP) y el potencial límite superior fue de 0,85 V. Las curvas cronoamperométricas comenzaron en el OCP, seguido de un pulso de potencial de 0,40 V por 800 segundos. Estos experimentos fueron llevados a cabo a cuatro temperaturas diferentes (30, 40, 50 y 60 °C).

En los estudios de oxidación de CO adsorbido, se eligió E_{ad} = 0,10 V y se barboteó 30 min para asegurar la saturación del electrodo. Las experiencias se realizaron a dos temperaturas diferentes (25 y 60 °C).

4.2.2 Caracterización fisicoquímica de los electrodos y catalizadores

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (XRD) a los catalizadores en polvo y a los electrodos (antes y después de los experimentos electroquímicos), en un difractómetro de rayos X (Philips X'Pert) utilizando un haz de Cu-K_α operando a 40 kV y 30 mA. Los perfiles de pico de la reflexión (220) para la estructura centrada en las caras (fcc) de la fase de Pt-Ru se obtuvieron aplicando el algoritmo Marquardt [6]. El ruido de base instrumental fue determinado con una muestra estándar de Pt. La composición de la aleación se determinó a partir de los picos de los XRD utilizando una curva de calibración obtenida del seno de las aleaciones [7].

Los análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) se realizaron con un espectrómetro Bruker AXS S4 Explorer que operaba a 1 kW y estaba equipado con un haz de rayos X de Rh, un cristal analizador de LiF 220 y un colimador divergente a 0,12°. La relación atómica de los catalizadores de Pt-Ru fue determinada con las líneas

de emisión de Pt – L_{α} y Ru – L_{α} después de una apropiada calibración con las muestras estándar.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Análisis fisicoquímico

A partir de los análisis de XRF se obtuvo que la relación atómica era 1:1 para todos los electrocatalizadores de Pt-Ru, y que la concentración de la fase metálica en el soporte de carbón fue del 85 % en peso. Los resultados de XRD para los electrocatalizadores soportados en carbón (polvo y electrodos antes y después de las medidas electroquímicas) mostraron la estructura cristalográfica fcc para la mayoría de las muestras (Figura 4.1). Sólo en el caso del óxido amorfo (Tabla 1), se encontraron picos anchos de difracción de rayos X que no están asociados con ningún patrón estructural de PtO_x o RuO_x , observándose la reflexión de un material desordenado. Los parámetros cristalográficos se calcularon a partir de la siguiente fórmula [2,7]:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{K\alpha 1}}{\text{sen}\theta_{\max}} \quad (4.1)$$

donde a_{fcc} es la dimensión de la red de la estructura fcc, λ es el número de onda de la fuente de rayos X y θ_{\max} el ángulo de Bragg.

El grado de aleación se determinó de acuerdo a la relación empírica descrita en [7]:

$$a_{fcc} = 3,8013 + 0,1249X_{Pt} \quad (4.2)$$

donde X_{Pt} es la fracción atómica de Pt en la aleación de Pt-Ru.

El tamaño de partícula (L) se determinó por la ecuación de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos\theta_{\max}} \quad (4.3)$$

donde B es el tamaño verdadero de partícula determinado a partir de la reflexión (220) a la mitad del máximo y corregido con el ruido de base instrumental [2]:

$$B_{2\theta} = \sqrt{B_{2\theta\text{medida}} - B_{2\theta\text{instrumental}}} \quad (4.4)$$

Todos estos parámetros fisicoquímicos se recogen en la Tabla 4.1. El tamaño de partícula (en el orden de los nanómetros), se incrementa levemente después de la preparación de los electrodos para todos los catalizadores (no existen cambios significativos después de los experimentos electroquímicos). Debido a las interferencias producidas por la tela de carbón, el PTFE y el Nafion, no fue posible estimar con buena precisión el tamaño de partícula a partir de DRX en los electrodos una vez preparados. La alta concentración de las partículas de Pt-Ru respecto al soporte de carbón tampoco permitió estimar el tamaño de partícula exacto a partir de la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Es por ello que los valores en la Tabla 1 hacen referencia al tamaño de partícula del catalizador en polvo.

Tabla 4.1. Composición, parámetro de red y tamaño de partícula derivados de los análisis de DRX, junto a la densidad de las aleaciones.

Catalizador	Composición	Posición de pico / 2 θ deg (CuK α) Reflexión 220	Parámetro de red / nm	Densidad PtRu / g cm $^{-3}$	Tamaño de partícula / nm	Pt(%)	Ru(%)
A	85%(Ru-Pt)O $_x$ /C	-	-	-	1,3*	52	48
B	85%Ru-Pt/C	68,836	0,386	17.1	1,6	48	52
C	85%Ru-Pt/C	69,132	0,384	17.3	2,2	33	67
D	85%Ru-Pt/C	69,133	0,384	17.3	2,6	33	67

* Análisis por TEM

Este análisis también muestra un pequeño cambio en la composición de la aleación durante la preparación de los polvos catalíticos. Tanto el Pt como el Ru están de forma amorfa antes del proceso de reducción. De partida, todos los catalizadores tienen la misma relación nominal de Pt:Ru igual a 1, pero los distintos procedimientos de reducción pueden causar que cierta cantidad de Ru permanezca amorfo determinando distintos grados de aleación, como se observa en el desplazamiento de los picos de difracción (Figura 4.1). Así, a partir de DRX se manifiesta un incremento del contenido

de Ru en la aleación con el aumento del tamaño de partícula (Tabla 1). Esta evidencia indica que el proceso de reducción con hidrógeno favorece la formación de una disolución sólida con el incremento de átomos de Ru en la estructura fcc del Pt.

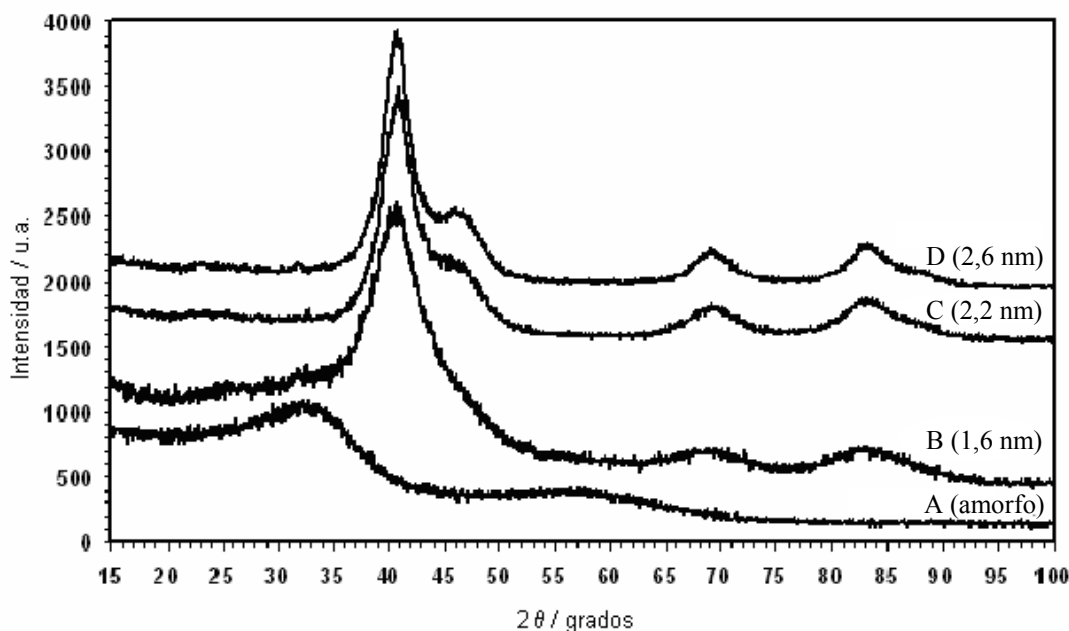


Figura 4.1. Patrones de XRD de los catalizadores 85 % Pt-Ru/C

El radio atómico del Ru es ligeramente menor que el del Pt (0,133 y 0,139 nm, respectivamente) y el Ru metálico cristaliza con una estructura hexagonal, mientras que el Pt en su forma metálica se presenta como una estructura cúbica. Sin embargo, las aleaciones de Pt-Ru obtenidas poseen la estructura fcc. Es interesante observar que los catalizadores con mayor tamaño de partícula presentan un exceso de Ru en la composición de la aleación cristalina obtenida por XRD, frente a la composición total 1:1 obtenida por XRF. Teniendo en cuenta que no se detectaron otras fases cristalinas relacionadas con PtO_x o RuO_x por los patrones de XRD (se utilizó una curva de calibración a partir del seno de las aleaciones [7]), se deriva que este procedimiento puede no ser apropiado para el análisis de nanopartículas. De hecho, en nanopartículas de Pt dispersadas en un soporte de carbón se ha observado un cambio hacia mayores ángulos de Bragg [8].

Por otra parte, el proceso de reducción del óxido amorfo inicial depende tanto de la temperatura como del tiempo de reducción del catalizador. Por ello, la profundidad alcanzada por la aleación metálica producida sobre el núcleo oxidado también es variable. Y en consecuencia, un núcleo oxidado de composición variable puede permanecer debajo de la capa metálica, el cual es difícil de detectar por DRX.

Las imágenes obtenidas en TEM (Figura 4.2) de los catalizadores indican un alto grado de aglomeración debido a la alta concentración de partículas metálicas sobre el soporte de carbón. Los análisis de TEM confirman el incremento del tamaño de partícula de la fase activa en los electrodos (Figura 4.3) respecto a los catalizadores en el polvo (previamente observados por DRX). Además, por TEM fue posible obtener el tamaño de partícula del óxido amorfo (catalizador inicial). Se obtuvo un valor de 1,3 nm para el catalizador en polvo y de 1,5 nm en el electrodo.

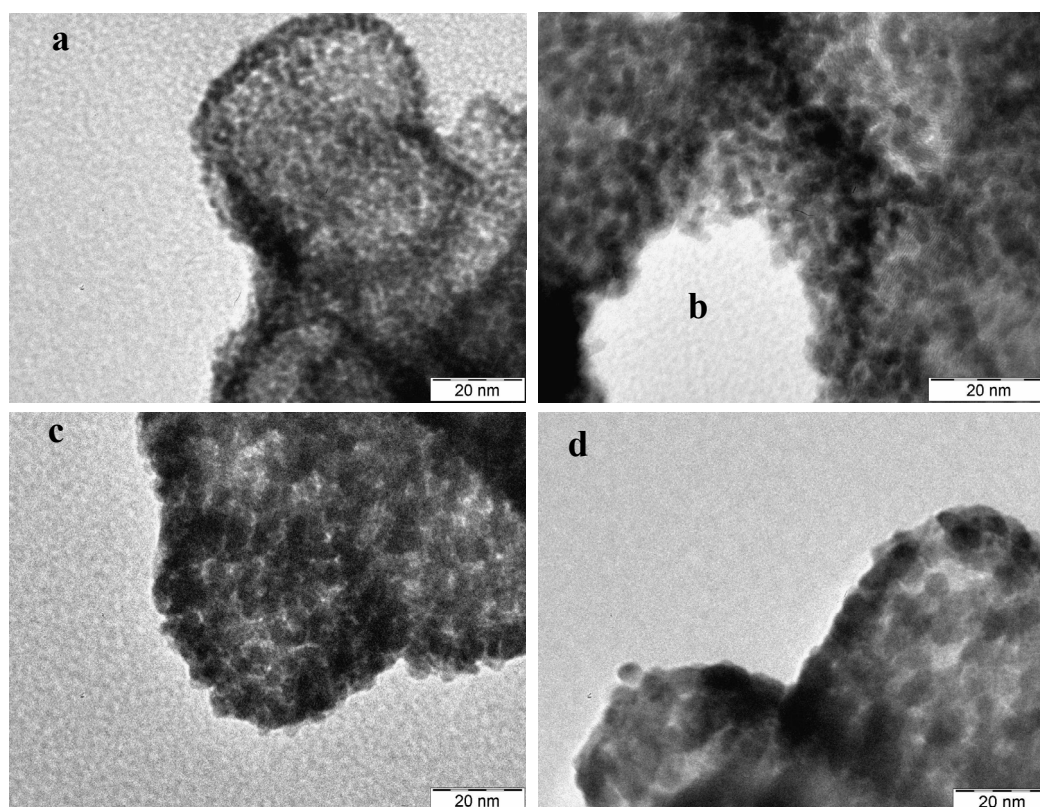


Figura 4.2. Imágenes de TEM de los polvos de Pt-Ru/C: (a) amorfo, (b) 1,6, (c) 2,2 y (d) 2,96 nm.

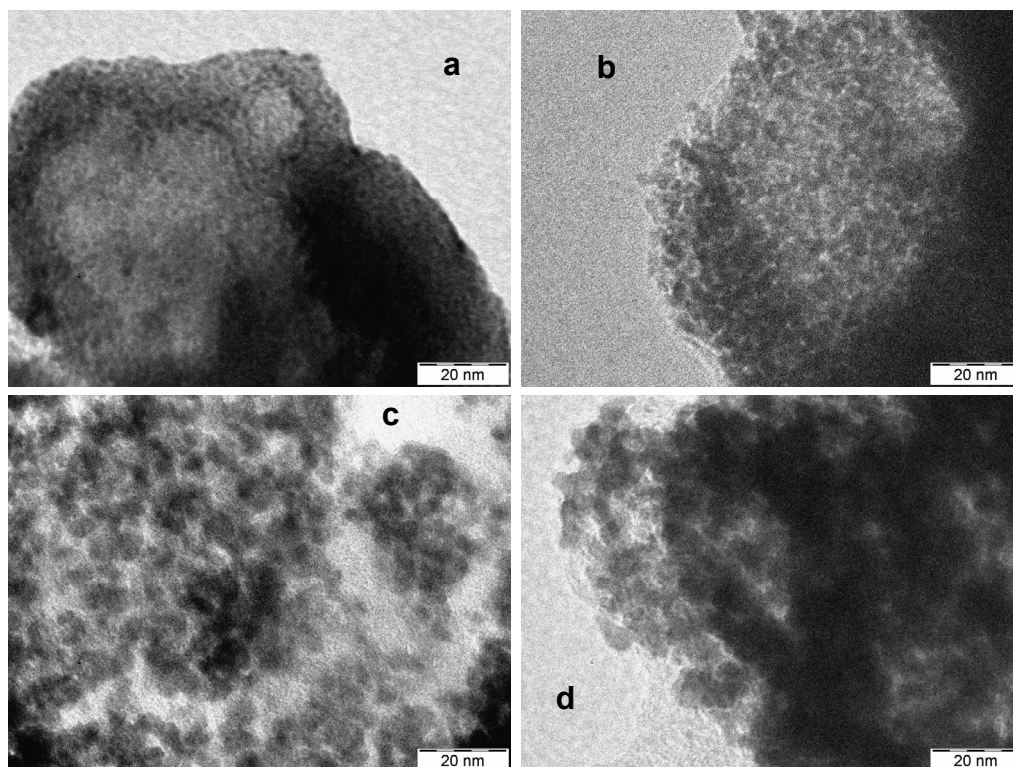


Figura 4.3. Imágenes de TEM de los electrodos de Pt-Ru/C: (a) amorfo, (b) 1,6, (c) 2,2 y (d) 2,6 nm.

4.3.2 Voltamperometría cíclica

Los perfiles voltamperométricos obtenidos para el metanol 1 M con todos los catalizadores de Pt-Ru/C a una velocidad de barrido de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, y a las temperaturas de 30 y 50 °C, se muestran en la Figura 4.4. En el barrido hacia potenciales positivos, se aprecia claramente para todos los electrodos que al aumentar la temperatura se adelanta el comienzo de la oxidación de metanol. A la mayor temperatura de trabajo (50 °C), el comienzo de la ROM es aproximadamente 0,30 V para los catalizadores A (1,3 nm) y D (2,6 nm), mientras que para los catalizadores de tamaño intermedio B (1,6 nm) y C (2,2 nm) es alrededor de 0,25 V.

Al comparar el comportamiento de los catalizadores A-D se concluye que el catalizador con propiedades amorfas (A) es el que presenta una peor actividad frente a la ROM, debido posiblemente a la gran cantidad de óxido metálico que inhibe esta reacción, especialmente el paso de dehidrogenación [1]. El catalizador D, caracterizado por su gran tamaño de partícula (especialmente en el electrodo, Figura 4.3), desarrolla corrientes muy bajas para la ROM, sólo un poco mayores que las del catalizador A.

Finalmente los mejores resultados para la ROM se obtuvieron con los catalizadores B y C, que poseen tamaños de partícula intermedio. Estos tamaños parecen ser los más apropiados debido a la presencia de una estructura cristalina fcc bien definida (la muestra amorfa no la posee) y una mayor cantidad de sitios catalíticos respecto al catalizador D, que es el de mayor tamaño de partícula.

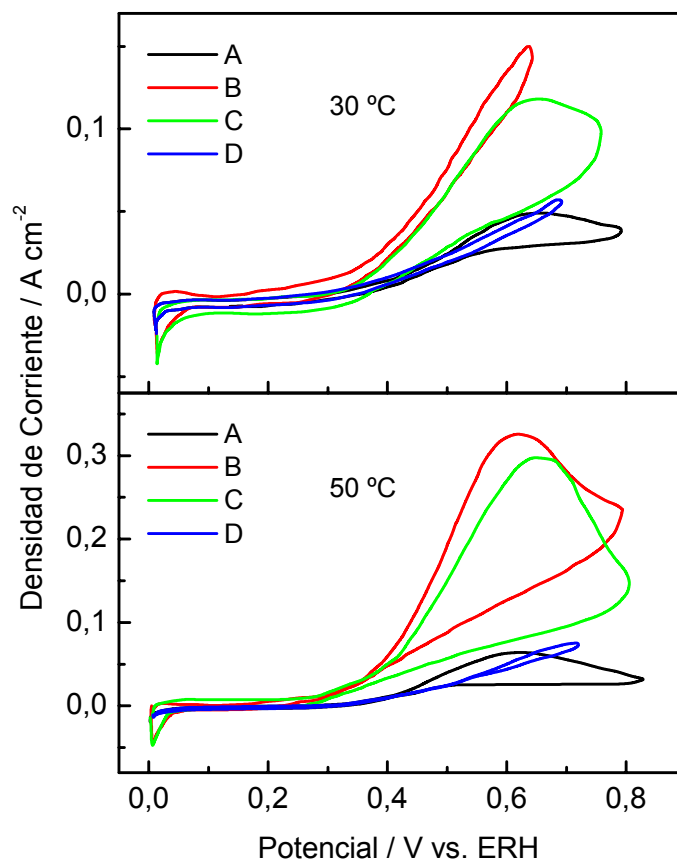


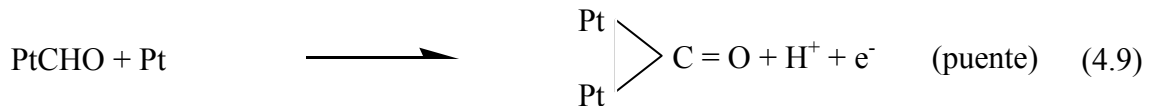
Figura 4.4. VCs en una disolución de CH_3OH 1 M/ H_2SO_4 0,1 M sobre catalizadores de Pt-Ru/C: (A) amorfo, (B) 1,6, (C) 2,2 y (D) 2,6 nm. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

La ROM sobre catalizadores de Pt-Ru ocurre a través del mecanismo descrito a continuación, mediante una secuencia de pasos de reacción no elementales:

- Primero, una secuencia de pasos de dehidrogenación da lugar a residuos metanólicos adsorbidos, de acuerdo al siguiente esquema [1]:



- Seguidamente, una reacomodación superficial de los intermediarios de oxidación del metanol da lugar a monóxido de carbono adsorbido de forma lineal o puente, enlazado a átomos de Pt de la siguiente manera:



- A potenciales adecuados ($\sim 0,2$ V), la descarga del agua ocurre sobre los sitios de Ru, formando grupos Ru–OH sobre la superficie del catalizador [1,3]:



- El paso final es la reacción de los grupos Ru–OH con los residuos metanólicos adsorbidos sobre Pt, dando dióxido de carbono como producto final (mecanismo bifuncional):



El paso determinante para la ROM sobre catalizadores de Pt-Ru a temperaturas medias de trabajo en una DMFC (60 °C) está usualmente asociado con la eliminación del monóxido de carbono, mientras que a temperatura ambiente el proceso inicial de dehidrogenación también juega un papel importante [1,3].

4.3.3. Medidas de corriente estacionaria

Las curvas cronoamperométricas fueron registradas a 0,40 V y a distintas temperaturas (Figura 4.5).

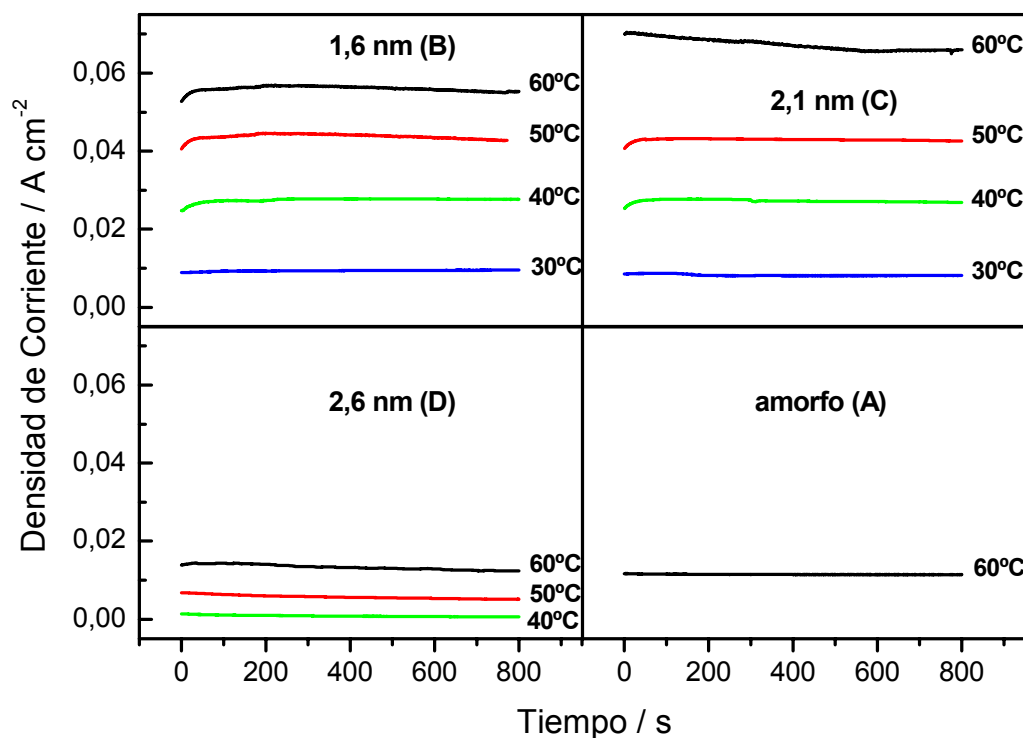


Figura 4.5. Curvas cronoamperométricas a 0,40 V en una disolución de CH_3OH 1 M/ H_2SO_4 0,1 M sobre catalizadores de Pt-Ru/C.

En todos los casos las corrientes estacionarias se incrementan con el aumento de la temperatura, aunque los valores para los catalizadores A (1,3 nm) y D (2,6 nm) son muy bajos. El catalizador A presenta la corriente estacionaria más baja para la ROM (por debajo de 50 °C las curvas llegan a ser negativas (no se muestran), posiblemente por la gran cantidad de óxido en este catalizador); mientras que a 60 °C la corriente es comparable a la del catalizador D. Los catalizadores B y C muestran las corrientes más altas para la ROM a este potencial, en concordancia con los resultados de voltamperometría cíclica. A temperaturas inferiores a 50 °C se obtiene el mayor rendimiento con el catalizador B (1,6 nm), mientras que a 60 °C el catalizador C (2,2 nm) presenta la mayor corriente de oxidación de metanol, siendo muy similares las corrientes de ambos catalizadores a 50 °C. Esto indica que el efecto de área superficial activa, que es más elevada para el catalizador B que el C (ver a continuación), tiene más

importancia a bajas temperaturas (siempre que el catalizador presente una estructura cristalina).

Asumiendo que las partículas de Pt-Ru poseen una forma esférica (obtenida de los análisis por TEM) y que el grado de aglomeración es similar en todos los catalizadores, la correlación entre el área superficial metálica (ASM) y el tamaño de partícula obtenida por XRD es [1]:

$$ASM = 610^4 / (\rho d) \quad (4.12)$$

donde ρ (g cm^{-3}) es la densidad de la aleación de Pt-Ru y d (\AA) es el promedio del tamaño de partícula. El valor de la densidad para cada composición se obtiene de los datos de XRD de las siguiente manera [9]:

$$\begin{aligned} \rho &= \text{peso de la celda unitaria} / \text{volumen de la celda unitaria} = \\ &= 4 \times 10^{24} ((X_{\text{Pt}}FW_{\text{Pt}}) + (X_{\text{Ru}}FW_{\text{Ru}})) / ((a_{\text{fcc}})^3 N_A) \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde X_{Pt} y X_{Ru} son las fracciones atómicas de Pt y Ru, respectivamente; FW_{Pt} y FW_{Ru} son las masas atómicas (g mol^{-1}) de Pt y Ru, respectivamente; a_{fcc} (\AA) es el parámetro de red y N_A el número de Avogadro.

Según esta fórmula, el área superficial máxima teórica aumenta con la disminución del tamaño de partícula y la densidad. Como la densidad en todos los catalizadores es similar (Tabla 4.1), el área superficial del catalizador B es mayor que la del catalizador C como luego se confirmará en los experimentos de oxidación de CO adsorbido.

4.3.4. Experimentos de polarización

En la Figura 4.6 se observan las curvas de polarización de los cuatro catalizadores para la oxidación electroquímica de metanol 1 M en el electrolito soporte a 30, 40, 50 y 60 °C. El barrido de potencial ($0,002 \text{ V s}^{-1}$) comienza desde el OCP hacia potenciales positivos hasta llegar a 0,60 V. En estos experimentos se detecta de nuevo el efecto de activación por la temperatura. A partir de esta figura también se pueden

establecer las actividades catalíticas a las diferentes temperaturas. En el rango de potencial estudiado, el catalizador B (1,6 nm) es el mejor a temperaturas inferiores a 50 °C, mientras que el catalizador C (2,2 nm) presenta la mayor corriente de oxidación de metanol por encima de los 50 °C. Nuevamente, se aprecia la actividad catalítica más baja hacia la oxidación de metanol para los catalizadores A (1,3 nm) y D (2,6 nm). Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos previamente por voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

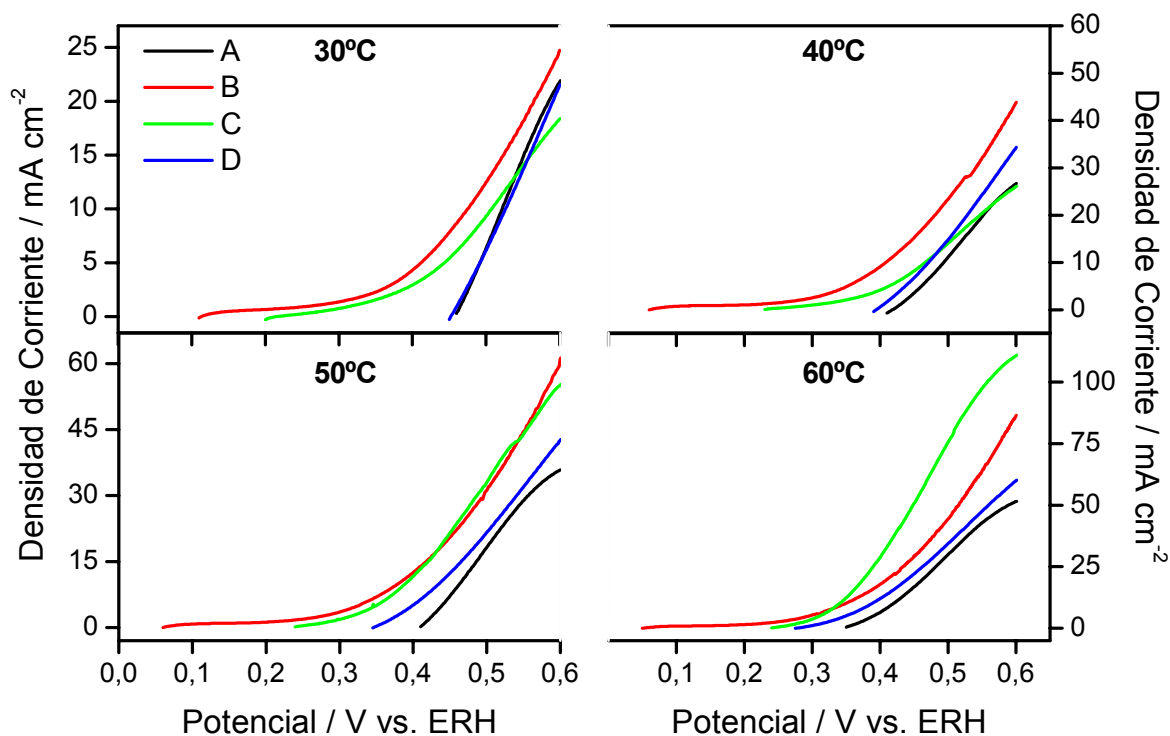


Figura 4.6. Curvas de polarización en una disolución de CH₃OH 1 M/H₂SO₄ 0,1 M sobre catalizadores de Pt-Ru/C. (A) amorfo, (B) 1,6, (C) 2,2 y (D) 2,6 nm.

Es posible analizar el efecto de la temperatura mediante el gráfico de Arrhenius ($\log I$ vs. $1/T$) a 0,45 V (Figura 4.7). Se seleccionó este potencial ya que la corriente de oxidación en el catalizador amorfo A a 0,40 V es despreciable. Las curvas muestran para todos los catalizadores un incremento de la densidad de corriente con el aumento de la temperatura. Las pendientes son similares con la excepción del catalizador B, indicando una energía de activación (E_{act}) menor.

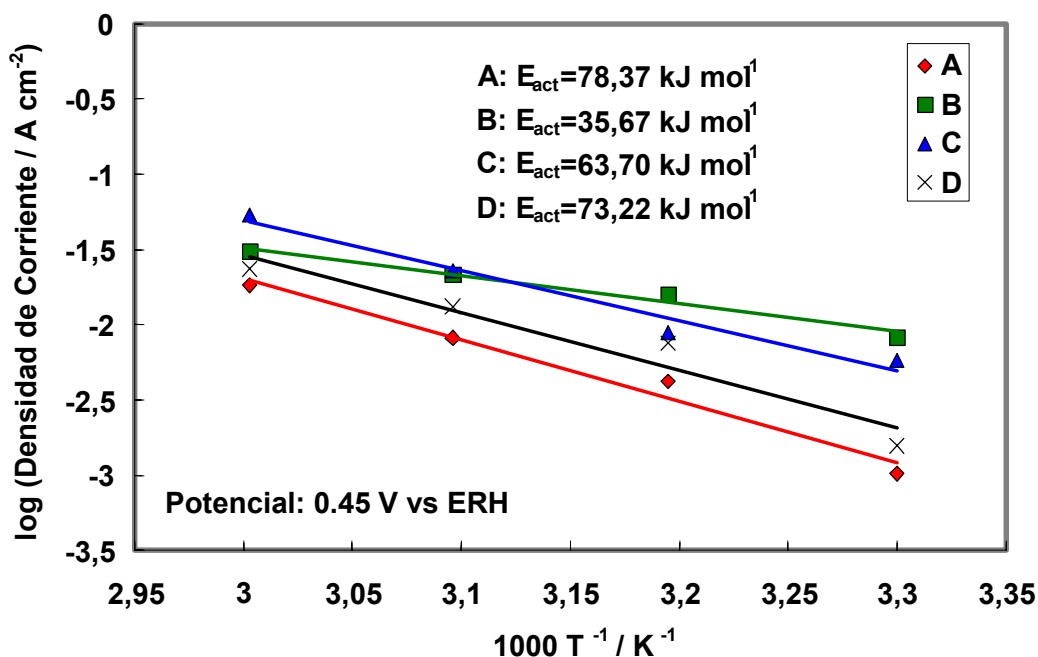


Figura 4.7. Gráfico de Arrhenius y energías de activación de los catalizadores de Pt-Ru/C.

La Figura 4.7 muestra que la E_{act} es mayor para el catalizador A y disminuye en los catalizadores cristalinos. Sin embargo, se observa un fuerte incremento con el tamaño de partícula y, posiblemente, con el enriquecimiento en Ru. Se sabe que los procesos de oxidación del metanol y el CO son reacciones sensibles a la estructura superficial [1]. Wieckowski y colaboradores [10] demostraron que en superficies de Pt-Ru la actividad catalítica era mayor sobre planos cristalográficos (111), disminuyendo para los índices de Miller altos y en presencia de defectos en la red. La alta E_{act} del catalizador amorfo A comparado con el catalizador cristalino B, probablemente esté relacionada con la ausencia de orden cristalográfico en su red. Por otra parte, el incremento del contenido de Ru en la aleación también puede influir sobre el proceso, ya que el paso de dehidrogenación del metanol se ve limitado al necesitar la presencia de tres sitios de Pt adyacentes. Entonces, es de esperar que la E_{act} se incremente al aumentar el contenido de Ru en la aleación cristalina.

4.3.5. Oxidación del CO adsorbido

A temperaturas relativamente bajas existen dos pasos importantes en la ROM, la dehidrogenación del metanol y la eliminación del monóxido de carbono [1]. Para

conocer con mayor profundidad de qué forma está relacionada la oxidación de metanol con la eliminación de CO, se realizaron estudios de la oxidación de CO adsorbido para los catalizadores de tamaño de partícula intermedio (B y C), ya que presentaron las corrientes más altas para la ROM (Figura 4.8).

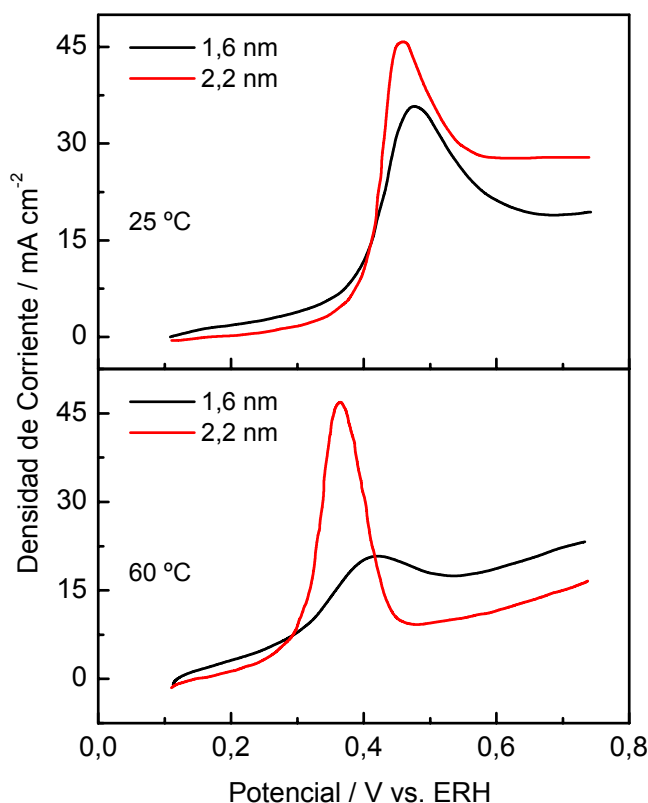


Figura 4.8. Oxidación de CO_{ad} en H_2SO_4 0,1 M sobre los catalizadores B (1,6 nm) y C (2,2 nm). $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

El perfil de las curvas es similar para ambos catalizadores a 25 °C. El comienzo en la oxidación de CO_{ads} se aprecia alrededor de 0,48 V. Sin embargo, las curvas realizadas a 60 °C difieren significativamente. Primero, el potencial de pico de ambos catalizadores ha cambiado hacia potenciales más negativos con respecto a 25 °C. En el caso del catalizador C (2,2 nm), se observa un pico bien definido a 0,38 V, mientras que con el B (1,6 nm) aparece un pico ancho y de menor altura alrededor de 0,43 V. En segundo lugar, la cantidad de CO_{ad} es mucho mayor para el catalizador de mayor tamaño de partícula, que posee una estructura cristalina fcc mejor definida que el catalizador con menor tamaño de partícula (caracterizada por un desplazamiento menor

de las reflexiones en el patrón de XRD). Además, a 60 °C se aprecia que la cantidad de CO_{ad} en el catalizador B ha disminuido bastante respecto a la medida realizada a 25 °C. Los patrones XRD de la muestra B son una clara evidencia de su estructura cristalina, pero esta estructura no está tan bien definida como en los catalizadores C y D que poseen mayor tamaño de partícula. De hecho, es probable que en el catalizador B se manifieste un compromiso entre una estructura cristalina y las propiedades amorfas. Esto puede explicar la baja energía de activación observada (Sección 4.3.2). Por otro lado, la elevada energía de activación para el catalizador amorfo proviene de la ausencia de un arreglo superficial adecuado de los sitios activos.

Estos resultados indican que la adsorción de CO puede estar significativamente influenciada por la temperatura y el tamaño de las partículas de Pt-Ru. Generalmente, la adsorción de CO sobre Pt es un proceso irreversible a bajas temperaturas y se ha observado que el comienzo de la desorción de CO ocurre a partir de 120 °C [11]. Los catalizadores convencionales de Pt-Ru muestran un mayor grado de tolerancia al CO respecto al Pt a temperaturas en torno a 80 °C. Posiblemente, los catalizadores de Pt-Ru de tamaño de partícula pequeño adsorben menor cantidad de CO, principalmente por el hecho de que los sitios superficiales están en general más oxidados. Esto se refleja en un incremento hacia la tolerancia al CO, pero a su vez, provoca una disminución en la capacidad de desprotonación del metanol. Según esto, los catalizadores de tamaño de partícula pequeño no favorecerían la oxidación de metanol a altas temperaturas donde el número de sitios oxidados es muy grande. Sin embargo, se observa que a 30 °C la adsorción de CO en el catalizador con tamaño de partícula de 1,6 nm es aún efectiva, lo que justifica que a esta temperatura presente una buena actividad catalítica hacia la oxidación de metanol si lo comparamos con los catalizadores de mayor tamaño de partícula.

Entonces, si asumimos que a 25 °C el proceso de adsorción de CO sobre estos catalizadores se aproxima a la saturación (una monocapa), y tomando en cuenta que la carga correspondiente a la oxidación de CO_{ad} es de 420 μC por cm^2 de la superficie electroactiva, la correspondiente área superficial activa para los catalizadores B y C es alrededor de 27 y 23 m^2g^{-1} , respectivamente. Estos valores son menores que los catalizadores que se utilizan en celdas de combustible ($\sim 50 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ de Pt con un tamaño de partícula de 3 nm y una carga en el electrodo de 0,5 mg cm^{-2} [11]). Posiblemente, el

alto grado de aglomeración de las partículas de Pt-Ru, la alta carga del metal y la pequeña triple fase reduce el área activa superficial en estos materiales.

4.4 DISCUSIÓN

Las actividades catalíticas hacia la ROM muestran un máximo para los catalizadores con tamaño de partícula entre 1,6 y 2,2 nm, siempre que éstos posean estructura cristalina. El catalizador de menor tamaño de partícula (1,6 nm) es más activo debajo de los 50 °C, mientras el catalizador con tamaño de partícula de 2,2 nm es más activo a 60 °C. El catalizador amorfo presenta una pobre actividad debido a la ausencia de un arreglo de átomos adecuado en la superficie, el cual es muy importante si se considera que la oxidación del metanol es un proceso sensible a la estructura. Al aumentar el tamaño de partícula sobre los 2,2 nm, la pérdida de área superficial causa un decaimiento en su actividad catalítica.

Las diferencias en la actividad catalítica hacia la ROM pueden estar también relacionadas con la química superficial, que varía para cada catalizador. Generalmente, los catalizadores con menor tamaño de partícula presentan la superficie más oxidada, y la presencia de óxidos de Ru y Pt sobre la superficie del catalizador no favorece la reacción de deshidrogenación del metanol [1].

Analizando esta química superficial, el comportamiento de los catalizadores A-D pueden resumirse de la siguiente manera:

- *Catalizador A (amorfo)*: muestra la peor actividad catalítica debido a la gran cantidad de óxido superficial. Esto no le permite romper los enlaces C–H del metanol.
- *Catalizador B (1,6 nm)*: presenta la mayor eficiencia hacia la ROM a bajas temperaturas. El elevado contenido de Pt en la aleación (comparado con los catalizadores C y D), justifica las mayores corrientes detectadas para la oxidación del metanol a bajas temperaturas. En estas condiciones es posible que la deshidrogenación sea el paso determinante en la ROM, ya que precisa de tres sitios de Pt, por lo que el contenido de Pt juega un papel determinante. Por otra parte, el efecto del confinamiento espacial y de los estados de oxidación en la superficie (este catalizador fue reducido bajo condiciones más suaves que los catalizadores C y D), justifican el comportamiento

inusual de la adsorción de CO con la temperatura. A altas temperaturas, la descarga de agua sobre los sitios de Ru limita el proceso mucho más que la deshidrogenación [1].

- *Catalizador C (2,2 nm)*: posee la mayor actividad catalítica a altas temperaturas (por encima de los 50 °C). En este caso la aleación es más rica en Ru, lo que justificaría los cambios en sus propiedades catalíticas, aunque también pueden participar los efectos estructurales. Como se discutió anteriormente, los planos cristalográficos (111) presentan la mayor actividad catalítica en los monocristales de Pt-Ru [10,12]. Por consiguiente, la fracción de estos planos incrementa con el tamaño de partícula, pero simultáneamente, el área superficial disminuye [13]. Los estudios de oxidación del CO_{ad} mostraron que cuando la temperatura aumenta, el comienzo de la oxidación del adsorbato se desplaza hacia potenciales más negativos que el catalizador B, aunque no se observó un cambio significativo en la cantidad de CO_{ad}.

- *Catalizador D (2,6 nm)*: es un poco mejor que el catalizador amorfo A, pero su actividad catalítica está afectada por el decrecimiento del área superficial, especialmente después de la preparación del electrodo. Aparentemente sucede que al aumentar la temperatura de reducción en la síntesis de las aleaciones (a mayor temperatura se forman partículas de mayor tamaño), se induce un enriquecimiento mayoritario de alguno de los dos metales en la superficie, en este caso el Ru. Como la superficie posee mayor cantidad de Ru, no existen suficientes sitios activos para la oxidación de metanol.

Por otro lado, una gran cantidad de Pt en la superficie puede causar la pérdida de la actividad catalítica debido a la ausencia del mecanismo bifuncional de gran importancia en la oxidación de metanol sobre catalizadores de Pt-Ru [14]. Desafortunadamente, una de las técnicas convencionales de análisis superficial, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), no aporta información apropiada de la composición superficial de partículas tan pequeñas, ya que está limitada al seno del material (a una profundidad alrededor de 5 nm). Debido a los diferentes parámetros que gobiernan el comportamiento electroquímico, resulta difícil discernir claramente el papel desarrollado por el tamaño de partícula y por la composición de la aleación. Por ello, resulta imprescindible desarrollar la metodología que permita establecer con exactitud la composición de la aleación para poder evaluar sólo el efecto del tamaño de partícula o viceversa.

4.5 REFERENCIAS

- [1] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- [2] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., *J. Catal.* 154 (1995) 98.
- [3] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources* 86 (2000) 111.
- [4] H.G. Petrow, R.J. Allen, US Patent 3, 992 (1976) 331.
- [5] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 167.
- [6] A.S. Aricò, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, V. Antonucci, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1996) 3950.
- [7] H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., E. Cairns, *J. Surf. Sci.* 67 (1993) 293.
- [8] K.A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, R. Zuber, *J. Power Sources* 84 (1999) 167.
- [9] A.S. Aricò, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3723.
- [10] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 14 (1998) 1967.
- [11] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang, *Annual Rev. Energy Environ.* 24 (1999) 281.
- [12] W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski, *Catalysis Letters* 50 (1998) 69.
- [13] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845.
- [14] E. Antolini, *Mat. Chem. Phys.* 78 (2003) 563.

***5. ALEACIONES DE PtCr SOPORTADAS SOBRE CARBÓN PARA LA
REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN DMFCs***

5.1 INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) surgen como una técnica prometedora para uso en dispositivos electrónicos portátiles [1]. Una de las ventajas de las DMFCs es que el combustible es líquido y su suministro no requiere de pretratamientos realizados por equipos externos como los reformadores, además de que estas pilas pueden operar a temperatura ambiente. Otra ventaja es el hecho de que no requiere módulos complejos de humidificación y de calentamiento, como ocurre en el caso de las celdas de combustible de hidrógeno (PEMFC). Como el metanol se suministra a partir de una disolución del mismo, el control de temperatura y humidificación no son necesarios.

Ya se ha comentado (Sección 1.3.3) que la eficiencia de las DMFCs está limitada por el *crossover* del metanol del ánodo hacia el cátodo [2-6]. Una de las principales vías para evitar la caída de potencial de la celda de combustible debido al potencial mixto, es la búsqueda de aleaciones de Pt tolerantes al metanol y que tengan una buena eficiencia para la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Los estudios previos de Yang y colaboradores [7] muestran unos resultados interesantes de las cinéticas de la RRO utilizando aleaciones de PtCr preparadas a partir del método del carbonilo.

Ante el conocido efecto que el método de síntesis tiene sobre la actividad catalítica, se prepararon electrocatalizadores de Pt-Cr soportados en carbón a partir de la reducción con NaBH_4 . Los estudios de la cinética electroquímica sobre este material para la RRO se realizaron en disoluciones en presencia y ausencia de metanol, mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio. Los resultados se comparan con los obtenidos con electrocatalizadores comerciales (Pt/C, Pt-Cr/C y $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$). Finalmente, se probaron los electrocatalizadores en una pila de combustible de metanol directo.

5.2. ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE PEMFCs Y DMFCs

A medida que los electrodos en las celdas de combustible PEMFCs y DMFCs se alimentan con los reactivos correspondientes, aparece una diferencia de

potencial que, a circuito abierto, es igual al potencial reversible del par redox de interés $E_{(\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2)} = 1,21 \text{ V}$ o $E_{(\text{H}_2/\text{O}_2)} = 1,23 \text{ V}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, si se conecta una carga externa, el voltaje entre los electrodos es función de la corriente que está circulando e igual al potencial reversible menos los componentes de polarización: por activación, por transferencia de materia y por caída óhmica. La Figura 5.1 ilustra estas contribuciones y sus respectivas dependencias con la densidad de corriente.

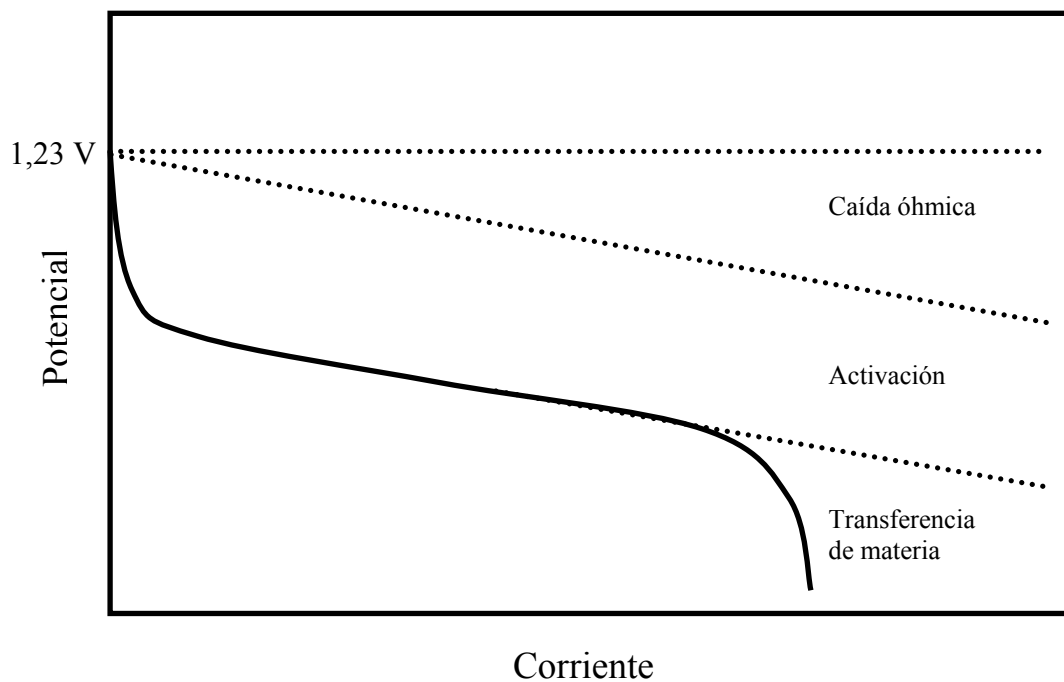


Figura 5.1. Potencial de celda frente a la corriente de una celda de combustible ilustrando las regiones controladas por los diferentes tipos de sobrepotenciales.

La polarización por caída óhmica resulta de la existencia de resistencias eléctricas en el interior de la pila de combustible. Las contribuciones principales se deben al electrolito, los electrodos y los contactos eléctricos. Debe destacarse que, como el voltaje de la celda es un muy pequeño (menor de $0,8 \text{ V}$ en funcionamiento), pequeños componentes resistivos pueden provocar pérdidas de potencial significativamente elevadas. En la práctica, para mantener la polarización óhmica pequeña, los electrodos se construyen de forma que posean alta conductividad electrónica (en general, se emplea como soporte carbón de alta área superficial impregnado con un catalizador). Por otro lado, el compartimiento del electrolito que separa los electrodos se diseña de forma que mantengan una distancia mínima entre

ellos (las membranas utilizadas en las PEMFCs poseen un espesor de 0,05-0,10 mm, y un poco mayor las utilizadas en las DMFCs, 0,15-0,20 mm, para disminuir el *crossover* de metanol).

La polarización por transporte de masa resulta del agotamiento del gas o del líquido reactivo en la interfaz electrodo/electrolito. Esto ocurre por el consumo de los reactivos en la reacción electroquímica durante la operación del sistema, problema agravado por la baja solubilidad de los gases. Por ello, para garantizar un acceso fácil y continuo de los reactivos se utilizan electrodos porosos de elevada área interfacial.

La polarización por activación refleja la limitación impuesta por las velocidades finitas de las reacciones electroquímicas. El electrocatalizador incorporado a la estructura del electrodo desempeña un papel fundamental en el aumento de las velocidades de las reacciones y, en consecuencia, en la minimización de los sobrepotenciales de activación.

Las reacciones que se producen en las PEMFCs y DMFCs ya fueron discutidas en el Capítulo 1.

5.3 ASPECTOS EXPERIMENTALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE PEMFCs Y DMFCs

En la Figura 5.2 se observan las diferentes partes de una celda de combustible: los *platos bipolares*, encargados de cerrar el circuito eléctrico externo, las *placas de flujo*, generalmente de grafito y con diversos diseños para el paso de los reactivos, la *membrana de electrolito polimérico*, encargada del circuito iónico, la cual transporta protones del ánodo hacia el cátodo y separa ambos compartimentos impidiendo el contacto directo entre los reactivos.

Los electrodos empleados en las celdas de combustible se denominan electrodos de difusión de gas. Estos electrodos se ubican en la celda separando el electrolito (membrana polimérica) de los reactivos. Así, la estructura electroquímica debe permitir la estabilización del menisco del electrolito en su interior sin perjudicar el acceso de los reactivos a los sitios activos. Por esta razón, los electrodos convencionales se construyen con dos capas porosas, la *capa difusora*

colocada del lado del reactivo y la *capa catalítica* colocada en contacto con el electrolito. Básicamente, las dos capas deben presentar las siguientes características:

- *Capa difusora*: cumple las funciones básicas de distribuir el reactivo, facilitar la eliminación de los productos y conectar eléctricamente la capa catalizadora a los circuitos eléctricos externos. En algunos casos la capa difusora también actúa como soporte mecánico del electrodo.

- *Capa catalítica*: cumple la función de promover eficientemente la reacción electroquímica y, por consiguiente, su propiedad más importante es el área electroquímica efectiva y de electrocatalisis. El menisco del electrolito se estabiliza a lo largo de esta capa.

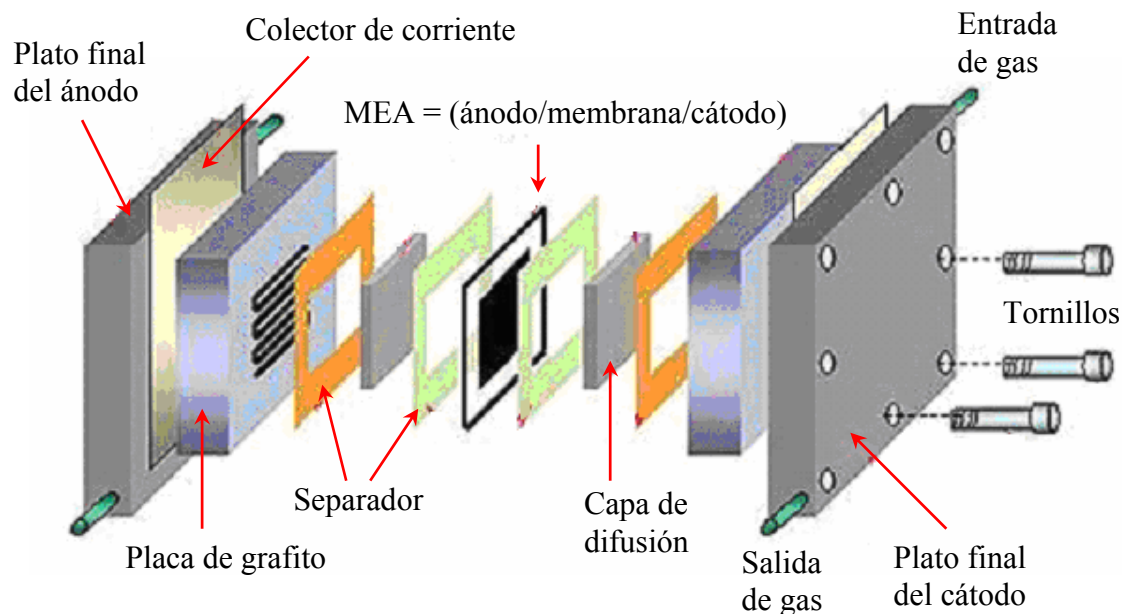


Figura 5.2. Esquema de una celda de combustible PEM.

El comportamiento de un electrodo está gobernado por factores intrínsecos relacionados con la eficiencia del catalizador utilizado y por factores fenomenológicos relativos a la estructura de la capa catalizadora. Las partículas del catalizador, el electrolito y el reactivo interactúan en una región de geometría compleja, denominada triple fase de reacción, cuyas propiedades pueden dar lugar a la aparición de fenómenos difusionales u óhmicos internos que pueden limitar la eficiencia del electrodo, especialmente en la región de altas densidades de corriente.

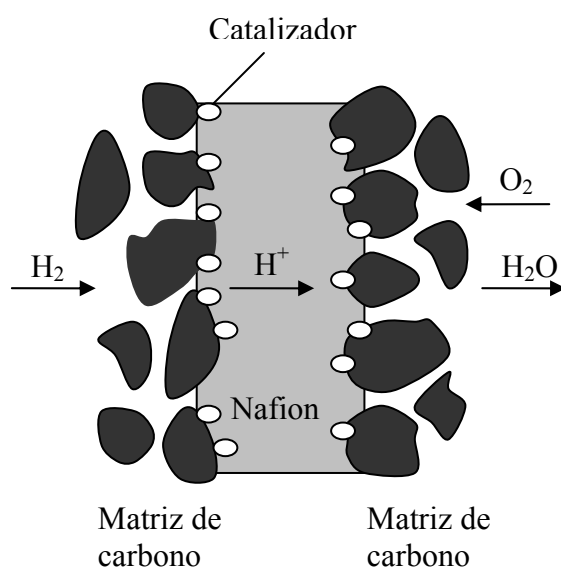


Figura 5.3. Esquema de la triple fase.

Existen diversos tratamientos de los componentes de una celda combustible (distintas temperaturas, presiones, tiempos, etc.). De forma general, hay un consenso sobre el procedimiento, el cual se podría presentar de la siguiente manera:

a) Tratamiento del carbón

Debido a que el carbón utilizado en la fabricación de los electrodos (Vulcan XC-72, CABOT) posee muchas impurezas, se le realiza un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte por un determinado tiempo. Éste consiste en tratar el carbón durante 5 horas a 850 °C bajo atmósfera de Ar. Para ello se utiliza una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹. Finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de Ar al menos hasta los 80 °C.

b) Tratamiento de la membrana polimérica (Nafion 112, 115, 117 / 50, 125, 175 μm)

En general el tratamiento que se realiza a las membranas poliméricas consiste en humidificarlas y activarlas con ácido sulfúrico bajo temperatura controlada. Los pasos a seguir son:

- (1) 1 hora en H₂O₂ 3% a 80 °C.
- (2) 1 hora en H₂O a 80 °C. Este paso se repite 3 veces, cambiando el agua.
- (3) 1 hora en H₂SO₄ 3,5 M a 80 °C.
- (4) 1 hora en H₂O a 80 °C. Este paso se repite 3 veces, cambiando el agua.
- (5) Se almacena en H₂O.

c) Tratamiento de la tela de carbón

La tela de carbón sirve como soporte de la capa difusora y catalítica. Al igual que el carbón en polvo, a la tela de carbón se le realiza un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, además de una activación con ácido nítrico. Los pasos del tratamiento son:

- (1) 1 hora a 450 °C en atmósfera de Ar.
- (2) 1 hora en HNO₃ (25 % vol.) a 80 °C.
- (3) 1 hora en H₂O a 80 °C. Este paso se repite 3 veces, cambiando el agua.
- (4) Se almacena en H₂O.

d) Preparación de la capa difusora

La capa difusora consiste en una mezcla de teflón (PTFE)/carbón (15/85), la cual se deposita sobre la tela de carbón. El porcentaje de PTFE agregado puede variar entre 10-15 % según se trabaje con H₂ o metanol, con el fin de controlar la propiedad hidrofóbica del electrodo. La cantidad depositada de la mezcla es de 3 mg cm⁻².

La mezcla de PTFE/C se realiza a temperatura ambiente y con agitación, manteniendo el pH = 3, agregando para ello H₂SO₄. Luego, se deja reposar hasta que aglutina. Inmediatamente después, se filtra la mezcla sobre la tela de carbono por ambos lados. Por último, se realiza un tratamiento térmico a la tela de carbón (ya con la capa

difusora), que consiste en dejarla a 280 °C durante 30 minutos y luego otros 30 minutos a 330 °C.

e) Preparación de la capa catalítica

Existen diversas técnicas para depositar el catalizador sobre la tela de carbón, siendo las más utilizadas las de spray y pintado. En ambos casos se debe realizar una suspensión acuosa del catalizador soportado en carbón, a la cual se le agrega Nafion (5 % en peso, Aldrich). Además, se suele agregar una cantidad de isopropanol con el fin de aglutinar el catalizador. Finalmente, se procede a depositar el catalizador sobre la capa difusora. La cantidad de metal depositado puede variar, siendo un valor común 1 mg de Pt disperso en 1 cm² de la capa difusora.

f) Preparación del electrodo/membrana/electrodo (MEA)

Respecto a los procesos de fabricación de las MEAs, el procedimiento utilizado fue el de prensado en caliente, en donde la membrana de intercambio protónico se dispone entre dos electrodos y el conjunto se introduce en una prensa que opera a una temperatura de 125 °C. Finalmente, se aplica a la MEA una presión de 50 kg cm⁻² durante 2 minutos.

5.4 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

El dispositivo de electrodo rotatorio se utiliza para obtener un transporte de masa eficiente y reproducible [8]. Una característica importante es que se comporta como una superficie uniformemente accesible, esto significa que la velocidad del transporte de masa hacia su superficie es uniforme. Además, a medida que el electrodo rota, se establece un flujo convectivo en la disolución (convección forzada) que es laminar hasta velocidades angulares de rotación relativamente altas. Esta rotación produce un efecto de transporte de masa en dirección perpendicular al disco. La disolución en la zona cercana al electrodo adquiere un momento en la dirección tangencial y es arrojada en dirección paralela al plano del disco.

Es posible obtener la capa de difusión de Nernst (δ), ya que su valor depende de la velocidad angular de rotación. En el interior de la capa de Nernst no hay movimiento de la disolución, por lo que sólo tienen lugar los fenómenos de difusión. Entonces, para cada velocidad angular el sistema alcanza el estado estacionario. De esta forma es posible calcular δ :

$$\delta = \frac{D^{1/3} \nu^{1/6}}{0,62 \omega^{1/2}} \quad (5.1)$$

donde ν es la viscosidad cinemática de la disolución ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ω la velocidad angular de rotación del electrodo (s^{-1}) y D el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). En condiciones donde la concentración de la especie reactante "O" en la superficie del electrodo (C_o^s) es cero, obtenemos una corriente máxima del sistema, la cual se denomina densidad de corriente límite difusiva (i_d). Luego es posible obtener las siguientes ecuaciones:

$$i = 0,62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_o^0 - C_o^s) \quad (5.2)$$

$$i_d = 0,62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_o^0 \quad (5.3)$$

donde F es la constante de Faraday y C_o^0 la concentración de la especie reactiva en el seno de la disolución. Esta última expresión se conoce como ecuación de Levich [8].

A partir de estas ecuaciones es posible utilizar la técnica de disco rotatorio con fines analíticos, por ejemplo para la determinación de la concentración del reactivo, si su valor de coeficiente de difusión es conocido.

Para un proceso enteramente controlado por el transporte de masa, la corriente estará dada por la ecuación de Levich. Por el contrario, para un proceso controlado sólo por activación, la corriente es independiente de la velocidad de rotación. Luego si el proceso es mixto, la corriente va a estar dada por la ecuación (5.2).

Por ello el electrodo de disco rotatorio, uno de los pocos sistemas electroquímicos que involucran convección forzada, es muy importante en estudios de la cinética de reacciones electroquímicas.

5.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores utilizados en este trabajo (Pt, Pt-Cr, Pt₃Cr y Pt₉Cr), están soportados en carbón Vulcan XC-72 (Cabot), con una carga de metal del 20 % en peso. Los tres primeros fueron proporcionados por ETEK y el último sintetizado mediante la reducción con borohidruro de sodio [9,10].

5.5.1. Caracterización física de los electrocatalizadores

Las relaciones atómicas de los electrocatalizadores de platino/cromo fueron determinadas por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) a 20 keV. El sistema está acoplado a un microscopio electrónico de barrido LEO Mod. 440 con un detector de Si y una ventana de Be.

Los difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores se obtuvieron en un difractómetro universal Carl Zeiss-Jena, URD-6, que opera con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) generada a 40 kV y 20 mA. Los barridos fueron hechos a 3° min^{-1} para valores de 2θ entre 20 y 100° . Para estimar el tamaño de partícula de los electrocatalizadores se utilizó la ecuación de Scherrer (ver Capítulo 4). Para ello, se seleccionó el pico (220), alrededor de $2\theta = 70^\circ$, de la estructura fcc del Pt. Se realizaron medidas de 2θ entre 60 y 80° a $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ para mejorar el ajuste del pico. Los parámetros de red se obtuvieron perfeccionando las dimensiones de la celda unidad por el método de mínimos cuadrados [11].

5.5.2. Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino de alta área superficial y como electrodo de referencia uno de hidrógeno reversible (EHR) preparado con el electrolito soporte (H_2SO_4 0,5 M). Dependiendo del experimento, el electrolito soporte fue saturado con N_2 o con O_2 . Se utilizó un potentiostato-galvanotasto AUTOLAB (PGSTAT30) y se registraron curvas de polarización de estado estacionario a distintas velocidades de rotación en orden de evaluar los parámetros cinéticos de la RRO.

Los electrodos de trabajo se prepararon con una alícuota de una mezcla homogénea de 1 mg del electrocatalizador en polvo en 1 mL de agua Milli-Q, que se deposita sobre el electrodo de disco/anillo rotatorio (carbón pirolítico de 5 mm de diámetro y 0.196 cm² de área geométrica). Los electrodos así preparados se dejan secar a temperatura ambiente en atmósfera de argón antes de su utilización. Luego de la preparación se introduce el electrodo en una disolución desaireada del electrolito de fondo. El anillo del electrodo rotatorio (Pt) fue utilizado para comprobar el peróxido de hidrógeno producido en el disco (electrodo de trabajo). Esto se realizó midiendo la magnitud de la corriente de oxidación del H₂O₂ a un potencial constante (1,2 V) donde no existe corriente relacionada a la reducción de oxígeno.

La RRO también se estudió en presencia de CH₃OH 1-3 M en H₂SO₄ 0,5 M. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina (0,05 μm) y se introdujo en un baño de ultrasonido de agua de alta pureza durante 2 minutos.

Se prepararon electrodos de difusión de gas (EDF) con los electrocatalizadores y se evaluó su comportamiento electroquímico en una estación de DMFCs alimentada por CH₃OH/O₂. Los EDG fueron hechos con polvo de carbón (Vulcan XC-72) y 15 % en peso de polytetrafluoroetileno (PTFE), depositando esta pasta sobre una tela de carbón (PWB-3, Stackpole). Sobre esta capa se colocó el catalizador a partir de una suspensión homogénea de PtCr/C o Pt/C, disolución de Nafion (5 % en peso, Aldrich) e isopropanol (Merck). Se realizaron todo los EDGs con una concentración de 1 mg Pt cm⁻².

En los estudios realizados en la DMFC, se utilizó entre los electrodos una membrana polimérica de Nafion 117. El área geométrica de los electrodos fue de 4,62 cm² y el material del ánodo utilizado fue de 20 % en peso de Pt/C (Etek). Los experimentos de polarización a 90 °C se realizaron con un flujo de metanol 2 M en el ánodo y una presión de 3 atm de oxígeno en el cátodo.

5.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición de los electrocatalizadores de PtCr fue determinada por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). La Tabla 5.1 muestra que la composición encontrada para los electrocatalizadores comerciales Pt₃Cr/C y Pt-Cr/C fue cercana al

valor nominal. Por otro lado, el contenido de Cr del material preparado por el método del borohidruro fue menor al esperado, 90:10 respecto al 75:25 inicial. Por este motivo el electrocatalizador se nombra por su composición verdadera de Pt₉Cr/C.

Tabla 5.1. Características estructurales (DRX) y composición (EDX) de los electrocatalizadores de Pt y PtCr.

Composición nominal	Composición por EDX	Parámetro de red / nm	Distancia Pt-Pt / nm	Tamaño de partícula / nm	Área superficial del metal / m ² g ⁻¹
Pt/C E-TEK	(100)	0,3915	0,2768	2,8	100
Pt ₉ Cr/C	90:10	0,3906	0,2762	4,8	62
Pt-Cr/C E-TEK 3:1	74:26	0,3869	0,2735	3,1	103
Pt-Cr/C E-TEK 1:1	52:48	0,3862	0,2731	3,7	105

En la Figura 5.4a se presentan los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los electrocatalizadores Pt₉Cr/C, Pt/C, Pt₃Cr/C y Pt-Cr/C. En todos los casos aparecen los cinco picos característicos de Pt cristalino cúbico centrado en las caras (fcc), estos son los planos (111), (200), (220), (311) y (222). En la Figura 5.4b se aprecian en detalle los picos (220) de los catalizadores binarios y se observa que la posición de los picos de difracción en las aleaciones de PtCr/C está levemente desplazada hacia ángulos mayores respecto al Pt/C, indicando una contracción de la red cristalina y la formación de la aleación. No se encontraron picos de Cr puro ni de sus óxidos, pero la presencia de estas especies no puede descartarse debido a que pueden estar presentes en cantidades pequeñas o en forma amorfa. Además de los cinco picos característicos de la estructura cristalina del Pt fcc, se observan otras cuatro señales muy débiles en los electrocatalizadores de PtCr/C (marcadas con un * en la Figura 5.4a), que fueron asignadas a los planos de una superred de una fase de aleación ordenada del PtCr.

Los parámetros de red de las aleaciones de Pt/C y PtCr/C también se recogen en la Tabla 5.1. Se aprecia que para todos los electrocatalizadores de PtCr/C, los parámetros de red son menores que los de Pt/C y decrecen con el aumento en contenido de Cr, reflejando una progresiva introducción de Cr en la aleación. La Figura 5.5 muestra un gráfico de los parámetros de red de las aleaciones de PtCr utilizadas en este trabajo (preparados por el método del borohidruro, suministrado por E-TEK, y presentes en la literatura [7,12,13] frente al contenido en Cr en el catalizador). Como es de esperar, sobre las bases de la ley de Vegard [14], se encontró una relación lineal entre el parámetro de red y la cantidad de Cr, excepto para el catalizador con el 50 % de Cr proveído por E-TEK. El valor de parámetro de red del catalizador de PtCr comercial fue

mayor al esperado por la ley de Vegard, lo que indica un bajo grado de aleación. También los picos de difracción de este electrocatalizador son más agudos que los del Pt puro, indicando un tamaño mayor de la partícula metálica. En la Tabla 5.1 se muestran, además, el tamaño de la partícula metálica obtenido por la ecuación de Scherrer, y el área superficial (AS) calculada por la relación $AS \text{ (m g}^{-1}\text{)} = 6 \times 10^3 / \rho d$, donde d es el promedio del tamaño de la partícula metálica en nm y ρ es la densidad del Pt o de la aleación.

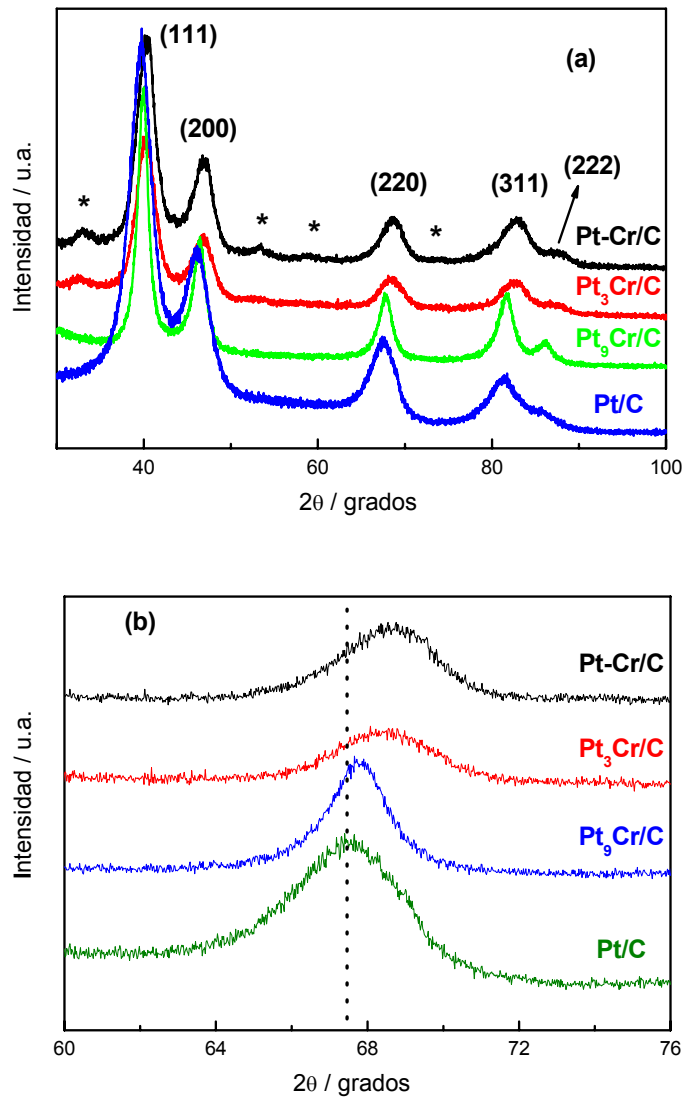


Figura 5.4. (a) Difractogramas XRD de los electrocatalizadores de Pt/C y PtCr/C.
(b) Detalle de los picos (220).

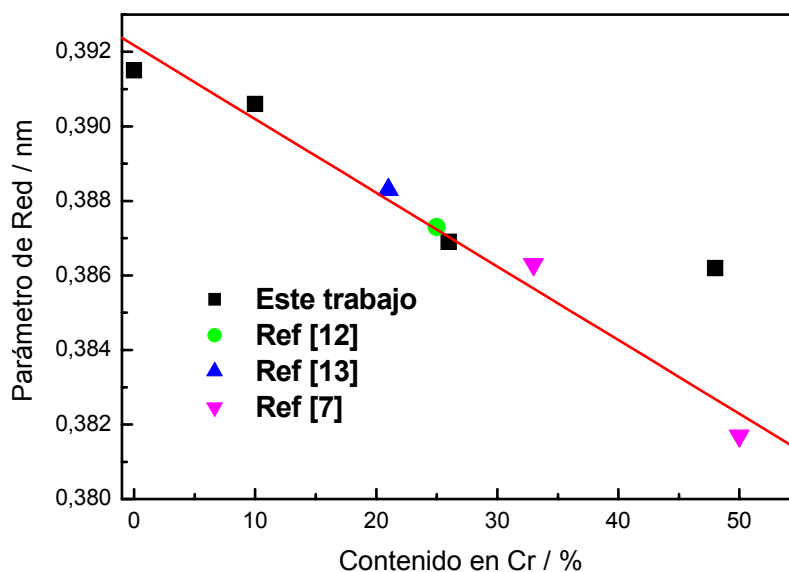


Figura 5.5. Dependencia del parámetro de red con el contenido en Cr del catalizador.

En la Figura 5.6 se recogen los resultados experimentales obtenidos con el disco rotatorio referentes a la RRO en H_2SO_4 puro. En estos gráficos se representa la densidad de corriente normalizada por el área geométrica (Figura 5.6a) y por el área superficial de Pt o sus aleaciones (Figura 5.6b) frente al potencial aplicado. Se observa que el electrocatalizador de $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ muestra la mayor actividad para la RRO. El comienzo en la reducción de oxígeno ocurre a potenciales más positivos, siendo el sobrepotencial 60 mV comparado con Pt puro, cuando las densidades de corriente son de 1 mA cm^{-2} (normalizada con el área geométrica) y de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (normalizada con el área superficial de Pt). Por el contrario, se aprecia que los sobrepotenciales de los electrocatalizadores de $\text{Pt}_9\text{Cr}/\text{C}$ y $\text{Pt-Cr}/\text{C}$ a las mismas densidades de corriente fueron 30-40 mV más negativos que el Pt puro.

Por otra parte, la densidad de corriente límite del $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ fue mayor que la de Pt/C , tanto en términos de área geométrica como de área superficial de metal, y para el $\text{Pt}_9\text{Cr}/\text{C}$ sólo en términos de área superficial. Probablemente, la baja corriente límite del $\text{Pt-Cr}/\text{C}$ se debe a la elevada cantidad de óxido de Cr, mientras que la alta corriente límite por área superficial de metal para el $\text{Pt}_9\text{Cr}/\text{C}$ está relacionada con el hecho de que el tamaño de partícula es mayor para este catalizador. La mayor actividad del electrocatalizador de $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ posiblemente se deba a una buena combinación de la

distancia de enlace Pt-Pt y las vacantes de la banda 5d del Pt. Es más, tanto la distancia Pt-Pt como las vacantes en la banda 5d presentan una relación tipo volcán frente a la composición de la aleación [12].

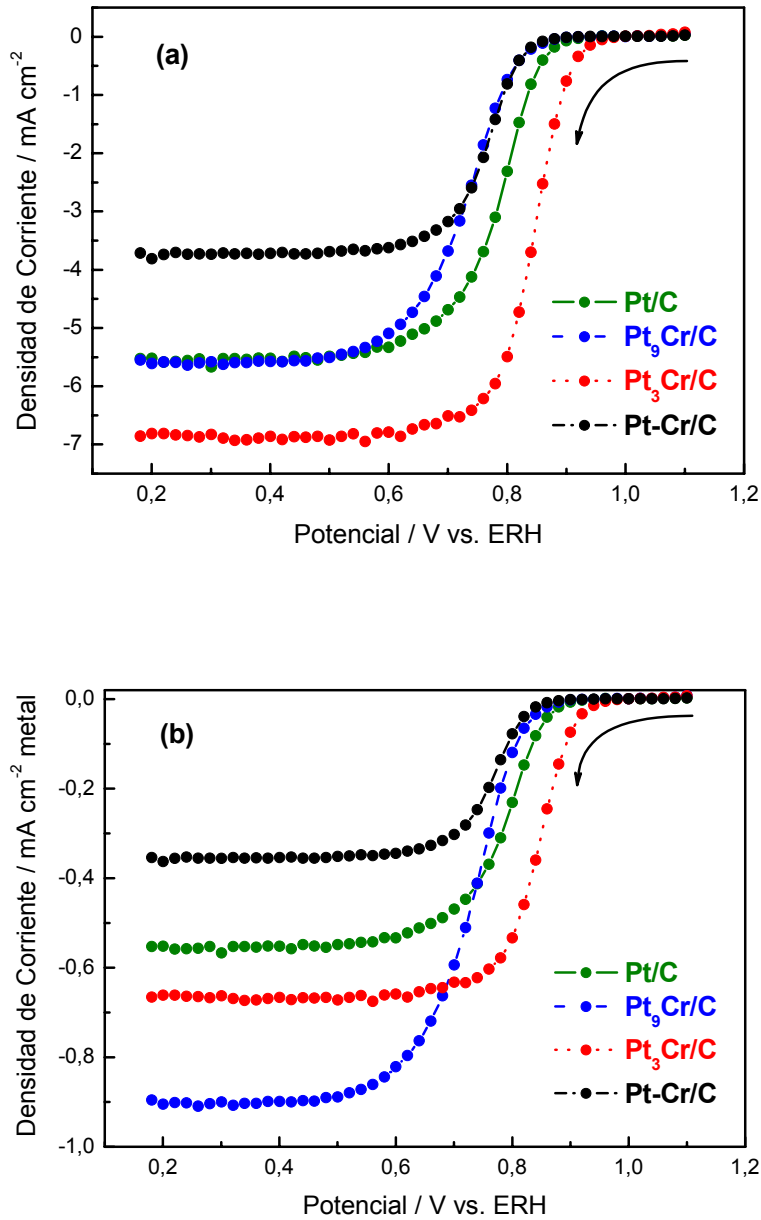


Figura 5.6. Curvas de polarización para la reducción de O₂ a 1600 rpm en H₂SO₄ 1 M a 25 °C sobre catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto al área geométrica (a) y al área superficial de metal (b).

En la Figura 5.7 se grafica E vs. $[j j_L / (j_L - j)]$ siendo j la densidad de corriente a cada potencial y j_L la densidad de corriente de difusión límite. En esta representación se

caracteriza la actividad catalítica de los electrocatalizadores de Pt/C y de las aleaciones de PtCr/C, mediante gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa y normalizados por la masa de Pt en la capa catalítica. Al igual que en investigaciones previas sobre catalizadores basados en Pt y soportados en carbono [15,16], se observan dos regiones lineales de Tafel para la RRO en todos los electrocatalizadores. En estos experimentos, la capa catalítica es muy delgada, por lo que no es de esperar un gradiente de concentración de oxígeno entre la región húmeda/aglomerada de los catalizadores. De esta forma es posible relacionar el cambio en la pendiente de Tafel exclusivamente con el cambio en el mecanismo/cinética de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre la superficie del metal, como ya fue propuesto para electrodos lisos [17] o en capas de Pt no porosas [18].

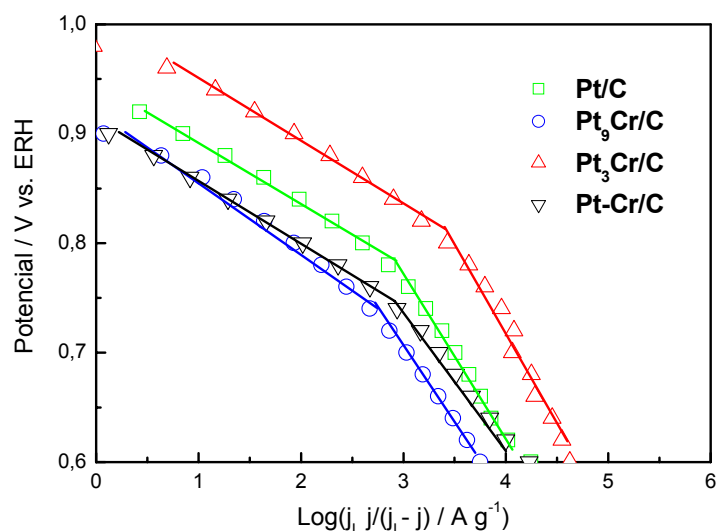


Figura 5.7. Gráfico de Tafel para la RRO en H_2SO_4 1 M (sin metanol en la disolución) sobre catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto a la masa de Pt.

Como se muestra en la Figura 5.7, para $E > 0,74$ V la pendiente de Tafel corregida por el transporte de masa es muy similar para el Pt/C y todos los electrocatalizadores de PtCr/C, variando sólo entre $52 - 56$ mV década⁻¹, mientras que para $E < 0,74$ V las pendientes de Tafel son cercanas a 120 mV década⁻¹. Estos pequeños cambios de pendiente entre los catalizadores están dentro del error de la regresión lineal, por lo que se puede concluir que la pendiente de Tafel no muestra ninguna dependencia con la composición ni con los parámetros estructurales de los

electrocatalizadores. Según esto, la adición de cromo al platino no involucra un cambio en el mecanismo de reacción, en contra de lo que propone Yang y colaboradores en un estudio de aleaciones de PtCr soportadas en carbón y preparadas por el método del Pt-carbonilo [7].

En la Figura 5.8 se observan las curvas de corriente-potencial para la oxidación de metanol, sin agitación, en una disolución 3 M en H₂SO₄ 1 M. El electrolito soporte fue previamente desoxigenado con nitrógeno y luego se agregó la cantidad necesaria de metanol. Puede apreciarse que la densidad de corriente para la reacción de oxidación de metanol (ROM) es menor para todas las aleaciones de PtCr/C respecto al Pt/C especialmente para el Pt₉Cr/C, a pesar del mayor tamaño de partícula de los electrocatalizadores binarios. Es conocido que la actividad para la oxidación de metanol aumenta con el incremento del tamaño de partícula metálica [19], aunque este no es el factor determinante en este caso.

La menor actividad hacia la ROM de los catalizadores de PtCr/C comparados con el Pt puro puede explicarse sobre las bases del ya mencionado “efecto de ensamblado”. Así, se conoce que para la oxidación de metanol se necesitan al menos tres sitios de Pt adyacentes en un arreglo espacial apropiado [20-22]. Luego, en las aleaciones de PtCr/C, la probabilidad de encontrar tres átomos de Pt vecinos sobre la superficie es baja, si no existe un enriquecimiento de Pt en la superficie. Por ello, la presencia de Cr (tolerante al metanol) alrededor de sitios activos de Pt puede dificultar la adsorción de metanol sobre los sitios de Pt por efecto de dilución.

En la Figura 5.9 se representa la densidad de corriente (normalizada a partir del área superficial del metal) frente al parámetro de red. Se observa que, a los dos potenciales seleccionados, la densidad de corriente aumenta con el incremento en el contenido de Cr en la aleación. Para explicar este efecto hay que considerar que la presencia de átomos de Cr reduce considerablemente la fuerza de enlace Pt-CO, facilitando de esta forma la oxidación de CO. Además, se sabe que la fuerte adsorción de OH y CO sobre partículas pequeñas (menores de 5 nm) hace más lenta la oxidación del metanol, como resultado de un significativo incremento en las vacantes de la banda d a $E > 0,54$ V [23]. Pero este incremento en la banda d del Pt se reduce al aumentar el contenido del metal no noble en la aleación [12]. Luego, el efecto electrónico al formar la aleación puede explicar el aumento en la actividad hacia la ROM al incrementar el contenido de Cr en la aleación. Según esto, la relación de PtCr 90:10 aparece como un

valor óptimo donde se maximiza el efecto de ensamblado y se minimiza la remoción de CO, siendo por ello la menos activa para la oxidación de metanol.

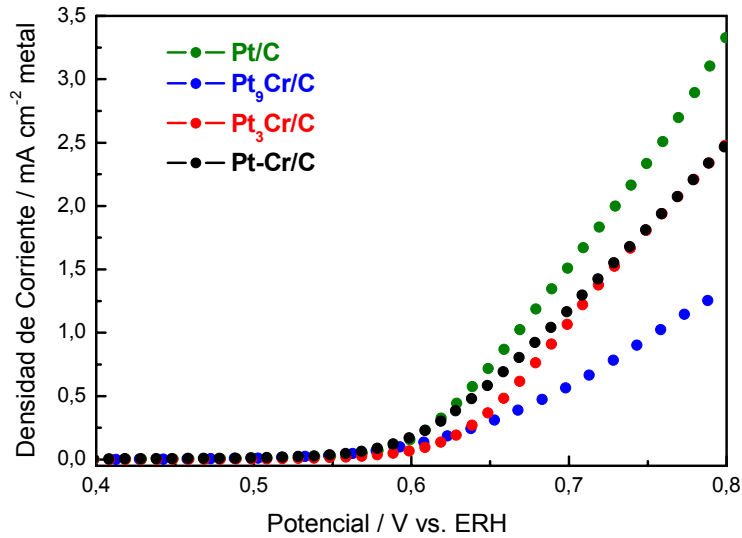


Figura 5.8. Barrido anódico en una disolución de CH₃OH 3 M/H₂SO₄ 1 M sobre catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto al área superficial del metal.

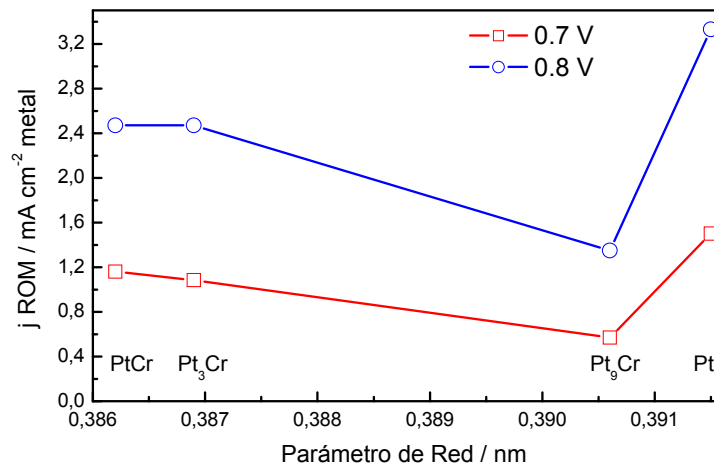


Figura 5.9. Dependencia de la actividad hacia la ROM a 0,7 y 0,8 V con el parámetro de red de catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto al área superficial del metal.

La baja actividad en la ROM de las aleaciones de PtCr/C respecto al Pt/C fue confirmada midiendo la RRO en presencia de metanol. Las Figuras 5.10 y 5.11 recogen esta actividad en disoluciones 1 y 3 M de metanol, respectivamente, considerando la

densidad de corriente normalizada respecto al área geométrica (Figuras 5.10a y 5.11a) y el área superficial (Figuras 5.10b y 5.11b). Si comparamos estos resultados con los estudios de la RRO en una disolución de sulfúrico 1M (Figure 5.6) para las mismas densidades de corriente, se observa que en presencia de metanol todos los electrocatalizadores mostraron un desplazamiento hacia potenciales más negativos del sobrepotencial para la RRO.

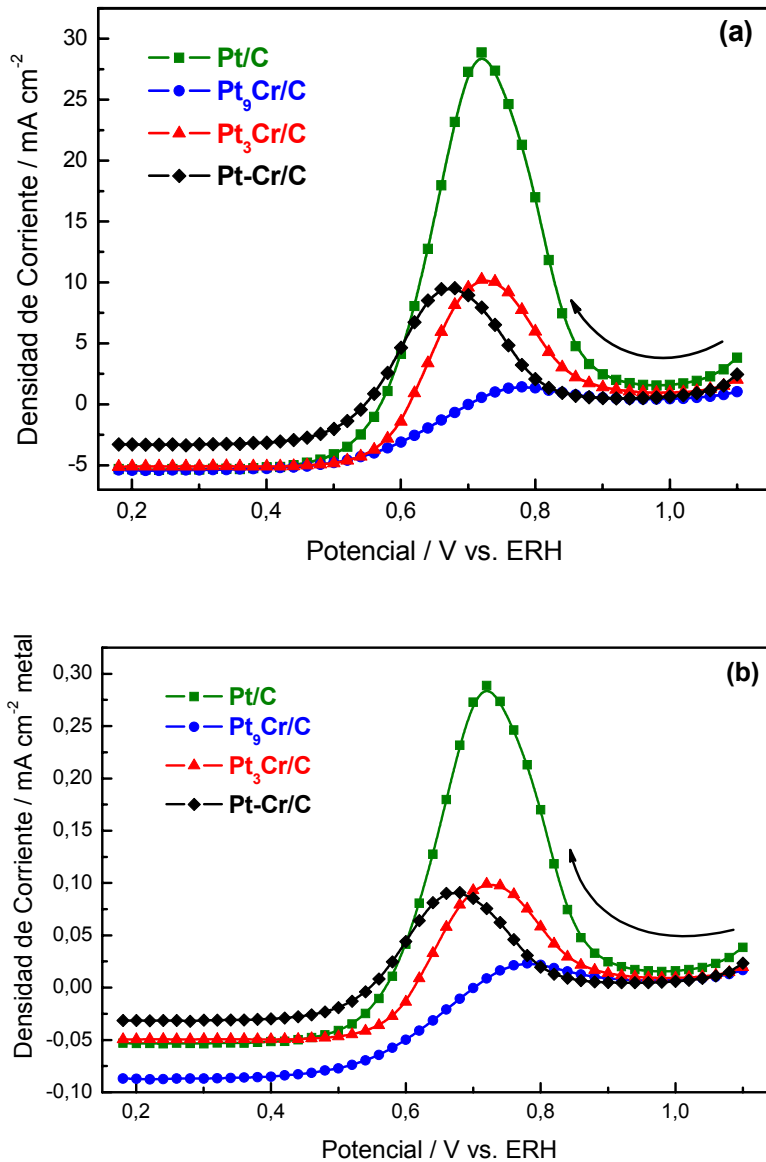


Figura 5.10. Curvas de polarización para la reducción de O₂ a 1600 rpm en una disolución de H₂SO₄ 0,5 M / CH₃OH 1 M a 25 °C para catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto al área geométrica (a) y al área superficial del metal (b).

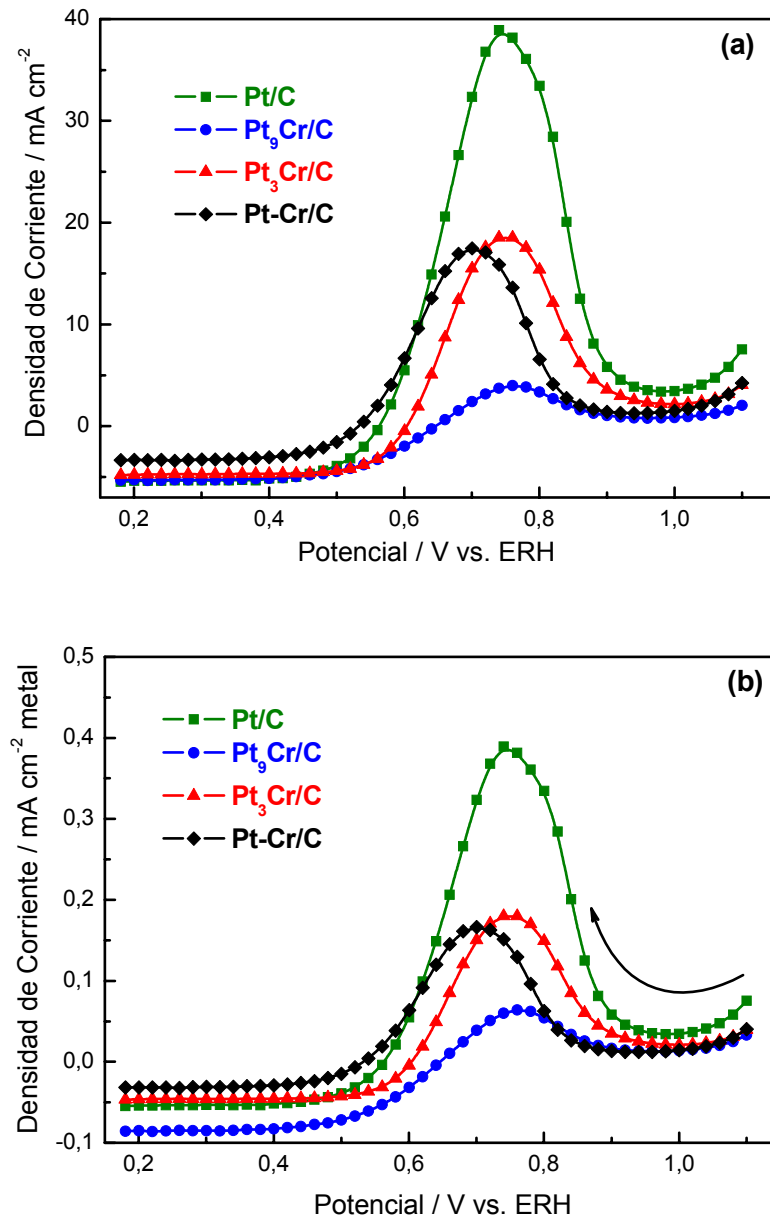


Figura 5.11. Curvas de polarización para la reducción de O₂ a 1600 rpm en una disolución de H₂SO₄ 0,5 M/ CH₃OH 3 M a 25 °C para catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Densidad de corriente normalizada respecto al área geométrica (a) y al área superficial del metal (b).

El significativo incremento en el sobrepotencial de la RRO para todos los electrocatalizadores se debe a las reacciones de competición entre la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol. La Figura 5.12 muestra la caída de potencial (diferencia de potencial en ausencia y presencia de metanol) para los potenciales de comienzo de la RRO y los correspondientes a una densidad de corriente de 1 mA cm⁻² (área geométrica), frente al parámetro de red de los catalizadores. Se observa que el

aumento del sobrepotencial de la RRO en presencia de metanol sobre Pt₉Cr es menor que en los otros electrocatalizadores. Esto significa que para obtener una buena actividad hacia la RRO (en presencia de metanol), la tolerancia del electrocatalizador hacia el metanol es más importante (en disoluciones desoxigenadas de metanol, Pt₉Cr es el electrocatalizador menos activo para la ROM) que la actividad específica hacia la RRO (Pt₃Cr es el electrocatalizador con mayor actividad para la reducción de oxígeno). Es interesante destacar que el incremento de la caída de potencial al cambiar de 1 a 3 M de concentración de metanol, es mayor para el catalizador de Pt₉Cr (~50 mV) que para los otros catalizadores (~10 mV). Para la densidad de corriente normalizada por el área superficial de Pt se obtuvieron gráficos similares a los mostrados para la normalización por el área geométrica.

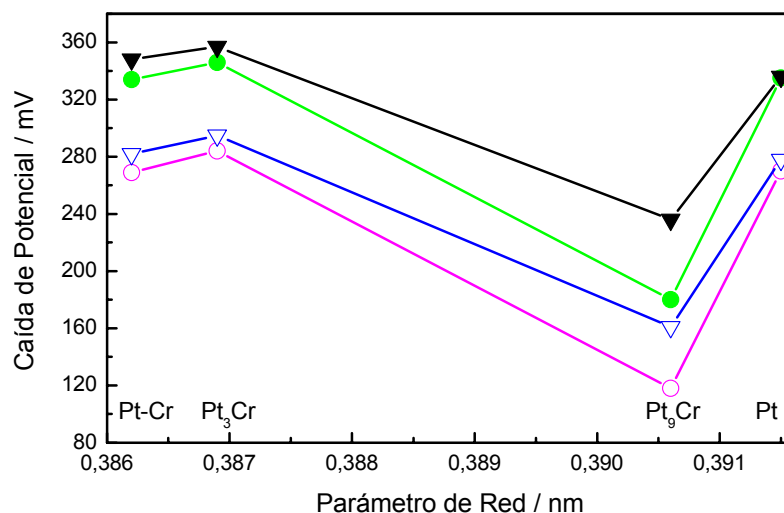


Figura 5.12. Dependencia de la caída de potencial con el parámetro de red de catalizadores de Pt/C y PtCr/C. Símbolos sólidos: comienzo de la ROM; símbolos abiertos: densidad de corriente a 1 mA cm^{-2} (área superficial geométrica). Triángulos: CH_3OH 1 M; círculos: CH_3OH 3 M.

En la Figura 5.13 se muestra la dependencia del máximo de densidad de corriente para la oxidación de metanol en disoluciones saturadas con oxígeno con el parámetro de red de los electrocatalizadores. Se aprecia que la dependencia de este máximo respecto al contenido de Cr en las aleaciones está en concordancia con los resultados de la actividad de la ROM en disoluciones de metanol libre de oxígeno.

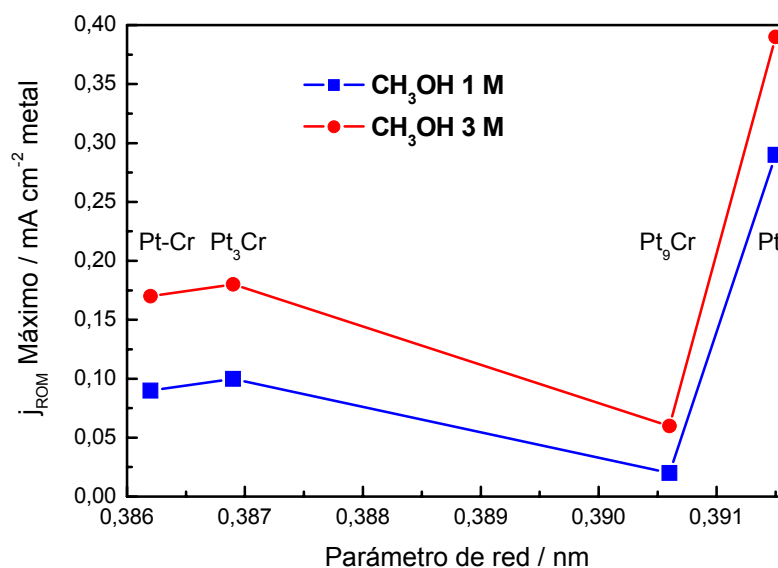


Figura 5.13. Dependencia del máximo de densidad de corriente para la ROM en presencia de O₂ con el parámetro de red de catalizadores de Pt/C y PtCr/C.

Todos los electrocatalizadores se probaron como cátodos en una DMFC. La densidad de corriente obtenida de las curvas de polarización se normalizaron respecto al área geométrica (Figura 5.14a) y al área superficial (Figura 5.14b). Se observa que cuando la corriente se expresa en términos de área geométrica (actividad de masa), el funcionamiento de la celda fue similar para todos los electrocatalizadores. Sin embargo, en términos de área superficial del Pt o de la aleación el electrocatalizador de Pt₉Cr/C mostró el mejor funcionamiento, acorde con los resultados de disco rotario para la RRO en presencia de metanol.

Por último, señalar que la baja actividad de los materiales de PtCr/C hacia el metanol comparada con la de otros electrocatalizadores de Pt-M/C, posiblemente se deba a la presencia de cantidades significativas de óxido de cromo.

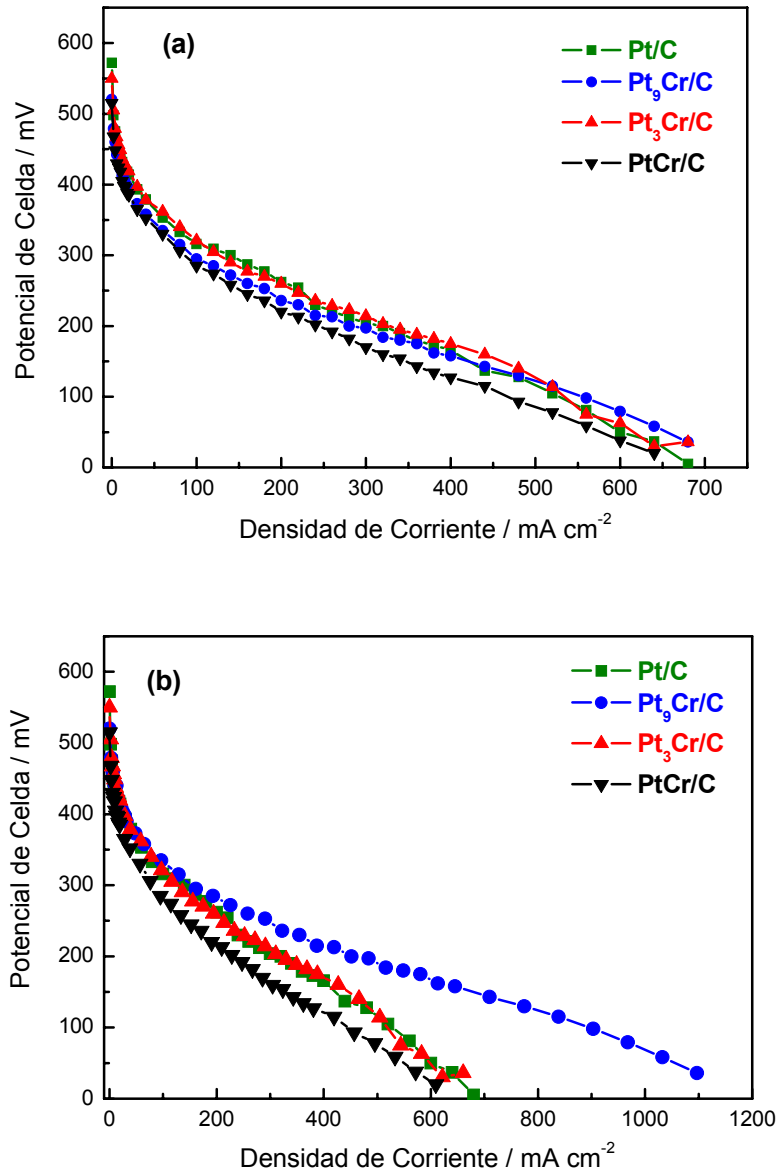


Figura 5.14. Curvas de polarización en DMFC utilizando en el cátodo los catalizadores de Pt/C y PtCr/C a 90 °C y una presión de O₂ de 3 atm. El ánodo es un catalizador de Pt/C y la concentración de CH₃OH 2 M. Densidad de corriente normalizada respecto al área geométrica (a) y al área superficial (b).

5.7 REFERENCIAS

- [1] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources* 86 (2000) 111.

- [2] B. Gurau, E.S. Smotkin, *J. Power Sources* 112 (2002) 3339.
- [3] P.M. Urban, A. Funke, J.T. Muller, M. Himmen, A. Docter, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 459.
- [4] A. Heinzl, V.M. Barragan, *J. Power Sources* 84 (1999) 70.
- [5] K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 109.
- [6] J. Cruickshank, K. Scott, *J. Power Sources* 70 (1998) 40.
- [7] H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1938.
- [8] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons Inc., NY, 1980.
- [9] J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, *Ecletica Quimica* 28 (2003) 77.
- [10] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2143.
- [11] Y. P. Mascarenhas, J. M. V. Pinheiro, *Programa para Calculo de Parametro de Rede pelo Metodo de Minimos Cuadrados*, SBPC (1985).
- [12] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409.
- [13] M. K. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4211.
- [14] M. Ohring. *En: The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 2nd Ed, New York (2001).
- [15] J. Perez, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1329.
- [16] J. Perez, A.A. Tanaka, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1998) 431.
- [17] D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, L.J.M. Vracar, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* 269 (1981) 781.
- [18] K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret, C. Ferrater, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 893.
- [19] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 671.

- [20] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surface Science Reports* 45 (2002) 121.
- [21] C. Lamy, A. Lima, V. Le Rhun, C. Coutanceau, J. -M Leger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283.
- [22] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1825.
- [23] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2285.

**6. SÍNTESIS Y ESTUDIO POR DEMS DE ELECTRODOS
MESOPOROSOS DE Pt Y Pt-Ru**

6.1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han sintetizado estructuras metálicas mesoporosas por medio de la reducción química o electroquímica de sus sales metálicas disueltas en el dominio acuoso de un cristal líquido [1-5]. La gran actividad que presentan estos electrodos mesoporosos (MP) frente a la electrooxidación del metanol, únicamente comparable a los electrodos de Pt liso, los hace particularmente interesantes para muchas aplicaciones. El excelente comportamiento como catalizador de este tipo de estructura se ha atribuido a diferentes factores [6], aunque no se han realizado estudios *in situ* capaces de determinar las causas de tal comportamiento.

En las presentes investigaciones se aborda el proceso de síntesis de dos electrodos MP compuestos por Pt y Pt modificado superficialmente con Ru (Pt-Ru), así como un estudio electroquímico y electroquímico de su comportamiento electrocatalítico frente a la oxidación del CO y el metanol. Con el fin de analizar el mecanismo de dos vías ampliamente aceptado para la oxidación del metanol en estos materiales, se ha aplicado la espectrometría de masas diferencial electroquímica (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*, DEMS), que permite establecer las cantidades relativas de CO₂ y HCOOH producidas en el proceso de oxidación y la determinación de la eficiencia a CO₂ de estas reacciones.

Para poder llevar a cabo estas medidas ha sido necesario desarrollar una celda electroquímica de flujo que trabaje en configuración de flujo en capa delgada (*Thin Layer Flow Cell*, TLFC) y que sea termostatable.

6.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DIFERENCIAL ELECTROQUÍMICA

6.2.1 Aspectos teóricos

La técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permite detectar los productos e intermediarios gaseosos o volátiles generados en los procesos electroquímicos, con una gran sensibilidad en un corto tiempo de respuesta. La detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas se obtiene a partir del cociente de su masa (m) y su carga (z), producida por el espectrómetro de masas. El análisis instantáneo del espectro de masas de estas sustancias durante su producción en la celda electroquímica

constituye el vínculo directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo [7-10].

La posibilidad de identificar los productos de una reacción electroquímica conectando una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue sugerida por primera vez por Bruckenstein y Gadde en 1971 [11], pero fueron Wolter y Heitbaum en 1984 quienes llevaron a cabo el avance más importante de la técnica mediante el uso de un sistema diferencial de vacío empleando dos cámaras con una bomba turbomolecular cada una [9,10]. En la primera cámara se eliminan la mayoría de los gases que entran en el espectrómetro, y sólo una pequeña parte llegan a la segunda cámara donde está el analizador, en la que se alcanza una presión inferior a 10^{-6} mbar.

Otra mejora consistió en utilizar electrodos porosos de metales nobles, obtenidos al depositar una capa delgada del metal sobre una membrana hidrófoba de teflón (Figura 6.1). De esta manera se puede realizar la espectrometría de masas diferencial, en la que se consigue no sólo que las sustancias lleguen rápidamente a la cámara de ionización del espectrómetro, sino que además, apenas se detecten, sean eliminadas del sistema con el fin de evitar la acumulación de productos que impediría su detección diferencial. Esta detección se realiza con una gran sensibilidad, ya que prácticamente todas las especies producidas se analizan. La velocidad de formación de los productos es proporcional a la intensidad de masa en un amplio intervalo de operación, de tal manera que la señal de masa detecta, casi simultáneamente, cualquier cambio rápido en la velocidad de formación [9,10].

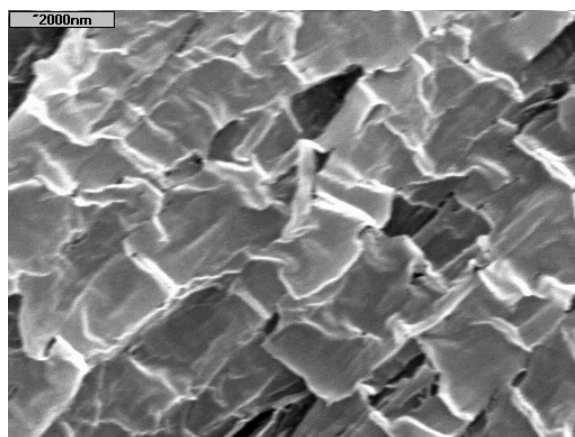


Figura 6.1. Imagen realizada con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de un electrodo de Pt poroso usado en el DEMS.

El hecho de disponer de una celda electroquímica conectada a un espectrómetro de masas permite registrar simultáneamente los voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (VCEMs): (m/z) – potencial; y los VCs: corriente faradaica – potencial. La intensidad de la señal de masa ofrece en muchas investigaciones una respuesta más sensible a las condiciones superficiales que un simple VC, por lo que el uso combinado de ambas técnicas es de gran importancia para elucidar mecanismos de reacción, donde participan productos e intermediarios volátiles o gaseosos.

El análisis cuantitativo de las señales de masa implica proceder a la calibración del DEMS para cada sustancia. Esta calibración se basa en que la señal de intensidad de masa está relacionada con la correspondiente corriente electrónica por una constante que es distinta para cada sustancia producida o consumida en el electrodo.

Como la mayor parte de las sustancias que se investigan por DEMS producen CO₂ en su oxidación, esta calibración es la que se ha aplicado más extensamente. El procedimiento consiste en oxidar una monocapa adsorbida de CO para determinar la constante que relacione ambas corrientes, iónica (m/z = 44) y electrónica.

$$k^{CO_2} = \left[2 \frac{Q_i^{CO_2}}{Q_f^{CO_2}} \right] \quad (6.1)$$

donde k^{CO_2} es la constante de calibración a determinar, $Q_i^{CO_2}$ es la carga iónica obtenida de la integración de la señal m/z = 44 para el intervalo de potencial de interés, $Q_f^{CO_2}$ es la carga faradaica involucrada en el proceso electroquímico de oxidación de CO a CO₂. En la expresión 6.1, el 2 proviene del número de electrones intercambiados por cada molécula de CO₂ detectada. Al tratarse de un cociente, es posible trabajar con magnitudes de corriente o de densidad de corriente.

En un proceso electroquímico más complejo, como la oxidación del metanol, la corriente electrónica deriva de la contribución de distintos procesos y existe una k^j para cada uno de los j productos detectados en el espectrómetro. Esto es así aún cuando todas las constantes no se puedan determinar por la complejidad de las reacciones involucradas. A pesar de ello, conociendo una de ellas se puede establecer de forma cualitativa la importancia de cada vía de reacción según transcurre el tiempo, el potencial, etc., ya que siempre se cumplirá que para cualquier especie j :

$$Q_f^j = \frac{nQ_i^j}{k^j} \quad (6.2)$$

donde n es el número de electrones intercambiados para producir la molécula detectada. El rendimiento de la vía que produce la especie j , R^j , para todo el proceso de medida estaría dado por:

$$R^j = \frac{Q_f^j}{Q_f^T} = \frac{nQ_i^j}{k^j \times Q_f^T} \quad (6.3)$$

En esta ecuación Q_f^j es la carga faradaica empleada en generar una cantidad de carga de iones de la especie j Q_i^j , mientras Q_f^T es la cantidad de carga faradaica total para todos los procesos que tienen lugar sobre la superficie electródica. Aplicado al proceso de oxidación de metanol a CO_2 la ecuación resultante sería:

$$R^{\text{CO}_2} = \frac{6 \times Q_i^{\text{CO}_2}}{k^{\text{CO}_2} \times Q_f^T} \quad (6.4)$$

6.2.2 Aspectos experimentales

El dispositivo empleado para los experimentos que se describen en el presente trabajo consiste en una celda electroquímica conectada a la entrada de un espectrómetro de masas (Balzers QMG112) (Figura 6.2). El sistema de vacío está compuesto por dos bombas rotatorias de paletas que reducen la presión inicial aproximadamente a 10^{-3} mbar en las cámaras (A y B). Las cámaras están conectadas independientemente a dos bombas turbomoleculares (BA) y (BB) que trabajan de forma diferencial. La primera alcanza una presión de 10^{-5} mbar en la cámara (A), mientras que la segunda ofrece una presión inferior de 10^{-6} mbar en la cámara (B). De esta forma los productos volátiles o gaseosos generados en la celda electroquímica pueden pasar a la cámara (A) a través de una membrana hidrófoba de teflón, y de aquí son acelerados hasta la cámara de ionización (B), en la que el cuadrupolo se encarga de dejar pasar sólo los iones que poseen la relación masa/carga deseada para alcanzar, finalmente, el detector (en nuestro caso, una copa de Faraday). Los electrodos van conectados al potencióstato y el programa de potencial se controla con un

generador de funciones, o bien por ordenador. En este último caso, el programa permite la adquisición de hasta 3 señales de masa simultáneamente.

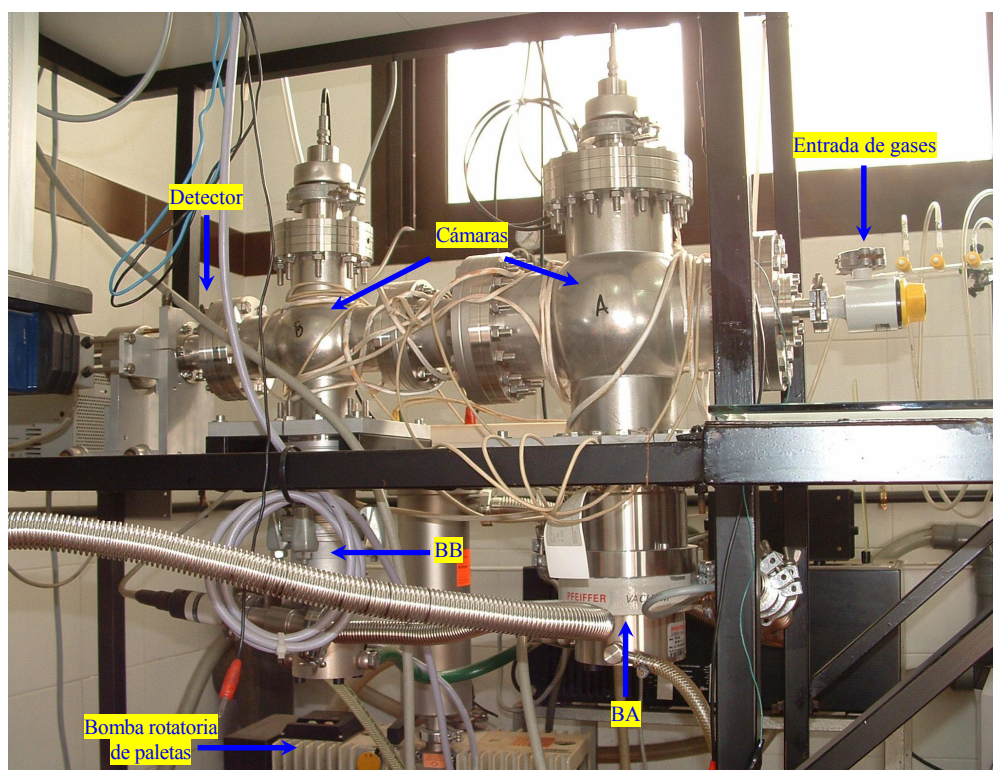


Figura 6.2. Espectrómetro de masas DEMS utilizado en el presente trabajo.

6.2.2.1 Celda electroquímica convencional

Se utilizó una celda de flujo hecha de plexiglas de 2 cm³ de capacidad, para el estudio de electrodos depositados sobre la membrana de teflón. La celda con su respectivo esquema se muestra en la Figura 6.3. En la parte inferior de la celda se encuentra la membrana de teflón (Scimat Ltd., 200/40/60), que se coloca sobre acero poroso, que es el encargado de dar la estabilidad mecánica necesaria para el sistema de vacío. El sellado entre la celda y la entrada del espectrómetro se consigue con un anillo de teflón.

6.2.2.2 Electrodos

El electrodo de trabajo (área geométrica = 0.64 m²) para esta celda convencional consiste en una capa delgada de platino depositada sobre una membrana de teflón (Figura

6.1), de manera que el electrodo forma parte de una interfase entre la disolución y la cámara de vacío del espectrómetro. El contacto del electrodo de trabajo con el potenciostato se establece a través de un alambre que se encuentra presionando débilmente el depósito del metal. La disolución se añade desde un tubo de entrada de vidrio que llega justo hasta el nivel del electrolito, y el exceso de este último se elimina por el sistema de salida. El reagrupamiento de los tres electrodos que posee la celda queda siempre cubierto por el electrolito manteniendo el control del potencial aplicado. Los depósitos para la disolución y todas las conexiones con la celda se hacen de vidrio para eliminar cualquier tipo de contaminación.

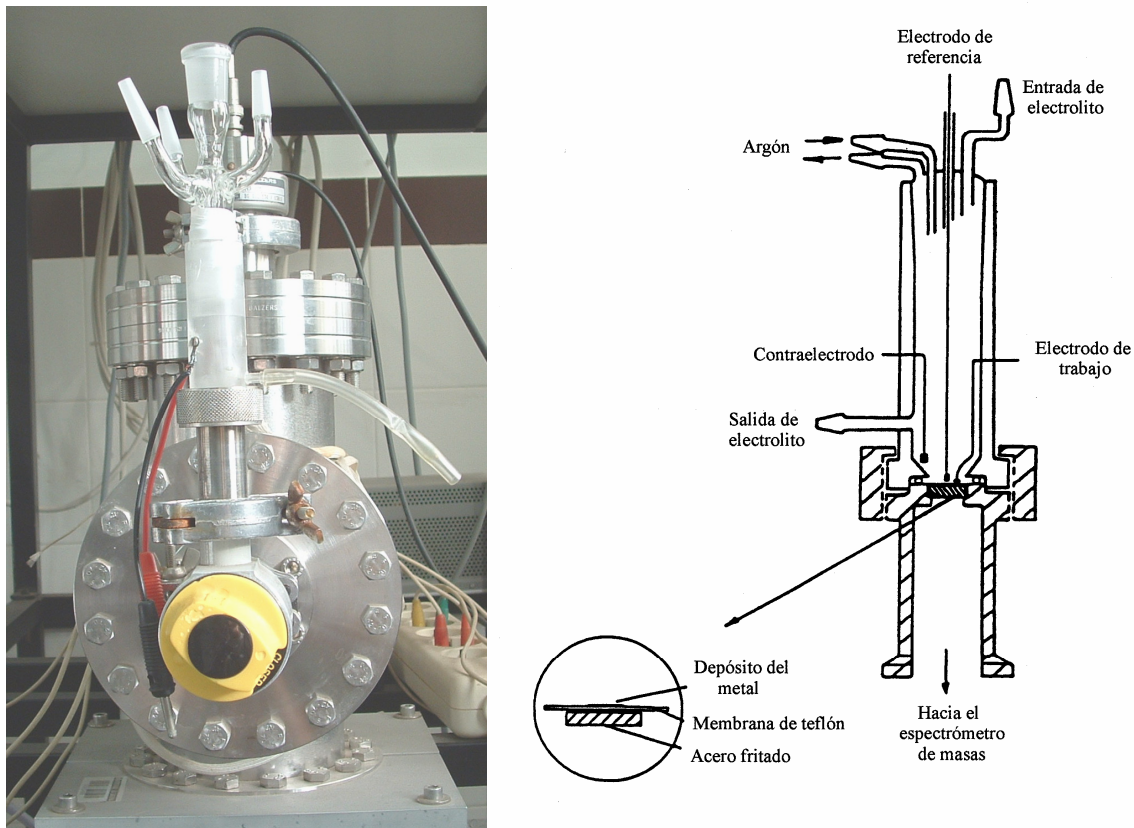


Figura 6.3. Celda electroquímica de flujo montada en la entrada de gases del DEMS y su respectivo esquema.

La forma de preparación de estos electrodos hace que sólo sea posible obtener policristales con un arreglo de láminas porosas, es decir, los experimentos quedan limitados a superficies policristalinas de Pt. La activación electroquímica se realiza

mediante ciclados a 0,01 V/s entre los límites de potencial donde se produce la formación de hidrógeno y la de oxígeno, a la vez que se renueva el electrolito soporte a través del sistema de flujo. Este tratamiento concluye cuando el perfil de cada metal es reproducible. Simultáneamente se comprueba que no quedan trazas de productos orgánicos registrando la señal de masas del CO₂ ($m/z = 44$).

Para poder realizar estudios de DEMS con cualquier material y no estar limitados a estructuras porosas fue necesario desarrollar un tipo de celda diferente que permita trabajar, de forma similar al FTIRS, en configuración de capa delgada.

6.2.2.3 Celda de flujo de capa delgada

Para permitir la utilización de flujo en una celda de capa delgada se construyó un electrodo con una perforación en su centro, de forma que pudiera efectuarse la alimentación con un flujo constante de electrolito. La Figura 6.4 muestra un esquema de su construcción. El cuerpo cónico del electrodo (H) está realizado en plexiglás, mientras que el vástago (C) (por donde pasa el conducto de alimentación (A)) está formado por un tubo de vidrio con un terminal inferior de polipropileno. Para la alimentación de electrolito se utiliza un tubo de teflón (A) que otorga cierta flexibilidad a la unión entre el vástago y el electrodo (M).

El conjunto de electrodo/vástago se desliza por el interior de un cuerpo de teflón (D) que se acopla a la tapa de la celda electroquímica. Esto posibilita un ajuste preciso en el eje vertical, y por tanto, de la distancia que separa la cara inferior de (H) (la única electroquímicamente activa del electrodo) de la membrana porosa (J) que forma la interfase, conformando la celda de flujo de capa delgada.

La celda (F), construida en teflón, está montada sobre el acople metálico (L), el cual posee en la zona de contacto con la membrana (J) una placa de acero poroso (K). La estanqueidad de todo el sistema se obtiene con ayuda de un anillo de vitón (I).

Para utilizar el electrodo de Pt MP o los catalizadores soportados sobre carbón en esta celda, éstos se depositaron sobre una lámina de Au de 0,3 mm de espesor y $\phi = 7$ mm, que se ha conectado eléctricamente al exterior por medio de un alambre de Au de $\phi = 0,25$ mm (B). La celda se completa con un electrodo de referencia de hidrógeno (E) y un contraelectrodo de Pt platinizado o de grafito, según el experimento (G).

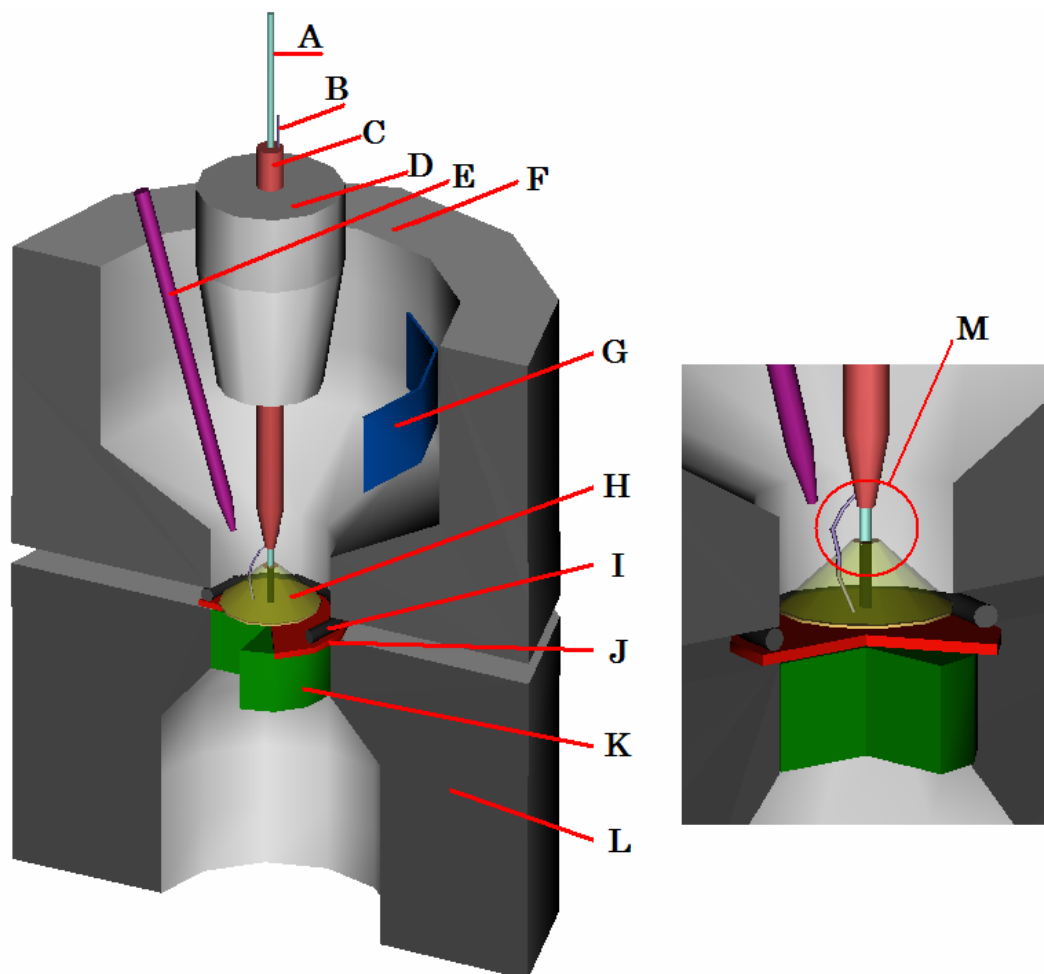


Figura 6.4. Esquema de la celda de flujo utilizada en las experiencias de DEMS.

La temperatura de trabajo se controla por medio de una camisa exterior con la que se envuelve la celda una vez concluido el montaje. Esta camisa se alimenta con un flujo de agua a la temperatura deseada.

Sistema de flujo

En la Figura 6.5 se muestran los demás componentes del sistema de flujo. Básicamente consta de tres recipientes, apropiadamente interconectados, que permiten un flujo de disolución que circula bajo la acción de una presión constante representada por la altura (h). Las dos llaves inferiores, en línea, permiten la utilización secuencial de la disolución conteniendo la sustancia de interés (CH_3OH , CO , etc.), y de aquella de electrolito soporte limpio contenido en el recipiente (A) a la derecha del esquema.

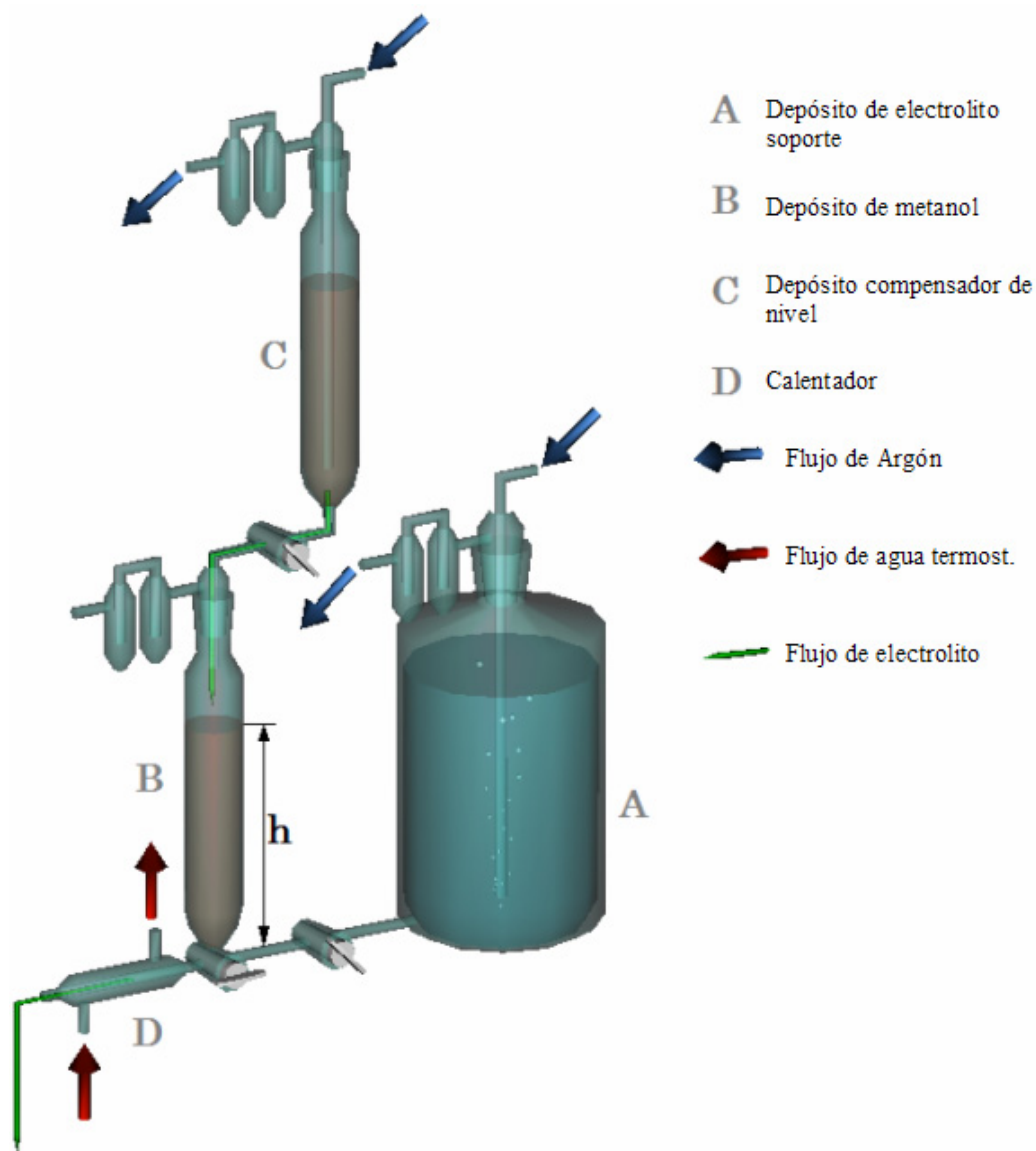


Figura 6.5. Sistema de flujo empleado en conjunto con la celda electroquímica de capa delgada.

La disolución de interés se encuentra en los recipientes pequeños (B) y (C), colocados uno encima del otro e interconectados por una tercera llave. La finalidad de esta última es dosificar el goteo de la disolución para sustituir la que pasa desde (B) a la celda electroquímica y mantener h constante. Hay que señalar que el recipiente inferior (B) se encuentra siempre a presión atmosférica.

Para acondicionar las disoluciones a la temperatura de trabajo deseada, éstas se hacen pasar previamente por un calentador (D) ubicado inmediatamente antes de la conexión al electrodo y conectado en línea con la misma alimentación de agua termostataada que controla la temperatura de la celda.

6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En las medidas puramente electroquímicas se empleó un potenciostato-galvanostato HEKA PG310 controlado por ordenador, mientras que en las experiencias de DEMS se utilizó un potenciostato-galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30) que permite adquirir simultáneamente los datos del espectrómetro de masas (Balzers QMG 112).

La preparación de los electrodos de Pt MP y su modificación con Ru ha sido descrita con anterioridad en el Capítulo 2. Su caracterización electroquímica, así como la de los electrodos de Pt/C y Pt-Ru/C comerciales, se ha realizado mediante experiencias de oxidación de CO adsorbido y de cronoamperometría para la oxidación de metanol, todo ello a dos temperaturas distintas, 25 y 60 °C.

En las experiencias de DEMS, la relación entre la cantidad de especies generadas y/o consumidas en el electrodo y las intensidades de sus señales respectivas en el espectrómetro de masas (denominada constante de celda), depende de sus concentraciones en las inmediaciones de la membrana y por lo tanto, una variación en las condiciones del flujo de electrolito puede repercutir de forma importante en la medida, en particular cuando se hacen comparaciones entre distintas experiencias. Por ello la secuencia de trabajo, una vez preparado el electrodo de trabajo, fue la siguiente:

- a) Montaje del conjunto electrodo-celda-sistema de flujo.
- b) Ajuste del flujo a un valor determinado (típicamente $0,4 \text{ ml min}^{-1}$).
- c) Experiencia de oxidación de CO_{ad} ($E_{\text{ad}} = 0,25 \text{ V}$, $t_{\text{ad}} = 10 \text{ min.}$) en condiciones de flujo y determinación de la constante de celda.
- d) Experiencias de oxidación de metanol siguiendo las señales de masa $m/z = 44$ (producción de CO_2) y $m/z = 60$ (formiato de metilo).
- e) Normalización de las señales detectadas en función de la constante de celda determinada en el punto c.

6.4 RESULTADOS

6.4.1 Preparación y caracterización del electrodo

En el recuadro incluido en la Figura 6.6 se muestra un perfil i - t representativo del depósito de Pt para la preparación de los electrodos mesoporosos.

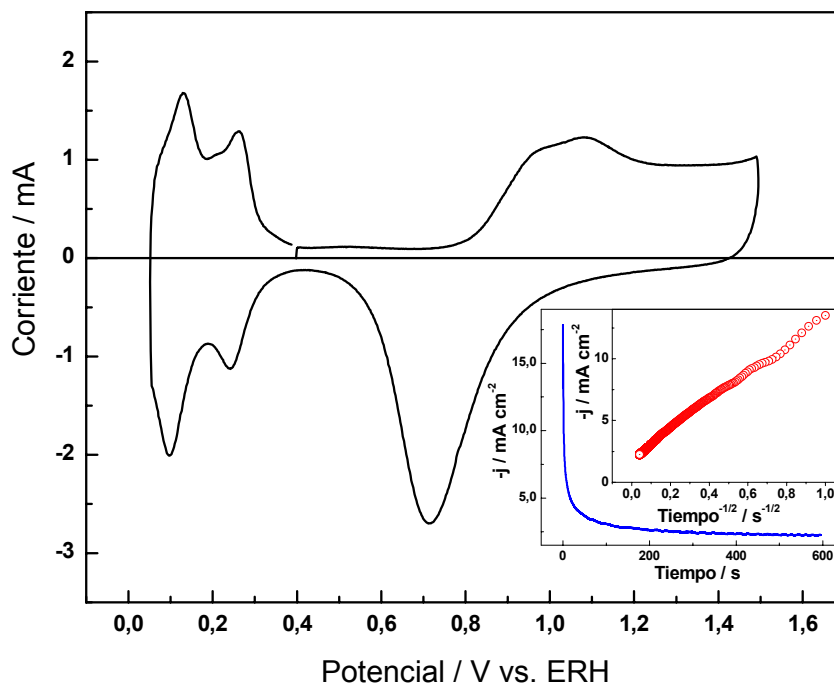


Figura 6.6. Principal: voltamperometría cíclica del electrodo de Pt MP a $0,20 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M. Recuadro interior: transitorio de corriente para el depósito de Pt MP y su correspondiente representación de Cottrell (doble inclusión).

Después de un pico inicial de corriente, originado por la abundancia de especies a reducir en las inmediaciones del electrodo, la corriente alcanza un valor estable, controlado por el aporte de masa dentro de la fase líquido-cristalina, como puede comprobarse en la representación de Cottrell (doble inclusión en la Figura 6.6).

De la integración de la corriente catódica se obtiene la carga involucrada en el proceso de deposición (en el caso que se muestra en la figura fue de 272 mC, es decir, 749 mC cm^{-2}), con la que se puede hacer una estimación de la masa de Pt depositada.

Suponiendo un rendimiento faradaico del 75 % durante el depósito [12], la cantidad de Pt para el electrodo anterior es de $1,04 \times 10^{-4}$ g.

Una vez lavado el electrodo, se realizaron 100 ciclos voltamperométricos en H_2SO_4 1 M entre 0,05 y 1,15 V hasta obtener una respuesta estable. En la Figura 6.6 (principal) se muestra el comportamiento del electrodo de Pt MP a una velocidad de $0,20 \text{ Vs}^{-1}$. Se aprecia que aún a esta velocidad relativamente alta para el estudio de electrodos porosos, la respuesta voltamperométrica es similar a la encontrada en electrodos convencionales de Pt, indicando la ausencia de complicaciones originadas por el transporte de masa o carga dentro de la estructura porosa. La integración de la carga para la adsorción-desorción de H permite calcular el área electroquímica del electrodo (58 cm^2 para el de la Figura 6.6), de donde se calcula un factor de rugosidad (próximo a 148 en este caso). Con estos datos se obtiene un área específica de $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para este electrodo.

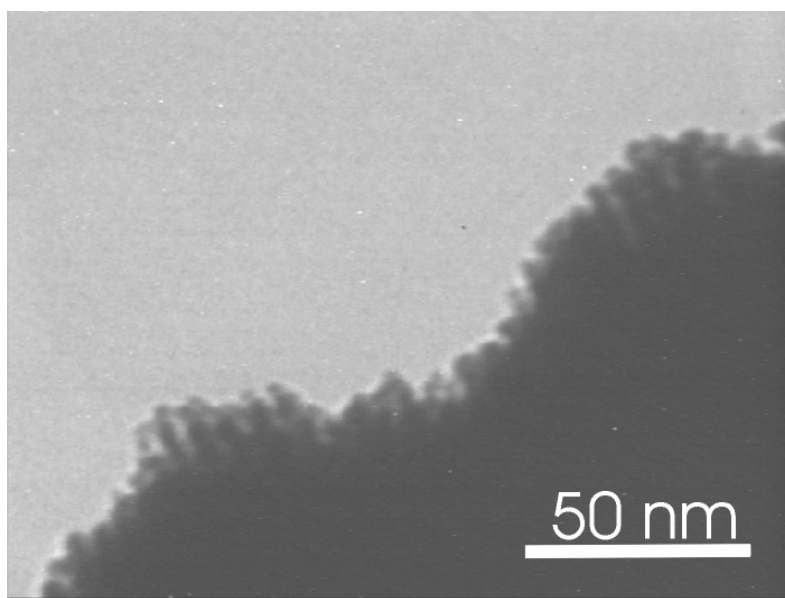


Figura 6.7. Imagen TEM del PtMP obtenida con un microscopio JEOL JEM 1010 a 100 kV.

La morfología de estos electrodos puede apreciarse en las imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) en la Figura 6.7 y de microscopía de efecto túnel (STM) en la Figura 6.8. En ambas figuras se observa un arreglo lineal de poros característico de un material MP. El diámetro de los canales obtenidos a partir de la imagen de STM es de 3 nm, valor típico en este tipo de síntesis.

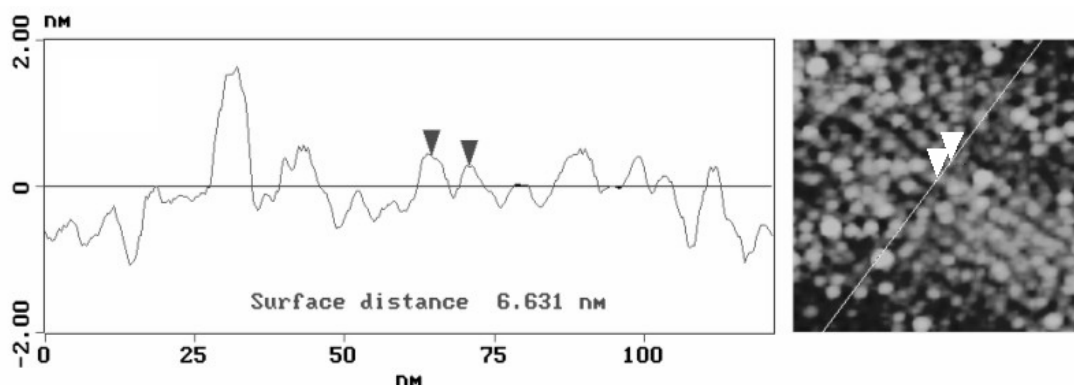


Figura 6.8. Imagen STM (derecha) y análisis de la sección transversal correspondiente (izquierda) para un Pt MP obtenido con un microscopio Nanoscope IIE, Digital Instrument.

6.4.2 Oxidación del CO sobre Pt MP

Los experimentos de oxidación de CO adsorbido (CO_{ads}) se utilizan, de forma general, como método de caracterización de las superficies de Pt. La oxidación de una monocapa de CO_{ads} nos aporta información sobre la actividad catalítica del electrodo. Como se puede apreciar en la Figura 6.9, el potencial de pico en la electrooxidación de CO_{ads} sobre Pt MP se encuentra a 0,75 V, un valor frecuentemente encontrado en electrodos policristalino (pc) de Pt lisos [16] y sobre electrodos de Pt depositado (Pt-s) sobre una membrana de teflón (método de “sputtering”) [17]. Este comportamiento sugiere que no deberían existir diferencias apreciables entre estos tres tipos de electrodos en lo referente a su tolerancia hacia el CO producido durante la oxidación de metanol.

6.4.3 Oxidación del metanol sobre Pt MP

Debido al alto costo de los metales nobles, un electrodo apropiado para celdas de combustible debe proveer alta corriente operacional utilizando bajo contenido en peso del metal. Con el fin de establecer su posible aplicación en este campo, la actividad del catalizador de Pt MP hacia la electrooxidación de metanol (en A g^{-1} del material catalítico), fue comparada con la de un electrodo comercial de Pt soportado en carbón (E-TEK 50 % Pt/C, tamaño medio de partícula = 3,3 nm, área activa superficial = $86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Para evaluar la actividad por unidad de masa se consideró para los electrodos de Pt MP un electrodeposición metálica de $1,04 \times 10^{-4} \text{ g}$, mientras que para el catalizador E-

TEK fueron realizadas las correcciones necesarias para discriminar la masa de carbón (se consideró un 50 % en contenido metálico).

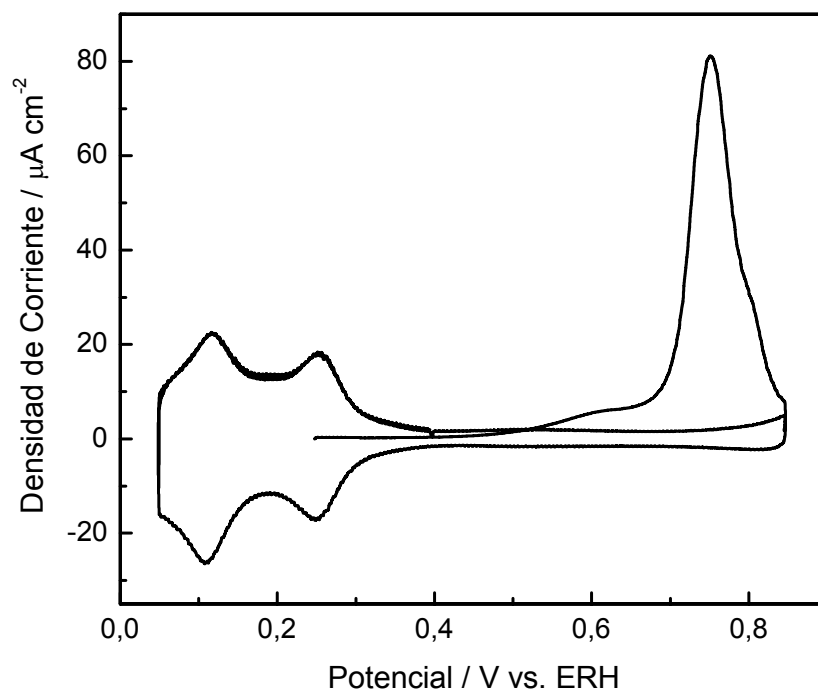


Figura 6.9. Barrido anódico para la oxidación de CO adsorbido sobre Pt MP; H_2SO_4 1M; $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{ad}} = 0,25 \text{ V}$; $t_{\text{ad}} = 10$ minutos; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 6.10 se representa la actividad másica para la electrooxidación de metanol en ambos catalizadores, correspondiente a un pulso de potencial desde 0,05 V (potencial donde no ocurre adsorción ni oxidación de metanol) a 0,55 V (potencial similar al de una celda de combustible en condiciones operacionales). Se obtienen valores estacionarios próximos para los dos electrodos, lo que demuestra que el electrodo de Pt MP no soportado es apropiado para uso como ánodo en las celdas de combustible (especialmente en microceldas).

Para realizar un estudio más preciso, se procedió a efectuar un análisis comparativo entre Pt MP y Pt-s del mecanismo de oxidación del metanol aplicando TLFC-DEMS. En el caso del electrodo de Pt-s no se utilizó el procedimiento de flujo para conseguir un sistema difusional lento o estanco.

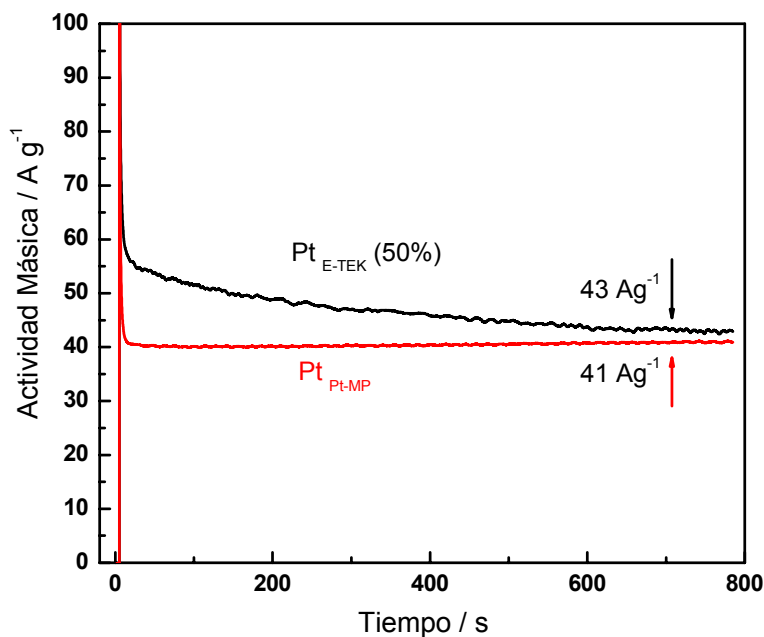


Figura 6.10. Cronoamperometría para la oxidación de metanol sobre Pt MP (—) y Pt/C (50 %) E-TEK (—). CH₃OH 1 M / H₂SO₄ 2 M; t = 60 °C.

6.4.4 Análisis por DEMS

La Figura 6.11A muestra el VC (línea negra) y las correspondientes señales para seguir la producción de CO₂ (m/z = 44) y de ácido fórmico (medido a través de la señal de formación de metilformiato m/z = 60), durante la electrooxidación de metanol en Pt MP a 25 °C. Además, en esta figura se incluye la corriente faradaica esperada para el 100 % de conversión de metanol a CO₂ (línea roja), calculada a partir de la señal m/z = 44 una vez efectuada la calibración del DEMS (ver 6.2.1 Aspectos teóricos). Por otro lado, en la Figura 6.11B se recogen los resultados de los estudios de DEMS llevados a cabo con el electrodo de Pt-s en condiciones similares al Pt MP pero en ausencia de flujo. En ambos casos, la diferencia en el área entre las corrientes experimentales (líneas negras) y teóricas (líneas rojas) corresponde a la carga extra asociada con la formación de productos distintos a CO₂ (hay que señalar que mediante DEMS es posible establecer, aunque indirectamente, la producción de ácido fórmico, pero no de formaldehído). Una rápida comparación entre las respuestas de ambos electrodos a 25 °C pone en evidencia la existencia de una conexión entre una densidad de corriente alta

y una baja conversión a CO_2 . Los resultados de un análisis similar pero efectuado a 60 °C con el electrodo Pt MP se muestran en la Figura 6.12.

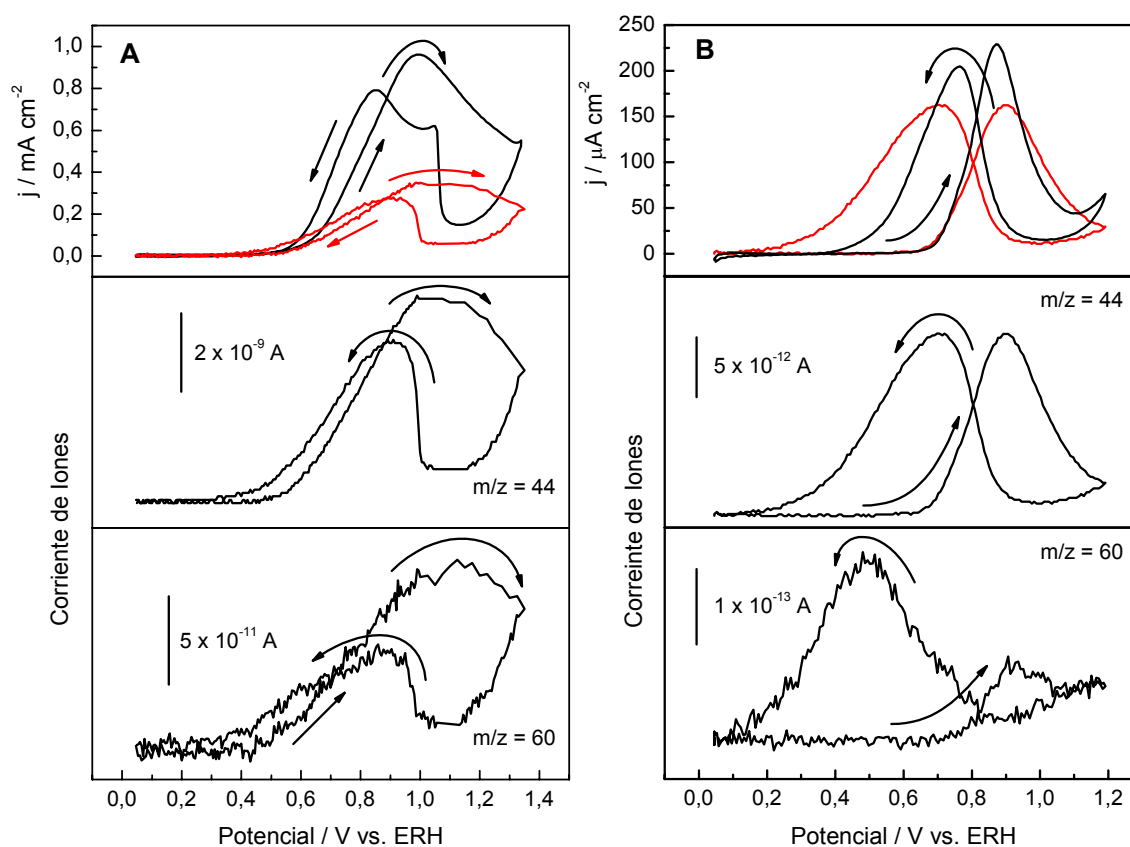


Figura 6.11. Experimentos de DEMS con un electrodo de Pt MP (A) y Pt-s (B): barrido anódico (superior) y VCEM para CO_2 (medio) y HCOOCH_3 (inferior); CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) Corriente teórica calculada a partir de la señal $m/z = 44$.

Una comparación más precisa entre los resultados para los diferentes electrodos y condiciones se puede hacer a partir de la integración de las corrientes faradaicas e iónicas durante un barrido cíclico completo, a partir de los VCs y los VCEMs del CO_2 , respectivamente. El promedio de la eficiencia para cada catalizador se calcula sobre la base de los valores de estas integrales y se resumen en la Tabla 6.1 junto a los respectivos valores del factor de rugosidad (FR) y el valor máximo de la densidad de corriente en cada caso. Es interesante remarcar que el promedio de la eficiencia en la conversión a CO_2 observado para el Pt MP (FR = 148) a 25 °C se asemeja a los reportados por Wang y colaboradores [13] para un electrodo de Pt(pc), y es claramente menor que los medidos para el Pt-s a la misma temperatura y en ausencia de flujo.

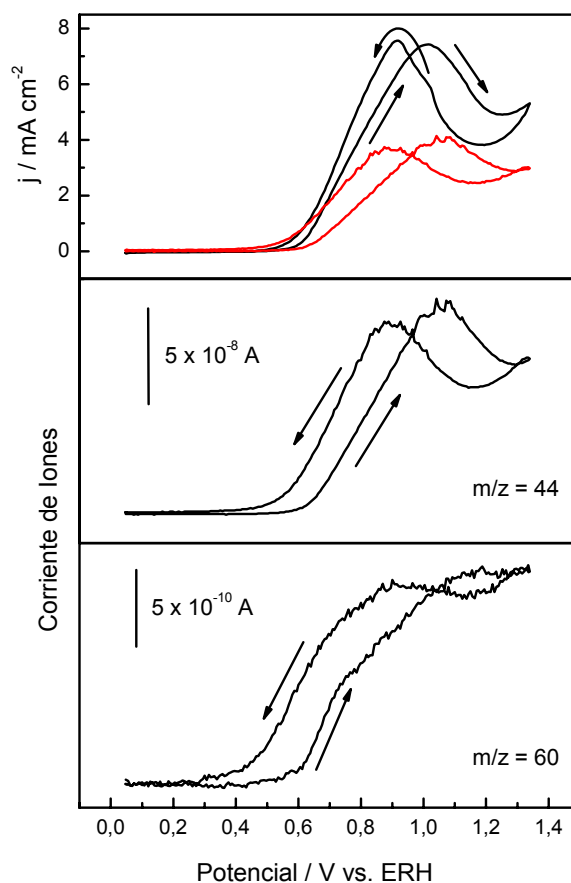


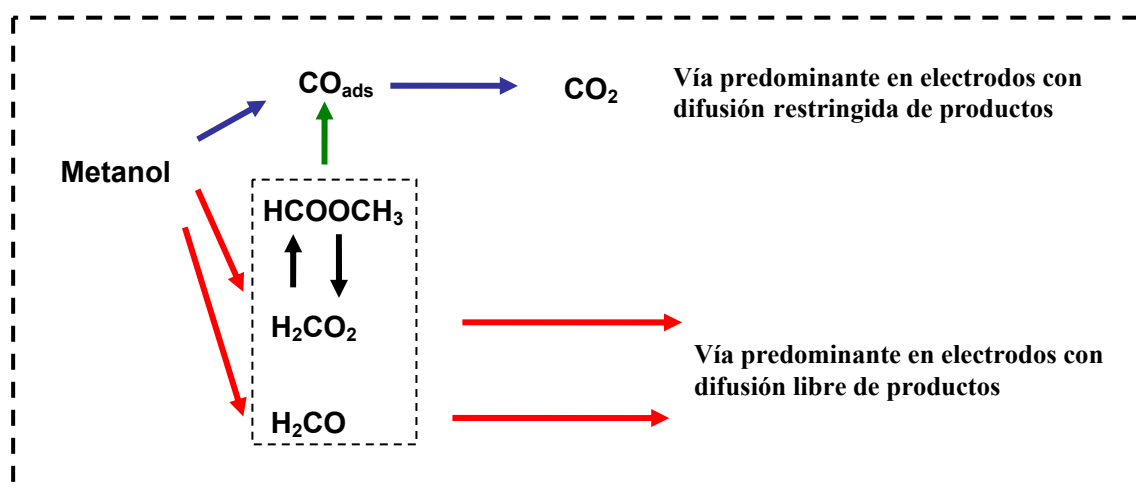
Figura 6.12. Barrido anódico (superior) y señales de masa para CO_2 (medio) y HCOOCH_3 (inferior) para el electrodo de Pt MP; CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.
(-) Corriente teórica calculada a partir de la señal $m/z = 44$.

Un modelo simplificado para la electrooxidación de metanol sobre Pt se recoge en el Esquema 6.1. La producción de CO_2 (y por consiguiente la eficiencia a CO_2) está relacionada a la formación de CO_{ads} u otras especies adsorbidas (no detalladas en el esquema). En consecuencia, un incremento en la eficiencia hacia CO_2 tiene que estar acompañado por un aumento en la cantidad de CO_{ads} y/o la formación de otras especies adsorbidas. Estos resultados muestran para ambos electrodos (MP y pc) bajo condiciones de flujo, densidades de corriente máximas similares y eficiencia en la formación de CO_2 , siendo esta última relativamente baja ($\sim 30 \%$). Luego, en este caso, son las reacciones paralelas que llevan a productos solubles las responsables de las altas densidades de corriente observadas.

Tabla 6.1. Resumen de resultados obtenidos durante la electrooxidación de metanol 1 M / H₂SO₄ 1 M a 25 °C sobre distintos electrodos.

Electrodo / Propiedad	Pt MP	Pt-s	Pt (pc) (Ref. [13])
Eficiencia promedio (a CO ₂)	32	82	≥ 30
Factor de Rugosidad (FR)	148	8	1.8
Max. densidad de corriente	960	230	900

Esquema 6.1. Modelo para la electrooxidación de metanol sobre electrodos basados en Pt.



Por otro lado, el electrodo de Pt-s en ausencia de flujo presenta una alta eficiencia a CO₂ (~ 80 %) pero una densidad de corriente baja (4-5 veces menor que para los electrodos anteriores). Estos resultados se pueden explicar asumiendo que bajo condición de difusión restringida, los productos solubles pueden interactuar nuevamente con la superficie readsorbiéndose, aumentando de esta forma la cantidad de CO_{ads} durante el proceso completo de oxidación y por consiguiente la eficiencia a CO₂. Sin embargo, la densidad de corriente disminuye al estar la superficie más recubierta por venenos catalíticos.

En la bibliografía se han descrito resultados similares para un electrodo de Pt soportado en carbón [13]. Si bien es un resultado lógico que las eficiencias y densidades

de corriente sean similares para Pt-s y Pt soportado en carbón, es sorprendente que el catalizador de Pt MP, con un FR cercano a 150, opere como un electrodo de Pt liso que presenta un FR próximo a 1. Probablemente, esto se deba a la estructura porosa abierta de los materiales MP [5]. En los experimentos de TLFC-DEMS, donde el electrolito fluye hacia el exterior de la superficie del Pt MP, la probabilidad de readsorción es muy baja, siendo ésta sólo posible dentro de la estructura porosa. En conclusión, es la morfología interna de la estructura porosa la que determina el comportamiento del electrodo.

Finalmente, se observó que un aumento en la temperatura de trabajo produce un incremento en la corriente (actividad) de electrooxidación del metanol sobre Pt MP, tal y como se espera para una reacción electrocatalítica. Como puede deducirse de la Figura 6.12, el aumento en la densidad de corriente a 60 °C (valor máximo de 7 mA cm⁻²) está acompañado por un incremento en la eficiencia a CO₂ hasta un 58 %. Este resultado también puede entenderse en los términos del modelo descrito anteriormente. Así, la oxidación de CO_{ads} a CO₂ ocurre rápidamente a 60 °C, por lo que quedan una mayor proporción de sitios activos accesibles para la reacción de oxidación. Considerando que la producción de CO₂ (a partir de metanol o por reoxidación de las especies solubles) requiere necesariamente de la interacción de las moléculas con la superficie, es de esperar un incremento en la eficiencia de conversión a CO₂ a expensas de especies solubles.

6.4.5 Modificación superficial del Pt MP con Ru

Para realizar la modificación del electrodo de Pt MP con adátomos de Ru (Pt-Ru MP), se procedió a un barrido cíclico de potencial entre 0,05 y 0,85 V en ácido perclórico, hasta obtener una respuesta voltamperométrica reproducible. Luego, se sumergió el electrodo 30 minutos en agua Milli-Q para eliminar la mayor parte del ácido concentrado contenido en los poros del material. El procedimiento prosigue con la introducción del electrodo en una disolución de RuCl₃ durante 30 minutos, después de lo cual se retira y se enjuaga copiosamente con agua ultrapura. Finalmente, se cicla nuevamente entre 0,05 y 0,55 V en ácido perclórico, y luego se extiende el límite superior a 0,85 V hasta obtener un VC reproducible.

La voltamperometría cíclica de un electrodo de Pt MP en medio ácido se muestra en la Figura 6.13. Se puede apreciar que la modificación superficial del Pt con adátomos de Ru (trazo en rojo) se manifiesta en forma de una disminución en la corriente de adsorción-desorción de H en el intervalo 0,05-0,40 V y un incremento de corriente en la región 0,40-0,80 V, comúnmente atribuida a la oxidación-reducción de óxidos de Ru. La superficie del electrodo mostrado en esta figura fue expuesta a 3 procesos reiterados de modificación superficial y es la que presenta mejores características frente a la oxidación del metanol (ver más adelante).

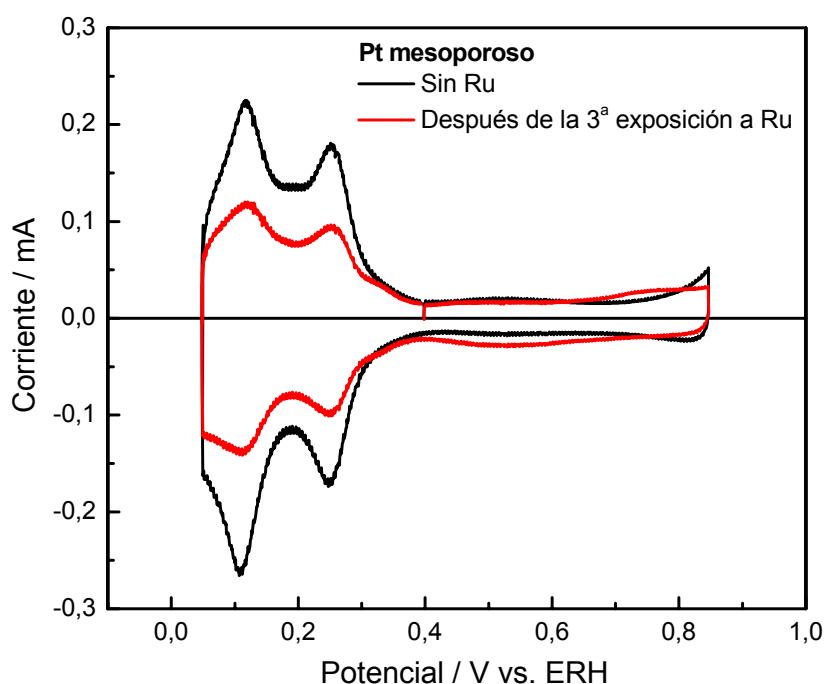


Figura 6.13. Voltamperometría cíclica de un electrodo de Pt MP antes y después de su modificación con Ru. H_2SO_4 1 M; $0,05 \text{ Vs}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puesto que el comportamiento de un electrodo frente a la electrocatálisis depende, entre otras cosas, de la temperatura y de la naturaleza química de su superficie, se han realizado experiencias de oxidación de CO_{ads} en ácido sulfúrico para distintos cubrimientos superficiales de Ru, a temperatura ambiente y a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 6.14 recoge los barridos anódicos de oxidación de CO_{ads} sobre la superficie del electrodo de Pt MP para sucesivas modificaciones con Ru a temperatura ambiente. Se aprecia que para las tres primeras, el CO_{ads} puede eliminarse con más facilidad y los potenciales de comienzo de la oxidación y de pico se desplazan hacia valores más negativos. A partir

del 4º depósito de Ru (no se muestra), el potencial donde se ubica el máximo de oxidación del CO_{ads} sufre un desplazamiento hacia valores positivos, aproximándose a los valores verificados en la 2ª deposición. Este comportamiento de “avance-retroceso” según aumenta el porcentaje de Ru en la superficie es similar al encontrado para aleaciones convencionales de Pt-Ru soportadas sobre carbón [14]. Suponiendo que la dependencia del potencial de oxidación del CO_{ads} con la composición superficial es similar a la encontrada en esta referencia [14], se estima una composición superficial para la 3ª deposición próxima al 50 % de Ru.

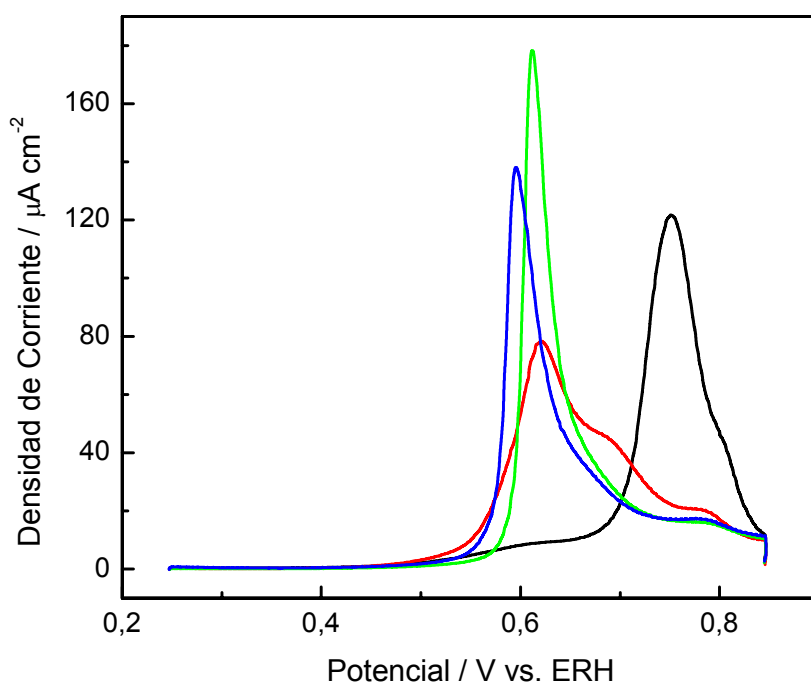


Figura 6.14. Barrido anódico para la oxidación de CO_{ads} sobre: Pt MP (—), Pt MP + 1ª dep.

Ru (—), Pt MP + 2ª dep. Ru (—), Pt MP + 3ª dep. Ru (—); $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $E_{\text{ad}} = 0,25\text{ V}$;

$t_{\text{ad}} = 10\text{ min.}$; $\text{H}_2\text{SO}_4\ 1\text{ M}$; $v = 0,02\text{ Vs}^{-1}$.

Por otra parte, de la carga involucrada en cada oxidación de CO_{ads} se puede deducir que el área electroactiva en todos los casos es prácticamente igual, por lo que el método de depósito espontáneo de Ru no implica una obstrucción de la estructura mesoporosa del electrodo (hay que señalar que el CO se adsorbe tanto sobre el Pt como sobre el Ru).

Las Figuras 6.15A y 6.15B muestran los VCs (línea negra) y las correspondientes señales de masas del CO_2 ($m/z = 44$) y del ácido fórmico ($m/z = 60$)

para la electrooxidación de metanol en Pt MP y Pt-Ru MP a 25 °C. Además, en esta figura está incluida (línea roja) la corriente faradaica para el 100 % de conversión de metanol a CO₂, al igual que en las Figuras 6.11 y 6.12. Como se explicó anteriormente, la diferencia en el área entre las corrientes experimentales (líneas negras) y teóricas (líneas rojas), corresponde a la carga extra asociada con la formación de productos distintos al CO₂.

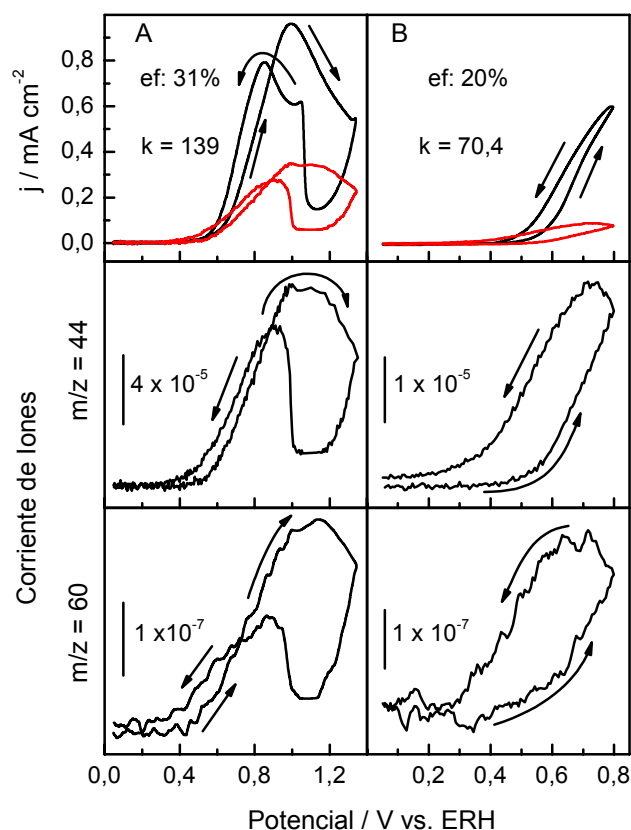


Figura 6.15. Experimentos de DEMS con un electrodo de Pt MP (A) y Pt-Ru MP (B): barrido anódico (superior) y VCEM para CO₂ (medio) y HCOOCH₃ (inferior); 1M CH₃OH / 1M H₂SO₄; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $t = 25 \text{ °C}$. (—) Corriente teórica calculada a partir de la señal $m/z = 44$.

Al comparar las respuestas de ambos electrodos a 25 °C (fijarse que el límite superior del barrido de potencial es diferente), se observa que el catalizador de Pt MP posee mayor eficiencia hacia la producción de CO₂ (31 %) respecto al electrodo de Pt-Ru MP (20 %). Esto se pone en evidencia al analizar las señales de masas a 0,80 V, donde la producción de CO₂ en el electrodo de Pt MP es más del doble que en el Pt-Ru MP, mientras que la señal de masa correspondiente a la formación de ácido fórmico ($m/z = 60$) es mayor en el caso del catalizador de Pt-Ru MP. Estos resultados indican

que la vía de reacción en la que se forman productos solubles está favorecida en el electrodo modificado con Ru.

Con el fin efectuar un análisis comparativo de la tolerancia al CO del electrodo de Pt-Ru MP con la del catalizador comercial (Pt:Ru = 1:1, 40 % p/p, E-TEK), se realizó el estudio de la oxidación de CO_{ads} a dos temperaturas (25 y 60 °C). La influencia de la temperatura se aprecia en la Figura 6.16A y 6.16B para Pt-Ru MP y PtRu/C, respectivamente. Se observa que un aumento en la temperatura mejora el comportamiento de ambos catalizadores, con un desplazamiento del potencial de comienzo de la oxidación y del máximo de corriente hacia valores más negativos. Sin embargo, aunque los resultados son muy similares, la aleación de PtRu soportada sobre carbón es ligeramente mejor tanto a 25 °C como a 60 °C.

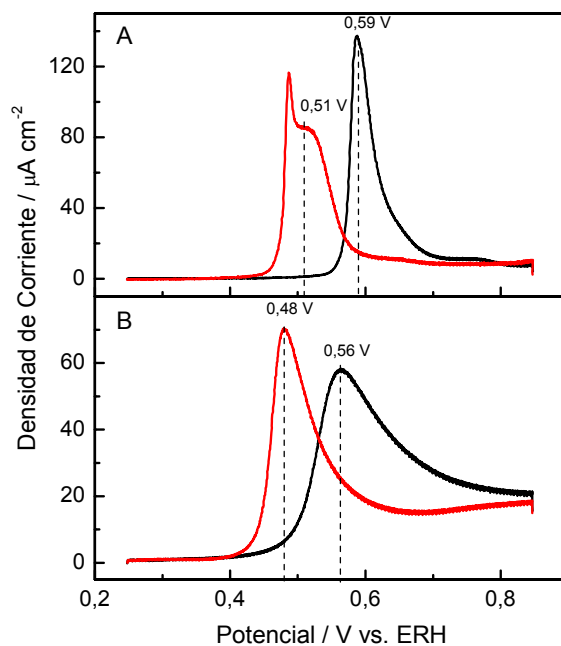


Figura 6.16. Barrido hacia potenciales positivos para la oxidación de CO_{ads} sobre: (A) Pt-Ru MP y (B) 1:1 PtRu/C (40 %) E-TEK; $t = 25\text{ °C}$ (—) y 60 °C (—). $E_{\text{ad}} = 0,25\text{ V}$; $t_{\text{ad}} = 10\text{ min.}$; $\text{H}_2\text{SO}_4\ 1\text{ M}$; $v = 0,02\text{ Vs}^{-1}$.

Posiblemente esta diferencia hacia la oxidación de CO_{ads} se deba a que al menos una gran parte del catalizador comercial es una aleación de PtRu (la cual puede modificar el estado electrónico del Pt), y el resto está presente sólo como mezcla de estos dos metales (proporcionando el Ru especies oxigenadas a potenciales menos

positivos: mecanismo bifuncional). Para el Ru adsorbido en el electrodo MP, la única posibilidad es que actúe el mecanismo bifuncional.

Para evaluar el rendimiento del electrodo de Pt-Ru MP frente a la oxidación del metanol, se efectuaron cronoamperometrías a 60 °C en una disolución de alcohol 1 M. La Figura 6.16 muestra el transitorio resultante de aplicar un salto de potencial desde 0,05 V (donde no hay metanol adsorbido en la superficie) a 0,55 V (donde ocurre la oxidación), siendo estas condiciones de potencial y temperatura próximas a las desarrolladas en una celda de metanol directo. Para comparar los resultados también se incluye en la Figura 6.17 las respuestas para los catalizadores de Pt MP y PtRu/C ETEK, en las mismas condiciones.

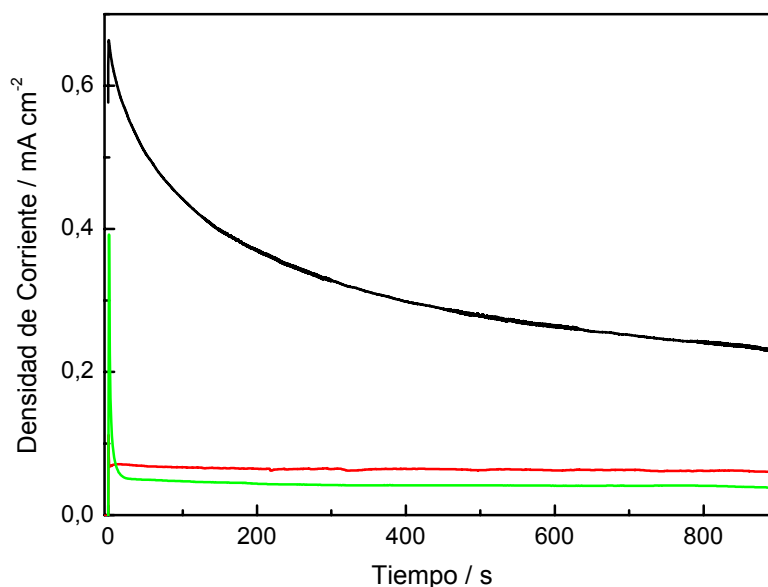


Figura 6.17. Cronoamperometría para la oxidación de metanol sobre PtRu MP (—), 1:1 PtRu/C (40 %) E-TEK (—) y Pt MP (—). CH₃OH 1 M, H₂SO₄ 1 M, t = 60 °C.

De este estudio se concluye que el catalizador de Pt-Ru MP es el más activo hacia la oxidación de metanol tras 800 s, aunque la corriente disminuye de forma importante según transcurre la reacción, y que el electrodo de PtRu/C comercial presenta una leve mejoría con respecto al Pt MP. Esto parece indicar que la gran densidad de corriente hacia la oxidación de metanol presentada por el catalizador Pt-Ru MP no se debe a un aumento de la eficiencia de conversión a CO₂, ya que en los estudios previos de oxidación de CO_{ads} el electrodo comercial de PtRu/C presentaba

incluso una mejor tolerancia al CO. Por lo que cabe esperar que este resultado esté principalmente relacionado con la estructura porosa del electrodo MP, la cual permite una mayor producción y difusión de los productos solubles (como se observó previamente en los estudios de DEMS para el caso del catalizador de Pt MP), y por consiguiente, en una mayor capacidad para regenerar los sitios activos de reacción.

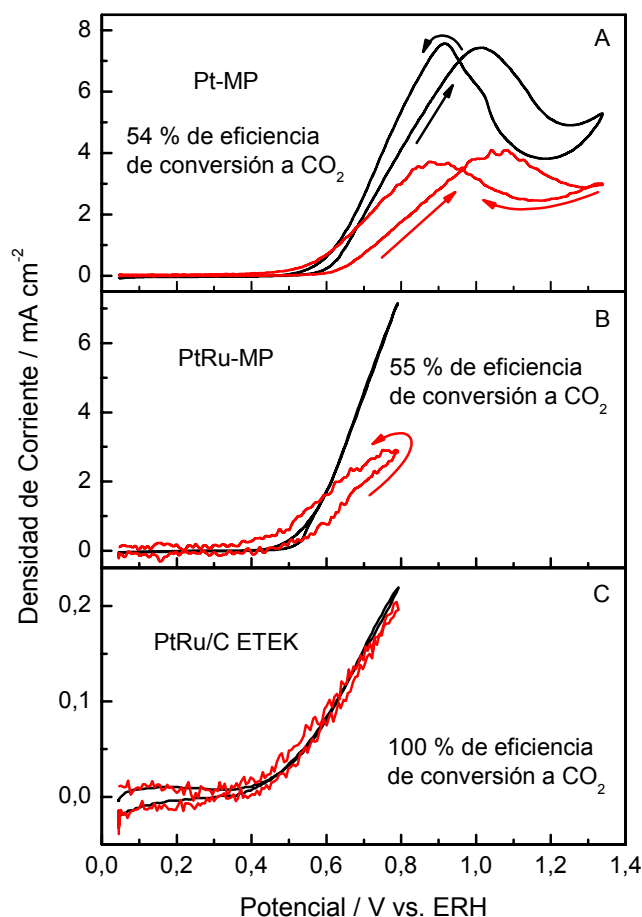


Figura 6.18. VCs obtenidos en experimentos de DEMS con un electrodo de (A) Pt MP (B) Pt-Ru MP y (C) 1:1 Pt-Ru/C (40 %) E-TEK. Barrido anódico (—) y corriente teórica calculada a partir de la señal $m/z = 44$ (—). CH_3OH 1 M / H_2SO_4 1 M; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$; $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con el fin de confirmar estos hechos se realizó un estudio de la oxidación del metanol a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante TLFC-DEMS. En la Figura 6.18 se presentan de forma comparativa el VC de la oxidación de metanol y la eficiencia en la conversión a CO_2 de los tres catalizadores (Pt MP, Pt-Ru MP y PtRu/C comercial) obtenidas de los estudios realizados por DEMS. A partir de esta figura se confirman los resultados de la cronoamperometría anterior, con una elevada densidad de corriente para el catalizador de Pt-Ru MP a $0,55 \text{ V}$ respecto a los otros materiales. También se observa que la

eficiencia total a CO₂ a 60 °C es similar para los dos electrodos mesoporosos, indicando un mecanismo de reacción similar hacia la oxidación del metanol. Por último, se aprecia que la eficiencia a CO₂ presentada por el catalizador comercial soportado en carbón es del 100 %, aunque la densidad de corriente es muy baja.

Estos resultados nos indican que la morfología que presenta un catalizador es muy importante para su comportamiento electrocatalítico. Se ha confirmado, usando el sistema de flujo TLFC-DEMS, que la estructura presentada por el catalizador soportado en carbón no permite la salida de los productos solubles formados, lo que permite que se readsorban y se reoxiden para dar lugar a CO₂ (con una elevada eficiencia de conversión), aunque con una pérdida en sitios libres activos, lo que conlleva una disminución en la densidad de corriente. Esta idea se corrobora con el hecho de que al utilizar estructuras de poros ordenados, donde los productos solubles de reacción (ácido fórmico, formaldeído, etc.) puedan fluir hacia el exterior del material dejando libres los sitios activos de reacción, se consiguen mayores densidades de corriente.

6.5. REFERENCIAS

- [1] G.S. Attard, C.G. Goltner, J.M. Corker, S. Henke, R.H. Templer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1315.
- [2] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 153.
- [3] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliot, J.R. Owen, J.H. Wang, *Sci.* 278 (1997) 838.
- [4] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1362.
- [5] J.M. Elliot, P.R. Birkin, P.N. Bartlett, and G.S. Attard, *Langmuir* 15, 22 (1999) 7411.
- [6] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 81.
- [7] B. Bittins-Cattaneo, E. Cattaneo, P. Königshoven, W. Vielstich,. En: *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. Ed. por A. Bard, Marcel Dekker, New York (1991) vol. 17.
- [8] H. Baltruschat. En: *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*. Ed. por A. Wieckowski, Marcel Dekker: New York, 1999; p 577

- [9] O. Wolter, J. Heitbaum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 317 (1992) 291.
- [10] O. Wolter, M.C. Giordano, J. Heitbaum, W. Vielstich, Proc. Sym. Electrocatalysis, The Electrochem. Soc., Pennington (1982) 235.
- [11] S. Bruckenstein, R.R. Gadde, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 793.
- [12] J.M. Elliot, G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, D.A.S. Merckel, J.R. Owen, Chem. Mater. 11 (1999) 3602.
- [13] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz, J. Electroanal. Chem. 509 (2001) 163
- [14] Z. Jusys, J. Haiser, R.J. Behm, Electrochim. Acta 47 (2002) 3693
- [15] L.M. Elliot, L.M. Cabuché, P.N. Bartlett, Anal. Chem. 73 (2001) 2855.
- [16] T. Iwasita. En: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gaistaiger (Eds.), Handbook of fuel cells, Fundamentals, Technology and Applications, vol. 2, Wiley, England, 2003 (capítulo 41).
- [17] V.M. Schmidt, J.L. Rodríguez, E. Pastor, J. Electrochem. Soc. 148 (4) (2001) A293.

7. ESTUDIOS POR PBD DE CATALIZADORES PARA PEMFCs

7.1 INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales que permitan incrementar la eficiencia de las celdas de combustible es uno de las líneas de investigación actuales más importantes dentro del área de la energía. En este sentido, los resultados obtenidos con el Pt MP generado electroquímicamente, lo clasifican como un material apropiado para la construcción de electrodos para celdas de combustible, especialmente para microceldas.

Los sistemas de producción de energía requieren un control y una comprensión detallados de los procesos de reactividad química y transferencia de carga en la fase gaseosa, en disolución y en las superficies e interfases. Las técnicas de caracterización electroquímicas son esenciales para relacionar el funcionamiento de los dispositivos con los mecanismos fundamentales de sus elementos. Así, la técnica de deflectometría de gradiente de concentración (*Probe Beam Deflection*, PBD), es una técnica espectroelectroquímica *in situ* que permite el seguimiento de los perfiles de concentración de las especies iónicas en la interfaz electrodo/disolución [1-4], y que se ha aplicado con éxito en la elucidación de los mecanismos de reacción de sistemas donde intervienen electrodos porosos [5-7]. Sin embargo, no existen referencias bibliográficas de su utilización previa para el estudio de la oxidación del CO adsorbido sobre electrodos de Pt MP y de Pt/C. La aplicación de la PBD a estos sistemas que se hace en esta Tesis, supone la primera vez que se utiliza esta técnica en la caracterización de materiales catalíticos para celdas de combustible.

7.2 PBD PARA ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS *IN SITU*

7.2.1 Aspectos teóricos

El mecanismo de detección de las técnicas deflectométricas involucra la deflexión del haz de prueba debido a un gradiente del índice de refracción. Si se produce una variación del índice de refracción en el fluido, diferentes partes del haz atraviesan zonas de diferentes índices de refracción, y la velocidad de la radiación es distinta para cada parte del haz. Esto provoca una desviación de éste a su paso por la disolución. El gradiente del índice de refracción puede originarse por cambios en la concentración o diferencias en la temperatura. La fórmula general de la deflexión es [8]:

$$\theta(z,t) = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial G} \right) \left(\frac{\partial G(z,t)}{\partial z} \right) \quad (7.1)$$

donde la variable a medir (G) será la temperatura (T , deflectometría fototérmica) o la concentración (C , deflectometría por gradiente de concentración, PBD).

Durante las reacciones de oxido-reducción se crean (o eliminan) cargas en la superficie que deben ser compensadas por intercambio iónico. Durante el intercambio, en condiciones no estacionarias, se producen gradientes en la concentración de los iones frente al electrodo. Los cambios de concentración se evidencian en cambios en el índice de refracción de la disolución.

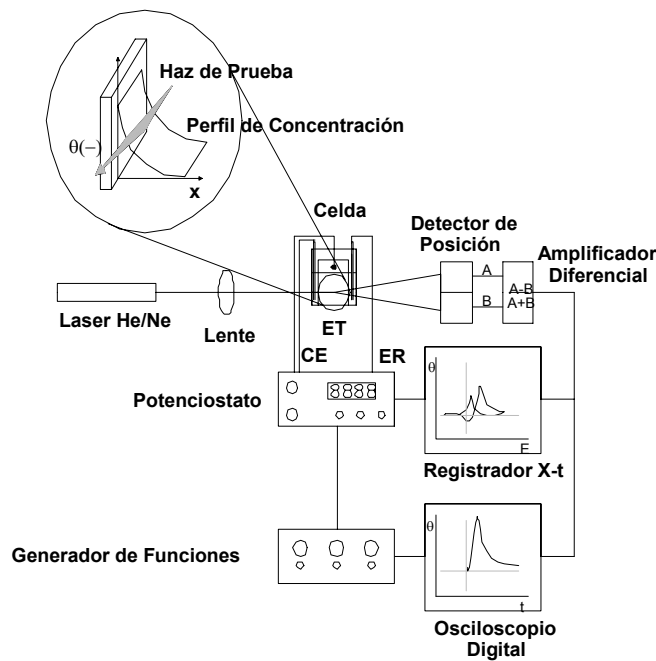


Figura 7.1. Diagrama de bloques del equipamiento utilizado en las medidas de deflectometría.

El gráfico insertado amplifica la zona del electrodo de trabajo.

La refracción del haz de prueba que pasa cercano a la superficie de un electrodo de ancho w en un electrolito de índice de refracción n (gráfico insertado en la Figura 7.1), puede entenderse como una distorsión en los frentes de onda que constituyen el haz, cuya longitud de onda aumenta con el incremento de la velocidad de fase, $v = c/n$, siendo c la velocidad de la luz. En condiciones de deflexión pequeña se puede usar la aproximación de óptica geométrica [9] y la deflexión dependerá del gradiente de concentración, donde $G = C$.

Se puede modelar el sistema electroquímico como un electrodo plano de ancho w en contacto con un fluido semi-infinito en el cual ocurre difusión (siendo la capa de difusión más pequeña que w).

La variación de la concentración en función de la distancia desde la superficie del electrodo (z) y del tiempo (t), se puede deducir de la ecuación de transporte de masa con las condiciones de contorno adecuadas. Dado que las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del electrodo ($z = 0$), quien representa el límite del dominio semi-infinito considerado ($z > 0$), la ecuación para la difusión de una especie, sin considerar convección, es (segunda Ley de Fick):

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} \quad (7.2)$$

con las condiciones de contorno:

$$C(z,0) = C_0 \quad \text{para todo } z \quad \text{y} \quad \lim_{z \rightarrow \infty} [C(z,t)] = C_0 \quad \text{para todo } t \quad (7.3)$$

Por lo tanto, una vez calculado el gradiente de concentración $\frac{\partial C(z,t)}{\partial z}$ puede determinarse la deflexión. En Electroquímica generalmente se calcula el valor del gradiente de concentración en la superficie del electrodo ($z = 0$), el cual está relacionado con la corriente mediante:

$$i = n_e F D A \left[\frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (7.4)$$

donde n_e es el número de electrones intercambiados durante el proceso faradaico, A es el área electroquímica del electrodo y los demás términos tienen el significado usual.

Para simular la deflexión es necesario calcular el flujo a la distancia z a la cual el haz de prueba pasa cerca del electrodo (para un electrodo de dimensión finita no es posible enfocar el haz de tal manera que el mismo pase a una distancia despreciable del electrodo).

Las técnicas más empleadas en PBD son la cronodectometría de salto de potencial y la voltamperometría deflectométrica de muestreo.

7.2.1.1 Cronodectometría de salto de potencial

Esta técnica consiste en perturbar el sistema con un salto de potencial y observar la evolución de la señal de PBD con el tiempo. Se pueden considerar los siguientes casos generales:

a) Procesos continuos con electrolito binario

Cuando en un sistema se produce, consume o transforma una sustancia soluble de forma continua se habla de procesos continuos. Si las únicas especies presentes son aquellas del electrolito binario, se debe considerar un único gradiente para el electrolito. Esto se debe a que el electrolito cambiará su concentración por difusión y migración, pero en un electrolito binario ambas especies están vinculadas por el mantenimiento local de la electroneutralidad. Por lo que el coeficiente de difusión que gobierna el transporte será el del electrolito y no el de uno de sus iones.

La solución de la ecuación de transporte de masa da la expresión que gobierna el perfil de concentración:

$$C(z,t) = C_o \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (7.5)$$

Derivando respecto a z y multiplicando por los factores ópticos $\left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right)$

llegamos a la ecuación que describirá la señal de PBD:

$$\theta(z,t) = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C}\right) \frac{C_o}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad (7.6)$$

b) *Procesos discontinuos con electrolito binario*

En este tipo de sistema, la cantidad de la especie cuya concentración cambia es finita. Cuando se puede suponer que el cambio iónico se produce en un tiempo infinitesimal comparado con el de la experiencia, la variación de la concentración en $z = 0$ (C_s) tiene la forma de un delta de Dirac. La expresión para la concentración queda definida entonces como:

$$C(z,t) = \frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad (7.7)$$

y derivando con respecto a z la expresión para la deflexión es:

$$\theta(z,t) = \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C} \right) \frac{C_s}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{z}{2Dt} e^{-z^2/4Dt} \quad (7.8)$$

7.2.1.2 Voltamperometría deflectométrica de muestreo

Una manera de obtener información sobre la dependencia entre la concentración de iones en la superficie del electrodo y el potencial es aplicar una serie sucesiva de pulsos desde un valor inicial de potencial hasta un potencial final.

Si el valor de la concentración en $z = 0$, $C_s(E)$, no depende del tiempo es posible plantear la siguiente ecuación:

$$\theta(E)_{t=t_f} = U \left(\frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial C} \right) C_s(E) \quad (7.9)$$

donde la constante U incluye los parámetros temporales que no dependen del potencial, y el valor de la deflexión se toma a un tiempo t_f . Cada respuesta tendrá un perfil igual al encontrado en el caso de cronodeflectometría pero la intensidad dependerá del valor de $C_s(E)$.

La derivada con el tiempo de la ecuación anterior representa una capacidad de retención de iones (H_{ion}) y está relacionada con la capacidad eléctrica C_{ele} y la corriente voltamperométrica $i(E)$ según las ecuaciones:

$$d\theta(E) = \frac{\partial C_s(E)}{\partial E} = H_{ion} = \frac{t_f}{n_e F} \frac{\partial Q}{\partial E} = \frac{t_f}{n_e F} C_{ele} = \frac{t_f}{n_e F} \frac{i(E)}{v} \quad (7.10)$$

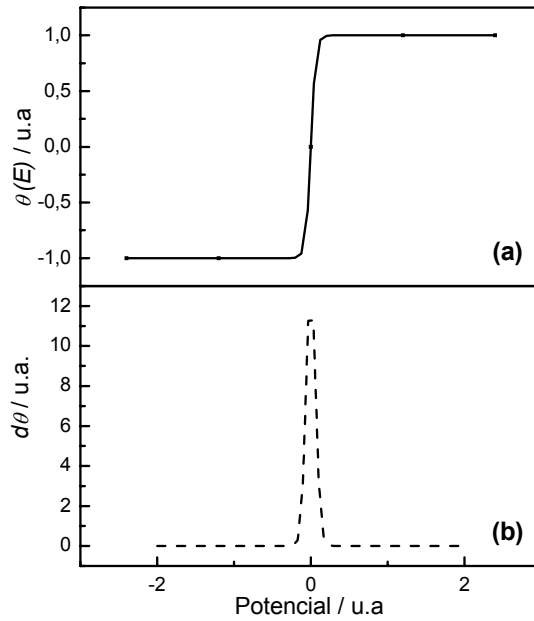


Figura 7.2. Representación gráfica de la relación entre $\theta(E)$ y $d\theta(E)$.

Gráficamente, si la señal en $\theta(E)$ tiene la forma representada en la Figura 7.2a, la correspondiente señal en $d\theta(E)$ puede representarse como su derivada (Figura 7.2b), con un máximo en el valor en que la pendiente de $\theta(E)$ es mayor.

7.2.2 Aspectos experimentales

El sistema utilizado consta de un láser de He-Ne (Uniphase modelo 1103P, 2 mW), una lente de enfoque (50 mm), una celda electroquímica hecha a partir de un recipiente de cuarzo con una longitud óptica de 2 cm y un detector sensible a la posición (UDT modelo PIN-LSC/SD).

El rayo láser posee un diámetro inicial de 0,63 mm, se alinea paralelo a la superficie del electrodo enfocándolo aproximadamente a 60 μm . Éste monitorea por deflexión el gradiente del índice de refracción correlacionado con el gradiente de concentración, de acuerdo con la magnitud y el signo del primero de ellos [2]. El diámetro del haz en el detector es de aproximadamente 4 mm, que es una dimensión mucho menor que el área del propio detector. Éste es sensible a la posición y está situado a 25 cm detrás de la celda electroquímica, lo que resulta en una sensibilidad efectiva de 1 $\mu\text{rad mV}^{-1}$.

El punto de deflexión cero se establece donde no existen gradientes de concentración en la superficie del electrodo.

Las señales voltamperométricas y deflectométricas se graban simultáneamente al aplicar el potencial, utilizando para ello un programa realizado en LabView (Nacional Instruments). Este programa controla el potencióstato (AMEL 2049) a través de una tarjeta AD/DA (AT-MIO, Nacional Instruments). Los deflectogramas cíclicos (DCs) fueron grabados simultáneamente con los correspondientes voltamperogramas cíclicos (VCs).

7.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las medidas de PBD *in situ* se realizaron a temperatura ambiente en una celda electroquímica utilizando un montaje de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se emplearon un electrodo de Pt MP sintetizado de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 2, y en un electrodo comercial de Pt soportado en carbón (Pt/C, 20 % en peso del metal en Vulcan XC – 72, ETEK), que fueron soportados sobre una superficie de oro. Como contraelectrodo se empleó un cilindro de carbono de gran área y un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) preparado en el electrolito soporte (H_2SO_4 1 M o HClO_4 1 M) se utilizó como referencia. Todos los potenciales en el texto están referidos a este electrodo. Dependiendo de los estudios a realizar, el electrolito soporte se saturó con N_2 puro o con CO.

Los catalizadores se caracterizaron registrando los VCs en el electrolito soporte a una velocidad de barrido de 0,015 V s^{-1} . Para los experimentos de adsorción de CO se consideró un $E_{\text{ad}} = 0,25 \text{ V}$.

7.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1 Electrodo MP-Pt en ácido perclórico 1 M

Como se demostró previamente, el electrodo de Pt MP presenta una estructura con un arreglo lineal de poro (ver Capítulo 6). Con el fin de caracterizar su interfaz electroquímica, se llevaron a cabo los experimentos de PBD en HClO_4 1 M (Figura 7.3). Los perfiles de PBD de electrodos de Pt policristalino y Pt platinizado en el mismo electrolito soporte han sido descritos con anterioridad en la bibliografía [3,4], y por ello, la Figura 7.3 sirve como punto de referencia para las siguientes investigaciones.

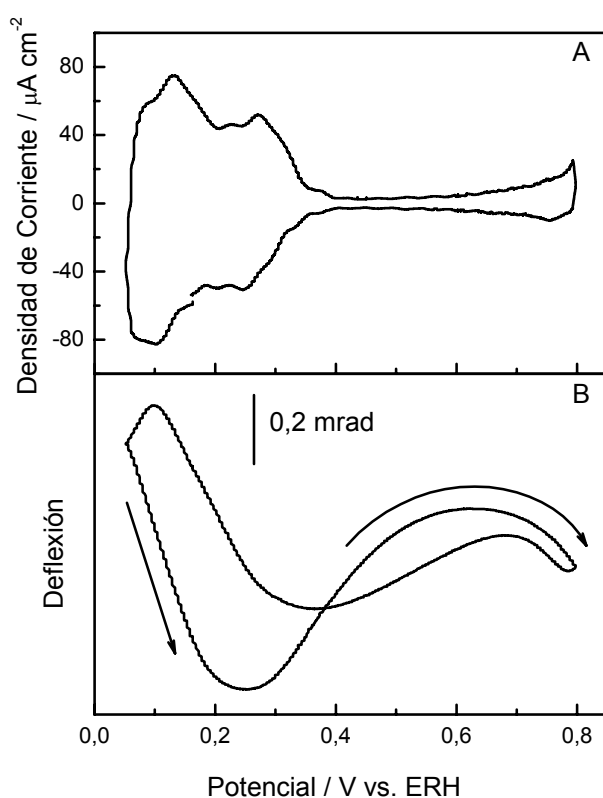
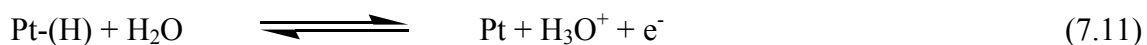


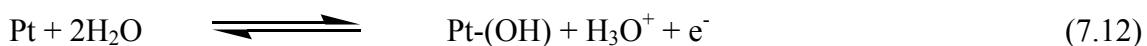
Figura 7.3. VC (A) y DC (B) del electrodo de Pt MP en HClO_4 1 M. $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$.

El VC y el correspondiente DC del electrodo de Pt MP se presentan en la Figura 7.3A y 7.3B, respectivamente, siendo similares a los publicados en [3,4]. Para comprender la forma de la curva deflectométrica, se deben considerar los procesos que ocurren en la superficie del electrodo. Con este propósito, en primer lugar se analizará en detalle el VC de la Figura 7.3A. Así, la corriente entre 0,05 y 0,40 V está asociada al

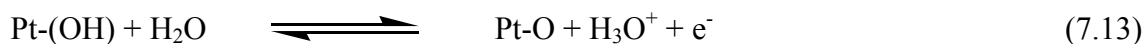
proceso de adsorción/desorción de hidrógeno, el cual se puede representar de la siguiente manera:



Al final de esta zona (aproximadamente 0,40 V), comienza la región de la doble capa, que finaliza alrededor de 0,75 V. En esta zona de potencial, el agua y los iones hidroxilos se adsorben sobre la superficie sin transferencia de carga, aunque a partir de $E > 0,60$ V empieza a tener lugar la transferencia de carga de los iones adsorbidos hacia el metal correspondiente a la siguiente ecuación [10]:



Finalmente, para $E > 0,75$ V durante el barrido anódico ocurre la formación de óxido de Pt, y en el barrido de vuelta (hacia potenciales negativos), el correspondiente pico de reducción se observa alrededor de 0,70 V. Este proceso puede describirse de la siguiente forma:



En principio, el comportamiento del defelectrograma (Figura 7.3B) puede interpretarse en términos de la producción y consumo de protones [1,3]. Durante el barrido hacia potenciales positivos, las reacciones (7.11), (7.12) y (7.13) ocurren hacia la derecha. Esto incrementa la concentración de ácido cercana a la superficie del electrodo, lo que causa una deflexión negativa (hacia la superficie). En consecuencia, tiene lugar un fuerte decrecimiento de la señal entre 0,05 y 0,50 V, donde se produce la mayor formación de protones. Luego, la señal se incrementa mientras la difusión de protones desde la superficie es el proceso que prevalece. Finalmente, la señal disminuye de nuevo cuando comienza la adsorción de iones hidroxilos y la formación de óxido. Por el contrario, el cambio de la deflexión con el potencial se vuelve positivo (deflexión hacia fuera de la superficie del electrodo) durante el barrido hacia potenciales negativos, donde los protones se consumen y la curva describe justo el comportamiento opuesto al

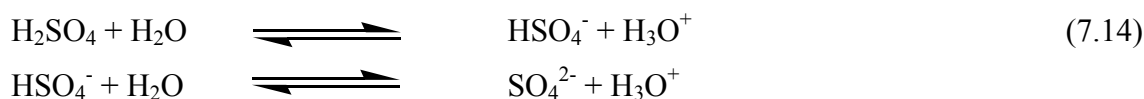
del barrido en dirección positiva. Resumiendo, el electrodo de Pt MP presenta un comportamiento similar a los electrodos de Pt policristalino [3] y Pt platinizado [4].

7.4.2 Electrodo de Pt MP en ácido sulfúrico 1 M

La Figura 7.4 muestra el VC y el correspondiente DC del electrodo de Pt MP en H_2SO_4 1 M. El voltamperograma es similar al perfil encontrado para Pt policristalino en el mismo electrolito [11]. Las regiones de potencial previamente descritas en ácido perclórico pueden distinguirse también en este VC, pero con ciertas diferencias evidentes en el DC:

$$(a) \quad 0,05 < E < 0,40 \text{ V}$$

En la Figura 7.4B, en el rango de 0,05 – 0,125 V, durante el barrido de potencial positivo, el láser deflece hacia la superficie del electrodo indicando que la desorción de hidrógeno tiene lugar (Ecuación 7.11). A continuación, un cambio positivo en la deflexión del láser con el potencial ocurre entre 0,125 y 0,30 V, lo que indica una deflexión alejándose de la superficie del electrodo (es de remarcar que este cambio se observa en el mismo potencial que uno de los picos de desorción en el VC). Cuando se utilizó ácido perclórico como electrolito soporte, el mínimo de la deflexión aparecía a 0,25 V. Este efecto puede interpretarse asumiendo que la desorción de hidrógeno no es la única reacción que tiene lugar en este rango de potencial. De hecho ocurre también la adsorción/desorción de iones sulfato/bisulfato. A concentraciones altas de ácido, el comienzo en la adsorción de aniones es aparente a 0,01 V [12]. A bajos potenciales la especie predominante adsorbida en la superficie del electrodo es HSO_4^- (máxima adsorción alrededor de 0,40 V) y la conversión a SO_4^{2-} adsorbido (máxima adsorción alrededor de 0,70 V) ocurre a potenciales más positivos (los potenciales para estos máximos de adsorción deben considerarse sólo como referencia ya que varían con el pH) [12]. Por otro lado, las siguientes reacciones de equilibrio ocurren en la disolución:



Al incrementar el potencial positivamente tiene lugar un aumento en la concentración de HSO_4^- y una pérdida de SO_4^{2-} en la disolución cercana a la superficie del electrodo [13], causadas por la formación de H_3O^+ en las reacciones superficiales (7.11) y (7.12). Por consiguiente, el deflectograma en este rango de potencial no puede deducirse sólo en términos de consumo y producción de protones, ya que es el resultado de procesos que coexisten y donde cada uno de ellos contribuye al gradiente de concentración y a la deflexión total. Como no existe la adsorción de los iones percloratos en la superficie del Pt, en ácido sulfúrico el cambio en el signo del gradiente de la deflexión del láser con el potencial se observa a potenciales más positivos (Figura 7.3B). Por tanto, se concluye que la deflexión positiva entre 0,125 y 0,30 V (Figura 7.4B) se debe principalmente a la adsorción de iones sulfatos ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$). En el barrido de vuelta (hacia potenciales negativos), la curva del DC incrementa continuamente a potenciales menores de 0,27 V, observándose una pequeña modificación de la pendiente a 0,125 V, el mismo potencial donde se detecta el cambio en el barrido hacia potenciales positivos.

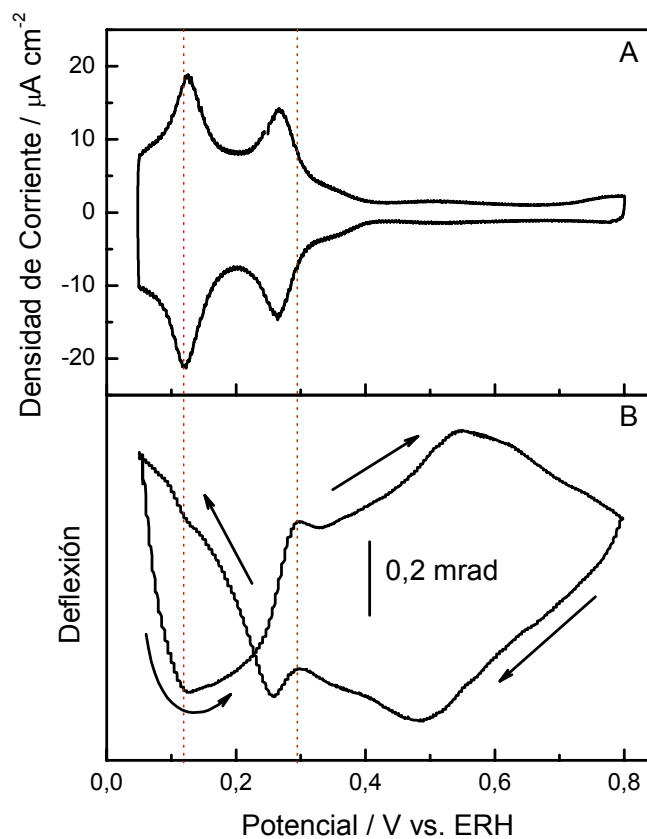


Figura 7.4. VC (A) y DC (B) del electrodo de Pt MP en H_2SO_4 1 M. $v = 0,015 \text{ V s}^{-1}$.

La respuesta entre 0,25 y 0,32 V en la Figura 7.4B requiere especial atención. Alrededor de 0,30 V, tanto en el barrido anódico como en el catódico, aparece un pico claro en la curva de deflexión. Posiblemente, este comportamiento puede asociarse a cambios en la orientación de las moléculas de agua, proceso que previamente ha sido relacionado por otros autores con el cambio en el signo de la carga sobre la superficie del metal a potenciales cercanos al potencial de carga cero (como referencia, el potencial de carga cero para el Pt (111) está cercano a 0,35 V) [14]. Según esto, una alteración de potencial en cualquier sentido desde el potencial de carga cero, viene acompañada por modificaciones paralelas en la distribución de carga del lado de la disolución (de la doble capa), y consecuentemente, esta reacomodación de carga produce la migración de iones y cambios en el gradiente del índice de refracción que la PBD puede detectar.

(b) $0,40 < E < 0,75$ V

En la región de la doble capa, el sólido cargado (electrodo) está en contacto con una fase líquida, que consiste en moléculas de la disolución, iones y especies dipolares, que se presentan organizadas cercanas a la superficie sólida bajo las fuerzas del campo eléctrico [12]. Como se mencionó anteriormente, la adsorción de iones bisulfato alcanza un máximo alrededor de 0,40 V y en el caso de los iones sulfato cerca de 0,70 V [12]. Entonces, en esta región de potencial la señal de PBD se debe principalmente a las especies $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ adsorbidas en la superficie. En el barrido de potencial anódico la deflexión aumenta entre 0,33 y 0,55 V, indicando que prevalece la adsorción de especies $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$. A potenciales más positivos, en el rango de 0,55 – 0,80 V, la carga de la superficie metálica es mucho más positiva y sucede la conversión de bisulfato adsorbido a sulfato adsorbido [12], lo que genera protones en la superficie del electrodo. Es más, aumenta el carácter donador del agua y la reacción (7.12) tiene lugar, también produciendo protones, que son responsables del decrecimiento en la deflexión del láser. La explicación en este rango de potencial del DC en el barrido en el sentido negativo es similar a la dada anteriormente, pero asumiendo que en este caso va a ocurrir el consumo de protones y la adsorción de iones bisulfato. Como ya se comentó, la ausencia de estos comportamientos al utilizar ácido perclórico como electrolito

soporte (Figura 7.3B) confirma que estas señales están relacionadas a la presencia de aniones adsorbidos.

(c) $0,75 < E < 1,00 \text{ V}$

En la Figura 7.5 el potencial superior se extendió hasta 1,00 V con el fin de observar la respuesta de la PBD en la región del óxido de Pt. Durante el barrido hacia potenciales positivos se observa una fuerte disminución en la deflexión en esta región de potencial, correspondiente a la formación del óxido de Pt (se producen protones en la superficie del electrodo, Ecuación 7.13). Por consiguiente, en el barrido hacia potenciales negativos, el cambio en la deflexión del láser con el potencial es positivo, indicando la reducción de este óxido (consumo de protones en la superficie del electrodo, Ecuación 7.13).

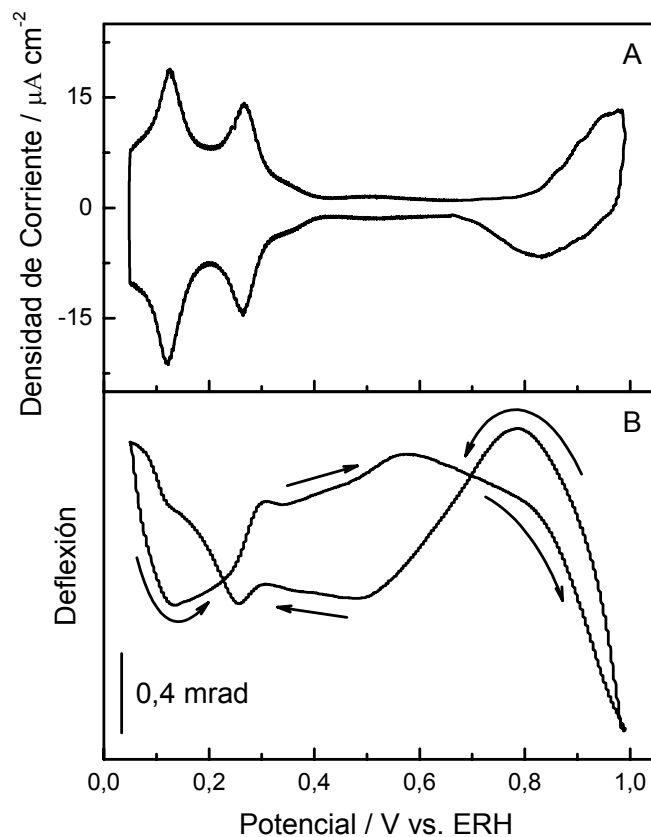


Figura 7.5. VC (A) y DC (B) del electrodo de Pt MP en H_2SO_4 1 M. $v = 0,015 \text{ V s}^{-1}$.

Hay que resaltar que la incursión hasta potenciales más positivos (llegando a la formación del óxido de Pt), provoca que las señales de PBD a bajos potenciales no se aprecian con claridad debido a las fuertes señales de deflexión que ocurren a $E > 0,75$ V. En la mayoría de los trabajos que existen en la literatura de PBD [1,3-5] a los electrodos se les llega a aplicar un potencial de 1,50 V y, en consecuencia, se pierden tanto los detalles que brinda la región de la doble capa, como los de la región de adsorción/desorción de hidrógeno.

7.4.3 Oxidación de monóxido de carbono adsorbido en electrodos de Pt MP y Pt/C en ácido sulfúrico 1 M

La adsorción de CO ha sido el tema de estudios intensivos en el campo de la Electroquímica. Esta molécula es de particular interés debido a que, además de ser una sustancia modelo, sirve de conexión con las reacciones electrocatalíticas de las celdas de combustible. En este contexto, la oxidación de CO proporciona información útil sobre la actividad catalítica del electrodo. Es más, CO_{ad} es una especie que se forma por la adsorción disociativa de muchas moléculas orgánicas cuando éstas interactúan con electrodos de Pt [15-17]. La reacción principal en la oxidación de CO_{ad} es la siguiente:



El potencial de pico para la electrooxidación de CO_{ad} se encuentra a 0,72 y 0,80 V para los electrodos Pt MP y Pt/C, respectivamente, mientras el comienzo de la oxidación se localiza a 0,50-0,55 V (Figuras 7.6A y 7.7A). Estos valores están de acuerdo con trabajos previos [15,16].

Las Figuras 7.6B y 7.7B muestran la señal correspondiente de PBD durante la oxidación de CO_{ad} . En el barrido hacia potenciales positivos, a $E > 0,50$ V en ambos catalizadores la deflexión decrece, indicando que la reacción (7.12) comienza. Luego, un gran cambio en la deflexión ocurre a 0,67 y 0,72 V para los catalizador de Pt MP y Pt/C, respectivamente, incrementando la deflexión del láser hasta llegar a un máximo a 0,75 V en el Pt MP y 0,86 V en el Pt/C. En esta región de potencial las reacciones (7.12), (7.13) y (7.15) coexisten, pero la producción de CO_2 es la reacción que determina el signo de la PBD. Esto se debe al hecho de que la variación del índice de

refracción con la concentración es negativa para el CO_2 y mayor que la producida por los protones (que es positiva) [2,3]. Nuestros resultados están en contradicción con los obtenidos por Ping Shi y colaboradores [18], que obtuvieron un decrecimiento en la deflexión cuando ocurría la oxidación de CO_{ad} sobre un electrodo de Pt policristalino en una disolución de ácido perclórico saturada de CO. La ausencia de la señal de PBD correspondiente al CO_2 en [18] se puede deber a la interferencia de las moléculas de CO presentes en la disolución y/o por la alta velocidad de barrido utilizada en dichos experimentos.

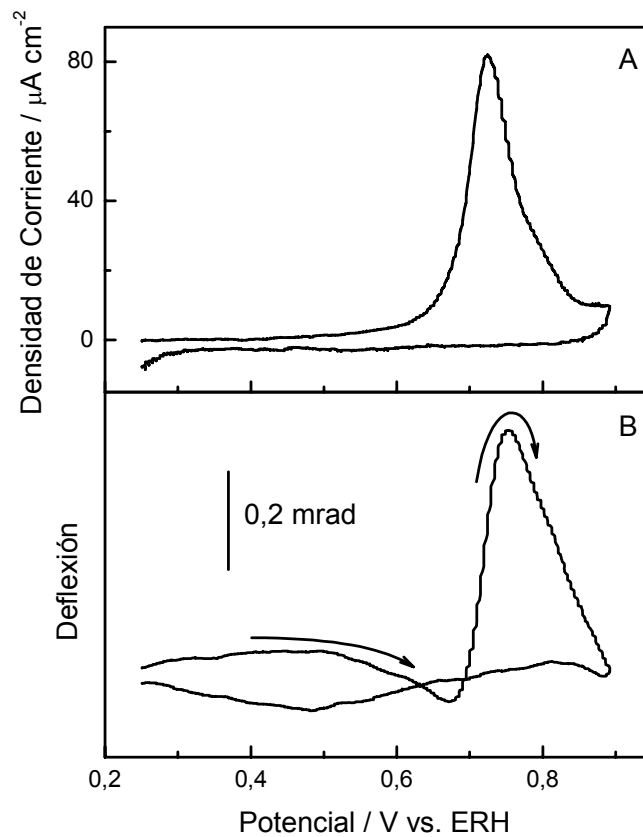


Figura 7.6. VC (A) y DC (B) de la electrooxidación de CO_{ads} sobre el electrodo Pt MP en H_2SO_4 1 M. $v = 0,015 \text{ V s}^{-1}$

Finalmente, se observa un decrecimiento en la deflexión a potenciales más positivos que 0,75 y 0,86 V para el Pt MP y el Pt/C, respectivamente, lo que indica una disminución en la producción de CO_2 (por agotamiento de la monocapa de CO_{ad}) y que prevalece la reacción (7.13) produciendo protones en la superficie del electrodo.

Por último, hay que resaltar que aunque la señal deflectométrica está dominada por la formación de CO_2 , los flujos de la reacción (7.12) podrían también detectarse en los DCs de las Figuras 7.6B y 7.7B modificando la ventana de potencial. Esta capacidad de discriminar entre los diferentes procesos está relacionada con la pequeña ventana de potencial en la que ocurre la oxidación de CO_{ad} , lo que permitiría estudiar el efecto de envenenamiento del catalizador por el CO sobre la reacción (7.12) para diferentes materiales electródicos.

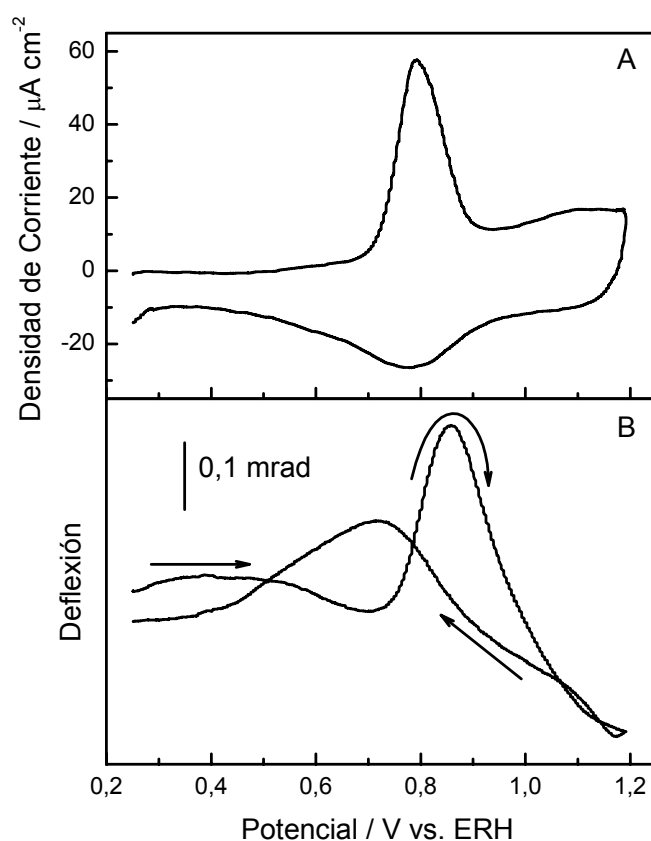


Figura 7.7. VC (A) y DC (B) de la electrooxidación de CO_{ads} sobre el electrodo Pt/C en H_2SO_4 1 M. $v = 0,015 \text{ V s}^{-1}$.

7.5 REFERENCIAS

- [1] R. Kötz, C. Barbero, O. Haas, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) 427.
- [2] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, J. Electroanal. Chem. 310 (1991) 437.
- [3] V. Kertész, G. Inzelt, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, J. Electroanal. Chem. 392 (1995) 91.

- [4] E.D. Bidoia, F. McLarnon, E.J. Cairns, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 75.
- [5] C.A. Barbero, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 7 (2005) 1885.
- [6] G.A. Planes, M.C. Miras, C.A. Barbero, *Chem. Commun.* (2005) 2146.
- [7] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras and C.A. Barbero, *Chem. Commun.* (2005) 5896.
- [8] J. D. Rudnicki, F. R. McLarnon, E. J. Cairns. En: *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. Ed. por: R. Varma, J. R. Selman, New York (1991).
- [9] R. H. Muller. En: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Ed. por: P. Delahay, C. W. Tobias, Vol.9, p. 281, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [10] J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1519.
- [11] T. Iwasita En: *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*. Ed. por: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gastaiger, Wiley, England, vol. 2 (2003).
- [12] F.C. Nart, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 322 (1992) 289.
- [13] T. Iwasita and F.C. Nart, *J. Electroanal. Chem.* 295 (1990) 215.
- [14] T. Iwasita and X. Xia, *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996) 95.
- [15] G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, *Catalysis Today* 116 (2006) 415.
- [16] G. Planes, G. García, E. Pastor, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 839.
- [17] T. Iwasita, F.C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* 55 (1997) 271.
- [18] P. Shi, I. Fromondi, Q. Shi, Z. Wang, D.A. Scherson, *Anal. Chem.* 79 (2007) 202.

8. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se utilizaron diversos métodos de síntesis de catalizadores de platino y sus aleaciones soportados en carbono, para uso en pilas de combustible que trabajan a bajas temperaturas. Además, se sintetizaron nuevos materiales de estructuras ordenadas para fines prácticos en microceldas de combustible.

2. Para el estudio de estos materiales se aplicaron técnicas electroquímicas no convencionales, comprobándose la importancia de su aplicación al campo de las pilas de combustible, ya que permiten establecer las propiedades electrocatalíticas de los materiales a utilizar en los electrodos y predecir su comportamiento en las mencionadas celdas.

3. Se realizaron estudios por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier *in situ* para analizar la tolerancia al CO que presentan diferentes catalizadores bimetalicos de platino soportados en carbón: Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀, Pt₈₅Co₁₅ y se compararon con Pt/C. Se determinó que esta molécula se adsorbe mayoritariamente de forma *lineal* sobre estas superficies, encontrándose también pequeñas cantidades de la configuración *puente*. En el caso de los catalizadores de Pt₈₅Co₁₅ y de Pt₈₀Os₂₀, se detectaron además especies COH.

4. A partir de los experimentos de infrarrojo *in situ* se estableció que, para todos los catalizadores, el comienzo en la oxidación del CO adsorbido se encuentra desplazado 0,20 V hacia potenciales más negativos respecto al platino comercial.

5. La presencia de especies adsorbidas hidrogenadas de residuos de metanol para Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅ permite predecir un peor desempeño frente a otros catalizadores binarios en una celda de combustible.

6. En relación con los materiales para el cátodo en una pila de metanol directo, se investigaron distintas aleaciones de PtCr soportadas en carbón: Pt-Cr, Pt₃Cr y Pt₉Cr y se compararon con Pt/C. Aplicando la técnica de disco rotatorio se pudo establecer que el catalizador Pt₃Cr/C presenta la mayor actividad para la reacción de reducción de oxígeno en ácido sulfúrico, mientras que al estar presente metanol en la disolución el mejor catalizador para dicha reacción es el Pt₉Cr/C.

7. En la celda de combustible de metanol directo, cuando la densidad de corriente se expresó en términos de actividad de masa, el rendimiento fue similar para todos los

catalizadores, mientras que al normalizar la densidad de corriente respecto al área superficial de metal, se comprobó que el catalizador más ventajoso era el Pt₉Cr/C.

8. Para analizar la influencia del tamaño de partícula sobre la reacción de oxidación de metanol se prepararon catalizadores de Pt-Ru soportados en carbón a partir de un óxido común mediante reducción con hidrógeno. Sus propiedades cristalinas y el área superficial determinan su catálisis hacia la oxidación de metanol, siendo los materiales de tamaños de partícula intermedios (1,6 y 2,2 nm) con los que se obtiene un mayor rendimiento.

9. En el estudio de estructuras ordenadas para microceldas de combustible se ha demostrado que los electrodos mesoporosos no soportados de Pt y Pt-Ru, tienen mejor rendimiento que los correspondientes electrodos de Pt poroso o PtRu comercial soportados sobre carbón para la oxidación del metanol. Esto es posible gracias a la existencia de una estructura de Pt de poros abiertos, que permite la rápida difusión de los productos de oxidación parcial de metanol, tales como el ácido fórmico o el formaldehído, evitando su readsorción y conversión a CO_{ads}.

Aunque la oxidación parcial del metanol en electrodos mesoporosos implica la transferencia de un número menor de electrones, por lo que en principio, la utilización del combustible no es óptima. A pesar de ello, se observan mayores densidades de corriente.

10. La alta densidad de corriente y el menor envenenamiento del catalizador, junto con la sencillez del procedimiento de preparación del depósito metálico, hace que estos electrodos sean ideales para uso en microceldas de combustible.

11. Se ha demostrado que la espectrometría diferencial de masas electroquímica permite analizar, de forma cualitativa y cuantitativa, los productos de reacción en electrodos soportados y mesoporosos bajo condiciones de flujo con control de temperatura. La celda de flujo de capa delgada utilizada con esta técnica ha demostrado ser idónea para este tipo de trabajo.

12. Se ha comprobado que la deflectometría de gradiente de concentración puede monitorear el flujo de especies iónicas y gaseosas hacia y desde la interfaz del electrodo de Pt de alta área superficial. Esta técnica es también sensible a la adsorción específica de aniones del electrolito en la región de la doble capa.

13. Finalmente, la deflectometría *in situ* ha demostrado ser una técnica apropiada para la evaluación de la interfaz electroquímica de catalizadores de Pt, mesoporosos y

soportados en carbón, permitiendo comprender ciertos aspectos mecanísticos de los procesos que ocurren en su interfaz. Este resultado es muy importante debido a que ambos catalizadores tienen aplicación en pilas de combustible de baja de temperatura y en este campo no existen técnicas *in situ* de bajo coste para el estudio de los catalizadores.

CONCLUSIONS

1. In the present work different synthetic routes for carbon supported Pt and Pt alloys were used for the preparation of catalysts to be employed in low temperature fuel cells. Moreover, the synthesis of novel ordered mesoporous materials for application in micro fuel cell was carried out.

2. Spectroelectrochemical techniques have been applied for the characterization of the catalysts. The importance of the introduction of these techniques for fuel cell research is shown, as they allow to establish the catalytic properties of the materials for the electrodes and to predict their behaviour in a fuel cell.

3. CO tolerant Pt carbon supported catalysts ($\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$, $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$) have been studied and compared with commercial Pt/C in an electrochemical cell by means of Fourier transform infrared spectroscopy. For all materials, the formation of *linear* adsorbed CO as the main residue was established, as well as the presence of small amounts of the *bridge* configuration. In the case of $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ and $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$, also COH species were detected.

4. In these studies, for all the catalysts the onset for the oxidation of adsorbed CO is shifted about 0.20 V to lower potentials respect to the commercial platinum.

5. The presence of hydrogenated species at $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ and $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ predicts a worse performance with respect to other binary catalysts as anode materials in a fuel cell.

6. Concerning the materials for the cathode in direct methanol fuel cells, the electrocatalytic activity of various carbon supported PtCr alloys (Pt-Cr, Pt_3Cr and Pt_9Cr) towards the oxygen reduction in sulphuric acid, were investigated using the rotating disc electrode and compared with Pt/C. It was found that in sulphuric acid, $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ presents the highest activity for the oxygen reduction, but when methanol is added to the electrolyte, $\text{Pt}_9\text{Cr}/\text{C}$ shows the best behaviour for oxygen reaction.

7. For the experiments in a direct methanol fuel cell, when the current density was expressed in terms of mass activity, the cell performances were close for all the catalysts. On the other hand, when the current density was normalized with respect to the Pt surface area, the best performance was given by $\text{Pt}_9\text{Cr}/\text{C}$ as cathode catalyst.

8. In order to analyze the influence of the particle size on the methanol oxidation reaction, carbon supported Pt-Ru catalysts were prepared from the amorphous oxide by reduction in a hydrogen stream. Methanol electrooxidation appears to be promoted by the catalysts with intermediate particle size (1,6 y 2,2 nm). This behaviour is attributed to a suitable compromise between crystalline properties and catalysts surface area.

9. Studies of ordered structures for micro fuel cells has been demonstrated that the mesoporous electrodes presents better performance than porous Pt and commercial carbon supported Pt towards methanol electrooxidation. These results can be understood taking into account the especially accessible porous structure of the mesoporous Pt, which permits the fast diffusion of partially oxidized products of the methanol oxidation reaction, like formic acid or formaldehyde, avoiding the readsorption and conversion to adsorbed CO. Partial oxidation of methanol at mesoporous electrodes involves a lower amount of electrons, and consequently, a worse performance is expected. However, higher current densities are observed.

10. High current densities for methanol electrooxidation, high tolerance to poisons and easy electrochemically preparation of mesoporous Pt electrodes makes it appropriate for micro fuel cell devices.

11. Differential electrochemical mass spectrometry in a thin layer flow cell configuration with temperature control has demonstrated to be an appropriate technique for the qualitative and quantitative determination of reaction products at supported Pt and mesoporous Pt catalysts.

12. It is proved that the probe beam deflection technique can monitor the flux of ionic and gaseous species to and from the electrode interface of high surface area Pt materials, being sensitive to the specific adsorption of anions of the electrolyte in the double layer region.

13. Finally, *in situ* probe beam deflectometry has demonstrated to be an appropriate technique for the evaluation of the electrochemical interface of mesoporous and carbon supported platinum catalysts, which allows the understanding of some important mechanistic aspects of their interface processes. This is a very important result, since both materials are used in low temperature fuel cells, where an easy and cheap *in situ* technique for testing the catalysts is not available.

9. PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

Los resultados correspondientes a la Tesis Doctoral aquí presentada han generado las siguientes publicaciones:

- **CO tolerant catalysts for PEM fuel cells. Spectroelectrochemical studies.** G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, *Catal. Today* 116 (2006) 415.
- **Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation.** G. García, V Baglio, A. Stassi, E. Pastor, V. Antonucci, A. S. Aricò, J. *Solid State Electrochem.* DOI: 10.1007/s10008-007-0274-8.
- **Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells.** E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. García, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. González, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 335.
- **High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study.** G.A. Planes, G. García, E. Pastor, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 839.
- **Probe Beam Deflection Studies of Catalyst Materials for Fuel Cells.** G. García, M.M. Bruno, G.A. Planes, J.L. Rodriguez, C.A. Barbero, E. Pastor, *Chem. Commun.* (Enviado el 01 de marzo de 2007).

CO tolerant catalysts for PEM fuel cells Spectroelectrochemical studies

G. García^a, J.A. Silva-Chong^a, O. Guillén-Villafuerte^a,
J.L. Rodríguez^a, E.R. González^b, E. Pastor^{a,*}

^aDepartamento de Química Física, Universidad de La Laguna, 38071 Tenerife, España, Spain

^bInstituto de Química de São Carlos, USP, C.P. São Carlos, SP 13560-970, Brazil

Available online 7 July 2006

Abstract

CO tolerance of carbon-supported Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅ electrocatalysts has been studied in 0.1 M perchloric acid solution applying cyclic voltammetry and in situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS), and the results were compared with those for a commercial Pt ETEK catalyst. CO stripping is used for the normalization of the area of the electrodes. It is shown that FTIR spectra can be acquired during CO oxidation at these technical materials in an electrochemical cell, obtaining valuable information on the reactivity, which allows predicting their behaviour in a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Linear adsorbed CO is the main adsorbate, but also small amounts of bridge bonded CO are formed. Moreover, COH species seem to be also present for Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅. On the other hand, the onset potential for CO oxidation to CO₂ is established and compared for the four catalysts. All bimetallic alloys are able to oxidise adsorbed CO at lower potentials than platinum and a shift of about 0.20 V is determined.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Bimetallic Pt alloys; Carbon-supported catalysts; In situ FTIRS; Cyclic voltammetry; CO tolerance

1. Introduction

Research on alternatives to hydrogen as a fuel has been focused on the oxidation of small organic molecules and, considering the current state of the development, the use of methanol has been established as the better alternative. Direct methanol fuel cells (DMFCs) are attractive devices to convert chemical energy into electric energy, but their performance is limited by various problems, including kinetic restraints and methanol cross-over from the anode to the cathode side through the membrane [1]. Moreover, the use of hydrogen obtained from reforming of other fuels is a convenient economic alternative to pure hydrogen. However, both options have the drawback of the continuous poisoning of the catalysts due the presence of CO as impurity generated in the reforming process or as intermediate formed in the dissociative adsorption of methanol on the catalyst (usually Pt). One of the most important research activities nowadays is the study of CO electrooxida-

tion and the development of electrode materials that are more tolerant to the presence of small amounts of CO.

In fact, in order to understand the kinetic and mechanism of fuel cell reactions, anode catalysts which combine a high activity for methanol dehydrogenation and an improved tolerance towards CO poisoning are required [1].

At present, it is accepted that Pt–Ru alloys are the most active electrocatalysts for methanol oxidation. Otherwise, the improvement of the CO electrocatalysis has been ascribed to different factors such as changes in the Pt–Pt interatomic distance [2], the composition of the alloy [3], the surface area [4] and the Pt electronic configuration [5].

Several approaches have been used for the production of catalysts both supported and unsupported. Reduction of the metallic ions from their salts with sulphite [6], borohydride [7], formaldehyde [8], hydrazine [9] or formic acid [10,11] has been proposed, resulting in catalysts with such diverse physical characteristics that direct comparison of their electrochemical performances is a rather difficult task. In the case of bimetallic catalysts, the reduction of both metals can be done simultaneously or one after the other, as it was described for Pt–Ru/C [12] and Pt–Co/C [13].

* Corresponding author. Fax: +34 922 318 002.

E-mail address: epastor@ull.es (E. Pastor).

The optimum particle size for methanol oxidation has been the subject of several investigations and the values vary with the preparation procedure, the conditions of the reaction and the metals present in the catalyst. It has been found that the optimum specific activity for Pt was achieved with particle sizes of 3 nm [14]. Other reports [15,16] conclude that the specific activity declines below 4.5 nm. Particles below 5.0 nm have enough coordination sites to produce strong Pt–OH bonds leading to high coverages with this species.

Mukerjee and McBreen have studied the role of the geometric parameters and the changes in the electronic structure due to specific adsorbates, such as hydrogen and oxygenated species (OH and CO), on methanol oxidation [17]. They found by X-ray absorption spectroscopy that, for particle sizes of carbon-supported Pt clusters below 5.0 nm, there is a strong adsorption of H, OH and C₁-compounds such as CO. On these small particles, H adsorption is strong enough to induce restructuring and morphological changes in Pt clusters at negative potentials. Moreover, the strong adsorption of OH for potentials more positive than 0.8 V inhibits the reduction of oxygen, and the combined effect of strongly adsorbed CO and OH impedes the oxidation of methanol.

In order to understand the mechanism of CO and methanol electrooxidation on binary platinum alloys catalysts, much work is needed on the surface structure (including electronic aspects) and its relationship with the reactivity. Adsorbed carbon monoxide exhibits a surface sensitive behaviour which influences the vibrational frequencies of the C–O band. Consequently, in situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS) appears to be a useful technique to study the CO interaction with the surface.

In this work, carbon-supported Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅ electrocatalysts were prepared by reduction with formic acid or sodium borohydride. At room temperature, PtRu alloys having a Ru content between 10 and 40% are the best catalysts for methanol oxidation [1]. Accordingly, a Pt:Ru atomic ratio in this range is selected for the present study and similar ratios are considered for the other alloys. Thus, results on the CO tolerance of these materials can be compared with those on the adsorption and oxidation of methanol. These studies are in progress and will be the subject of a forthcoming publication.

The spectroelectrochemical properties were compared with commercial Pt/C. Accordingly, we have undertaken a systematic investigation on the electrochemical behaviour of CO using conventional electrochemical methods combined with a spectroscopic in situ technique such as FTIRS. Using an appropriate experimental setup, the latter technique can be used to characterize submonolayers of adsorbate by means of the anodic stripping of the layer [18,19]. Finally, the nature of the adsorbed species and the oxidation products is discussed on the basis of the spectral data obtained at different potentials and compared with the electrochemical results.

2. Experimental

Carbon-supported Pt₈₀Ru₂₀ and Pt₈₀Os₂₀ electrocatalysts were prepared by chemical reduction with formic acid

(Mallinkrodt AR[®]). This procedure is usually called formic acid method (FAM) [10,20,21]. On the other hand, carbon-supported Pt₈₅Co₁₅ was prepared by reduction of the ionic precursors (in the atomic ratio 85:15) with sodium borohydride [22]. All the catalysts were 20 wt.% metal on carbon black Vulcan XC-72 (Cabot). In order to evaluate them, commercially Pt supported catalyst provided by ETEK (Natick, MA), 20 wt.% Pt supported on Vulcan XC-72, was employed.

2.1. Physical characterization of the electrocatalysts

The atomic ratios of the bimetallic PtX/C electrocatalysts were determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX), coupled to the scanning electron microscopy LEO Mod. 440 with a silicon detector and Be window, applying 20 keV (Table 1). All the materials in the text are referenced to the nominal composition.

X-ray diffractograms (XRD) of the electrocatalysts were obtained with a universal diffractometer Carl Zeiss-Jena, URD-6, operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) generated at 40 kV and 20 mA. Scans were done at 3° min⁻¹ for 2 θ values between 20° and 100°. In order to estimate the particle size from XRD, Scherrer's equation was used [23]. For this purpose, the (2 2 0) peak of the Pt fcc structure around 2 $\theta = 70^\circ$ was selected. In order to improve the fitting of the peak, diffractograms for 2 θ values varying from 60° to 80° were recorded at 0.02° min⁻¹. The lattice parameters were obtained by refining the unit cell dimensions by the least squares method [24].

2.2. Electrode preparation and spectroelectrochemical characterization of Pt–metal/C electrocatalysts

All experiments were carried out in electrochemical flow cells using a three-electrode assembly at room temperature. A high surface area carbon rod was used as counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte was employed as reference electrode. All potentials in the text are referenced to this electrode. These experiments were carried out in 0.1 M perchloric acid, prepared from high purity reagents (70% Merck p.a.) and Milli-Q water (Millipore). The electrolyte was saturated with pure argon (99.998%, Air Liquide) or CO gases (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

Electrochemical studies were carried out using a HEKA potentiostat–galvanostat PG310. To characterize the quality of the electrocatalysts, cyclic voltammograms (CVs) were

Table 1
Physical properties of the carbon-supported electrocatalysts

Catalyst type	Pt ETEK ^a	PtRu [20]	PtOs [21]	PtCo [22]
Particle size (nm) ^b	3.8	2.6	4.6	3.8
Nominal composition	–	80:20	80:20	85:15
Atomic composition ^c	–	84:16	85:15	85:15

^a Provided by E-ETEK (Natick, MA).

^b XRD.

^c EDX.

recorded in the supporting electrolyte solution between 0.05 and 0.80 V at a scan rate of 0.02 V s^{-1} . CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V, followed by electrolyte exchange and argon purging to remove the excess of CO. The admission potential was selected considering that for this value maximum adsorbate coverage is achieved for both CO and methanol at Pt. CVs were obtained in the 0.05–0.95 V potential range, starting from 0.20 V at a scan rate of 0.02 V s^{-1} .

FTIRS experiments were performed with a Bruker Vector 22 spectrometer equipped with a mercury cadmium telluride detector. A small glass flow cell with a 60° CaF_2 prism at its bottom was used. The cell and experimental arrangements have been described in detail elsewhere [25,26]. FTIR spectra were acquired from the average of 128 scans, obtained with 8 cm^{-1} resolution at selected potentials, by applying 0.05 V single potential steps from a reference potential, in the positive going direction. The reflectance ratio R/R_0 was calculated, where R and R_0 are the reflectances measured at the sample and the reference potential, respectively. In this way, positive and negative bands represent the loss and gain of species at the sampling potential, respectively.

The working electrodes consisted of a certain amount of the metal/C catalysts deposited as a thin layer over a polycrystalline gold disk. The geometric area of the disk was 0.785 cm^2 . An aqueous suspension of 4.0 mg ml^{-1} of the metal/C catalyst was prepared by ultrasonically dispersing it in $15 \mu\text{l}$ of Nafion (5 wt.%, Aldrich) and pure water (Millipore). An aliquot ($20 \mu\text{l}$) of the dispersed suspension was pipetted on the top of the gold disk and dried at ambient temperature.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the cyclic voltammograms for the stripping of a monolayer CO formed at 0.20 V on the catalyst surface, as well as the second cycle after oxidation which corresponds to the

voltammogram in the base electrolyte for the clean surface. These CVs were recorded for each material prior to the acquisition of a FTIRS series of spectra. In all cases a peak is developed during CO electrooxidation, except for $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ where two contributions are well defined. The reason for these two peaks cannot be concluded from this simple electrochemical study, but several possibilities can be considered: the presence of two types of adsorbates, some segregation of the components of the alloy or the existence of different adsorption energies. These assumptions will be reconsidered later on the basis of the spectroscopic results.

More important than the shape of the CVs and the position of the peak potential, concerning the behaviour of the catalyst in a PEM fuel cell, is the onset for the CO oxidation to CO_2 . This parameter allows the prediction of the CO poisoning of the catalyst surface at the working potential of the PEM. The onset potential is very difficult to be established from the electrochemical stripping measurements, as other processes (double layer charging and adsorption of OH prior to the formation of the oxides) occur simultaneously and contribute to the recorded current. Then, it is important to find a technique more appropriate for its determination and this could be in situ FTIRS.

A series of spectra acquired during the oxidation of a monolayer CO, with a reference spectrum obtained at 0.20 V, is given in Fig. 2. The negative band at 2343 cm^{-1} corresponds to the production of CO_2 [26] and it is apparent for $E > 0.50 \text{ V}$. Other signal is observed that first appears as bipolar at $2074\text{--}2050 \text{ cm}^{-1}$ and turns positive from 0.75 V upwards. Positive bands in the in situ FTIR spectra are related to species present at the reference but not at the sample potential. In this case, we attribute the band at 2058 cm^{-1} to linear adsorbed CO (CO_L) [26]. In the range 0.30–0.70 V the feature is bipolar because this adsorbate is still present at the surface and suffers an important wavenumber shift as a consequence of increasing the potential. A small band is also apparent at 1837 cm^{-1} which is assigned to bridge bonded CO (CO_B) [26].

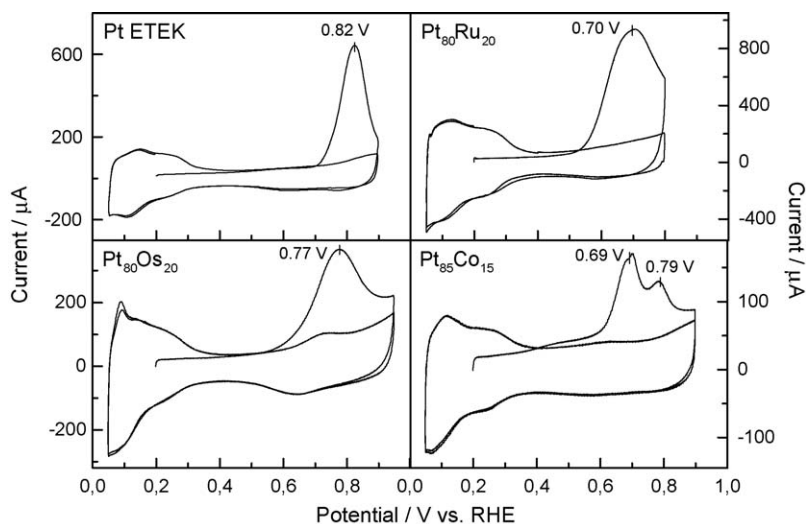


Fig. 1. CVs for the oxidative stripping of CO at Pt ETEK, $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ and $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ in 0.1 M HClO_4 . Adsorption potential = 0.20 V. After adsorption, CO was displaced from solution by electrolyte exchange and argon purging. Sweep rate = 0.02 V s^{-1} . Also the second potential scan is shown (this CV coincides with that for the clean metal in the supporting electrolyte).

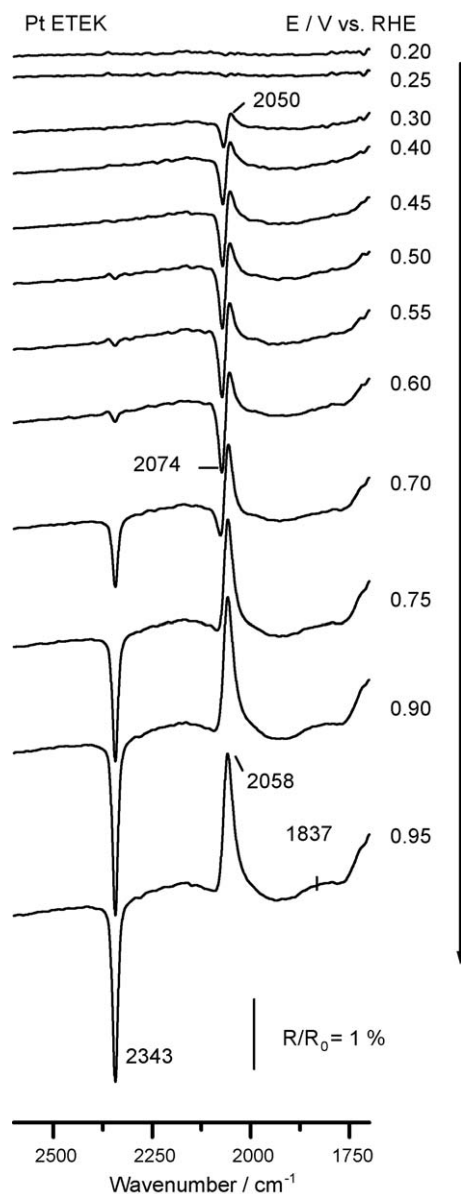


Fig. 2. In situ FTIR spectra for the oxidation of CO adsorbed on Pt ETEK in 0.1 M HClO₄. The CO adlayer was formed as explained in Fig. 1. The potential was positively changed from 0.20 V (reference potential) onward in 0.05 V steps up to 0.95 V. The sample potentials are indicated at the right end of the corresponding spectra.

CO₂ production and CO_L oxidation can be followed integrating the corresponding bands and plotting the results as a function of the potential. In the case of carbon dioxide the integration is performed from the spectra in Fig. 2, but this is not possible for carbon monoxide as bipolar bands cannot be integrated. However, there is the possibility to obtain absolute bands changing the reference potential and choosing one where no adsorbate is present on the surface, in our case 0.95 V. In this way, spectra are recalculated as shown in Fig. 3 and the integral for CO_L evaluated. It has to be mentioned that the change in the reference implies that now the adsorbed species appears as negative bands and the CO₂ production as positive. The integrated absolute values are given in Fig. 4.

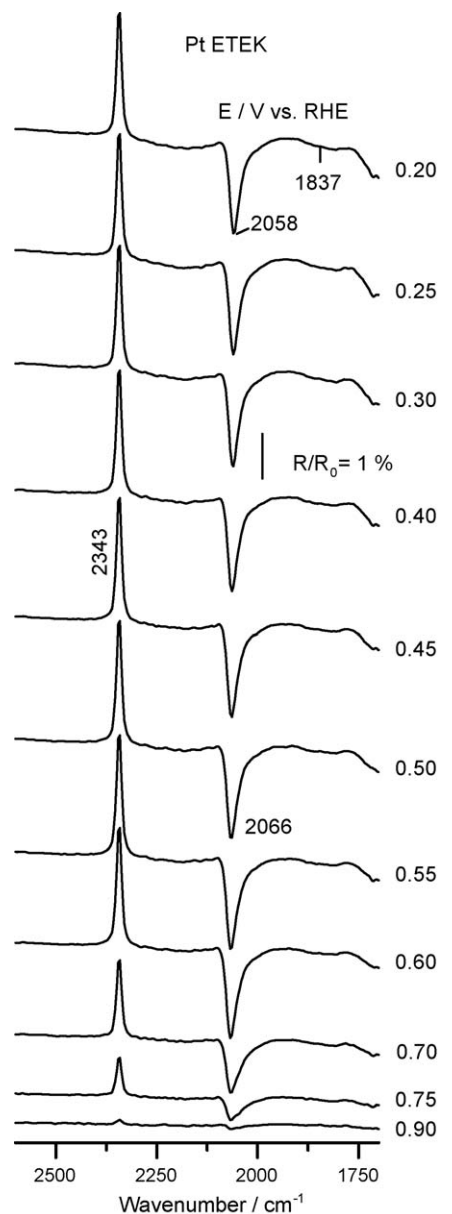


Fig. 3. Recalculated in situ FTIR spectra from Fig. 2. The reference spectrum was taken at 0.95 V, i.e. a potential where CO adsorbed was completely oxidised. The sample potentials are indicated at the right end of the corresponding spectra.

The same procedure has been followed with the bimetallic C-supported alloys and the results for the integration are also included in Fig. 4. Infrared spectra show for these electrocatalysts the same features observed for Pt, with a strong band due to CO_L and a weak one corresponding to CO_B. However, in the case of Pt₈₅Co₁₅, a positive feature is also developed for $E > 0.45$ V at 1244 cm⁻¹, once the oxidation to CO₂ starts (Fig. 5), with a continuous increasing in intensity up to 0.95 V. The presence of other adsorbed species could justify the second peak in the stripping voltammogram in Fig. 1. According with data in the literature, a band located approximately at this wavenumber is expected for COH [26]. It should be noticed that the hydrogen adsorption region, clearly defined in the Pt ETEK electrode below 0.40 V (see Fig. 1), is also present for the PtX

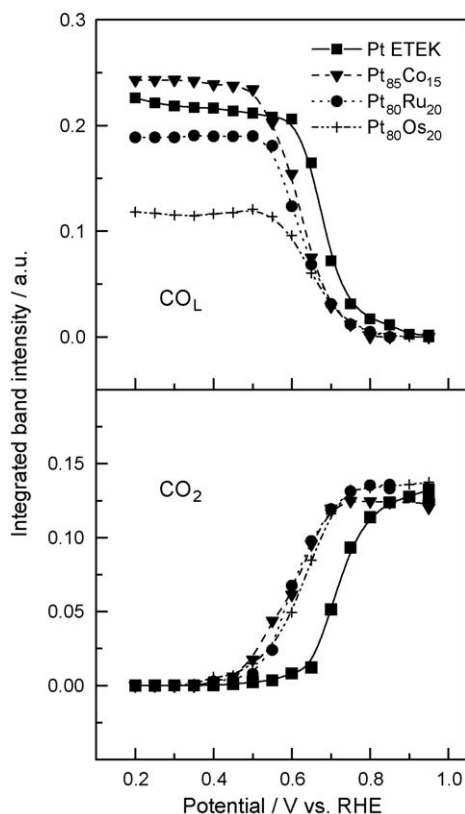


Fig. 4. Potential dependence of the integrated band intensity for CO (signal about 2050 cm⁻¹) and CO₂ (signal at 2343 cm⁻¹) obtained from CO stripping spectra on Pt ETEK, Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ and Pt₈₅Co₁₅.

alloys, i.e. CO adsorption at 0.20 V occurs at surfaces partially covered with H-adatoms. Under these conditions, CO molecules can interact with adsorbed hydrogen to form COH species. A feature in this wavenumber region also appears for Pt₈₀Os₂₀ at $E > 0.80$ V but shows a much lower intensity.

No indication of segregation is observed in the spectra of Pt₈₅Co₁₅ (only one strong CO_L band is recorded) and the small intensity of the CO_B signal cannot justify the presence of a second peak in the CV (the spectra for the other catalysts also display a CO_B signal with similar intensity).

The differences in the current values observed in the CVs in Fig. 1 are also remarkable. This result is due to the different amounts of the catalysts deposited on the gold substrate. Even if the procedure of electrode preparation is carefully followed, it is impossible to reproduce exactly the amount of catalyst deposited. Accordingly, the intensity of the FTIR signals is expected to be lower if the amount of the catalysts decreases. Then, the absolute integrated values would not be comparable.

However, the integration of the CO stripping in the CVs can be used as a test reaction for the evaluation of the electrode area [1]. For all these catalysts CO is the main adsorbed species (only traces of other intermediates were detected). Then, in a first approximation, the charge involved in the stripping is due to the oxidation of CO_{ad} to CO₂ with the transfer of two electrons. As the amount of CO_{ad} is directly related to the amount of the bimetallic alloy, the charge involved in the

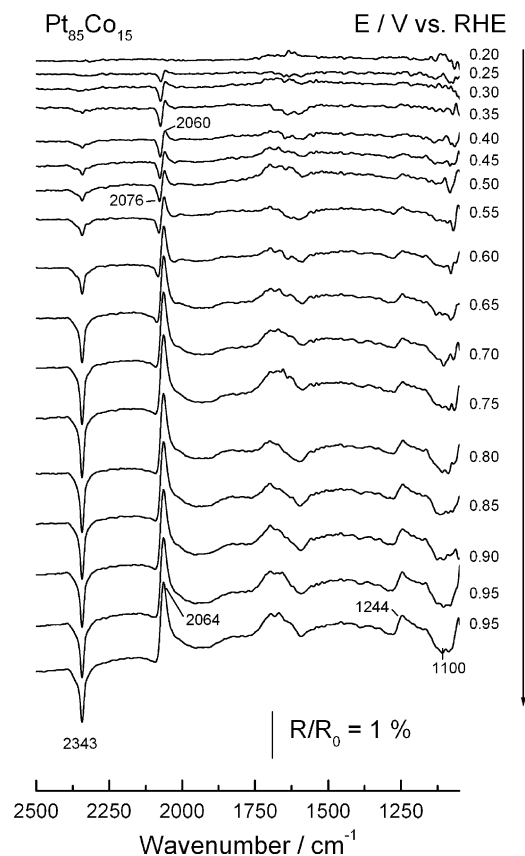


Fig. 5. In situ FTIR spectra for the oxidation of CO adsorbed on Pt₈₅Co₁₅ in 0.1 M HClO₄. The CO adlayer was formed as explained in Fig. 1. The potential was positively changed from 0.20 V (reference potential) onward in 0.05 V steps up to 0.95 V. The sample potentials are indicated at the right end of the corresponding spectra.

process reflects the real electrochemical area of the electrode. Accordingly, the values for the integrated intensities in Fig. 4 are normalized with respect to the charge involved in this process (as mentioned before, CVs have been recorded just before the FTIRS measurements for the same electrode and then correspond to the same catalyst loading).

The CO₂ production curve for the Pt ETEK electrode in Fig. 4 allows the establishment of the onset potential at 0.50 V, but a fast increase is only observed at $E > 0.60$ V simultaneously with the sharp decrease in the adsorbed CO_L coverage. The onset potential for the three bimetallic C-supported electrocatalysts is shifted about 0.20 V to more negative potentials, as well as the CO_L desorption, and therefore, a better performance with respect to Pt ETEK is predictable for all of them in a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). However, the presence of more hydrogenated residues accompanying CO_L, in our case the presence of COH, for Pt₈₀Os₂₀ and especially for Pt₈₅Co₁₅, probably enhances the poisoning of the surface when compared with Pt₈₀Ru₂₀. Then the latter is expected to show the best efficiency in the PEM fuel cell.

Finally, the band centre frequency shift for CO is studied as a function of the potential (Fig. 6). These values have been obtained from spectra recalculated as those in Fig. 3. The increase of the band centre with the applied potential for CO

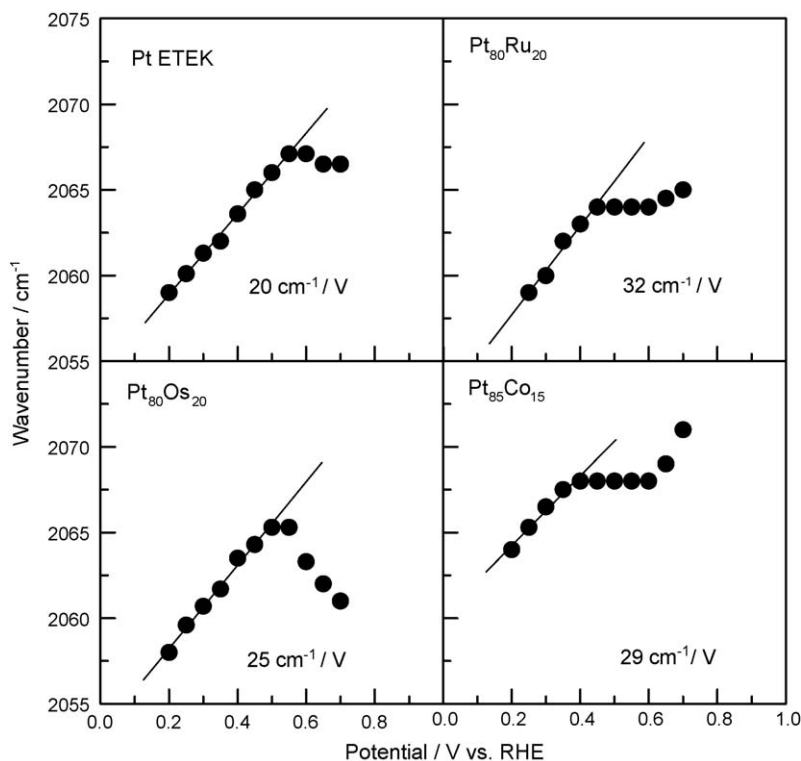


Fig. 6. Potential dependence of the band centre frequency for CO_L from CO stripping spectra on Pt ETEK, $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ and $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$.

vibrations can be explained on the bases of the metal–CO back-bonding or the perturbation of the vibrational frequency in the static electric field of the double layer (electrochemical Stark effect), in addition to the effect of the lateral interaction between adsorbed molecules [26,27]. A linear shift (Stark tuning) of the C–O stretch frequency with electrode potential is observed for all surfaces in the potential region before the onset of CO_L oxidation. This reflects that the electric field in the inner Helmholtz layer contributes dominantly to the shift of the C–O frequency, while CO_L coverage and binding geometry are basically constant.

Band centre values are similar for Pt, $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$ and $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ materials, and a blue shift is clearly visible for $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ at the same potentials. All four materials differ in the value for the tuning rate which is then a characteristic for each system. Wavenumber values are lower for the C-supported materials than for polycrystalline Pt and PtRu electrodes, but the tuning rates are similar [27]. This fact indicates that the supported metal nanoparticle keeps the metal surface properties although the adsorption binding energies are partially affected. A more detailed analysis of this behaviour is out of the scope of the present paper, but will be discussed in detail in a forthcoming publication.

4. Conclusions

CO adsorption and oxidation at Pt C-supported catalysts used for the anode or the cathode in PEMFCs have been studied in an electrochemical cell applying Fourier transform infrared spectroscopy. For all studied materials, the formation of linear adsorbed CO as the main residue was established, as well as the

presence of small amounts of the bridge configuration. In the case of $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ and $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$, also COH species were detected. CO stripping voltammetry allows the normalization of the surface of the electrocatalysts for a comparative analysis of the results. The shift in the onset of CO_2 production to lower potentials predicts a better efficiency of the bimetallic catalysts in the PEM fuel cell with respect to Pt ETEK. From the FTIR spectra, fundamental information can be obtained on the CO adsorption energies and metal properties of these systems, and will be the subject of future studies. A better understanding of the fuel cell reactions of bimetallic catalysts can then be achieved.

Acknowledgments

The authors thank the MEC (project MAT2002-01685 and MAT2005-06669-C03-02, FEDER) and Gobierno Autónomo de Canarias (project PI2003/070), as well as the Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. 140205/2001-2) and the Fundação de Amparo a Pesquisado Estado de São Pulo (FAPESP, Proc. 99/06430-8 and Proc. 03/04334-9) for financial support. G.G. thanks the MCYT for FPI fellowship (BES-2003-0919). J.S.-Ch. and O.G.-V. acknowledge Cajacanarias grants at the ULL. Thanks are due to W.H. Lizcano-Valbuena, E.C. Bortholin and J.R.C. Salgado for the synthesis and characterization of the PtRu, PtOs and PtCo materials, respectively.

References

- [1] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gastaiger (Eds.), Handbook of Fuel Cells, Wiley, Chichester, 2003.

- [2] V. Jalan, E.J.J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2299.
- [3] W.H. Lizcano-Valbuena, D. Caldas de Acevedo, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1289.
- [4] M.T. Paffett, G.J. Berry, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1431.
- [5] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750.
- [6] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
- [7] A.M. Castro Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. González, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 222.
- [8] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 315.
- [9] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharam, S.A. Weeks, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 199.
- [10] E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, A.L.N. Pinheiro, J. Perez, *Brazilian Patent, INPI-SP No. 00321* (1997).
- [11] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, C.A. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3869.
- [12] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 474.
- [13] A.K. Shukla, M. Neegat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111.
- [14] P.A. Attwood, B.D. McNicol, R.T. Short, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 213.
- [15] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 65.
- [16] A. Kabbabi, F. Gloagen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 373 (1994) 251.
- [17] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 163.
- [18] O. Wolter, J. Heitbaum, *J. Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 88 (1984) 2.
- [19] H. Baltruschat, in: A. Wiecowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1999, p. 577.
- [20] W.H. Lizcano-Valbuena, A. de Souza, V.A. Paganin, C.A.P. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez, *Fuel Cells* 2 (2002) 1.
- [21] E. de Camargo Bortholin, *Dissertacao de Maestrado, IQSC-USP*, 2002.
- [22] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17767.
- [23] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1969.
- [24] Y.P. Mascarenhas, J.M.V. Pinheiro, *Programa para Calculo de Parametro de Rede pelo Metodo de Minimos Quadrados (SBPC)*, 1985.
- [25] T. Iwasita, F.C. Nart, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 4, VCH, New York, 1995, p. 123.
- [26] T. Iwasita, V.F.C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* 55 (1997) 271, and references therein.
- [27] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3250.

Investigation of Pt–Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation

G. Garcia · V. Baglio · A. Stassi · E. Pastor ·
V. Antonucci · A. S. Aricò

Received: 20 July 2006 / Revised: 15 December 2006 / Accepted: 11 January 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract Pt–Ru nanoparticle-based methanol electro-oxidation catalysts with high concentration of metallic phase on carbon black have been synthesised by a low-temperature colloidal preparation route. Amorphous Pt–Ru oxide nanoparticles were deposited on carbon and subsequently reduced in hydrogen stream at different temperatures to obtain crystalline phases with tailored particle size. The electro-catalytic activity for methanol oxidation was investigated in half-cell from 30 to 60 °C. The results were interpreted in terms of particle size, crystallographic structure, degree of alloying and carbon monoxide adsorption properties. The best performance was achieved for the catalyst with intermediate particle size in the investigated range. Furthermore, it is observed that the optimal properties for these catalysts depend on the operating temperature.

Keywords Pt–Ru catalysts · Methanol electro-oxidation · DMFCs · Particle size

Introduction

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are attractive devices to convert chemical energy into electrical energy, but their performance is limited by various drawbacks, including kinetic constraints and methanol cross-over from the anode to the cathode side through the membrane [1, 2]. In particular, the poor kinetics of the anode are a key problem in DMFC. To improve the efficiency of DMFCs, anode catalysts, which combine a high activity for methanol dehydrogenation and an improved tolerance towards CO poisoning, are required. At present, Pt–Ru alloys are the most active electro-catalysts for methanol oxidation [1]. The intrinsic catalyst activity, however, depends on the composition of the alloy particles; furthermore, the surface area plays a relevant role in enhancing the anode performance [3]. The electro-catalytic properties of Pt–Ru catalysts have been widely studied in the last four decades for DMFC applications [1]. Yet, limited attention was focused on the investigation of the optimal particle size for the electrochemical oxidation of methanol, in particular when small Pt–Ru nanoparticles (<3 nm) are employed [4]. On the contrary, large efforts have been addressed to investigate the effect of bi-metallic catalysts composition. As widely known, a significant particle size effect is present for the oxygen reduction process at Pt/C electro-catalysts [5]. It is widely recognised that nanostructured fuel cell catalysts are characterised by unique properties endowed by the effect of spatial confinement of Pt sites because of the small particle size and strong contribution of the surface to the overall behaviour [6].

In this work, an attempt to correlate the electrochemical behaviour of Pt–Ru catalysts to the particle size and, thus,

G. Garcia · E. Pastor
Departamento de Química Física,
Universidad de La Laguna,
38071 La Laguna, Spain

V. Baglio · A. Stassi · V. Antonucci · A. S. Aricò (✉)
CNR-ITAE,
Via Salita S. Lucia sopra Contesse 5,
98126 Messina, Italy
e-mail: arico@itae.cnr.it

to the surface area was carried out. Different Pt–Ru/C catalysts with crystalline structures and amorphous, varying by the particle dimensions, were prepared and physico-chemically characterised.

Experimental

Preparation of catalysts

Four carbon-supported Pt–Ru catalysts for methanol oxidation with different particle size have been selected. All of them were 85% Pt–Ru (1:1)/Vulcan XC 72 and were prepared in-house by the sulphite complex route [7]. This consists of the following steps: (1) sulphite complexes of Pt and Ru, in appropriate amounts, were decomposed by hydrogen peroxide to form aqueous colloidal solutions of Pt and Ru oxides; (2) then, these particles were adsorbed onto a carbon black to form an 85% Pt–RuOx/Vulcan XC 72 catalyst; (3) finally, the amorphous oxides on carbon were reduced in a hydrogen stream at different temperatures to form a metallic alloy with different particle size.

Electrochemical experiments

For electrochemical measurements, the working electrodes were prepared with these catalysts according to the procedure described in a previous paper [8]. They consisted of carbon cloth, diffusion and catalytic layers with a Pt loading of 2 mg cm^{-2} and a geometric area of 0.5 cm^2 . The carbon cloth was used as mechanical support for the diffusion and catalyst layers and as current collector. An interlayer composed of 80% wt. carbon black and 20% wt. polytetrafluoroethylene (PTFE) was deposited onto one side of carbon cloth to provide uniform diffusion pathways for the reactant molecules to the catalytic sites. A composite catalytic layer made of catalyst (85% wt.) and perfluoro-sulphonic acid ionomer (Nafion, 15% wt.) was deposited onto the diffusion layer; the catalytic layer forms an extended reaction zone with both electronic and ionic percolations within the layer. The electrode fabrication procedure was similar to that previously adopted for high-temperature DMFCs. No attempt was made to optimize the electrode structure for low-temperature application, e.g. by enhancing hydrophobic properties to favour CO_2 removal, being outside the scope of this work. A high surface area carbon ($1,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ KETJEN BLACK) supported on a carbon cloth was used as the counter electrode, and a Hg/HgSO₄ reference electrode was connected to the electrochemical cell through a Luggin capillary whose tip was placed 0.5 mm distant from the working electrode surface. However, all potentials in the text are referenced to a reversible hydrogen electrode (RHE).

The potentiodynamic polarisation measurements were carried out in 1.0 M CH₃OH+0.1 M H₂SO₄ solution using a scan rate of 0.002 V s^{-1} . All the curves started at the open circuit potential (OCP), and the upper potential was limited to 0.85 V. As before, these experiments were carried out at 30, 40, 50 and 60 °C.

Solutions were prepared from bi-distilled water (CARLO ERBA) and analytical grade reagents. The working solution was 1.0 M methanol (99.9% CARLO ERBA) in 0.1 M sulphuric acid (98% ALDRICH) to simulate the behaviour of the catalyst in a typical DMFC. All electrochemical measurements were performed using a PGSTAT30 potentiostat (AUTOLAB), in an electrochemical cell using a three-electrode assembly.

Cyclic voltammograms (CVs) for methanol oxidation were recorded in the working solution between 0.00 and 0.85 V_{RHE} at a scan rate of 0.02 V s^{-1} .

Carbon-monoxide-stripping procedure was performed by first adsorbing CO at 0.10 V_{RHE} at two different temperatures (25 and 60 °C) for 30 min followed by flushing with He for 30 min while maintaining the potential at 0.10 V_{RHE}. According to the literature [4], this procedure allows to reach a saturation condition (monolayer) for the adsorbed CO. Afterwards, the potential was scanned from 0.1 to 0.75 V_{RHE} with a scan rate of 0.02 V s^{-1} .

Chronoamperometric curves were acquired in the working solution. The curves started from the OCP to a constant potential of 0.40 V_{RHE} for approximately 800 s. The experiments were carried out at four temperatures (30, 40, 50 and 60 °C).

Physico-chemical characterisation of catalysts and electrodes

X-ray diffraction (XRD) patterns for powder catalysts and electrodes (before and after electrochemical experiments) were recorded with a Philips X'Pert X-Ray diffractometer using a Cu – K_α source operating at 40 kV and 30 mA. The two-theta scale was calibrated by using a standard silicon reference (Panalytical). The peak profiles of the (2 2 0) reflection for the face-centred-cubic (fcc) structure of Pt–Ru phase were obtained by applying the Marquardt algorithm [9]. Instrumental broadening was determined by using a standard platinum sample. The alloy composition was determined from the XRD peaks by using a calibration curve obtained for bulk alloys [10]. X-ray fluorescence (XRF) analysis of the catalysts was carried out with a Bruker AXS S4 Explorer spectrometer operating at 1 kW and equipped with a Rh X-ray source, a LiF 220 crystal analyser and a 0.12° divergence collimator. The Pt/Ru atomic ratio was determined with the Pt – L_α and Ru – L_α emission lines after appropriate calibration with standard samples.

Results

Physico-chemical analysis

The atomic ratio between Pt and Ru was 1:1 for all catalysts. The concentration of the metallic phase on carbon was 85% wt.; this was confirmed by XRF analysis. XRD results of carbon-supported catalysts (powder, electrodes before and after electrochemical measurements) showed, for most samples, the cubic fcc crystallographic structure of the Pt–Ru alloy (Fig. 1). In the case of the amorphous Pt–Ru oxide (Table 1), the broad peaks recorded in the X-ray pattern are not associated to any PtOx or RuOx structure. They reflect the X-ray scattering of a disordered material. The crystallographic parameters have been calculated from the formula [3, 10]:

$$a_{\text{fcc}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda_{\text{K}\alpha 1}}{\sin \theta_{\text{max}}} \quad (1)$$

where a_{fcc} is the lattice dimension of the fcc structure, λ is the wavelength of the X-ray source, θ_{max} is the Bragg angle.

The degree of alloying was calculated according to the empirical relationship described in [10]:

$$a_{\text{fcc}} = 3.8013 + 0.1249 X_{\text{Pt}} \quad (2)$$

where X_{Pt} is the atomic fraction of Platinum in the Pt–Ru alloy.

The mean particle size (L) was determined by the Debye-Sherrer Eq. 3:

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda_{\text{K}\alpha 1}}{B_{2\theta} \cdot \cos \theta_{\text{max}}} \quad (3)$$

where B is the true particle size broadening as determined from the 220 reflection full width at half maximum

corrected by the instrumental broadening (standard sintered Pt foil) [3]:

$$B_{2\theta} = \sqrt{B_{2\theta}^{\text{measured}} - B_{2\theta}^{\text{instrument}}} \quad (4)$$

These physico-chemical parameters are reported in Table 1. The particle size (typically a few nanometres), appears to increase slightly after the preparation of the electrodes for all catalysts, but no significant change is observed after electrochemical experiments. A clear estimation of the particle size from XRD after the electrode preparation was not possible because of the interference of the X-ray scattering from carbon cloth, PTFE and Nafion. This made an univocal determination of the X-ray pattern base line difficult. The high concentration of Pt–Ru particles on the carbon support does not allow to estimate particle size from transmission electron microscopy (TEM) exactly. Accordingly, we have made reference to the particle size in the raw powder. Except for the amorphous oxide, particle size of 1.6, 2.2 and 2.6 nm were obtained for Pt–Ru in the powder catalysts from XRD. This analysis also shows a slight change of the alloy composition during the preparation of powder catalysts. Both Pt and Ru are present in an amorphous form before the reduction process. Although all the catalysts have the same nominal Pt/Ru ratio equal to 1, the different reduction procedure may cause that some amount of Ru remains amorphous determining different degree of alloying (alloy composition) as derived from the shift of diffraction peaks. An increase of the Ru content in the Pt–Ru alloy as detected from XRD is observed as long as the particle size increases; this is a consequence of a strong reduction treatment (Table 1). Such an evidence indicates that the reduction process with hydrogen favours the formation of a solid solution with increasing content of Ru atoms in the Pt fcc

Fig. 1 XRD patterns of 85% Pt–Ru/C catalysts

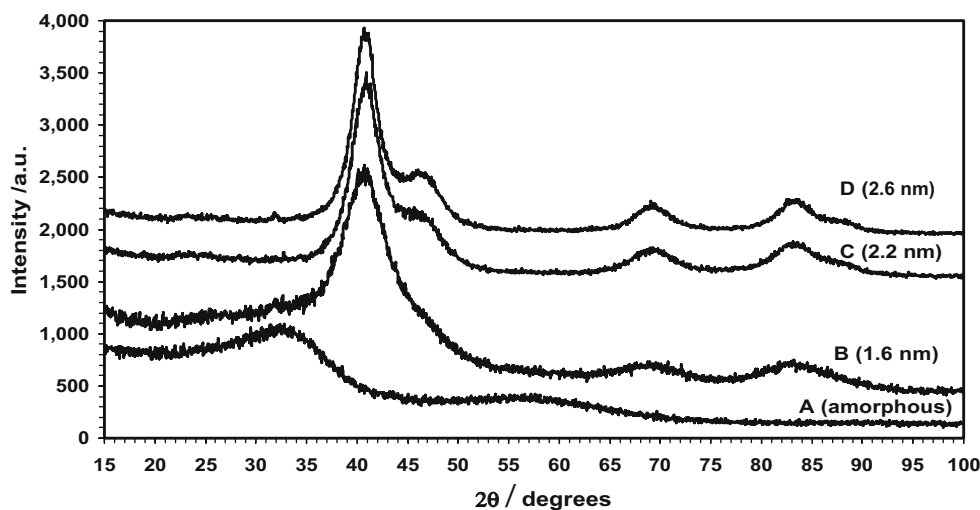


Table 1 Alloy composition and particle size as derived by XRD

Catalyst batch	Composition	Peak position/ 2θ deg (CuKα) 220 reflection	Lattice parameter (nm)	Density PtRu alloy (g cm ⁻³)	Powder particle size (nm)	Pt(%) in the alloy	Ru (%) in the alloy
A	85% (Ru–Pt)Ox/C	–	–	–	1.3 ^a	52	48
B	85% Ru–Pt/C	68.836	0.386	17.1	1.6	48	52
C	85% Ru–Pt/C	69.132	0.384	17.3	2.2	33	67
D	85% Ru–Pt/C	69.133	0.384	17.3	2.6	33	67

^a TEM analysis

structure. The atomic radius of Ru is slightly smaller than Pt, i.e. 0.133 vs. 0.139 nm, respectively; metallic Ru crystallises in the hexagonal structure (JCPDS 60–663), whereas, Platinum in the cubic structure (JCPDS 40–802). The PtRu alloy in our catalysts has the fcc structure. Interestingly, the crystalline alloy composition for the catalysts with larger particle size as derived from XRD indicates an excess of Ru with respect to the total composition derived from XRF (Pt/Ru atomic ratio equal to 1). Because no other crystalline phase related to PtOx or RuOx was identified in the XRD patterns and having used a calibration curve obtained with bulk alloys [10], it is derived that this curve could not be appropriate for nanoparticles. In fact, a shift towards higher Bragg angles was already observed for pure Pt nanoparticles highly dispersed on a carbon support [11]. Alternatively, because the extent of reduction of amorphous metal oxides and, thus, the depth of reduced metallic shell layer above the oxide core depends on both temperature and time of reduction, an oxide core of variable composition may remain beneath of the metallic shell not easily detected by XRD.

TEM images of the catalysts (Fig. 2a) indicate a high degree of agglomeration because of the high concentration of metal particles on carbon. TEM analysis confirms the increase in particle size of the active phase in the electrodes (Fig. 2b) with respect to the raw powder previously observed from XRD. Moreover, particle size of the amorphous oxide catalyst can be obtained, and a value of about 1.3 nm is determined for the powder and 1.5 nm for the electrode.

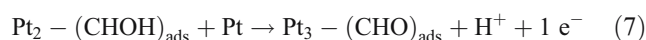
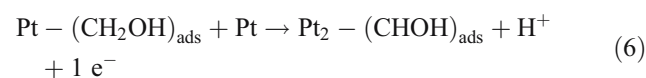
Cyclic voltammetry

A comparison of the voltammetric profiles for the Pt–Ru/C catalysts at a sweep rate of 0.02 V s⁻¹, in the working solution at 30 and 50 °C, are given in Fig. 3. It is clearly observed that, as the temperature is increased, the onset potential for the oxidation of methanol shifts negatively and the oxidation current increases for each catalyst. At the highest temperature, the onset of methanol oxidation during the forward sweep is approximately 0.30 V vs. RHE for A

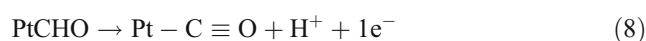
(1.3 nm) and D (2.6 nm) catalysts, whereas for the B (1.6 nm) and C (2.2 nm) catalysts with intermediate particle size is about 0.25 V vs. RHE.

Comparing the behaviour of catalysts A–D, it is concluded that catalyst A with amorphous properties is the worst for methanol oxidation, possibly because of the significant amount of metal oxide that inhibits this reaction, especially the dehydrogenation [1]. Whereas catalyst D, characterised by a large particle size, especially in the electrode form (see Fig. 2b), develops very low currents, only slightly higher than the amorphous oxide. Finally, the best catalysts for methanol oxidation were B and C catalysts with particle size of 1.6 and 2.2 nm, as it is seen in Fig. 3. Accordingly, the intermediate particle size appears to be the most appropriate solution because of the presence of both a well-defined fcc crystalline structure (with respect to the amorphous sample) and higher number of catalytic sites with respect to the catalyst composed of big particles.

The electro-oxidation of methanol on Pt–Ru catalysts proceeds through the mechanism (sequence of non-elementary reaction steps) described below. First, a sequence of dehydrogenation steps gives rise to adsorbed methanolic residues, according to the following scheme [1]:



A surface rearrangement of the methanol oxidation intermediates gives carbon monoxide, linearly or bridge bonded to Pt sites, as following:



or

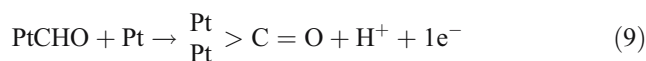
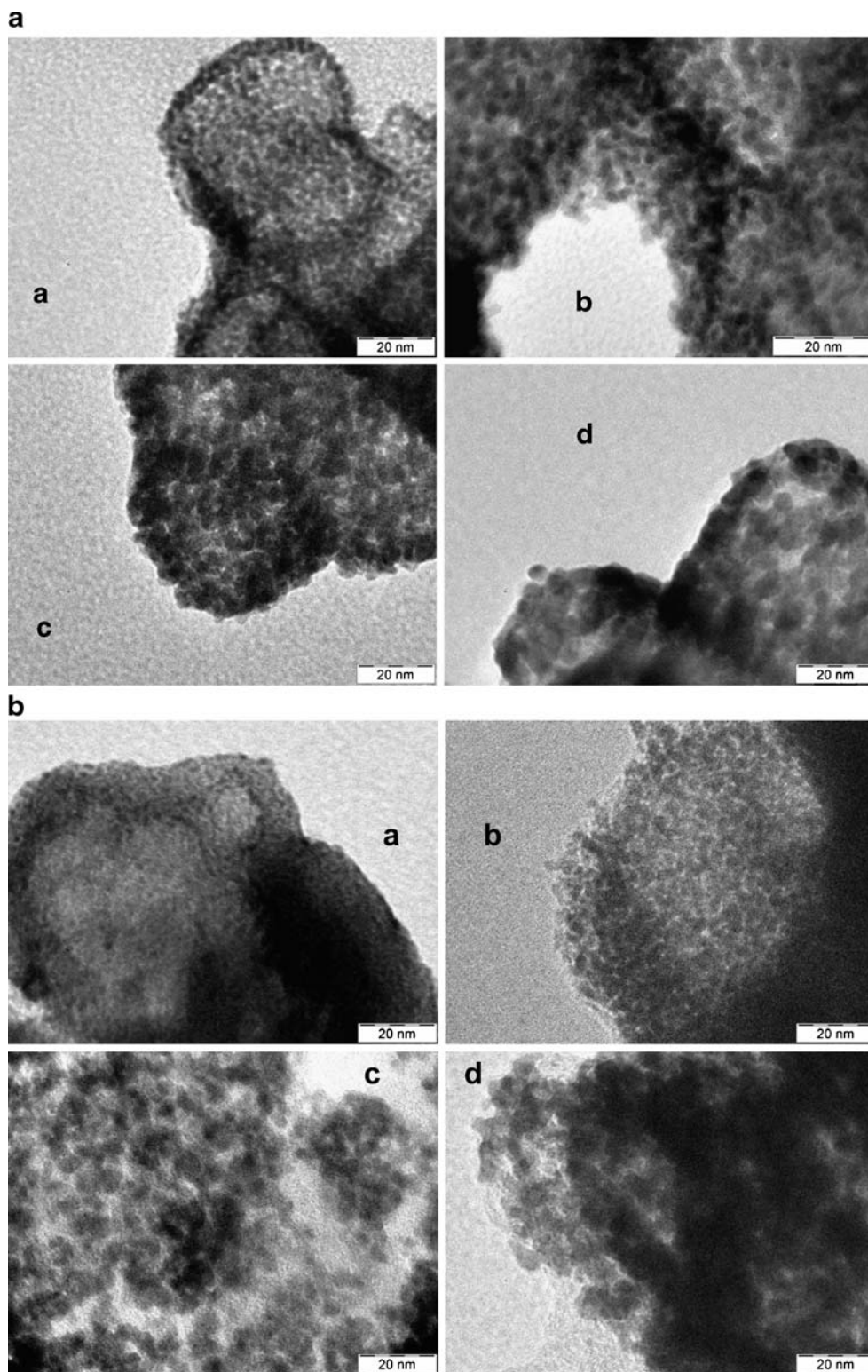
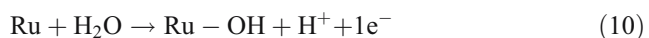


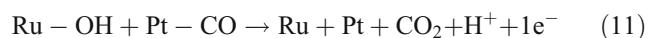
Fig. 2 **a** TEM micrographs of *A* amorphous, *B* 1.6 nm, *C* 2.2 nm and *D* 2.6 nm Pt–Ru/C catalysts. **b** TEM micrographs of Pt–Ru/C catalysts after electrode preparation. *A*, *B*, *C* and *D* refer to the catalysts reported in Table 1



At suitable electrode potentials (0.2 V vs. RHE), water discharging occurs on Ru sites with formation of Ru–OH groups at the catalyst surface [1, 4]:



The final step is the reaction of Ru–OH groups with neighbouring methanolic residues adsorbed on Pt to give carbon dioxide (bifunctional mechanism):



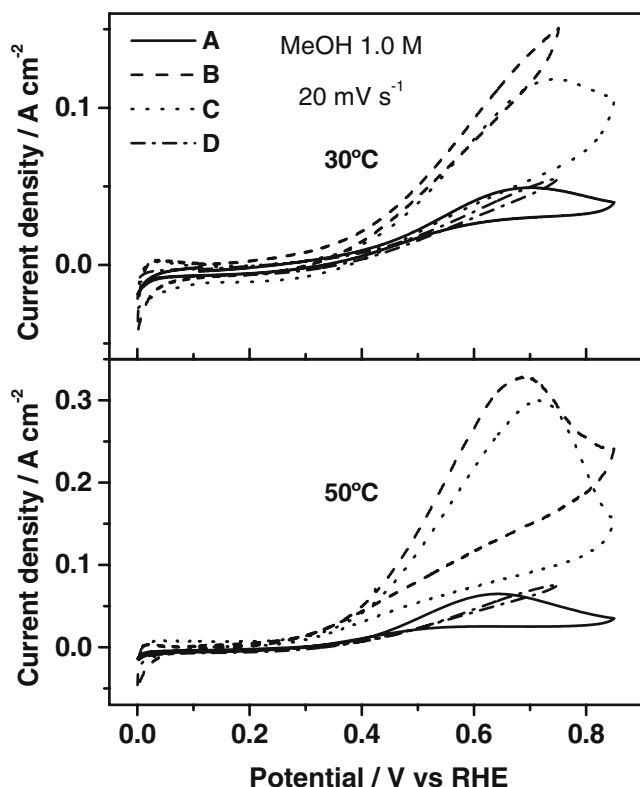


Fig. 3 Voltammetric profiles for the Pt–Ru/C catalysts at a sweep rate of 0.02 V s^{-1} in 1 M methanol and 0.1 M H_2SO_4 solution at 30 and 50 °C

The rate-determining step (rds) for methanol oxidation at PtRu catalysts at medium temperatures (60 °C) is usually associated with CO removal, whereas at room temperature,

the initial dehydrogenation process also plays a significant role [1, 4].

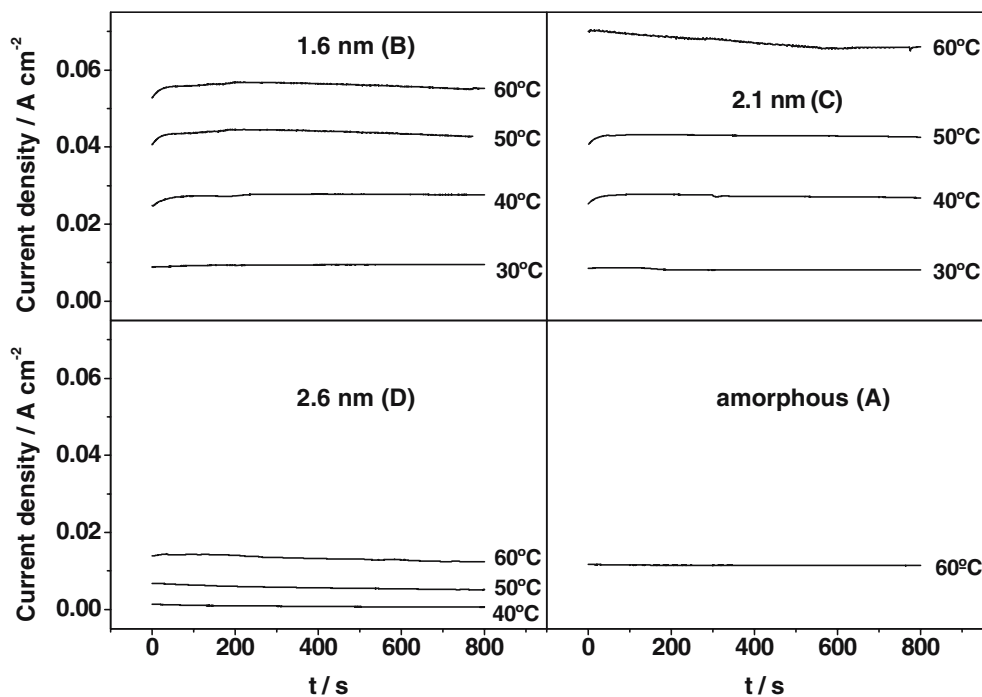
Stationary measurements

Stationary chronoamperometric curves were measured at 0.4 V vs. RHE (this potential represents a typical operating condition of a low-temperature DMFC anode) at different temperatures (Fig. 4). In all cases, the stationary current increases with the temperature; in the case of catalysts A (1.3 nm) and D (2.6 nm), the performance is poor; for all catalysts, even at 60 °C, a slight decay is always present. The catalyst A exhibits very low stationary current for methanol oxidation below 50 °C (not shown); at 60 °C, the current is comparable to the D catalyst. The best catalysts for the oxidation of methanol at this potential are B and C, in agreement with the voltammetric studies. For $T < 50$ °C, the best performance is achieved with catalyst B (1.6 nm), whereas for $T = 60$ °C, catalyst C (2.2 nm) shows higher currents (the current is similar for both catalysts at 50 °C). This indicates that the effect of active surface area that is larger for catalyst B than C (see “Polarisation experiments”) is prevailing at low temperatures provided that the structure is crystalline.

Assuming that PtRu particles have a spherical shape as derived from TEM and that the degree of agglomeration is similar for all the catalysts, the correlation between the metal surface area (MSA) and XRD-derived particle size is [12]:

$$\text{MSA} = 6 \cdot 10^4 / (\rho \cdot d) \quad (12)$$

Fig. 4 Chronoamperometric curves measured at 0.4 V vs. RHE for the Pt–Ru/C catalysts at different temperatures



where ρ (g cm^{-3}) is the density of Pt–Ru alloy and d (\AA) is the average particle size. The ρ values for each composition are derived from XRD data as follows [12]:

$$\rho = \frac{\text{Unit cell weight}}{\text{Unit cell volume}} = 4 \times 10^{24} \frac{(X_{\text{Pt}} \text{FW}_{\text{Pt}}) + (X_{\text{Ru}} \text{FW}_{\text{Ru}})}{(a_{\text{fcc}})^3 N_{\text{A}}} \quad (13)$$

where X_{Pt} and X_{Ru} are the atomic fractions of Pt and Ru, FW_{Pt} and FW_{Ru} are the formula weights (g mol^{-1}) of Pt and Ru, a_{fcc} (\AA) is the lattice parameter, N_{A} (mol^{-1}) is the Avogadro number.

According to this formula, the maximum theoretical surface area increases as the mean particle size and the density ρ decrease. As the density is quite similar for the catalysts (Table 1), the surface area of the catalyst B is higher than catalyst C as further confirmed by CO-stripping experiments (see “CO stripping”).

Polarisation experiments

Polarisation curves for the electrochemical oxidation of 1 M methanol in the working solution at 30, 40, 50 and 60 °C for the four different catalysts are shown in Fig. 5. The experiments start from the OCP in the positive scan direction up to 0.6 V at 0.002 V s^{-1} . Also in this case, an activation effect of the temperature is observed. From Fig. 5, it is also possible to establish the catalyst with the highest catalytic activity at different temperatures. In the potential range studied, catalyst B (1.6 nm) is the best for temperatures below 50 °C, whereas the largest current above 50 °C is obtained with catalyst C (2.2 nm). Again,

catalysts A (1.3 nm) and D (2.6 nm) present a very low activity towards methanol oxidation. These results are in agreement with those obtained with cyclic voltammetry and chronoamperometry.

The analysis of temperature effect is investigated in the Arrhenius plot ($\log I$ vs. $1/T$) at 0.45 V vs. RHE (Fig. 6). This potential was selected because there was no significant oxidation current for the amorphous catalyst at 0.4 V (RHE). The curves show an increase of the current density over the whole temperature range for all the catalysts. The slope is similar with the exception of catalyst B, indicating a lower activation energy.

Figure 6 shows that the activation energy is high for catalyst A (amorphous) and becomes much lower for metallic catalysts where, however, it strongly increases with particle size and possibly with Ru enrichment. It is well known that the methanol and CO oxidation processes are structure-sensitive reactions [1]. Wieckowski et al. [13] showed for Pt–Ru surfaces that the catalytic activity is maximised on (111) crystallographic planes, and it decreases for high Miller index planes as well as in the presence of lattice defects. The small activation energy for the crystalline catalyst B compared to the amorphous catalyst A is possibly due to the absence of crystallographic order in this latter. Yet, the increase of the Ru content in the alloy possibly limits the dehydrogenation of methanol that is favoured by the presence of three neighbouring Pt sites; thus, the activation energy increases as the Ru content in the crystalline alloy increases.

CO stripping

In the low-temperature range, two reaction steps significantly influence the methanol oxidation, i.e. dehydrogena-

Fig. 5 Polarization curves for the electrochemical oxidation of 1 M methanol at 30, 40, 50 and 60 °C for the four different Pt–Ru/C catalysts

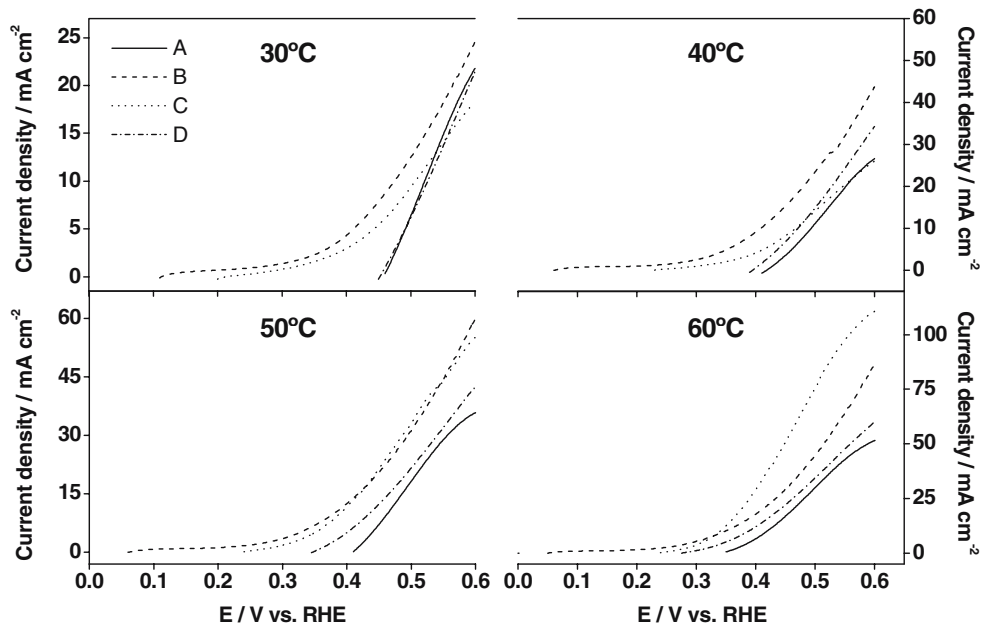
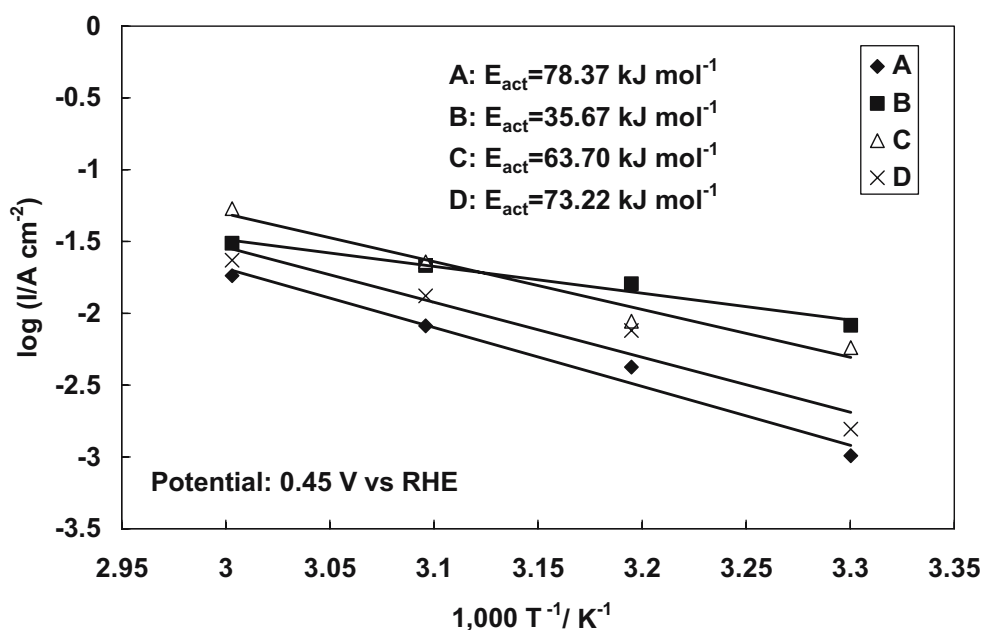


Fig. 6 Arrhenius plot and activation energies at 0.45 V vs. RHE for the different Pt–Ru/C catalysts



tion and carbon monoxide removal [1]. To get better insights on how the methanol oxidation is related to carbon monoxide removal, CO stripping was investigated for the most-performing catalysts (B and C) with intermediate particle size (Fig. 7). The stripping profile for both catalysts is similar at 25 °C; the onset potential for the oxidation is observed at about 0.35 V and the peak potential around

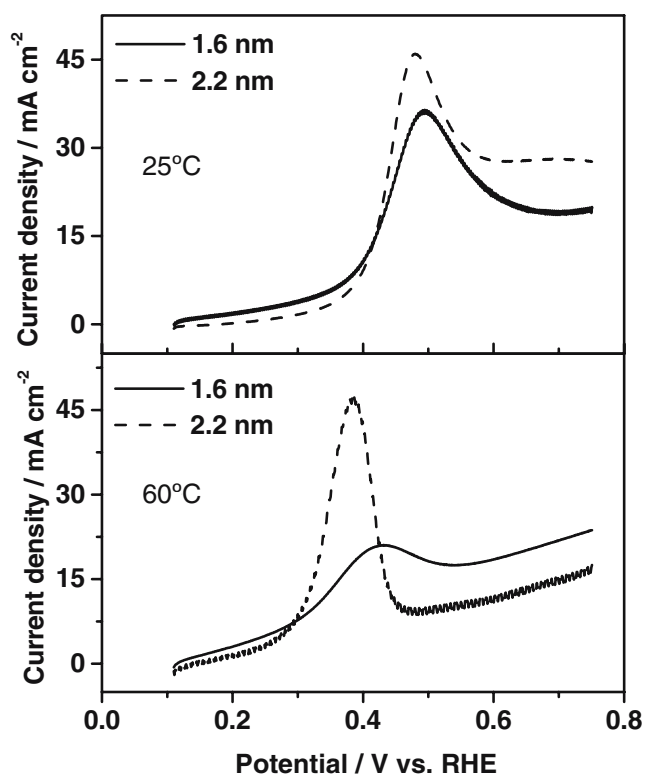


Fig. 7 CO stripping analysis for catalysts B (1.6 nm) and C (2.2 nm) at 25 and 60 °C

0.48 V vs. RHE. However, at 60 °C, the CO-stripping profiles differ significantly. Firstly, the stripping peak potentials for both catalysts are shifted to more negative potentials with respect to 25 °C. In the case of catalyst C (2.2 nm), a well-defined peak is observed at 0.38 V vs. RHE, whereas for catalyst B, a broader and smaller CO-stripping peak appears at around 0.43 V vs. RHE. The amount of adsorbed CO is significantly larger for the catalyst with 2.2 nm particle size that shows a well-defined fcc structure than the sample with smaller (1.6 nm) particle size, characterised by lower shift of reflections in the XRD pattern. Furthermore, at 60 °C, a significant decrease in the amount of adsorbed CO is recorded for the catalyst B with respect to 25 °C. The XRD pattern of the latter sample shows a clear evidence of crystalline structure, but the structure is not well defined as in the catalysts C and D with larger particle size. Possibly, the surface arrangement of atoms in this catalyst is that of the fcc crystallographic structure but the spatial confinement and chemical properties may significantly differ from catalysts C and D. Catalyst B results in a compromise between crystalline structure and amorphous properties that are derived from the surface contribution (more than 50% of the atoms in each particle are located on the surface). This may cause the small activation energy observed above (“Polarisation experiments”). On the other hand, the large activation energy recorded in the amorphous catalyst (“Polarisation experiments”) is derived from the absence of a proper surface arrangement of catalytic sites.

The above results indicate that CO adsorption may be significantly influenced by the temperature, the size of the Pt–Ru particles, etc. Generally, the CO adsorption on Pt is quite a irreversible process at low temperatures with the

onset of CO desorption appearing only at 120 °C [14]. Conventional Pt–Ru catalysts show a significantly larger degree of CO tolerance than Pt at lower temperatures (80 °C). Possibly, Pt–Ru catalysts in the low particle size range adsorb lower amount of CO mainly because of the fact that surface sites are generally more oxidised being the thermal reduction in hydrogen carried out under mild conditions. This would reflect an increase of CO tolerance but lower capability to adsorb methanolic residues (CO-like species) that are reaction intermediates in the methanol oxidation process. This would not favour the methanol oxidation at high temperatures on the catalyst with small particle size; whereas at 30 °C, the adsorption of CO-species on the catalyst with particle size of 1.6 nm is still quite effective, and it shows, at this temperature, good catalytic activity towards methanol oxidation as compared to the catalysts with lower particle size.

Assuming that at 25 °C the CO adsorption process on these catalysts approaches the saturation (monolayer) and taking into account a CO-stripping charge of 420 μC per real cm^2 of active surface, the corresponding active surface area is about 27 m^2/g and 23 m^2/g for the catalyst B and C, respectively. These values are smaller than the typical active surface area of the state-of-art fuel cell electrocatalysts (typically, 50 m^2/g for a Pt particle size of 3 nm and Pt loading in the electrode of about 0.5 mg cm^{-2} [14]). Possibly, the significant degree of agglomeration of the PtRu particles, the high metal loading and small triple-phase boundary significantly reduce the active surface area. Yet, it is confirmed that the smaller is the catalyst particle size the larger is the surface area for CO adsorption.

Discussion

The catalyst activities in increasing order for methanol oxidation show a maximum for a Pt–Ru particle size in the range between 1.6 and 2.2 nm, provided that the structure is crystalline; the catalyst with smaller particle size (1.6 nm) is more active below 50 °C; whereas, the catalyst with 2.2 nm particle size is more active at 60 °C. Amorphous catalysts show poor activity because of the absence of proper arrangements of atoms on the surface, being the methanol oxidation a structure-sensitive process. As the particle size increases above 2.2 nm, the loss of surface area causes a decrease of catalytic activity.

The differences in catalytic activity towards the methanol oxidation reaction may not only be related to the effect of particle size but also to the surface chemistry that can be different for the various catalysts. Generally, catalysts with smaller particle size are more oxidised on the surface, and it is well known that the presence of Pt and Ru oxides on the surface in the amorphous catalyst does not favour dehydrogenation [1].

With regard to the surface chemistry, the behaviour of the catalysts A–D can be thus summarised as follows:

Catalyst A (amorphous) shows poor catalytic activity because of significant content of oxides on its surface. This does not permit breaking of C–H bonds in methanol.

Catalyst B (1.6 nm) appears to have the highest efficiency for the methanol oxidation reaction at low temperatures. Possibly, the larger Pt content in the alloy allows an enhancement of methanol oxidation rate at low temperatures. It was pointed out before that three neighbouring Pt sites are necessary for methanol dehydrogenation. The initial dehydrogenation may be the rds at very low temperatures. Furthermore, the effect of strong spatial confinement and oxidation states on the surface (this catalyst was reduced under mild conditions with respect to catalysts C and D) determines an unusual behaviour towards CO adsorption with temperature. At high temperatures, water discharging on Ru sites limits the process much more significantly than the dehydrogenation step [1].

Catalyst C (2.2 nm) provides the best catalytic activity at higher temperatures (above 50 °C). It seems that the alloy composition more rich in Ru is responsible for the change in the catalytic properties. Structural effects may also determine this behaviour. As discussed above, the (111) crystallographic planes play the highest catalytic activity for the Pt–Ru single crystals [13, 15]. Accordingly, the fraction of these planes increases with the particle size, but simultaneously, the surface area decreases [5]. A particle size of 2.2 nm may represent a good compromise. CO-stripping studies indicate that, while the temperature increases, the onset potential for CO_{ads} oxidation shifts to negative values more significantly than catalyst B, and no significant changes in the CO coverage are observed.

Catalyst D (2.6 nm) is slightly better than the amorphous (A) catalyst but the catalytic activity is affected by the decrease in surface area, especially after membrane and electrode assembly preparation (see “TEM analysis”). Alternatively, it may be hypothesised as a speculative hypothesis that the higher reducing temperature for this catalyst may have induced surface enrichment in one of the two elements. As stated above, it is well known that methanol dehydrogenation occurs preferably at three neighbouring Pt sites [1, 16], and then if the surface is rich in Ru, insufficient sites are available for methanol oxidation. On the other hand, a large Pt content on the surface may cause a loss of catalytic activity because of the lack of bifunctional mechanism (see “Methanol oxidation mechanism,” Eq. 11) that plays a major role in the methanol oxidation on Pt–Ru catalysts [16]. Unfortunately, conventional surface analysis, e.g. by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), does not permit an appropriate information on the surface composition for such small particles, as it also reflects the bulk properties. Typical analysis depth for

XPS experiments is about 5 nm, thus well above the particle size of the present catalysts. Ion-scattering techniques may be more appropriate. Furthermore, because various parameters govern the electro-catalytic behaviour, it is difficult to highlight clearly the role of particle size and alloy composition. It is necessary to tailor precisely the alloy composition to evaluate the effect of the particle size only or vice versa. Further studies could be addressed on this direction.

Conclusions

Carbon supported PtRu catalysts were prepared from the amorphous oxides (85% PtOx–RuOx/Vulcan XC 72) by reduction in a hydrogen stream to form metallic alloys with different particle size (1.6, 2.2 and 2.6 nm); the amorphous sample was also investigated for comparison. Methanol electro-oxidation appears to be promoted by the catalysts with intermediate particle size. This is attributed to a suitable compromise between crystalline properties and MSA. In the lower temperature range (<50 °C), the performance of the catalyst with 1.6 nm average particle size prevails probably because of a less-irreversible adsorption of CO-like reaction intermediates. The coverage of such species on this catalyst decreases at higher temperatures causing a decrease of the reaction rate that is generally proportional to the surface concentration of reaction intermediates. Accordingly, the catalyst with 2.2 nm average particle size gives rise to the best performance at temperatures higher than 50 °C. This indicates that appropriate tailoring of the particle size in

the Pt–Ru catalysts could be advantageous for the specific application including low- or high-temperature DMFCs as well as reformate-air fuel cells.

Acknowledgements CNR-ITAE authors acknowledge the support from “Regione Piemonte” through the Micro Cell project (Delibera della Giunta Regionale n° 25-14654 del 31/01/05). Garcia thanks the MEC for a FPI grant.

References

1. Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V (2001) *Fuel Cells* 1:133
2. Pastor E, Wasmus S, Iwasita T, Arèvalo MC, Gonzalez S, Arvia AJ (1993) *J Electroanal Chem* 350:97
3. Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross PN Jr (1995) *J Catal* 154:98
4. Ren X, Zelenay P, Thomas S, Davey J, Gottesfeld S (2000) *J Power Sources* 86:111
5. Kinoshita K (1990) *J Electrochem Soc* 137:845
6. Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, Van Schalkwijk W (2005) *Nature Mater* 4:366
7. Petrow HG, Allen RJ (1976) *US Patent* 3(992):331
8. Aricò AS, Baglio V, Di Blasi A, Modica E, Antonucci PL, Antonucci V (2003) *J Electroanal Chem* 557:167
9. Aricò AS, Creti P, Kim H, Mantegna R, Giordano N, Antonucci V (1996) *J Electrochem Soc* 142:3950
10. Gasteiger HA, Ross PN Jr, Cairns E (1993) *J Surf Sci* 67:293
11. Starz KA, Auer E, Lehmann T, Zuber R (1999) *J Power Sources* 84:167
12. Arico' AS, Antonucci PL, Modica E, Baglio V, Kim H, Antonucci V (2002) *Electrochim Acta* 47:3723
13. Chrzanowski W, Wieckowski A (1998) *Langmuir* 14:1967
14. Srinivasan S, Mosdale R, Stevens P, Yang C (1999) *Annu Rev Energy Environ* 24:281
15. Chrzanowski W, Kim H, Wieckowski A (1998) *Catal Letters* 50:69
16. Antolini E (2003) *Mater Chem Phys* 78:563

Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells

E. ANTOLINI¹, J.R.C. SALGADO¹, L.G.R.A. SANTOS¹, G. GARCIA¹, E.A. TICIANELLI¹, E. PASTOR² and E.R. GONZALEZ^{1,*}

¹Instituto de Química de São Carlos, USP, C.P. 780 São Carlos, SP 13560-970, Brazil

²Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna, 38071, La Laguna, España

(*author for correspondence + 55-0-16-3373-9952, e-mail: ernesto@iqsc.usp.br)

Received 27 July 2005; accepted in revised form 13 September 2005

Key words: electrocatalysis, methanol tolerance, oxygen reduction, PEM fuel cell, Pt–Cr alloy

Abstract

Electrocatalytic activities of various carbon-supported platinum–chromium alloy electrocatalysts towards oxygen reduction in 1 mol l⁻¹ H₂SO₄ and in 1 mol l⁻¹ H₂SO₄/1–3 mol l⁻¹ CH₃OH, were investigated by means of rotating disc electrode experiments and in solid polymer electrolyte direct methanol fuel cells. The activity of these electrocatalysts for methanol oxidation was evaluated using cyclic voltammetry. It was found that Pt₉Cr/C prepared by reduction with NaBH₄ exhibits the lowest activity for methanol oxidation and the highest activity for oxygen reduction in the presence of methanol, in comparison to commercial Pt/C, Pt₃Cr/C and PtCr/C electrocatalysts.

1. Introduction

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are promising electrochemical energy converters for a variety of applications because of the system simplicity. The liquid-feed system does not require any fuel processing equipment and can be operated even at room temperatures. Another advantage of the DMFC is the fact that it does not require complex humidification and heat management modules, as in the hydrogen fed proton exchange membrane (PEM) fuel cell system, because the dilute methanol water mixtures entering the DMFC provide the necessary humidification and heat control. These advantages allow the DMFC to be customized for use in portable electronic devices [1].

The crossover of methanol from the anode to the Pt-based oxygen cathode is one of the major practical problems limiting the performance of the direct methanol fuel cell [2–6]. The mixed potential, which results from the oxygen reduction reaction and the methanol oxidation occurring simultaneously, reduces the cell voltage, generates additional water and increases the required oxygen stoichiometric ratio.

To overcome this problem, a common action is to test the activity for the oxygen reduction reaction (ORR) in the presence of methanol of some platinum alloys with first-row transition metals which present a higher activity for the ORR than pure platinum in low temperature fuel cells operated on hydrogen, and use them as DMFC cathode electrocatalysts [7–12]. The improvement in the

ORR electrocatalysis has been ascribed to different factors such as changes in the Pt–Pt interatomic distance [13], the surface area [14] and, particularly, the Pt electronic configuration [15]. Toda et al. [15] proposed a new mechanism for the enhancement of the ORR on Pt–M alloys, based on an increase of d-electron vacancies of the thin Pt surface layer caused by the underlying alloy. On the basis of their model, such an increase of 5d vacancies leads to an increased 2π electron donation from the oxygen to the surface Pt atoms, resulting in an increased O₂ adsorption and a weakening of the O–O bond, enhancing in this way the kinetics of the ORR. In a work with X-ray absorption spectroscopy (XAS), Mukerjee et al. [16] explained the enhanced electrocatalysis of Pt-based alloys on the basis of the interplay between the electronic (Pt d-vacancy) and geometric factors (Pt coordination number) and their effect on the chemisorption behaviour of OH species from the electrolyte.

The ensemble effects where the dilution of the active component with the catalytically inert metal changes the distribution of active sites, open different reaction pathways [17], and can explain the enhanced methanol-resistance of the Pt-based alloys. The dissociative chemisorption of methanol requires the existence of several adjacent Pt ensembles [18, 19]. Thus the presence of atoms of the second metal around Pt active sites could block methanol adsorption on Pt sites due to a dilution effect. Consequently, methanol oxidation on the binary-component electrocatalyst is reduced. On the

other hand, oxygen adsorption, which usually can be regarded as dissociative chemisorption, requires only two adjacent sites.

The oxygen-reduction kinetics on carbon-supported nanosized Pt–Cr alloy catalysts was studied by Yang et al. [7] using the rotating disk electrode technique in pure and methanol-containing electrolytes. The Vulcan XC-72 carbon-supported Pt–Cr alloy catalysts with different Pt/Cr atomic ratios were prepared via a Pt-carbonyl route. The bimetallic Pt–Cr alloy catalysts with the different Pt/Cr atomic ratios exhibited much higher methanol tolerance during the ORR than the Pt/C catalyst. Furthermore, the catalytic activity for methanol oxidation on the Pt–Cr alloy electrocatalysts was much lower than that on the Pt/C electrocatalyst.

In this work, carbon supported Pt–Cr electrocatalysts were prepared by reduction with NaBH_4 and the electrochemical properties were compared with commercial Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ and PtCr/C . Studies were made using the thin film rotating disk electrode technique in pure and methanol-containing electrolytes, and also in a direct methanol fuel cell (DMFC).

2. Experimental

Commercially available Pt-based fuel cell electrocatalysts provided by E-TEK (Natick, MA), were 20 wt. % Pt supported on Vulcan XC-72 carbon black (Cabot), Pt_3Cr and PtCr alloy electrocatalyst, also 20 wt. % metal on Vulcan XC-72.

2.1. Preparation of the carbon supported Pt–Cr electrocatalyst

The carbon supported Pt–Cr electrocatalyst was prepared by reduction of the ionic precursors (in the atomic ratio 75:25) with sodium borohydride [20, 21]. The electrocatalyst was prepared by impregnating high surface area carbon (Vulcan XC-72) with a chloroplatinic acid solution and a chromium chloride ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solution. The metals were then reduced with a sodium borohydride solution, which was slowly added under sonication. This procedure will be called the borohydride method (BM). The electrocatalyst was 20 wt. % metal on carbon.

2.2. Physical characterization of Pt/C and Pt–Cr/C electrocatalysts

The atomic ratios of the Pt–Cr/C electrocatalysts were determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) coupled to a scanning electron microscopy LEO Mod. 440 with a silicon detector with Be window and applying 20 keV.

X-ray diffractograms of the electrocatalysts were obtained in a universal diffractometer Carl Zeiss-Jena, URD-6, operating with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) generated at 40 kV and 20 mA. Scans were done at

3° min^{-1} for 2θ values between 20 and 100° . In order to estimate the particle size from XRD Scherrer's equation was used [22]. For this purpose, the (220) peak of the Pt fcc structure around $2\theta = 70^\circ$ was selected. In order to improve the fitting of the peak, recordings for 2θ values from 60 to 80° were done at $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$. The lattice parameters were obtained by refining the unit cell dimensions by the least squares method [23].

2.3. Electrode preparation and electrochemical characterization of Pt/C and Pt–Cr/C electrocatalysts

A conventional one-compartment glass cell with a Luggin capillary was used in the electrochemical experiments employing liquid electrolyte. A large area platinized platinum foil served as the counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) system was used as the reference electrode. These experiments were carried out in $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, prepared from high purity reagents (Merk) and water purified in a Milli-Q (Millipore) system. The electrolyte was saturated with pure N_2 or O_2 gases (White Martins), depending on the experiments.

Experiments were carried out in the range of potentials from 1.1 to 0.1 V using an AUTOLAB potentiostat (PGSTAT30). Steady state polarization curves were recorded at several rotation rates to evaluate the ORR kinetic parameters. All the experiments were conducted at room temperature ($25 \pm 1^\circ \text{C}$).

The working electrodes were composed of the metal/C catalysts deposited as a thin layer over a pyrolytic graphite disk of a rotating ring/disk electrode (RRDE). A pyrolytic carbon disk, 5 mm diameter (0.196 cm^2) was used as substrate for the metal/C catalyst. An aqueous suspension of 1.0 mg ml^{-1} of the metal/C was prepared by ultrasonically dispersing it in pure water (Millipore). An aliquot of the dispersed suspension was pipetted on the top of the pyrolytic carbon substrate surface and dried at ambient temperature. After preparation, the electrode was immersed into the deaerated $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. In the RRDE system, the ring electrode (platinum) was used to sensor the H_2O_2 produced in the working disk electrode. This was made by measuring the magnitude of the H_2O_2 oxidation current at a constant potential of 1.2 V vs. RHE, where the oxygen reduction current is negligible.

The ORR was also studied in the presence of $1\text{--}3 \text{ mol l}^{-1}$ methanol solutions in H_2SO_4 . Before each experiment, the electrode support was polished with a Al_2O_3 suspension in water, particle size $0.05 \mu\text{m}$, and cleaned ultrasonically in high purity water for 2 min.

In order to test the electrochemical behaviour in a single DMFC fed with methanol/oxygen, the electrocatalysts were used to make two layer gas diffusion electrodes (GDE). A diffusion layer was made with carbon powder (Vulcan XC-72) and 15 wt. % polytetrafluoroethylene (PTFE) and applied over a carbon cloth (PWB-3, Stackpole). On top of this layer, the electrocatalyst was applied in the form of a homogeneous dispersion of Pt–Cr/C, or Pt/C, Nafion[®] solution

(5 wt. %, Aldrich) and isopropanol (Merck). All the GDEs were made to contain 1 mg Pt cm⁻².

For the direct methanol single cells studies, the electrodes were hot pressed on both sides of a Nafion® 117 membrane at 125 °C and 50 kg cm⁻² for 2 min. Before using them, the Nafion® membranes were treated with a 3 wt. % solution of H₂O₂, washed and then treated with a 0.5 mol l⁻¹ solution of H₂SO₄. The geometric area of the electrodes was 4.62 cm², and the anode material was 20 wt. % Pt/C E-TEK. The cell polarization data at 90 °C were obtained by circulating a 2 mol l⁻¹ aqueous methanol solution at the anode and oxygen at 3 atm pressure at the cathode.

3. Results and discussion

The composition of the Pt–Cr/C electrocatalysts was determined by EDX analysis. As shown in Table 1, it was found that the EDX composition of the commercial Pt₃Cr/C and PtCr/C electrocatalysts was close to the nominal value. On the other hand, the Cr content of the electrocatalyst prepared by the BM was lower than the expected value, 90:10 instead of 75:25. On the basis of the true composition this electrocatalysts will be denoted as Pt₉Cr/C.

Figure 1a shows the X-ray diffraction patterns of Pt₉Cr/C made by the BM and of commercial Pt/C, Pt₃Cr/C and PtCr/C alloy electrocatalysts. Detailed Pt (220) peaks of the binary electrocatalysts are shown in Figure 1b. As indicated in Figure 1, all the XRD patterns clearly show the five main characteristic peaks of the face-centred cubic (fcc) crystalline Pt, namely, the planes (111), (200), (220), (311), and (220). These five diffraction peaks in the Pt–Cr/C alloy electrocatalysts are slightly shifted to higher angles with respect to the corresponding peaks in Pt/C, indicating a contraction of the lattice and alloy formation. No peak for pure Cr and its oxides was found, but their presence cannot be discounted because they may be present in a very small amount or even in an amorphous form. In addition to the five main characteristic peaks of the Pt fcc structure, four weak peaks were found for the PtCr/C electrocatalyst, which were assigned to the superlattice planes of an ordered Pt–Cr alloy phase.

The lattice parameters of Pt/C and Pt–Cr/C alloy electrocatalysts are reported in Table 1. The lattice parameters for all the Pt–Cr/C alloy electrocatalysts are smaller than those for Pt/C and decrease with the increase of Cr content, reflecting a progressive intro-

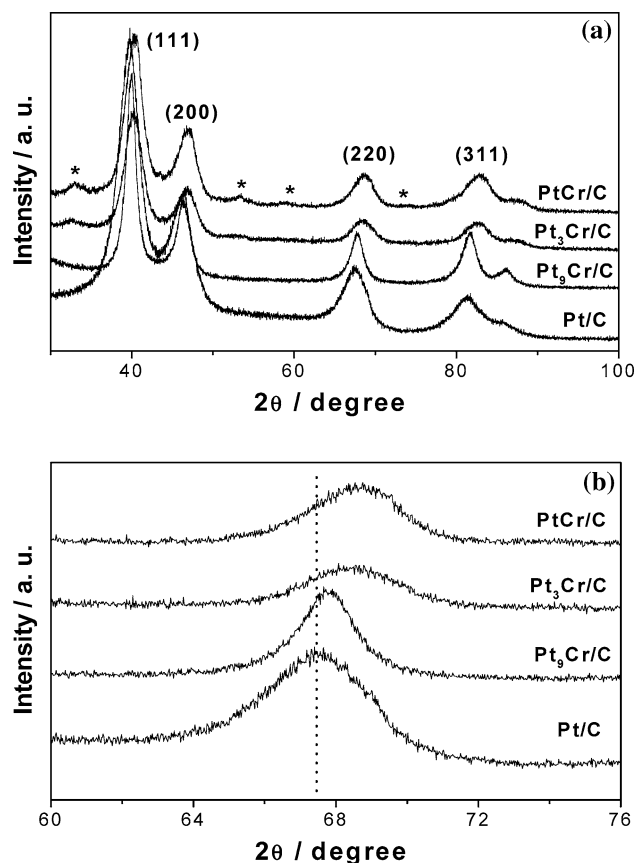


Fig. 1. (a) XRD diffractograms of Pt and Pt–Cr electrocatalysts. (b) Detail of the (220) peaks.

duction of Cr into the alloyed state. Figure 2 shows the plot of the lattice parameter of carbon supported Pt–Cr alloys obtained for the catalysts used in the present work, i.e., the catalyst prepared by the BM and the catalysts from E-TEK, and those found in the literature [7, 16, 24] vs. the Cr content in the catalyst. As expected on the basis of Vegard's law a linear relation between the lattice parameter and the Cr amount was found, except for the catalyst with 50 at. % Cr from E-TEK. The value of the lattice parameter of the PtCr/C E-TEK catalyst was higher than the value expected from Vegard's law, which is indicative of a poor degree of alloying. Also, the diffraction peaks of the binary electrocatalysts are sharper than those of pure platinum indicating a larger metal particle size. The metal particle size, obtained by Scherrer' equation, and the surface area (SA) calculated by the relation $SA (m g^{-1}) = 6 \times 10^3 / \rho d$, where d is the mean metal particle size in nm and ρ is the

Table 1. EDX composition and structural characteristics by XRD analysis of the carbon supported Pt and Pt–Cr electrocatalysts

Catalyst, nominal composition	EDX composition Pt:Cr	Lattice parameter (nm)	Pt–Pt bond distance (nm)	Particle size (nm)	Metal surface area (m ² g ⁻¹)
Pt/C E-TEK	(100)	0.3915	0.2768	2.8	100
Pt–Cr/C BM 3:1	90:10	0.3906	0.2762	4.8	62
Pt–Cr/C E-TEK 3:1	74:26	0.3869	0.2735	3.1	103
Pt–Cr/C E-TEK 1:1	52:48	0.3862	0.2731	3.7	105

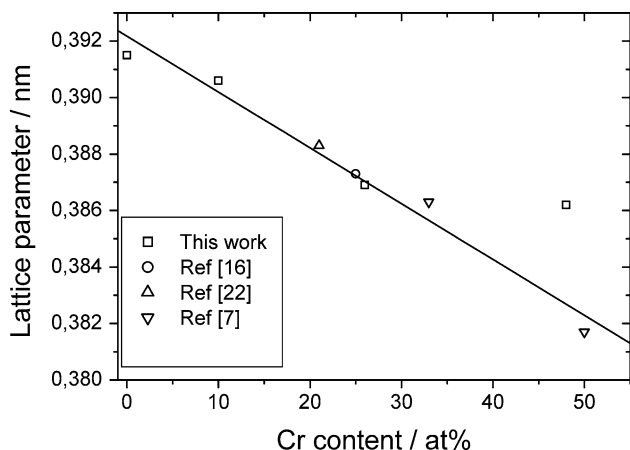


Fig. 2. Dependence of the lattice parameter on the Cr content in the catalyst.

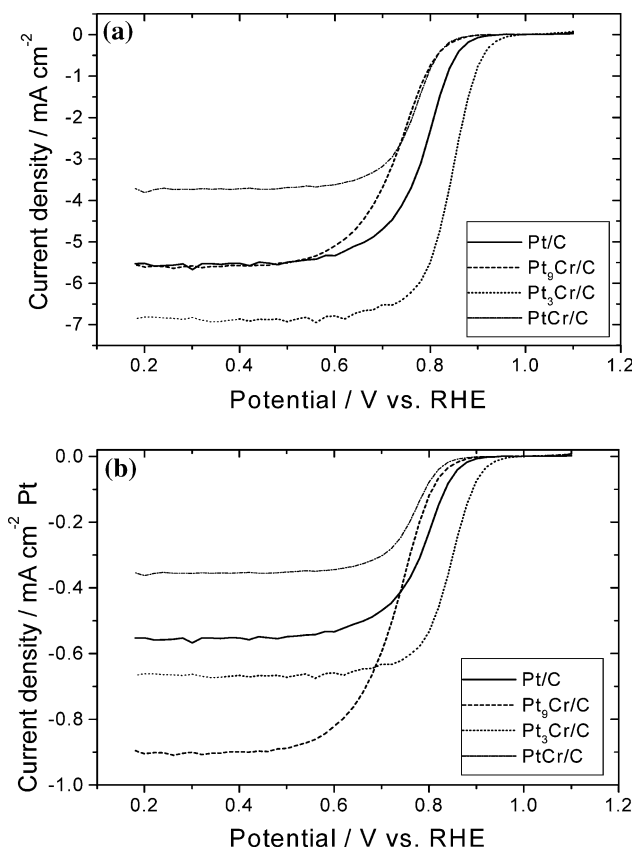


Fig. 3. Steady-state polarization curves for O_2 reduction at 1600 rpm in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ for Pt/C and Pt-Cr/C electrocatalysts. (a) Current density normalized with respect to the geometric area; (b) Current density normalized with respect to the Pt surface area.

density of the Pt or the alloy, are also reported in Table 1.

The experimental results regarding the ORR in pure H_2SO_4 are summarized in Figure 3, where the current density normalized both by the geometric area (Figure 3a) and by the Pt surface area (Figure 3b) is plotted against the potential vs. the reversible hydrogen electrode (RHE). The carbon supported Pt_3Cr alloy electrocatalyst shows the highest activity for the ORR.

The onset potential for oxygen reduction was shifted to more positive potentials and the overpotential at current densities of 1 mA cm^{-2} (geometric area) and 0.1 mA cm^{-2} (Pt surface area) was ca. 60 mV lower compared to pure Pt. The overpotential of the $\text{Pt}_9\text{Cr/C}$ and PtCr/C electrocatalysts at the same current densities were ca. 30–40 mV higher than pure Pt. The limiting current density of $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ was higher than that of Pt/C both in terms of geometric area and in terms of Pt surface area. The low limiting current of PtCr/C is probably due to the presence of a high amount of Cr oxides. The high limiting current per Pt surface area of Pt_9Cr is related to the large particle size of this catalyst. The superior activity of the $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ alloy electrocatalyst can be ascribed to a good combination of both the Pt–Pt bond distance and the Pt 5 *d*-band vacancy. Indeed, both the Pt–Pt distance and the Pt *d*-band vacancies vs. alloy composition plots follow a volcano type relationship [16].

Further characterization of the catalytic activity of the Pt/C and Pt–Cr/C electrocatalysts was made using mass-transport corrected Tafel plots, normalized per mass of Pt in the catalyst layer, as shown in Figure 4, by plotting E vs. $|j^*j_L/(j_L-j)|$, where j_L is the diffusion limiting current. In agreement with previous investigations on supported Pt-based catalysts [25, 26], two linear Tafel regions are observed for the ORR in all Pt/C electrocatalysts. In these experiments, because of the very thin catalyst layer, an oxygen concentration gradient within the flooded-agglomerate region is not expected. Thus, the change of the Tafel slope is related exclusively to the change in the mechanism/kinetics of the oxygen reduction electrocatalysis on the Pt surface, as already proposed for smooth [27] or non-porous Pt layers [28]. As shown in Figure 4, in the potential region above 0.74 V vs. RHE, the mass transport corrected Tafel slope is very similar for Pt/C and all the Pt–Cr/C electrocatalysts, varying from 52 to 56 mV decade^{-1} . In the potential region below 0.74 V vs. RHE, the Tafel slopes are close to 120 mV decade^{-1} . Within the fitting error, the Tafel slope did not show any dependence on

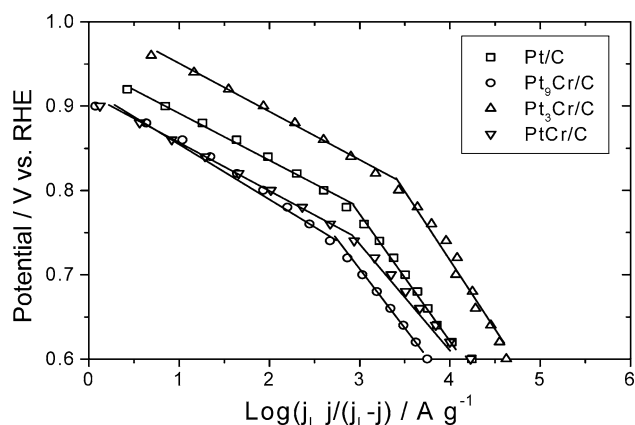


Fig. 4. Tafel plots for the ORR in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (methanol free solution) on Pt/C and Pt–Cr/C catalysts. Current density normalized with respect to the Pt mass.

the composition and structural parameters of the electrocatalysts. Thus, it can be concluded that the addition of chromium to platinum does not involve a change in the reaction mechanism, in agreement with the results of Yang et al. [7] on carbon-supported Pt–Cr alloy electrocatalysts prepared via a Pt-carbonyl route.

The current-potential plots for methanol oxidation in unstirred solutions of $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ and $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ are presented in Figure 5. The methanol-containing electrolyte was previously purged with nitrogen in order to avoid oxygen contamination. It can be seen that the current density for the MOR on Pt₉Cr/C is much lower than that on Pt/C, notwithstanding the larger particle size of this binary catalyst. Indeed, it is known that the activity for methanol oxidation increases with increasing metal particle sizes [29]. Therefore, the current densities increased with increasing Cr content in the alloy, as can be seen in Figure 6, when the current densities normalized for the Pt surface area at 0.7 and 0.8 V are plotted vs. the lattice parameter. The lower MOR activity on Pt₉Cr compared to that of pure Pt can be explained on the basis of the above-mentioned “ensemble effect.” Indeed, it is well established that for methanol oxidation at least three adjacent Pt sites in the

proper spatial arrangement are necessary to activate the chemisorption of methanol [17–19]. For the PtCr/C alloy electrocatalysts, the probability of finding three neighbouring Pt atoms on the surface is lower if no Pt enrichment of the surface takes place. Since the dissociative chemisorption of methanol requires several adjacent Pt ensembles, the presence of methanol-tolerant Cr 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 atoms.

However, the presence of Cr atoms reduces the Pt–CO bond strength substantially, enhancing the oxidation of CO. Indeed, it is known that the strong adsorption of OH and CO on small particles (<5 nm) slows the oxidation of methanol, as a result of a significant increase in the *d*-band vacancy at potentials higher than 0.54 V [30]. But such an increase in Pt *d*-band vacancy is reduced by increasing the content of the non-precious metal in the alloy [16]. Then, the electronic effect of alloying explains the increase of the MOR activity with increasing Cr content in the alloy. Thus, 90:10 seems to be an optimum value of the Pt:Cr ratio that maximizes the ensemble effect and minimizes the removal of CO.

The lower MOR activity of the Pt–Cr electrocatalysts compared to that of Pt was confirmed by measurements of the ORR activity in the presence of methanol. Figures 7 and 8 show the ORR activity for the Pt/C and Pt–Cr alloy electrocatalysts in the presence of 1 and 3 mol l⁻¹ CH₃OH, respectively, with the current density normalized with respect to both the geometric area (Figures 7a and 8a) and the Pt surface area (Figures 7b and 8b). As compared to the ORR in pure H₂SO₄ solution (cf. Figure 3), all the electrocatalysts showed an increase in overpotential for the ORR under the same current density in the presence of methanol.

The significant increase in the overpotential of the ORR on pure Pt and Pt–Cr alloy electrocatalysts is due to the competitive reaction between oxygen reduction and methanol oxidation. But the overpotential of the ORR on the Pt₉Cr electrocatalyst increases less than in pure Pt and in the other PtCr electrocatalysts, as can be clearly seen in Figure 9, where the potentials at the onset of the ORR and at a current density of 1 mA cm⁻² (geometric area) are plotted against the lattice parameter of the alloy. Thus, it seems that to attain a good ORR activity the methanol tolerance of the catalyst is more important (in O₂-free methanol solutions Pt₉Cr is the less active electrocatalyst for methanol oxidation) than the intrinsic ORR activity (Pt₃Cr is the electrocatalyst with the highest activity for oxygen reduction). It is interesting to note that the increase of the potential loss (difference between the potential in the absence and the potential in the presence of methanol) in going from 1 to 3 mol l⁻¹ CH₃OH concentration is higher for the Pt₉Cr catalyst (ca. 50 mV) than for the others catalysts (ca. 10 mV). When the current density was normalized with respect to

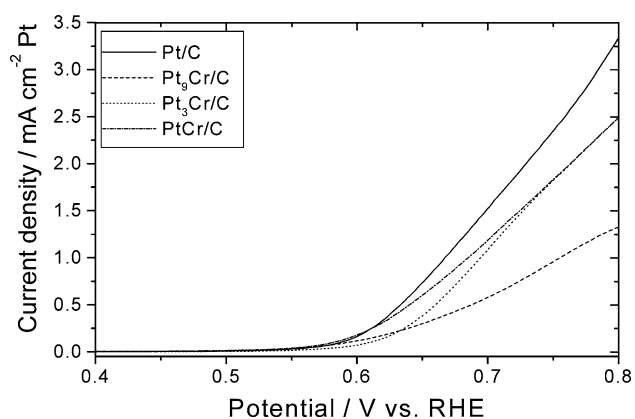


Fig. 5. Anodic scan in 1 mol l^{-1} methanol solution for Pt/C and Pt–Cr/C electrocatalysts. Current density normalized with respect to the Pt surface area.

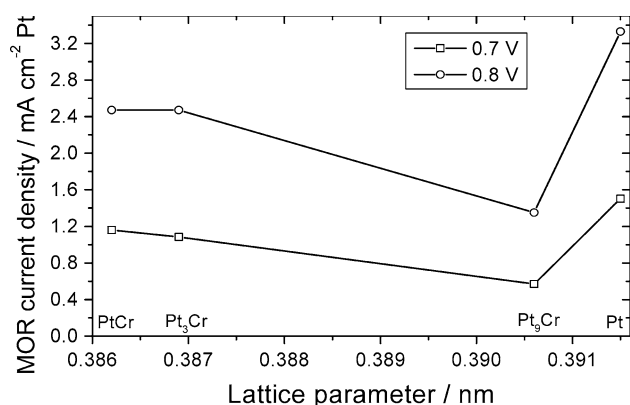


Fig. 6. Dependence of the MOR activity at 0.7 and 0.8 V on the lattice parameter for Pt and Pt–Cr catalysts. Current density normalized with respect to Pt surface area.

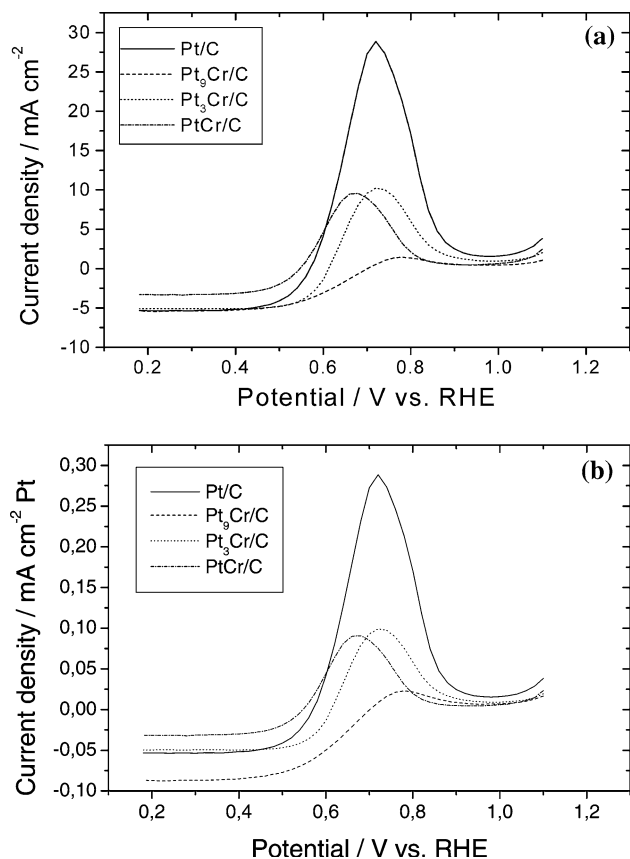


Fig. 7. Steady-state polarization curves for O_2 reduction at 1600 rpm in $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/1 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ for Pt/C and Pt–Cr/C catalysts. (a) Current density normalized with respect to the geometric area; (b) Current density normalized with respect to the Pt surface area.

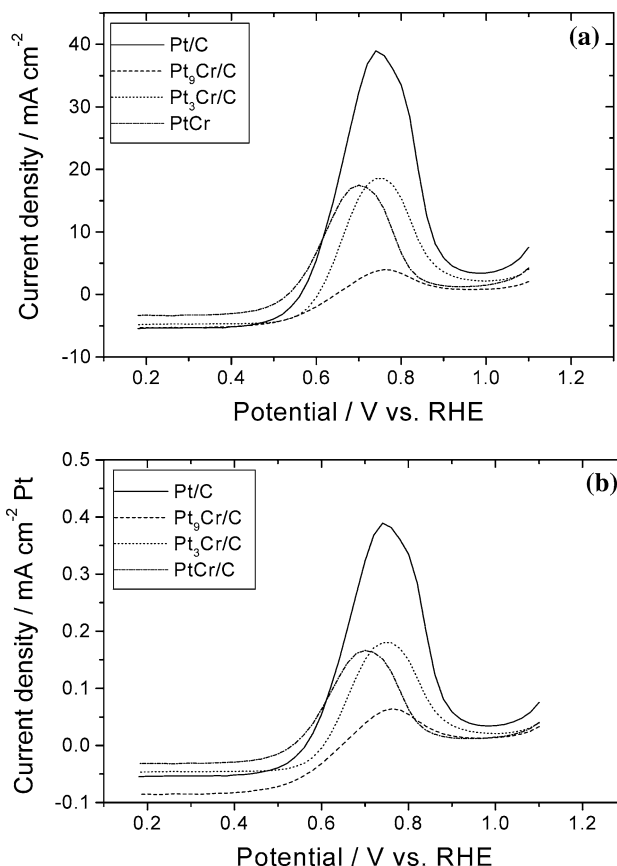


Fig. 8. Steady-state polarization curves for O_2 reduction at 1600 rpm in $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/3 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ for Pt/C and Pt–Cr/C catalysts. (a) Current density normalized with respect to the geometric area; (b) Current density normalized with respect to the Pt surface area.

the Pt surface area the resulting plots were similar to those in which the current density was normalized with respect to the geometric area.

The dependence of the maximum current density for methanol oxidation in oxygen saturated solutions on the lattice parameter for the Pt and Pt alloy electrocatalysts is shown in Figure 10. The dependence of the maximum current density for the MOR on the Cr content in the alloys is in agreement with the results for the MOR activity in oxygen-free methanol.

The DMFC polarization curves for these Pt-based cathode electrocatalysts are shown in Figure 11, with the current density normalized with respect to both the geometric area (Figure 11a) and the Pt surface area (Figure 11b). When the current is expressed in terms of geometric area (mass activity) the cell performances were similar for all the electrocatalysts. In terms of Pt surface area the $\text{Pt}_9\text{Cr/C}$ electrocatalyst showed the best performance, in agreement with the results for the ORR in the presence of CH_3OH obtained in the rotating disk experiments. The poor performance of PtCr/C as compared with other Pt–M/C catalysts may be due to the presence of significant amounts of oxidized chromium.

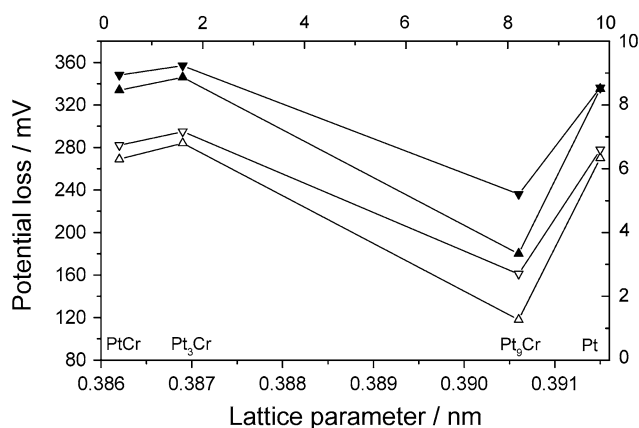


Fig. 9. Dependence of the potential loss on the lattice parameter for Pt and Pt–Cr electrocatalysts. Solid symbols: MOR onset; open symbols: current density of 1 A cm^{-2} (geometric area). Down triangles: $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$; up triangles: $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$.

4. Conclusions

The experimental findings for the ORR in the absence and presence of methanol on carbon-supported Pt–Cr alloy catalysts can be summarized as follows:

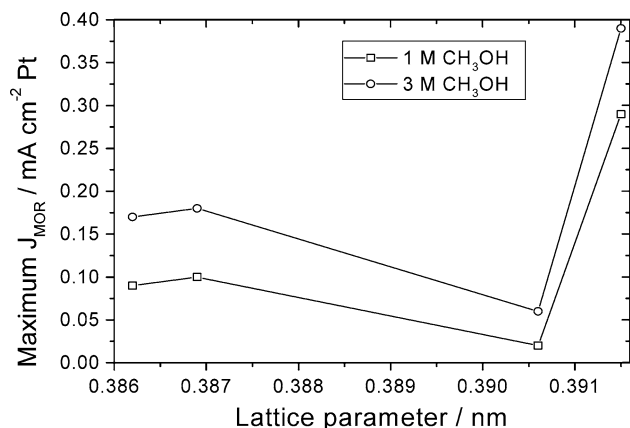


Fig. 10. Dependence of the maximum current density for the MOR in the presence of oxygen on the lattice parameter for Pt and Pt-Cr electrocatalysts.

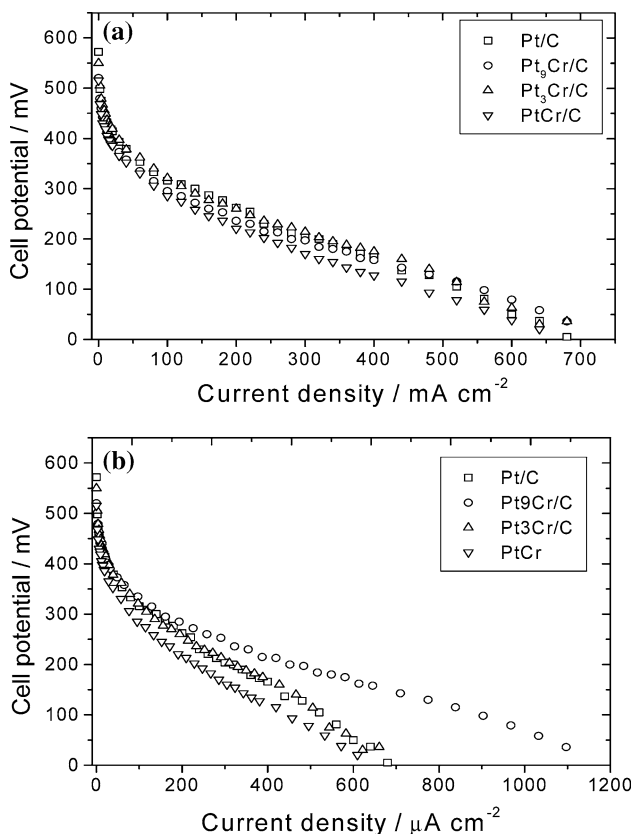


Fig. 11. Polarization curves in single DMFC with Pt/C and Pt-Cr/C as cathode electrocatalysts at 90 °C and 3 atm O₂ pressure using a 2 mol l⁻¹ methanol solution. Anode with Pt/C electrocatalyst. (a) Current densities normalized with respect to the geometric area (MA). (b) Current densities normalized with respect to the Pt surface area (SA).

1. In 1 mol l⁻¹ H₂SO₄ the Pt₃Cr/C alloy catalyst showed the best activity for the ORR.
2. In O₂-free 1 mol l⁻¹ H₂SO₄/3 mol l⁻¹ CH₃OH the lowest activity for the MOR was observed with the Pt₉Cr/C catalyst.
3. The best activity for the ORR in 1 mol l⁻¹ H₂SO₄/1–3 mol l⁻¹ CH₃OH was presented by the Pt₉Cr/C

electrocatalyst. Thus, it seems that to achieve a good activity for the ORR in the presence of methanol, the methanol tolerance of the catalyst is more important than its intrinsic ORR activity.

4. In DMFC, when the current density was expressed in terms of mass activity, the cell performances were close for all the catalysts. When the current density was normalized with respect to the Pt surface area, instead, the best performance was shown by the cell with Pt₉Cr/C as cathode catalyst.

Acknowledgements

The authors thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. 140205/2001-2) and the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. 99/06430-8 and Proc. 03/04334-9) for financial support. Financial support from Gobierno Autónomo de Canarias (PI2003/070), and GES (MAT2002-01685, Feder) is also gratefully acknowledged. G.G. thanks the MCYT for a FPI Grant (BES-2003-0919).

References

1. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey and S. Gottesfeld, *J. Power Sources* **86** (2000) 111.
2. B. Gurau and E.S. Smotkin, *J. Power Sources* **112** (2002) 3339.
3. P.M. Urban, A. Funke, J.T. Muller, M. Himmen and A. Docter, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 459.
4. A. Heinzl and V.M. Barragan, *J. Power Sources* **84** (1999) 70.
5. K. Ramya and K.S. Dhathathreyan, *J. Electroanal. Chem.* **542** (2003) 109.
6. J. Cruickshank and K. Scott, *J. Power Sources* **70** (1998) 40.
7. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Leger and C. Lamy, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 1938.
8. A.K. Shukla, R.K. Raman, N.A. Choudhury, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, S. Emura and R. Kumashiro, *J. Electroanal. Chem.* **563** (2004) 181.
9. W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun and Q. Xin, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1045.
10. M. Neergat, A.K. Shukla and K.S. Gandhi, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 373.
11. J.R.C. Salgado, E. Antolini and E.R. Gonzalez, *Appl. Catal. B* **57** (2005) 283.
12. J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kotz, B. Schnyder and V.M. Schmidt, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1983.
13. V. Jalan and E.J.J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2299.
14. M.T. Paffett, G.J. Berry and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1431.
15. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750.
16. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1409.
17. N.M. Markovic and P.N. Ross, *Surface Sci. Rep.* **45** (2002) 121.
18. C. Lamy, A. Lima, V. Le Rhun, C. Coutanceau and J.-M. Leger, *J. Power Sources* **105** (2002) 283.
19. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross and E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1825.
20. J.R.C. Salgado and E.R. Gonzalez, *Eclat. Quim.* **28** (2003) 77.
21. J.R.C. Salgado, E. Antolini and E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A2143.

22. B.E. Warren, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969).
23. Y.P. Mascarenhas and J.M.V. Pinheiro, *Programa para Calculo de Parametro de Rede pelo Metodo de Minimos Quadrados* (SBPC, 1985).
24. M.K. Min, J. Cho, K. Cho and H. Kim, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 4211.
25. J. Perez, E.R. Gonzalez and E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1329.
26. J. Perez, A.A. Tanaka, E.R. Gonzalez and E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1998) 431.
27. D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, L.J.M. Vracar and A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **269** (1981) 781.
28. K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret and C. Ferrater, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 893.
29. Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto and Y. Murakami, *Electrochem. Commun.* **2** (2000) 671.
30. S. Mukerjee and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2285.



High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study

Gabriel A. Planes¹, Gonzalo García, Elena Pastor^{*}

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de La Laguna (España), Astrofísico F. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

Received 12 October 2006; received in revised form 8 November 2006; accepted 21 November 2006

Abstract

Electrodeposited mesoporous (MP) Pt electrodes were evaluated as catalysts for CO and methanol electrooxidation. Electrochemical analysis reveals a mass activity of 41 Ag^{-1} at 0.55 V in 1 M CH_3OH , similar to carbon supported catalysts. However, the high current densities are related to low CO_2 conversion efficiencies, as was established by using differential electrochemical mass spectrometry in a thin layer flow cell configuration (TLFC-DEMS). These results can be understood taking into account the especially accessible porous structure of the MP Pt, where the possibility of readsorption of partially oxidized products is low.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DEMS; Micro fuel cells; Methanol electrooxidation; Mesoporous metal; Liquid crystal

1. Introduction

During the past years, all-metallic mesoporous (MP) structures were synthesized by chemical [1,2] and electrochemical reduction [3–5] of metallic salts dissolved in the aqueous domains of a liquid crystal solution. The high surface activity of MP Pt electrodes towards methanol electrooxidation, only comparable with smooth Pt, has been attributed to different facts, such as improved water activation, appropriated crystallographic planes on Pt surface, or the importance of parallel pathways [6]. However, at present, no in situ studies devoted to elucidate the relative importance of those factors have been performed.

The main task in the present paper is the application of differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) for measuring the relative yields of both, CO_2 and HCOOH , during methanol electrooxidation at these MP materials, finally determining the CO_2 efficiency of the reaction.

Assuming the widely accepted dual-path mechanism [7], the formation of these compounds can be correlated with the different oxidation processes, and the influence of the temperature on the CO_2 efficiency (and therefore, on the different reactions taking place) can be analysed.

With this purpose, DEMS in a thin layer flow cell configuration (TLFC) was used for testing CO and methanol oxidation at MP Pt at different temperatures. A DEMS analysis was also performed with a sputtered Pt electrode without electrolyte flow. CO_2 yield for both catalysts was evaluated from the study of volatile products during methanol electrooxidation and the results compared with those in the literature for smooth Pt under similar conditions [8]. Finally, the influence of the temperature, roughness factor, electrode material and diffusion conditions on methanol oxidation were established.

2. Experimental

2.1. Electrochemical measurements

A thermostated three electrodes electrochemical cell was used, which allows solution exchange holding the

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 922 318028; fax: +34 922 318002.

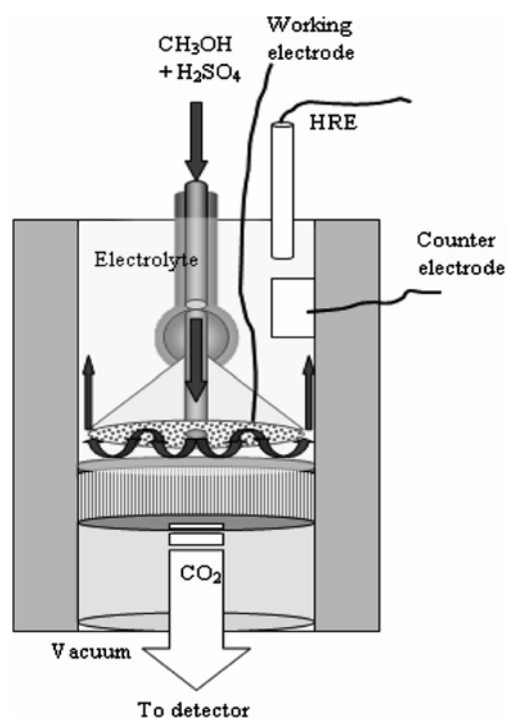
E-mail address: epastor@ull.es (E. Pastor).

¹ Present address: Dpto de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 8, km 601 5800-Río Cuarto, Argentina. Fax: +54 3584676233.

potential control on the working electrode. As in the case of the TLFC-DEMS (see below), the cell includes a Pt foil (counter electrode) and a reference hydrogen electrode (RHE). All potentials in this work are given against the RHE. Electrochemical measurements were performed with a PC controlled Heka PG 310 potentiostat–galvanostat. All reagents were of analytical grade. Argon (N50) was bubbled through the solution to avoid dissolved oxygen. CO (N47) was employed for the adsorption experiments.

2.2. DEMS set-up

A scheme of the newly developed TLFC-DEMS is shown in Scheme 1. The cell was designed to permit electrodes prepared by different methods to be tested under reactant flow, and simultaneously, gaseous species produced on the electroactive surface followed by means of mass spectrometry. The flow rate (0.4 ml min^{-1}) is produced by the hydrostatic pressure of the electrolyte in the flask, which is under Ar atmosphere, and automatically refilled to assure an accurate flow rate. The sputtered Pt electrode (geometric area = 0.78 cm^2 , electroactive area = 6.28 cm^2 , for further details see [9]) was evaluated in a conventional DEMS cell [10], without continuous solution flow. Other DEMS components from the equipment were described in detail elsewhere [11].



Scheme 1. Thin layer flow cell applied in DEMS measurements under controlled electrolyte flow.

2.3. Electrode synthesis

MP catalysts were obtained by electrochemical reduction of a mixture of aqueous hexachloroplatinic acid (8%) and octaethyleneglycol monohexadecyl ether (C_{16}EO_8) (50% weight fraction) onto an Au disk electrode ($\phi = 7 \text{ mm}$) at 60°C and $0.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Results in the present paper correspond to an electrode obtained after passing a charge of 272 mC during deposition. Then, the electrode was left in distilled water for 48 h replacing the liquid every 2 h.

3. Results and discussion

Assuming 75% faradic efficiency for Pt^{+4} reduction [4], a charge of 272 mC (749 mC cm^{-2}) corresponds to a deposit of $1.04 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ of Pt. The cyclic voltammogram (CV) for MP Pt recorded at 0.02 V s^{-1} in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ is given in Fig. 1 (dashed line). As can be observed, a good definition of H adsorption/desorption peaks is attained in the CV. From the integration of this H_{ad} region, an electrochemically active area close to 58 cm^2 is calculated. Hence, a specific surface area of $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a RF of 148 are deduced.

The transmission electron microscopy at grain boundary (Fig. 2A) displays the typical linear pore array characteristic of MP electrode [12]. The structure is also confirmed by scanning electron microscopy (STM, Fig. 2B). While STM is unable to define deep cavities at this size scale, it shows in detail the linear pore feature, with a pore diameter close to 3.3 nm (considering 3.3 nm for pore wall thickness).

CO stripping experiments are widely accepted as a test probe reaction for the characterization of Pt surfaces. The oxidation of an adsorbed CO monolayer (CO_{ad}) gives us useful information about the catalytic activity of the electrode. As can be seen in Fig. 1 (straight line), the peak potential for CO_{ad} electrooxidation is located at

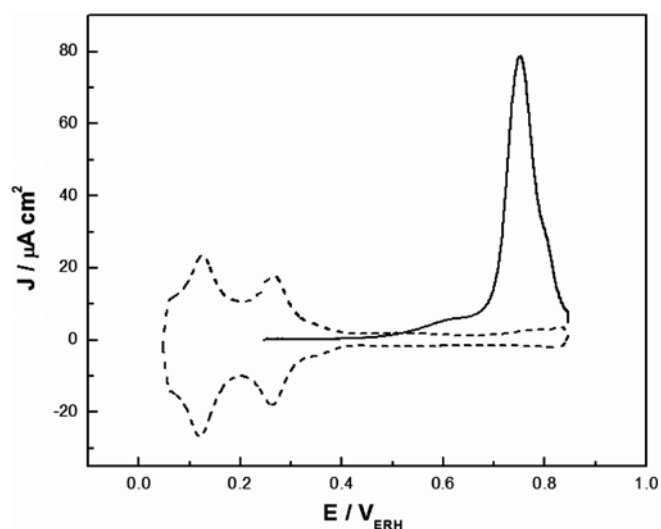


Fig. 1. First anodic CV (–) for CO_{ad} oxidation at MP Pt. $t_{\text{ad}} = 10 \text{ min}$; $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$. CV in the supporting electrolyte (---).

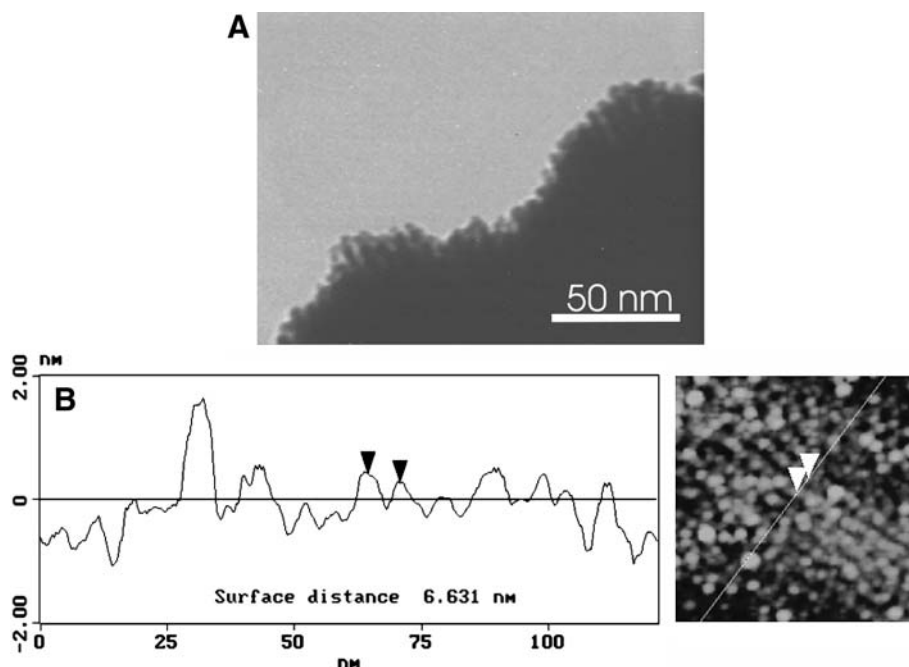


Fig. 2. (A) TEM image for MP Pt at grain boundary. Jeol JEM 1010 operated at 100 kV. (B) STM image (right) and the corresponding cross section analysis (left). Nanoscope IIE, Digital Instrument.

0.75 V_{RHE}, value frequently found for smooth polycrystalline (pc) [13] and sputtered Pt [10]. This behaviour suggests that no appreciable differences would exist between those electrodes, towards CO tolerance during methanol electrooxidation.

3.1. Methanol electrooxidation on MP Pt and commercial (supported) electrodes

Due to the high cost of novel metals, a suitable electrode for fuel cell applications must provide high operation current by using a low metal weight. For test it, the activity (in Ag⁻¹ of catalytic material) of MP Pt for methanol electrooxidation was compared with that for commercial carbon supported Pt (E-TEK 50% Pt/C, main particle size: 3.3 nm, active surface area = 86 m² g⁻¹). For MP Pt, all metal electrodeposited (1.04 10⁻⁴ g) is considered in the mass activity evaluation, while corrections were made (considering the 50% of total mass as metal load) to discriminate carbon weight for the E-TEK catalyst. The mass activity for a potential step from 0.05 V (a potential where methanol adsorption and oxidation are negligible) to 0.55 V (a potential similar to that achieved during operation conditions in a fuel cell), obtained for both catalysts, are displayed in Fig. 3. It is clear that MP Pt, although it is an unsupported catalyst, is appropriated as electrode for fuel cell applications. Aiming for a more accurate study, a TLFC-DEMS comparative analysis was carried out for MP and sputtered porous Pt. The latter, without electrolyte flow, is used here as a simplified, slow/hindered diffusional system.

3.2. DEMS analysis

Fig. 4A shows a CV (solid line) and the corresponding mass signals for CO₂ ($m/z = 44$) and formic acid (followed through methylformate formation, $m/z = 60$) during methanol electrooxidation at 25 °C for MP Pt. In this figure, the faradaic current expected for a 100% efficient conversion of methanol to CO₂ calculated from the $m/z = 44$ signal after calibration², is also included (dashed line). On the other hand, the result of the DEMS study carried out for a sputtered Pt without electrolyte flow is given in Fig. 4B. Note that, in both cases, the difference in area between experimental (solid curve) and theoretical (dashed curve) currents is the extra charge associated with the formation of products different from CO₂ (formic acid can be indirectly detected by DEMS, but not formaldehyde). A quick comparison between the responses of both electrodes at 25 °C makes evident the existence of a connection between high current densities and low CO₂ conversions. The results of a similar analysis carried out at 60 °C at the same MP Pt are included in Fig. 5.

A more accurate comparison between the electrodes is possible from the faradaic and ion-charge integrations dur-

² The calculation of the efficiency for methanol conversion to CO₂ by DEMS requires a previous determination of the $m/z = 44$ calibration constant (K^{CO_2}). With this purpose, faradaic ($Q_f^{CO_2}$) and ionic $m/z = 44$ ($Q_i^{CO_2}$) charges were calculated from CO stripping and related according to equation $K^{CO_2} = \left[2 \frac{Q_f^{CO_2}}{Q_i^{CO_2}} \right]$. The current efficiency E for methanol electrooxidation to CO₂ is determined from equation $E^{CO_2} = \frac{6 \times Q_i^{CO_2}}{K^{CO_2} \times Q_f}$, where Q_f is the charge associated to all faradaic processes at the surface.

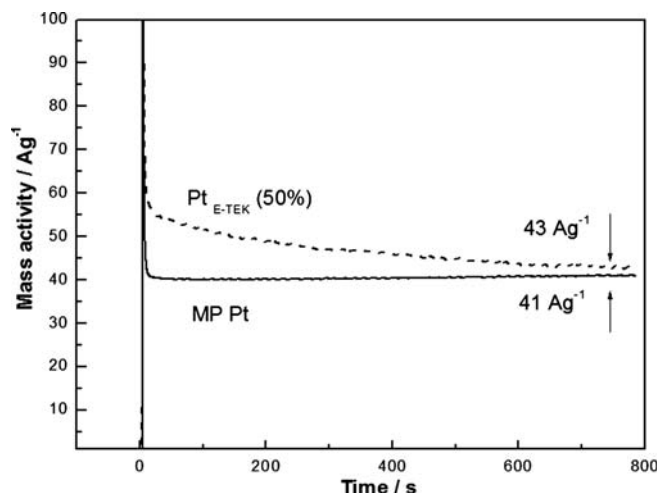


Fig. 3. Current–time responses for a potential step from 0.05 to 0.55 V_{RHE} in a 1 M $\text{CH}_3\text{OH}/2$ M H_2SO_4 ; $T = 60$ °C.

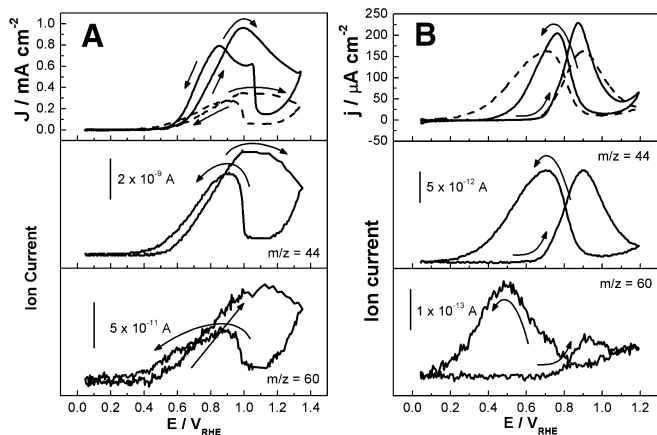


Fig. 4. CVs and MSCVs for 1 M methanol oxidation in 1 M H_2SO_4 at (A) MP Pt (flow rate = 0.4 ml min^{-1}) and (B) sputtered Pt (no flow). $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$; $T = 25$ °C.

ing the forward and backward scans of the CV and MSCV for CO_2 . The average efficiency for each catalyst is calculated on the bases of these integrated values and is present in Table 1 joint to the respective values for RF and the maximum current density achieved in each case. It is interesting to remark that the average efficiency towards CO_2 conversion observed for MP Pt ($RF = 148$) at 25 °C resembles that reported in reference [8] by Wang et al. for Pt(pc), and clearly lower than that measured for sputtered Pt at the same temperature in the absence of electrolyte flow.

A simplified model for methanol electrooxidation at Pt is given in Scheme 2. The production of CO_2 (and therefore the CO_2 efficiency) is related to the formation of CO_{ad} or other adspecies not detailed (paths A–B). Thus, an increase in CO_2 efficiency has to be accompanied by the increase in the amount of CO_{ad} and other adspecies formed. Our results show that both MP and smooth Pt(pc) electrodes under flow conditions develop similar

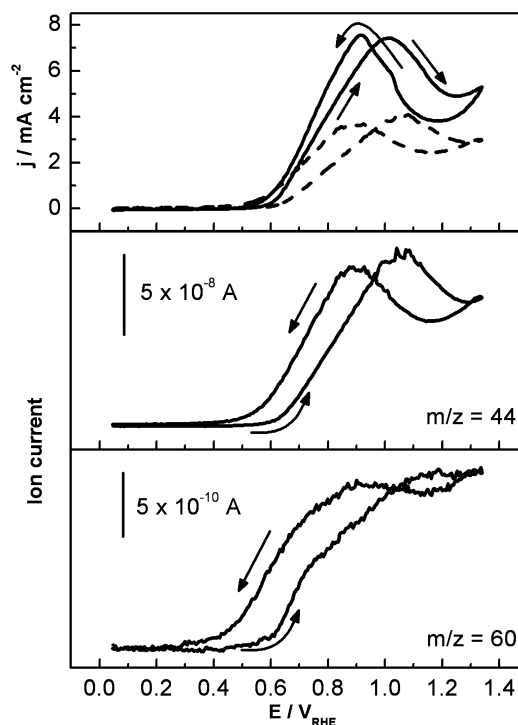


Fig. 5. CVs and MSCVs for 1 M methanol oxidation in 1 M H_2SO_4 at MP electrode (flow rate = 0.4 ml min^{-1} ; $v = 0.01 \text{ s}^{-1}$; $T = 60$ °C).

maximum current densities and CO_2 efficiency, the latter being relatively low (about 30%). Then, in this case, parallel reactions leading to dissolved products (paths C–D) seem to be responsible for the high current densities observed.

On the other hand, for sputtered Pt in the absence of electrolyte flow, a high CO_2 efficiency (approximately 80) is obtained. This result is explained assuming that, under restricted diffusion of the soluble products, which can interact again with the surface and readsorption (path E), the amount of CO_{ad} increases during the complete oxidation process, and accordingly, the CO_2 efficiency. However, the current density diminishes. This results in a good agreement with that reported by Wang et al. [8] for carbon-supported Pt.

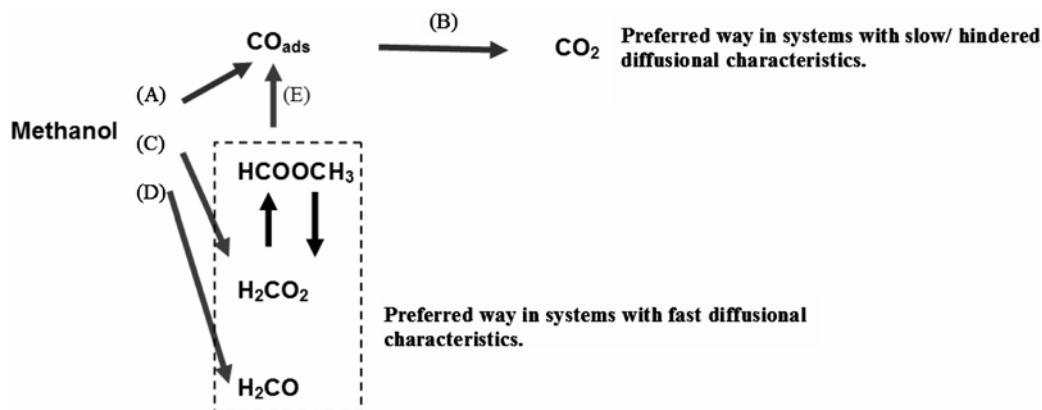
While a similar efficiency and current densities are a logical result for sputtered and carbon-supported Pt electrodes, it is surprising that the MP Pt catalyst, with an RF close to 150, operates as a smooth flat Pt electrode with an RF close to one. Probably, this is possible because of the open porous structure of the MP materials [14]. In the TLFC-DEMS experiments, where the electrolyte is flowing at the exterior of MP Pt surface, the probability of readsorption is very low and it is only possible inside the porous structure. So, it is the inner morphology of the porous structure which determines the electrode behaviour.

Finally, it is observed that increasing the temperature during methanol electrooxidation enhances the catalytic activity, which is expected for an electrocatalytic reaction. As can be deduced from Fig. 5, the rise in the current den-

Table 1
Comparative values for MP, sputtered and polycrystalline Pt electrodes

	Mesoporous Pt electrode (electrolyte flow = 0.4 mL min ⁻¹)	Sputtered Pt (no flow)	Pt (pc) (from Ref. [8])
Average efficiency to CO ₂	32	82	≥30
Roughness factor (RF)	148	8	1.8
Maximum current density (mA cm ⁻²)	0.96	0.23	0.90 ^a

^a Calculated from data in Ref. [8].



Scheme 2. Mechanism for methanol electrooxidation over Pt electrodes.

sity at 60 °C (maximum value of 7 mA cm⁻²) is accompanied by the increase in the average current efficiency for CO₂ up to 58%. This result can also be understood in terms of the model described above. Owing to the faster oxidation of CO_{ad} to CO₂ at 60 °C, a higher proportion of active sites are accessible for oxidative reactions. Considering that CO₂ production (from methanol or by the re-oxidation of dissolved species) requires necessary interaction with the surface, an increase in CO₂ conversion efficiency at the expense of dissolved species is an expected result.

4. Conclusions

The high mass activity towards methanol electrooxidation of electrochemically produced MP Pt makes it appropriate as fuel cell electrodes. Due to the combination of easy production and high mass activity, these all-metal electrodes are promising for on-board applications of micro-watt fuel cells [15].

TLFC-DEMS has demonstrated to be an appropriate technique for the determination of reaction products during methanol electrooxidation at MP Pt catalysts. With the aid of DEMS calibration, it is possible to evaluate the efficiency for CO₂ conversion in such electrodes, which allows understanding some important mechanistic aspects of the process. These high current densities and low CO₂ conversion efficiency resemble those for smooth Pt(pc). Results can be understood taking into account the especially accessible porous structure of MP Pt, where the possibility of readsorption of partially oxidized products is low. This feature acts decreasing the surface coverage by

CO_{ad} and increasing the turnover frequency during methanol oxidation.

Accordingly, sputtered Pt shows high CO₂ conversion efficiencies and low current densities for methanol electrooxidation under no electrolyte flow (diffusion hindered) conditions. In this case, the yield of partially oxidized products is lower due to the readsorption and further oxidation to CO₂, as was also discussed by Wang et al. [8] for other conventional porous systems.

Finally, the temperature increase produces an enhancement in the current density and CO₂ efficiency, although the production of all final compounds increases. Also in these conditions, readsorption of soluble products explains the experimental facts, once activation of all pathways involved is assumed.

Acknowledgements

Financial support from MEC (MAT2005-06669-C03-02, NAN2004-09333-C05-04, FEDER) is gratefully acknowledged. G.G. and G.A.P thank the MEC for the FPI and postdoctoral fellowships. Authors are indebted to Dr. A. Hernández-Creus for the STM image.

References

- [1] G.S. Attard, C.G. Goltner, J.M. Corker, S. Henke, R.H. Templer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1315.
- [2] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 153.
- [3] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliot, J.R. Owen, J.H. Wang, *Science* 278 (1997) 838.

- [4] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1362.
- [5] J.M. Elliott, P.R. Birkin, P.N. Bartlett, G.S. Attard, *Langmuir* 15 (22) (1999) 7411.
- [6] J. Jiang, A. Kucernak, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 81.
- [7] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [8] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz, *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001) 163.
- [9] R. Ianniello, V.M. Schmidt, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* 99 (1995) 83.
- [10] V.M. Schmidt, J.L. Rodriguez, E. Pastor, *J. Electrochem. Soc.* 148 (4) (2001) A293.
- [11] J.L. Rodríguez, E. Pastor, V.M. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4565.
- [12] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliot, J.R. Owen, J. Hai Wang, *Science* 287 (1997) 838.
- [13] T. Iwasita, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of fuel cells, Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 2, Wiley, England, 2003 (chapter. 41).
- [14] J.M. Elliott, P.R. Birkin, P.N. Bartlett, G.S. Attard, *Langmuir* 15 (22) (1999) 7411.
- [15] S.J. Lee, C. Chien, S.W. Cha, R. O'Hayre, Y.I. Park, Y. Saito, F.B. Prinz, *J. Power Source.* 112 (2002) 410.

Probe Beam Deflection Studies of Catalyst Materials for Fuel Cells

G. García¹, M.M. Bruno², G.A. Planes², J.L. Rodríguez¹, C.A. Barbero², E. Pastor^{1*}

¹ Dpto. de Química Física, Universidad de la Laguna, 38071 -Tenerife (Spain)

² Dpto de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800- Río Cuarto (Argentina)

Abstract

The electrochemical behaviour of fuel cell catalysts (mesoporous Pt and carbon supported Pt electrodes) was studied using the probe beam deflection (PBD) technique. It was observed that PBD can evaluate the fluxes of mobile species at the electrochemical interface of the catalysts, being sensitive to the adsorption of anions from the electrolyte. During CO electrooxidation, PBD clearly detects the flux of ionic as well as gaseous species at the electrode surface.

* Corresponding author. E-mail: epastor@ull.es

1. Introduction

The analysis of ion exchange processes at the electrode/electrolyte interface is of fundamental importance for the elucidation of the overall reaction mechanisms at the electrochemical interface. In this context, probe beam deflection (PBD) appears to be a promising method for the elucidation of the reactions that take place at the catalysts surface. PBD is an optical in-situ technique that allows monitoring the concentration profiles established at the electrode/electrolyte interface during the electrochemical

reaction [1-4]. The main contribution of this method has been on the understanding of charge storage and ion exchange reactions in electroactive polymers [2,5,6,7]. Due to the low concentration of exchanged ions occurring in the electrochemical reaction at film-free electrodes, which corresponds to a monolayer or less, only few works were reported in these conditions [1,3,4,7, 8]. On the other hand, it has been shown that the technique is capable to detect surface phenomena when porous electrodes are used [7,9,10].

The study of complex reactions where more than two components are involved is difficult because PBD only detects the overall concentration profile generated by the sum of all of them. Each of these components contributes to the beam deflection Ψ according to:

$$\Psi = \frac{w}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1)$$

where w is the interaction pathlength of the probe beam with the electrode, n the refractive index of the electrolyte, c the concentration of each species and z the distance to the surface. Eq. (1) is an approximation for an infinitely thin laser beam and for small deflections [1]. With w/n and $\partial n/\partial c$ constant in a given experiment, a positive beam deflection Ψ results for a positive $\partial c/\partial z$ i.e. when the surface concentration is lower than the bulk concentration, and vice versa for a negative beam deflection. For a given geometrical pathlength w , the flux $\partial c/\partial z$ increase significantly when the electrochemically active area increases. This can be easily done by using porous electrode materials where the active surface area, for a given geometrical size, is higher than for compact electrodes [7,9,10].

Pt based catalysts used for anode fuel cell has the problem of continuous poisoning with the CO generated as impurity in the reforming process for hydrogen production or as intermediate formed in the dissociative adsorption of organic molecules. For this reason, one of the most important research activities nowadays is the study of CO electrooxidation and the development of electrode materials that are more tolerant to the presence of small amounts of this gas [11].

Recently, PBD has been applied to study the oxidation of adsorbed CO in saturated CO perchloric acid solution at a polycrystalline Pt electrode [8]. It is well known that gas production should involve a positive beam deflection as $\partial n/\partial c < 0$ for gases and $\partial c/\partial z < 0$ (formation of CO₂ at the electrode surface). However, a negative value of Ψ was observed in [8] during oxidation of CO_{ad} to CO₂. It seems that the presence of bulk CO molecules or problems in the set-up configuration have altered the detection. Therefore, further experiments are needed for a complete understanding of this result. Moreover, the possibility of testing by PBD materials with applications for fuel cells and micro-fuel cells, makes the technique even more interesting.

In the present communication we report, for first time to our knowledge, a study of the adsorbed CO oxidation at carbon supported (Pt/C) and mesoporous (MP-Pt) platinum electrodes in sulphuric acid by in-situ PBD. The processes involved at the electrochemical interface are discussed in terms of the PBD curves obtained.

2. Experimental

In-situ PBD measurements were performed with a mesoporous Pt (MP-Pt) electrode synthesized according to the procedure described in [11] and a commercial carbon supported Pt (Pt/C, 20 wt.% metal supported on Vulcan XC-72, ETEK) in 1 M

H₂SO₄ solutions. CO electrooxidation was also investigated. In order to compare the behaviour of the MP-Pt with polycrystalline Pt studies previously described in the literature [3,4], experiments were carried out also in 1 M HClO₄.

2.1. PBD set-up

The PBD arrangement has been described before [7]. Briefly, the system consists of a He-Ne laser (Uniphase model 1103P, 2 mW), a focusing lens (50 nm), the electrochemical cell (optical quartz recipient with a 2 cm optical path length) and a position-sensitive detector (UDT model PIN-LSC/SD). The laser beam is focused to a diameter of roughly 60 μm in front the planar electrode and aligned parallel to the electrode surface, with an initial beam diameter of 0.63 mm. It monitors the refractive index gradient correlated to the concentration gradient, by deflection according to the magnitude and sign of the refractive index gradient [2]. The diameter of the spot at the detector is about 4 mm, which is much smaller than the surface area of the latter. The position-sensitive detector is placed 25 cm behind the electrochemical cell, resulting in an effective sensibility of 1 μrad mV⁻¹. The point of zero deflection is established where no concentrations gradients are present at the electrode surface. The voltammetric and deflectometric signals are recorded, along with the potential, using a homemade program developed in LabView (National Instruments) environment. The program controls a potentiostat (Amel 2049) trough an AD/DA card (AT-MIO, National Instruments). Cyclic deflectograms (CDs) were recorded simultaneously with the corresponding cyclic voltammograms (CVs)

2.2. Electrode preparation and electrochemical characterization of MP-Pt and Pt/C catalysts

All measurements were carried out at room temperature in an electrochemical cell using a three-electrode assembly. A high surface area carbon rod was used as counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte was employed as reference. All potentials in the text are referred to this electrode. Experiments were carried out in 1 M sulphuric acid, prepared from high purity reagents (97%, Merck p.a.) and Milli-Q water (Millipore). The electrolyte was saturated with pure nitrogen (99.98%, Air Liquide) or CO gases (99.997%, Air liquide), depending on the studies.

The quality of the catalysts was characterized recording CVs in the supporting electrolyte solution at a scan rate of 0.015 V s^{-1} . CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.25 V, followed by nitrogen purging to remove the excess of CO and scanning the potential in the positive direction.

The MP-Pt working electrode was prepared following the procedure previously explained in [9]. In a few words, the catalyst was obtained by electrochemical reduction of a mixture of aqueous hexachloroplatinic acid (8%) and octaethyleneglycol monohexadecyl ether (C_{16}EO_8) (50 % weight fraction) onto a gold surface at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and 0.15 V. Then, the electrode was left in distilled water during 48 h replacing the liquid each 2 h.

In the studies of the Pt/C catalyst, the working electrode consists of a certain amount of the Pt/C catalyst deposited as a thin layer over a gold surface. An aqueous suspension of 4.0 mg ml^{-1} of the Pt/C catalyst was prepared by ultrasonically dispersing

it in 15 μl of Nafion (5 wt.% Aldrich) and pure water. An aliquot of the dispersed suspension was pipetted on the gold surface and dried at ambient temperature.

3. Results and discussion

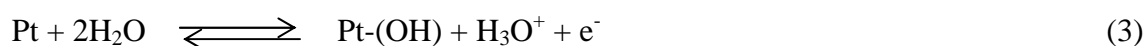
3.1. MP-Pt electrode in 1M perchloric acid

As previously shown, the MP-Pt electrode presents a structure with a linear pore array [11 and references therein]. In order of characterize its electrochemical interface, a PBD experiment in 1 M HClO_4 was performed (figure 1). PBD profiles for polycrystalline and platinized Pt electrodes in the same electrolyte solution have been previously described [3,4], and thus, figure 1 serves as a reference point for further investigations.

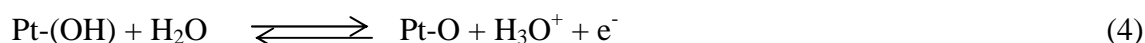
The CV and the corresponding CD for the MP-Pt electrode in figures 1A and 1B, respectively, resemble those in references [3,4]. In order to understand the shape of the CD curve, the processes occurring at the Pt surface have to be considered. With this propose, the CV in figure 1A is analyzed in detailed. Thus the charge between 0.05 and 0.40 V is due to the adsorption/desorption of hydrogen according to:



At the end of this region (approx. 0.40 V), begins the double layer region that finishes at ca. 0.75 V. In this potential range, water and hydroxyl ions adsorb on the surface without faradaic transfer, but a partial electron-transfer from adsorbed ions to the metal substrate occurs at $E > 0.60$ V corresponding to the reaction [13]:



Finally, at $E > 0.75$ V the anodic formation of platinum oxide takes place during the positive-going scan and in the reverse potential scan the corresponding reduction peak is developed around 0.70 V. The process can be written as:

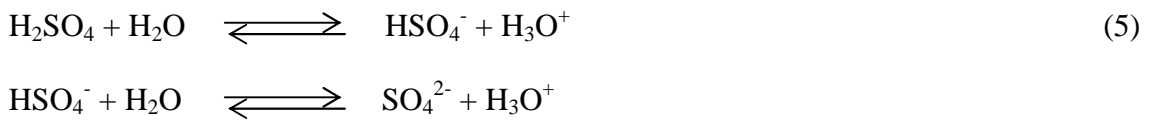


In principle, the features in the CD shown in figure 1B can be interpreted in terms of the production and consumption of protons [1,3]. During the positive potential scan, reactions (2), (3) and (4) take place to the right and the probe beam deflects toward the electrode surface due to the production of protons, increasing the acid concentration next to the electrode surface and causing a negative beam deflection. Thus, a sharp decrease occurs from 0.05 to 0.50 V where the highest proton production takes place. Then, the signal increases as the diffusion of protons from the surface is the prevailing process, and finally diminishes again when the adsorption of hydroxyl ions and oxide formation begin. Conversely, the change of Ψ with the potential turns positive (deflection away the electrode surface) during the reverse potential scan, where protons are consumed and the curve describes just the opposite behaviour than in the positive sweep. In summary, the MP-Pt electrode presents a similar behaviour than polycrystalline [3] and platinized [4] Pt electrodes.

3.2. MP-Pt electrode in 1M sulphuric acid

Figure 2 shows the CV and the corresponding CD for a MP-Pt electrode in 1M H₂SO₄. The CV resembles that for a polycrystalline Pt electrode in the same electrolyte [14]. The potential regions previously described in the perchloric acid solution can be distinguished in the CV, but some differences are evident in the CD:

(1) $0.05 < E < 0.40$ V. In figure 2B, during the positive-going potential scan in the range 0.05 – 0.125 V, the probe beam deflects toward the electrode surface indicating hydrogen desorption (eq. 2). Afterwards, a positive change of Ψ with the potential occurs between 0.125 and 0.30 V, indicating a deflection away the electrode surface (it is remarkable that this change in the deflection is observed at the same potential than the peak in the CV). In the case of perchloric acid, the minimum in the deflection is observed at 0.25 V. This effect can be interpreted assuming that the hydrogen desorption is not the sole reaction that takes place in this potential range. In fact, the adsorption/desorption of sulphate species (HSO₄⁻/SO₄²⁻) also occurs. At high acid concentrations, the onset for anion adsorption is apparent at 0.01 V [15]¹. Adsorbed HSO₄⁻ is the predominant species on the surface at low potentials (maximum adsorption at ca. 0.40 V) and a conversion to adsorbed SO₄²⁻ (maximum adsorption around 0.70 V) appears as the potential becomes more positive [15]. On the other hand, the following equilibrium reactions occur in solution:



Gain of HSO₄⁻ and loss of SO₄²⁻ in the solution take place near the electrode surface when increasing the potentials positively [16], caused by the formation of H₃O⁺ in

¹ These potentials for the maxima depend on the pH and have to be considered only as reference.

surface reactions (2) y (3). Accordingly, the consequent deflectogram in this potential range can not be deduced only in terms of proton production/consumption, but the result of the coexisting processes, each one contributing to the net concentration gradient and deflection. No adsorption of perchlorate ions occurs at Pt, and therefore, the change in the sign of the gradient of Ψ with the potential is observed at more positive potentials (figure 1). Then, it is concluded that the positive deflection between 0.125 and 0.30 V in figure 2B is due principally to sulphate species adsorption. In the reverse potential scan, the CD curve continuously increases for $E < 0.27$ V but a change in the slope is apparent at 0.125 V, the same potential for the change in the positive-going sweep.

The response between 0.25 and 0.32 V in figure 2B requires special attention. At ca. 0.30 V in the positive and reverse potential scans, a clear peak is defined in the deflection curve. Possibly, this behaviour can be associated to a change in the orientation of water molecules that was previously addressed to a variation in the sign of the charge at the metal surface around the potential of zero charge [17]². Then, potential alterations in any direction from the potential of zero charge are accompanied by parallel modifications in the charge distribution at the solution side of the double layer, and consequently, this re-accommodation of charge is accomplished by ion migration and changes in the refractive index gradient, that PBD can detect.

(2) $0.40 < E < 0.75$ V. In the double layer region, a charged solid is in contact with the liquid phase, consisting of molecules of solvent, ions and dipolar species, which become organized near the solid surface under the orienting force of the static electric field [15]. As was mentioned before, the adsorption of bisulphate goes through a maximum at 0.40 V and that of sulphate at 0.70 V [15]. Thus, in this potential region the PBD signal is due principally to adsorbed sulphate species. In the positive-going

² It was established that the potential of zero charge of Pt (111) lies very close to 0.35 V

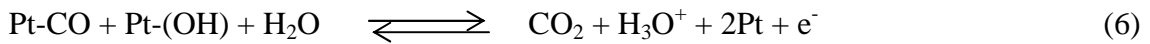
potential run, the deflection increases between 0.33 and 0.55 V indicating that adsorption of sulphate species prevails. After that, in the 0.55 – 0.80 V range, the metal surface is more positively charged and the conversion of adsorbed bisulphate to adsorbed sulphate occurs [15], generating protons at the surface. Moreover, the electron donor character of water enhances and reaction (3) takes place, also producing protons which are responsible for the decrease in Ψ . The explanations for the shape of the CD in the negative scan direction in this potential range are similar than before but assuming the consumption of protons and the adsorption of bisulphate. As before, the absence of these features in figure 1B confirms that they have to be related to the presence of adsorbed anions.

(3) $0.75 < E < 1.00$ V. In figure 3, the upper potential limit was extended up to 1.00 V to observe the response in the Pt oxide region. During the positive-going potential scan, a strong diminution in the deflection is recorded, corresponding to the Pt oxide formation (protons production at electrode surface, eq. 4). Accordingly, in the negative potential run, the change in Ψ with the potential turns positive which is indicative of the Pt oxide reduction (protons consumption at electrode surface, eq. 4). It is observed that the incursion in the PtO region disturbs the CD at lower potentials due to the strong deflection signals developed at $E > 0.75$ V. In previous works [1,3,4,7] the electrodes are usually scanned up to 1.50 V and the details in the double layer region, and even in the H_{ad} region, are obscured.

3.2. Carbon monoxide stripping at MP-Pt and Pt/C electrodes in 1M sulphuric acid

The adsorption of CO has been the subject of intensive studies in electrochemistry. This molecule is of particular interest in electrochemistry as a model

substance as well as in connection with the electrocatalysis of fuel cell reactions. In this context, the oxidation of CO gives useful information about the catalytic activity of the electrode. Moreover, CO_{ad} is a commonly found species formed upon the dissociative adsorption of several organic substances when interacting with Pt electrodes [11,12,18]. The main reaction for adsorbed CO oxidation is:



The peak potential for CO_{ad} electrooxidation is located at 0.72 and 0.80 V for MP-Pt and for Pt/C, respectively, with an onset potential at 0.50-0.55 V (figures 4A and 5A). These values accord with previous works [11,12].

Figures 4B and 5B show the corresponding signal for the probe beam deflection during CO stripping. In the positive potential scan, at $E > 0.50$ V in both catalysts the deflection decreases, indicating that the reaction (3) takes place. Subsequently, a sharp change in the deflection occurs at 0.67 and 0.72 V for MP-Pt and Pt/C, respectively, increasing Ψ up to a maximum at 0.75 V for MP-Pt and 0.86 V for Pt/C. In this potential region reactions (3), (4) and (6) coexist, but the production of CO₂ in the last one determines the net sign of the PBD. This is due to the fact that $\partial n/\partial c$ for CO₂ is negative and larger than $\partial n/\partial c$ for H₃O⁺ [2,3]. Our results are in contradiction to those presented by Ping Shi et al. [7], where a decrease in the beam deflection was recorded for CO_{ad} oxidation at polycrystalline Pt in CO-saturated perchloric acid. The lack of detection of the CO₂ contribution in [7] could be due to the interference of CO in the solution and/or the high scan rate used in those experiments.

Finally, a decrease in the beam deflection is observed above 0.75 and 0.86 V for MP-Pt and Pt/C, respectively, indicating that the production of CO₂ is diminishing (by

the consumption of the CO_{ad} monolayer) and reaction (4), that produces protons at the electrode surface, prevails.

It is noteworthy that, while the deflectometric signal is dominated by CO₂ formation, fluxes due to reaction (3) could be also detected in the cyclic deflectograms depicted in Figures 4 and 5, at a different potential window. This discrimination ability is likely to be due to the small potential window where the CO stripping occurs, and could allow the study of the effect of CO poisoning on reaction (3) in different electrode materials.

4. Conclusions

1. It is proved that the PBD technique can monitor the flux of ionic and gas species to and from the electrode interface of high surface area Pt materials being sensitive to the specific adsorption of anions from the electrolyte in the double layer region.
2. The information provided by the PBD technique for multicomponent reactions is generally limited to the dominating species (species with the largest $\partial n/\partial c$ and lowest diffusion coefficient). Thus, during the production of CO₂ from CO_{ad} electrooxidation, this gas determines the shape of the cyclic deflectogram. However, for reactions which occur in a small potential window, like CO stripping, it is possible to detect background competitive reactions at different potentials.
3. Finally, PBD has demonstrated to be an appropriate technique for the evaluation of the electrochemical interface of mesoporous and carbon supported platinum catalysts, which allows understanding some important mechanistic aspects of their interface processes. This is a very important result, as both these materials are used in low

temperature fuel cells, where an easy and cheap in-situ technique for testing the catalysts is not available.

5. Acknowledgments

C.A. Barbero is a permanent research fellow of CONICET. M.M. Bruno thanks CONICET for a graduate fellowship. The work was financed by MEC (MAT2005-06669-C03-02, NAN2004-09333-C05-04, FEDER, SPAIN) and SECYT-UNRC (Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados), CONICET (PIP 5201), FONCYT (PICT R03-453), ARGENTINA). The authors acknowledged the financing by AECI of the collaboration project (PCI A/4233/05). G.G. thanks the MEC for the FPI grant.

References

- [1] R. Kötz, C. Barbero, O. Haas, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97 (1993) 427
- [2] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, J. Electroanal. Chem., 310 (1991) 437
- [3] V. Kertész, G. Inzelt, C. Barbero, R. Kötz, O. Haas, J. Electroanal. Chem., 392 (1995) 91
- [4] E.D. Bidoia, F. McLarnon, E.J. Cairns, J. Electroanal. Chem., 482 (2000) 75
- [5] O. Haas, J. Rudnicki, F.R. McLarnon, E.J. Cairns, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 939
- [6] P. Novak, R. Kötz, O. Haas, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 37
- [7] C.A. Barbero, Phys.Chem.Chem.Phys.,7(2005)1885–1899.
- [8] P. Shi, I. Fromondi, Q. Shi, Z. Wang, D.A. Scherson, Anal. Chem., 79 (2007) 202.
- [9] G.A. Planes, M.C. Miras, C.A. Barbero, Chem. Commun., (2005) 2146–2148.
- [10] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras and C.A. Barbero, Chem. Commun., 2005, 5896
- [11] G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, Catalysis Today 116 (2006) 415
- [12] G. Planes, G. García, E. Pastor, Electrochem. Comm., 9 (2007) 839
- [13] J.M. Orts, R. Gómez, J.M. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1519
- [14] T. Iwasita, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gastaiger (Eds.), Handbook of fuel cells, Fundamentals, Technology and Applications, vol. 2, Wiley, England, 2003 (chapter. 41)
- [15] F.C. Nart, T. Iwasita, J. Electroanal. Chem., 322 (1992) 289
- [16] T. Iwasita and F.C. Nart, J. Electroanal. Chem. 295 (1990) 215
- [17] T. Iwasita and X. Xia, J. Electroanal. Chem. 411 (1996) 95
- [18] T. Iwasita, F.C. Nart, Progress in Surface Science, 55 (1997) 271

Figure caption

Figure 1.

CV (A) and CD (B) of MP-Pt in 1 M HClO₄. $\nu = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$.

Figure 2.

CV (A) and CD (B) of MP-Pt in 1 M H₂SO₄. $\nu = 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.

Figure 3

CV (A) and CD (B) of MP-Pt in 1 M H₂SO₄ using an extended potential range. $\nu = 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.

Figure 4.

CV (A) and CD (B) for CO_{ad} oxidation in 1 M H₂SO₄ at MP-Pt. $\nu = 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.

Figure 5

CV (A) and CD (B) for CO_{ad} oxidation in 1 M H₂SO₄ at Pt/C (E TEK). $\nu = 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.

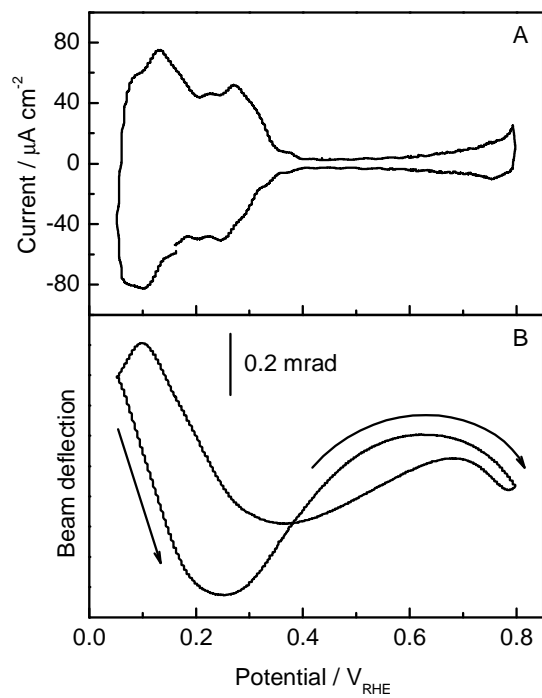


Figure 1

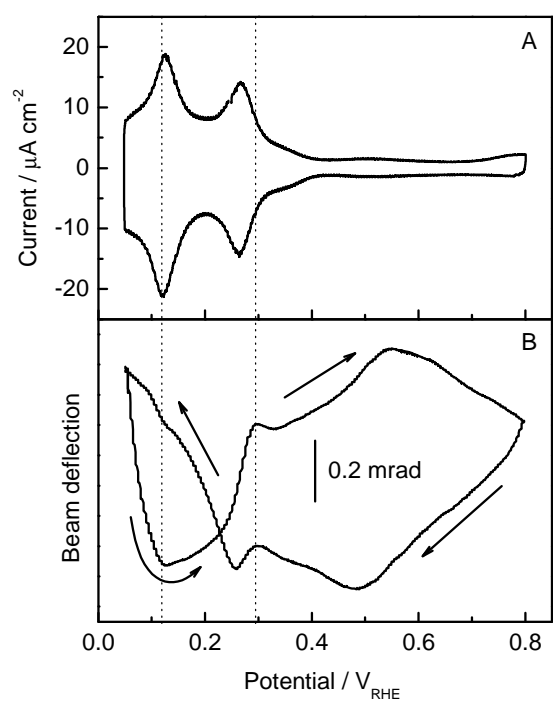


Figure 2

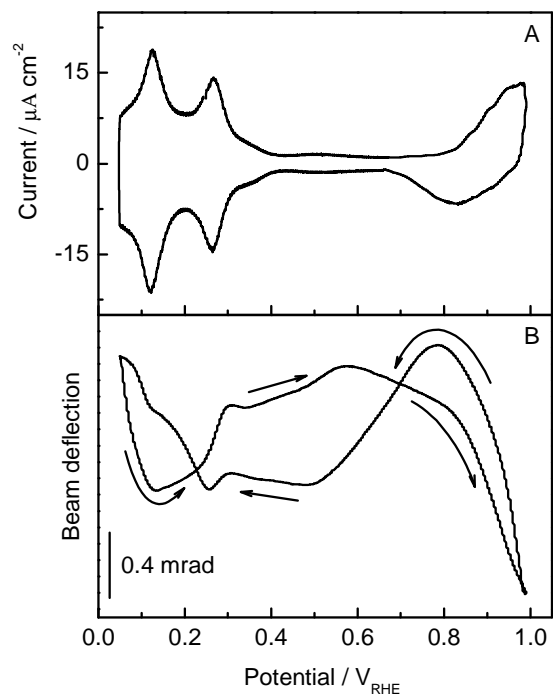


Figure 3

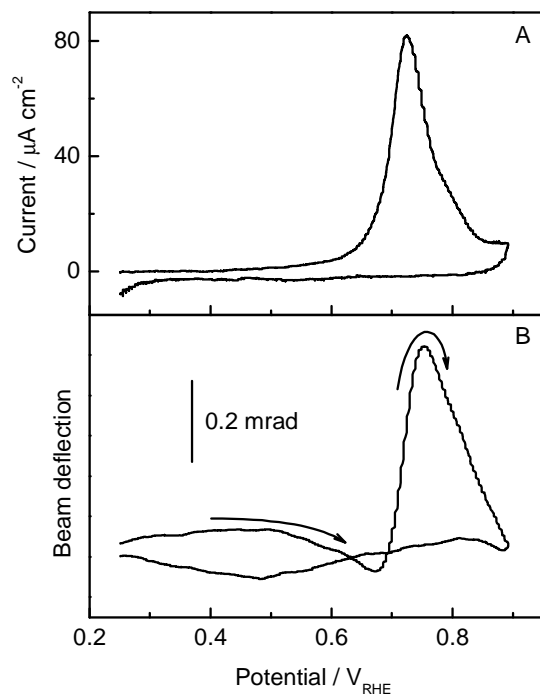


Figure 4

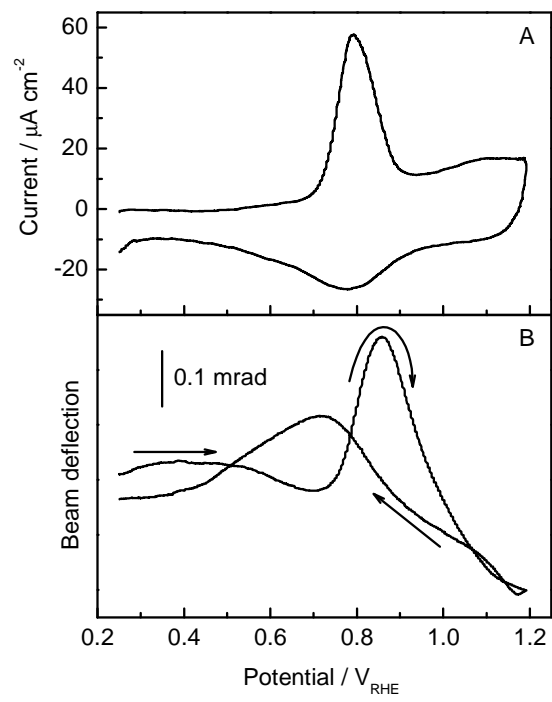


Figure 5