



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

**CARBUROS Y NITRUROS DE TITANIO COMO SOPORTES ELECTROCATALÍTICOS PARA PILAS DE
COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA**

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Maria Roca Ayats

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2016



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



MARIA ROCA AYATS

**CARBUROS Y NITRUROS DE TITANIO COMO SOPORTES ELECTROCATALÍTICOS PARA PILAS DE
COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA**

Memoria para aspirar al grado de

DOCTOR

Directores:

Dra. M^a Victoria Martínez Huerta

Dr. Gonzalo García

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. Química Física Aplicada

Madrid, 2016

Índice

Resumen.....	1
Abstract	3
1 Introducción.....	7
1.1 Sistema energético y pilas de combustible	7
1.1.1 Sistema energético.....	7
1.1.2 Pilas de combustible	8
1.1.3 Pilas regenerativas en una unidad	13
1.2 Electrocatálisis y mecanismos de reacción.....	14
1.2.1 Oxidación de CO adsorbido.....	16
1.2.2 Oxidación de metanol	19
1.2.3 Oxidación de etanol	22
1.2.4 Reacciones de reducción y evolución de oxígeno.....	24
1.3 Electrocatalizadores.....	27
1.3.1 Platino y aleaciones para la fase activa.....	29
1.3.1.1 Catalizadores para la oxidación de CO y alcoholes	29
1.3.1.2 Catalizadores para el electrodo de oxígeno.....	31
1.3.2 Soportes catalíticos	34
1.3.2.1 Carbón y soportes convencionales	35
1.3.2.2 Soportes alternativos	36
1.3.2.2.1 Carburos y nitruros de titanio.	39
1.3.3 Degradación de los catalizadores.....	40
1.3.3.1 Mecanismos de degradación de catalizadores soportados en carbón	40
1.3.3.2 Comportamiento electroquímico de TiC, TiCN y TiN	42
2 Objetivos.....	49
3 Experimental.....	53
3.1 Síntesis de los catalizadores	53
3.1.1 Composites TiCN-grafeno	56
3.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	56
3.2.1 Difracción de rayos X.....	57
3.2.2 Microscopías electrónicas.....	58
3.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido	58

3.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	59
3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	60
3.2.4 Análisis químico.....	62
3.2.5 Espectroscopía Raman	64
3.2.6 Análisis termogravimétrico	65
3.2.7 Determinación de área BET.....	65
3.3 Medidas de actividad electroquímicas	66
3.3.1 Aspectos básicos	66
3.3.2 Técnicas utilizadas.....	67
3.3.2.1 Voltamperometría cíclica	67
3.3.2.2 Cronoamperometría.....	69
3.3.2.2.1 Aproximación de Tafel	69
3.3.2.3 Electrodo de disco rotatorio	71
3.3.2.3.1 Cálculo del porcentaje de peróxido	72
3.3.3 Procedimiento experimental	73
3.3.3.1 Medidas de conductividad eléctrica	76
3.3.3.2 Medidas de actividad para oxidación de CO _{ads} , metanol y etanol	76
3.3.3.3 Medidas de actividad para OER y ORR.....	79
3.3.3.4 Test de degradación acelerados.....	80
3.3.4 Técnicas de caracterización <i>in situ</i>	80
3.3.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier <i>in situ</i>	81
3.3.4.2 Espectrometría de masas diferencial electroquímica.....	84
3.3.4.3 Celda de flujo de barrido acoplada a ICP-MS.....	86
3.3.5 STEM de localización idéntica	88
4 Oxidación de CO _{ads} y metanol en catalizadores de platino soportados sobre TiC, TiCN y TiN. 93	
4.1 Caracterización estructural y electroquímica de los soportes	93
4.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados	103
4.3 Electrooxidación de CO adsorbido en medio ácido y alcalino.....	109
4.4 Electrooxidación de metanol en medio ácido y alcalino	114
4.5 Activación electroquímica de la interfaz Pt-Ti.....	118
4.6 Conclusiones	125
5 Oxidación de CO _{ads} y etanol en catalizadores bimetalicos soportados sobre TiCN.....	129
5.1 Efecto del segundo metal en la actividad hacia la oxidación de CO _{ads} y etanol	130
5.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.....	130

5.1.2 Medidas de actividad electrocatalítica	136
5.1.2.1.1 Oxidación de CO _{ads}	136
5.1.2.2 Electrooxidación de etanol.....	138
5.2 Efecto del soporte en la actividad hacia la oxidación de CO _{ads} y etanol.....	142
5.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.....	143
5.2.2. Medidas de actividad electrocatalítica	146
5.2.2.1 Oxidación de CO _{ads}	146
5.2.2.2 Electrooxidación de etanol.....	153
5.3 Conclusiones	159
6 Catalizadores bimetálicos para pilas regenerativas en una unidad	163
6.1 Efecto del soporte en catalizadores bifuncionales de Platino-Iridio	163
6.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.....	164
6.1.2 Actividad electrocatalítica de los catalizadores sintetizados.....	166
6.1.3 Estabilidad de los catalizadores sintetizados	171
6.2 Efecto del segundo metal en catalizadores bifuncionales soportados en TiCN.....	174
6.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.....	175
6.2.2 Actividad de los catalizadores sintetizados.....	177
6.2.3 Estabilidad de los catalizadores sintetizados	183
6.3 Conclusiones	185
7 Estabilidad electroquímica de Pt/TiCN	189
7.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.	190
7.2 Test de degradación acelerados	191
7.2 Estudio de la degradación mediante IL-STEM	195
7.4 Estudio de la disolución mediante SFC-ICP-MS	203
7.5 Conclusiones	212
8 Soportes de TiCN-grafeno para catalizadores de Pt para la oxidación de metanol	217
8.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes y los catalizadores	218
8.1.1 Soportes	218
8.1.2 Catalizadores.....	226
8.2 Oxidación de CO _{ads} y metanol.....	230
8.3 Conclusiones	235
9 Conclusiones generales	239
10 General Conclusions.....	243
11 Bibliografía	247

Anexo 267

Resumen

Uno de los puntos clave para el correcto desarrollo de sistemas energéticos renovables es el almacenamiento de energía. Las pilas de combustible están llamadas a ser uno de los dispositivos clave para transformar la energía almacenada en hidrógeno y otros combustibles. Las pilas de alcohol directo, que funcionan con combustibles como metanol y etanol, presentan ventajas importantes frente a las de hidrógeno, especialmente para aplicaciones móviles. Sin embargo, el desarrollo de estos dispositivos se está viendo limitado, entre otros factores, por las dificultades para obtener electrocatalizadores suficientemente activos y estables. Los soportes electrocatalíticos basados en carbón son los más extensamente utilizados hasta la fecha, pero se corroen bajo las condiciones de operación de estos dispositivos. Por este motivo, es necesario desarrollar otros materiales que puedan sustituirles.

En esta tesis, se ha estudiado la utilización del carburo, nitruro y carbonitruro de titanio como soportes electrocatalíticos alternativos a los basados en carbón. Se prepararon diversos catalizadores mono y bi-metálicos de platino soportados en estos tres materiales mediante el método de síntesis del etilenglicol. Los catalizadores se evaluaron para las reacciones de oxidación de CO adsorbido, metanol y etanol, y también como catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno de las pilas regenerativas en una unidad. Los catalizadores fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas, y la actividad se evaluó tanto mediante medidas electroquímicas convencionales como con el uso de técnicas espectroelectroquímicas *in situ*.

Los resultados obtenidos muestran que estos soportes basados en titanio ejercen un efecto promotor importante en las reacciones de oxidación de CO_{ads} y alcoholes estudiadas, tanto en medio ácido como en alcalino. Se observaron efectos relacionados con cambios morfológicos inducidos por el soporte, efectos electrónicos y la presencia de un mecanismo bifuncional entre las nanopartículas metálicas y la superficie oxidada de los soportes de TiC y TiCN. Mediante el uso de las técnicas de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier *in situ* (FTIRS) y de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), se observaron también cambios inducidos por el soporte de carbonitruro de titanio en la selectividad de productos durante la electrooxidación de etanol. La evaluación de estos materiales como

soportes para catalizadores bimetálicos para el electrodo de oxígeno, mostró una estabilización de las fases solubles de óxido de rutenio.

La estabilidad de catalizadores de platino soportados en carbonitruro de titanio se evaluó mediante las técnicas novedosas de TEM de localización idéntica y de microcelda de flujo acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (SFC-ICP-MS) y se comparó con un catalizador soportado en carbón Vulcan. Los resultados mostraron diferencias significativas en los mecanismos de reacción de ambos materiales, además de establecer los límites de estabilidad del catalizador soportado en carbonitruro de titanio.

Finalmente, en el último capítulo de la tesis, se abordó uno de los principales problemas de estos materiales: su baja área superficial. Para aumentar el área superficial activa de los catalizadores, el soporte de carbonitruro de titanio se mezcló con grafeno para formar un composite. Esta estrategia resultó ser útil para incrementar el aprovechamiento del platino sin renunciar al marcado efecto promotor del carbonitruro de titanio.

En conjunto, los resultados presentados en esta tesis permiten comprender los efectos que ejercen los soportes catalíticos basados en carburo, nitruro y carbonitruro de titanio en la actividad y estabilidad de electrocatalizadores basados en platino. A la vez, permiten evaluar la viabilidad de estos materiales como reemplazo del carbón en los electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura, siendo especialmente prometedores para las reacciones de oxidación de alcoholes.

Abstract

The development of efficient energy storage systems is probably one of the key points for the viable implementation of renewable energy systems. Fuel Cells are expected to be one of the most relevant devices in order to turn the chemical energy stored in hydrogen and other fuels into electrical power. Direct alcohol fuel cells have some important advantages, especially for portable applications. However, the implementation of these devices has been sloughed down, due to the difficulties found in the development of highly efficient and stable electrocatalysts. Carbon-based materials have been commonly used as electrocatalytic supports, but they suffer from corrosion under the highly oxidative environments in which fuel cells work. For that reason, it is necessary to work out in new materials with better properties.

In this thesis, the implementation of titanium carbide, nitride and carbonitride supports as an alternative to carbon has been studied. Different platinum mono and bi-metallic catalysts supported in these titanium-based materials were prepared following the ethylene glycol method and characterized by different physicochemical techniques. The activity of the catalysts toward adsorbed CO, methanol and ethanol oxidations was evaluated by means of conventional electrochemical techniques, as well as some *in situ* spectroelectrochemical techniques.

The obtained results for the catalysts with titanium-based supports showed some important promoting effects during CO_{ads} stripping and alcohol oxidations, both in acidic and alkaline media. Some morphological modifications induced by the support were detected, as well as important electronic effects and the presence of a bifunctional mechanism developed by the TiC and TiCN oxidized surfaces. A product selectivity modification on the ethanol oxidation reaction induced by the titanium carbonitride support was also detected by means of *in situ* Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIRS) and Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) measurements. A stabilization of ruthenium oxide soluble phases was observed during the evaluation of TiCN supported bifunctional catalysts for the oxygen electrode.

The stability of platinum nanoparticles supported on titanium carbonitride was also evaluated, and compared with that of a carbon-supported catalyst. For that purpose, novel techniques such as identical location TEM and the scanning flow cell coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometry (SFC-ICP-MS) were employed. Results obtained showed significant

differences between both catalysts degradation mechanisms. In addition, limits for titanium carbonitride stability were established.

Finally, in the last chapter, one of the main drawbacks of these materials was addressed. In order to obtain catalysts with larger active surface areas, titanium carbonitride was mixed with graphene forming a composite. This strategy was proved to be efficient to increase platinum utilization without revoking the promotion effect of the titanium carbonitride.

Overall, the results presented on this thesis allow us to have a better understanding of the different effects performed by titanium carbide, nitride and carbonitride supports on the activity and stability of platinum-based electrocatalysts. At the same time, the viability of these materials as replacement of carbon supports on low temperature fuel cells was evaluated. Results showed that they are specially promising on anodes for direct alcohol fuel cells.

1. Introducción

1 Introducción

1.1 Sistema energético y pilas de combustible

1.1.1 Sistema energético

Desde la revolución industrial, el crecimiento exponencial de la población mundial y los desarrollos tecnológicos han provocado que la demanda energética no pare de crecer. Esto lleva asociado un gran problema ambiental, debido a que la práctica totalidad de la energía se ha venido obteniendo de la combustión de fósiles (carbón, gas, petróleo...), con su asociada liberación de gases contaminantes. Esta acumulación de gases en la atmósfera terrestre ha generado el fenómeno llamado efecto invernadero, que repercute en un calentamiento global del planeta y, en mayor extensión, al actual cambio climático. Sin embargo, éste no es el único problema que se deriva de tener un sistema energético basado en el consumo de combustibles fósiles. Los combustibles fósiles son recursos naturales limitados, que a medio/largo plazo se agotarán, lo que supondrá un aumento considerable de su precio y el hecho de llegar a no poder abastecer toda la demanda energética mundial. Además, los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles conllevan una dependencia de los estados que no disponen de estos recursos naturales hacia los estados productores, con la inestabilidad político-económica que esto supone. Por todo esto, se hace necesario dejar atrás este sistema energético y sustituirlo por otro basado en energías renovables y no contaminantes. Entre las principales fuentes de energía renovable se encuentran la energía eólica, la solar, la hidráulica, la geotérmica y también la biomasa. Actualmente, el consumo mundial de energías renovables sigue siendo muy bajo. En España, supuso menos de un 15% de la energía total consumida durante el año 2014 (Figura 1) [1].

Las fuentes de energía renovables no suelen permitir una producción homogénea ni fácilmente controlable en el tiempo. Por ejemplo, la energía eólica se puede obtener sólo cuando la fuerza del viento es la adecuada y la fotovoltaica durante días soleados. De esta forma, se hace esencial tener buenos sistemas de almacenamiento energético que permitan acumular el exceso de energía obtenida durante las horas de máxima producción, y poder consumirla en momentos en que las fuentes renovables no sean capaces de producir tanta

energía como la demandada. Entre los sistemas de almacenamiento eléctrico más recomendables, tendríamos las baterías o la utilización de vectores energéticos como el hidrógeno.

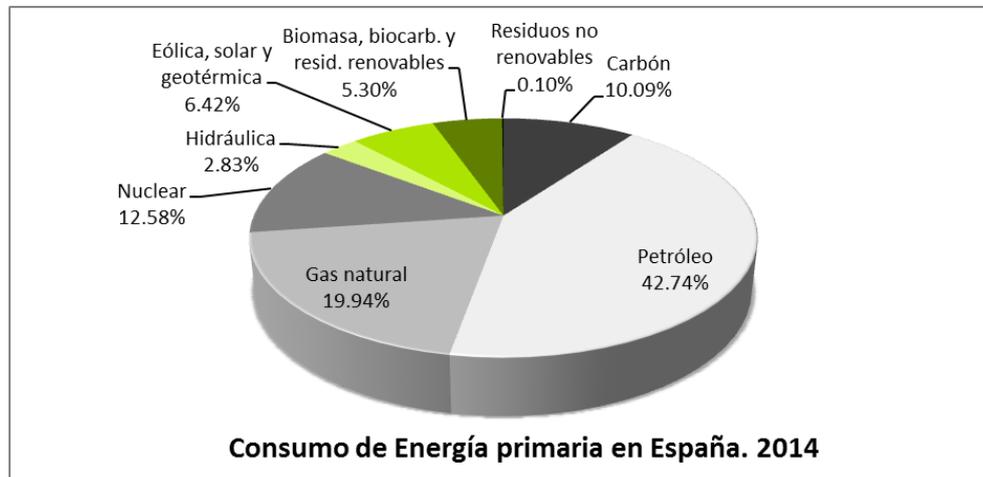


Figura 1. Consumo energético primario en España durante 2014. En verde, las energías renovables.

El hidrógeno presenta la ventaja de que es un gas ligero y con una densidad energética elevada, lo que permite su transporte para ser consumido en lugares distintos a los de la producción energética. Por otro lado, se puede convertir directamente en energía eléctrica con una pila de combustible o en energía mecánica con un motor de combustión de hidrógeno. Adicionalmente, tiene la ventaja de que no genera ningún producto contaminante al ser consumido para obtener energía, ni tampoco durante su producción, siempre y cuando se obtenga a partir de la electrólisis del agua. En consecuencia, en los sistemas energéticos alternativos y no-contaminantes que utilizan hidrógeno como vector energético, se requiere de dos dispositivos electroquímicos: los electrolizadores y las pilas de combustible.

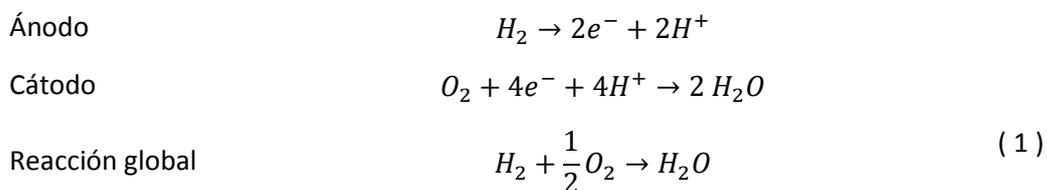
1.1.2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos que permiten convertir la energía química almacenada en combustibles en energía eléctrica mediante un proceso electroquímico. Tienen la particularidad, a diferencia de las baterías o las pilas convencionales, que los reactivos se encuentran fuera del dispositivo, de manera que éste entra en funcionamiento cuando los reactivos son suministrados a la pila. Durante el proceso de funcionamiento de una pila de

combustible, los combustibles son oxidados en el ánodo, mientras que el oxígeno es reducido en el cátodo. Los electrones involucrados en el proceso viajan por el circuito externo, pudiendo ser aprovechados. Como el proceso que tiene lugar es un proceso electroquímico, las pilas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, con lo que su eficiencia puede llegar a ser considerablemente más elevada que la de otros dispositivos [2]. Las pilas de combustible fueron inventadas por William Robert Grove en 1939, aunque su aplicación práctica no se llevó a cabo hasta los años 60, cuando la NASA las utilizó para las expediciones aeroespaciales Gemini y Apollo [3, 4].

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, siendo la clasificación más habitual aquella que las diferencia según el tipo de electrolito utilizado. Algunos de los tipos de pilas más habituales son las pilas de óxido sólido (SOFC, de *Solid Oxide Fuel Cell*), las pilas de carbonato fundido (MCFC, de *Molten Carbonate Fuel Cell*), las pilas de ácido fosfórico (PAFC, de *Phosphoric Acid Fuel Cell*), las pilas alcalinas (AFC, de *Alkaline Fuel Cell*) y las pilas de membrana polimérica (PEMFC, de *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) [5].

Las PEMFC son un tipo de pilas de combustible que se caracterizan por tener una membrana intercambiadora de protones humedecida como electrolito. Las membranas más utilizadas son de un polímero sulfonado llamado Nafion, que tiene una alta conductividad iónica y es aislante eléctrico. La gran ventaja de este tipo de pilas de combustible es que operan a baja temperatura, lo que las hace especialmente convenientes para aplicaciones como vehículos y otros dispositivos portátiles. Comúnmente, las PEMFC funcionan con hidrógeno como combustible anódico y oxígeno o aire en el cátodo. Las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos son, entonces:



Los protones generados en el ánodo atraviesan la membrana polimérica y se recombinan en el cátodo con el oxígeno, mientras que los electrones lo hacen a través del circuito externo (Figura 2).

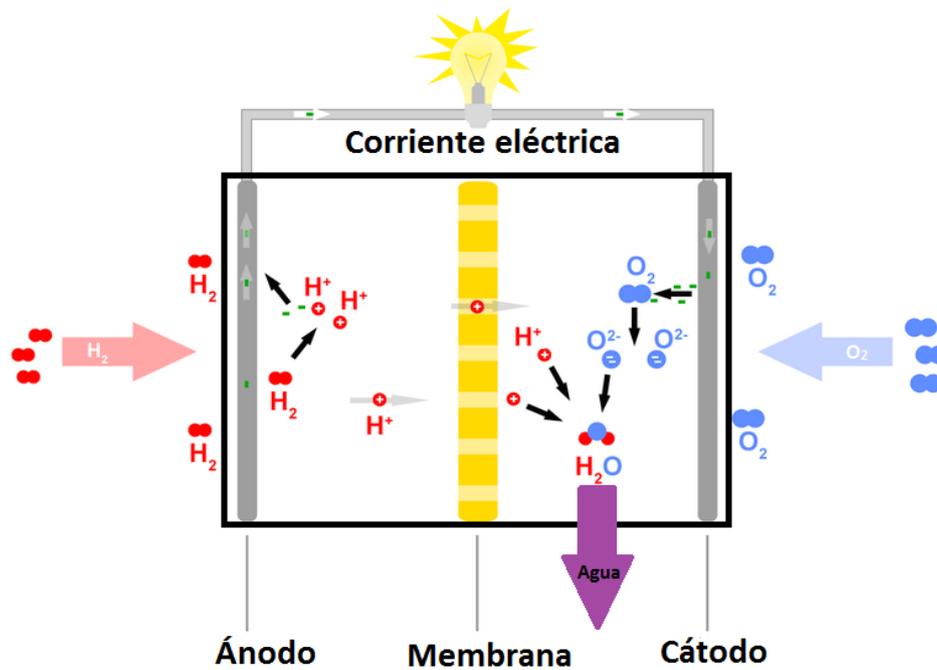
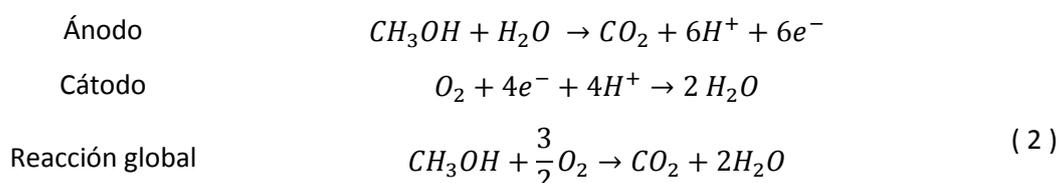


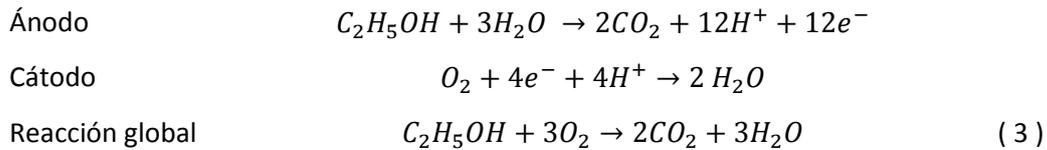
Figura 2. Esquema del funcionamiento de una PEMFC.

Un grupo particular dentro de las PEMFC son las pilas combustibles de alcohol directo (DAFC, de *Direct Alcohol Fuel Cell*). Las DAFC tienen la misma estructura que las PEMFC pero con la diferencia que utilizan alcoholes como combustibles anódicos en lugar del hidrógeno [5]. Así, destacan las pilas de combustible de metanol directo (DMFC, de *Direct Methanol Fuel Cell*) y las pilas de combustible de etanol directo (DEFC, de *Direct Ethanol Fuel Cell*), ya que estos alcoholes son los que se pueden electrooxidar más fácilmente. Este tipo de dispositivos son especialmente útiles para aplicaciones móviles, debido a que el estado líquido de los alcoholes facilita muchísimo su almacenamiento y distribución. Además, su densidad energética volumétrica es significativamente superior a la del hidrógeno. Si se abastecen con alcoholes obtenidos a partir de biomasa o de la reducción o electroreducción de CO_2 , serán dispositivos que se podrá considerar que forman parte de un ciclo energético renovable y limpio. Sin embargo, su desventaja respecto a las PEMFC de hidrógeno es que la cinética de oxidación de alcoholes es más lenta, con lo que las pilas de alcohol directo tienen potencias menores.

Para las pilas de combustible de metanol directo, las reacciones que tienen lugar son:



Mientras que para las pilas de etanol directas serán:



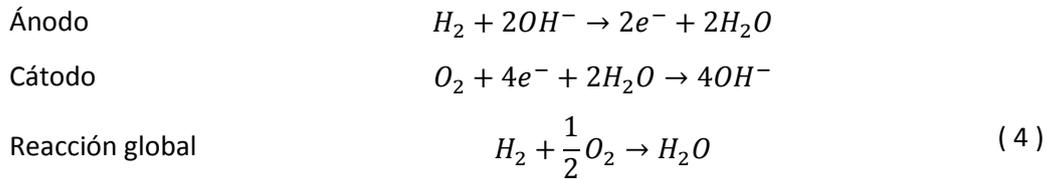
A pesar de las múltiples ventajas de la utilización del hidrógeno como vector energético mediante el uso de pilas de combustible o de la obtención de electricidad a partir de bioalcoholes, este tipo de dispositivos tienen aún poca presencia en el mercado debido a la inmadurez y al elevado precio de la tecnología. Algunas de las dificultades a solucionar para que tanto las PEMFC como las DAFC sean viables son [2, 4]:

- Aumentar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno de los cátodos.
- Aumentar la cinética de la oxidación de alcoholes en el caso de las DAFC.
- Disminuir el envenenamiento de los catalizadores anódicos debido a impurezas del hidrógeno (PEMFC) o a la formación de intermedios de reacción fuertemente adsorbidos (DAFC).
- Disminuir el elevado precio de los electrocatalizadores.
- Mejorar las membranas poliméricas para evitar el llamado *crossover* de alcoholes (DAFC), que consiste en la generación de un potencial mixto en el cátodo debido a la difusión de alcoholes de ánodo a cátodo a través de la membrana.
- Mejorar el sistema de humidificación de la membrana polimérica. Una mala gestión de la humidificación puede conllevar la rotura de la membrana por sequedad, a un descenso de su conductividad iónica en caso de una humidificación insuficiente, o a la interrupción de las reacciones electrocatalíticas debido a la inundación de los electrodos si se humidifica en exceso.
- Aumentar la durabilidad de los electrodos y la membrana.

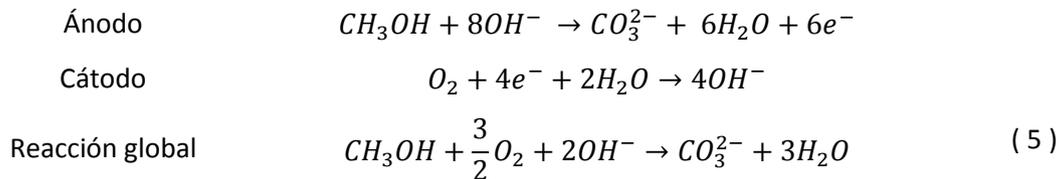
La utilización de pilas de combustible que operen con un electrolito alcalino (AFC) puede ayudar a minimizar muchos de los problemas arriba expuestos. Tanto las reacciones de

reducción de oxígeno como de oxidación de alcoholes están favorecidas en medio alcalino, con lo que se pueden obtener eficiencias más elevadas. Por otro lado, el rango de materiales estables y activos en medio alcalino es mucho más amplio, pudiéndose utilizar electrocatalizadores más económicos y resistentes [3, 6].

En este caso, las reacciones que tienen lugar en una pila de hidrógeno son:



Mientras que para una pila de metanol son:



Los electrolitos alcalinos han estado compuestos históricamente de una matriz porosa saturada con una disolución de hidróxido de potasio. Sin embargo, existe también la posibilidad de utilizar membranas poliméricas capaces de intercambiar iones hidroxilo. En este caso, las pilas son llamadas pilas de combustible alcalinas de membrana polimérica (AMFC, de *Alkaline Membrane Fuel Cell*), siendo la equivalencia a las PEMFC en medio alcalino. Su funcionamiento es básicamente el mismo, pero con la diferencia que, en este caso, el transporte iónico se da en sentido contrario, de cátodo a ánodo (Figura 3), minimizándose así los problemas de *crossover* de alcoholes.

Sin embargo, las pilas de combustible alcalinas presentan un grave problema que ha frenado su desarrollo: la carbonatación del electrolito. Si los gases que entran en la pila no son extremadamente puros, las impurezas de CO₂ y óxidos de nitrógeno, al entrar en contacto con el electrolito alcalino, precipitan dando lugar a carbonatos y nitratos insolubles. Esta formación de especies sólidas dentro de la pila causa el taponado de la membrana y la pérdida de eficiencia del dispositivo. Esto conlleva que las pilas alcalinas necesitan utilizar hidrógeno extremadamente puro para el ánodo y oxígeno o aire purificado en el cátodo, con el incremento de precio que esto supone. La formación de carbonatos como producto de la

oxidación de alcoholes supone el mismo problema. De todas formas, en los últimos años se han desarrollado nuevas membranas alcalinas que no sufren tanta pérdida de eficiencia debida a la carbonatación, lo que ha supuesto un nuevo impulso de las AMFC [6].

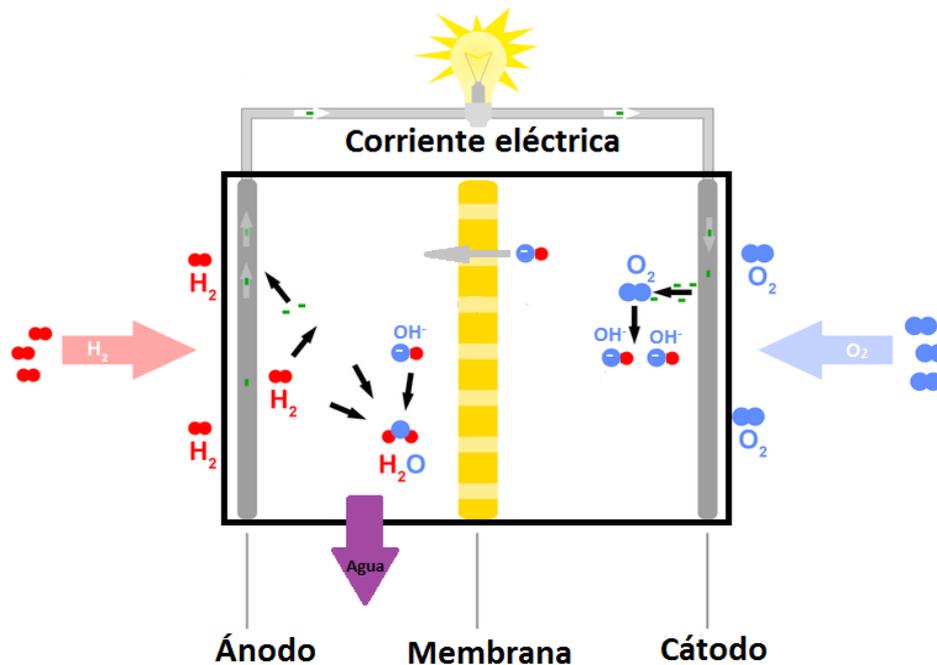
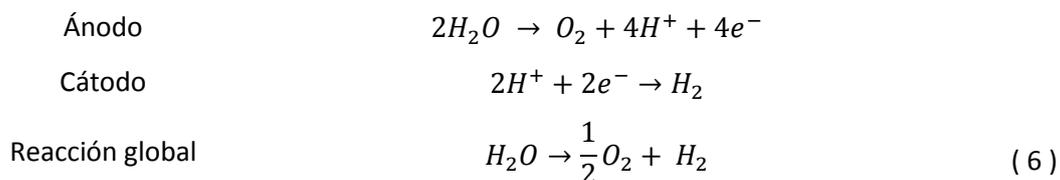


Figura 3. Esquema del funcionamiento de una AMFC.

1.1.3 Pilas regenerativas en una unidad

Las pilas regenerativas en una unidad (URFC, de *Unitized Regenerative Fuel Cell*) son dispositivos fruto de la unificación de una pila de combustible con un electrolizador. Son, por lo tanto, dispositivos que pueden llevar a cabo tanto la electrólisis del agua como el proceso de obtención de energía eléctrica a partir del hidrógeno [7, 8]. Las URFC consisten en un solo dispositivo electroquímico que es capaz de funcionar en modo electrolizador o en modo pila, pero nunca en ambos modos a la vez. El dispositivo está formado por un electrodo de hidrógeno y otro de oxígeno. El electrodo de hidrógeno actúa como ánodo en modo pila de combustible (oxidando hidrógeno), mientras que en modo electrolizador actúa como cátodo reduciendo el agua a hidrógeno. Por el contrario, el electrodo de oxígeno es el cátodo del dispositivo cuando éste se encuentra en modo pila de combustible, reduciendo el oxígeno a agua, mientras que actúa como ánodo durante el funcionamiento en modo electrolizador, oxidando el agua a oxígeno (la llamada reacción de evolución de oxígeno, OER, de *Oxygen Evolution Reaction*).

La semireacciones electroquímicas que tienen lugar en cada electrodo durante el modo de electrolizador son las siguientes:



La principal dificultad para el desarrollo de este tipo de dispositivos es el electrocatalizador necesario en cada uno de los electrodos, ya que se necesitarán materiales capaces de catalizar tanto la reacción en modo electrolizador como la inversa para el modo pila [9, 10]. Este tipo de catalizadores se llaman, a menudo, catalizadores bifuncionales. Para el electrodo de hidrógeno, esto no supone un gran inconveniente, puesto que tanto la reacción de evolución de hidrógeno (HER, de *Hydrogen Evolution Reaction*) como la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR, de *Hydrogen Oxidation Reaction*) son procesos sencillos que implican sólo el intercambio de dos electrones y con un solo intermedio de reacción. Por este motivo, no es especialmente dificultoso encontrar materiales capaces de catalizar ambas reacciones [11]. Sin embargo, las reacciones de evolución de oxígeno (OER) y reducción de oxígeno (ORR, de *Oxygen Reduction Reaction*) son mucho más complejas, ya que suponen el intercambio de cuatro electrones con la formación de diversos intermedios de reacción. Esto supone, como se desarrollará en las siguientes secciones, que los materiales que catalizan una de las reacciones no son especialmente activos para la reacción inversa y, por lo tanto, se hace especialmente difícil encontrar buenos catalizadores para el electrodo de oxígeno.

1.2 Electrocatalisis y mecanismos de reacción

En electrocatalisis, y concretamente para las reacciones de interés para las pilas de combustible estudiadas en esta tesis doctoral, las reacciones que tienen lugar en la interfaz electrolito/electrodo son complejas, ya que en muchos casos suponen la interacción de diferentes componentes que se encuentran en tres estados físicos diferentes. El electrocatalizador suele ser un sólido, mientras que el electrolito y algunos de los reactivos y productos (etanol, metanol, H_2O ...) son líquidos, y otros reactivos, intermedios o productos son gaseosos (CO , CO_2 , O_2 ...). Adicionalmente, las reacciones de interés suelen tener mecanismos

de reacción complejos, con la presencia de diferentes caminos de reacción y diversidad de intermedios. Prácticamente la totalidad de las reacciones de interés para pilas de combustible son reacciones de esfera interna, lo que significa que los reactivos e intermedios de reacción se encuentran adsorbidos específicamente en el plano interno de Helmholtz [12]. Por consiguiente, la actividad catalítica será extremadamente dependiente del material y tipo de sitio activo en el que las especies químicas se encuentran adsorbidas. La actividad catalítica de un determinado electrodo está relacionada con su estructura electrónica, de manera que es posible predecir la actividad de los materiales a partir de estudios del ancho de la banda electrónica d [13]. De esta manera, se hace posible el diseño racional de electrocatalizadores.

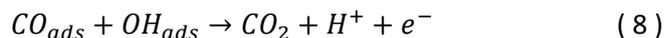
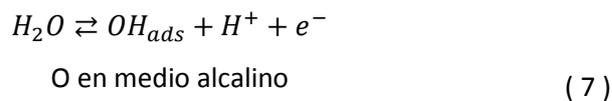
Representando la actividad catalítica frente a una propiedad de un intermedio adsorbido (descriptor), como puede ser su energía de Gibbs, se obtienen las representaciones volcánicas, que siguen el principio de Sabatier. Este principio indica que hay una fuerza de adsorción óptima de los intermedios de reacción en la superficie catalítica, de manera que no sea demasiado fuerte como para no permitir la desorción de los productos ni demasiado débil como para no adsorberlos adecuadamente para que puedan reaccionar [13]. Para reacciones electrocatalíticas donde sólo se intercambian dos electrones y dos protones y con un solo intermedio de reacción, es termodinámicamente posible encontrar un material que adsorba el intermedio con la fuerza justa, de forma que se puede conseguir un catalizador bueno tanto para la reacción directa como para la inversa sin que tenga implícito un sobrepotencial de reacción [11]. Las reacciones de oxidación y evolución de hidrógeno son ejemplos de este tipo de reacción y, por lo tanto, se pueden conseguir buenos catalizadores para el electrodo de hidrógeno de las URFC sin mucha dificultad. Sin embargo, para reacciones más complejas donde haya más de un intermedio de reacción, esto sólo se podrá cumplir si las energías de adsorción de las diferentes especies son independientes entre ellas. En la práctica, para todas las reacciones electrocatalíticas que involucran el intercambio de más de dos electrones con dos o más intermedios de reacción, la energía de adsorción de los diferentes intermedios está correlacionada entre ellos, siguiendo las llamadas *scaling relationships* [11, 13, 14]. Esto implica que las superficies capaces de estabilizar perfectamente uno de los intermedios de reacción no estabilizarán correctamente los demás intermedios. Esto conlleva que este tipo de reacciones, de las cuales son ejemplo la ORR y la OER, tengan siempre asociado un sobrepotencial de reacción insalvable a menos que se juegue con estructuras 3-D con sitios activos no comunicados. En el caso de ORR/OER, también implica que los catalizadores que proporcionan un sobrepotencial mínimo para la ORR presentan sobrepotenciales

considerables para la OER y viceversa, con lo que será extremadamente difícil encontrar buenos electrocatalizadores para el electrodo reversible de oxígeno.

1.2.1 Oxidación de CO adsorbido

La reacción de electrooxidación de CO es una de las más importantes y utilizadas en electrocatálisis. El CO, además de ser un intermedio de reacción en la mayoría de oxidaciones de alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos y de la reacción de reducción de CO₂, es también una molécula que presenta una adsorción y oxidación extremadamente sensibles a la estructura superficial del electrodo. Esto le permite ser utilizada como molécula sonda para caracterizar, e incluso determinar el área superficial electroquímica (ECSA), de algunas superficies electródicas. Sin embargo, el CO es también un fuerte veneno catalítico para muchas superficies electródicas, ya que se necesitan altos sobrepotenciales para que pueda ser oxidado [15]. En consecuencia, múltiples estudios sobre la oxidación de CO adsorbido han aparecido en bibliografía en los últimos cincuenta años [16-24], la mayoría de ellos centrándose en la electrooxidación sobre electrodos de platino, ya que este metal es uno de los materiales más activos para esta reacción.

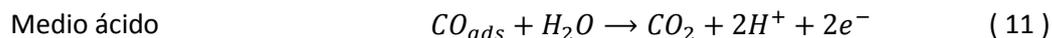
La electrooxidación de CO adsorbido sobre platino sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [16] donde es necesaria la presencia de una especie oxigenada adsorbida, siendo aceptado que es un grupo OH_{ads}, que en la mayoría de los casos se obtiene del propio medio acuoso. La reacción es [15, 18]:



Teniendo en cuenta que a pH elevados el CO₂ se encuentra en forma de carbonato según el siguiente equilibrio:



Las reacciones globales serán:



Cinéticamente, las etapas más desfavorecidas son las correspondientes a las ecuaciones (7) y (8), siendo una u otra la etapa limitante de reacción según el pH, el electrolito, el recubrimiento de CO_{ads} y el tipo de superficie electródica [15, 25]. La alta sensibilidad superficial de la electrooxidación del CO viene entonces debida, en gran parte, a la facilidad que tiene cada sitio activo para disociar el agua. Sin embargo, la movilidad superficial de los grupos CO_{ads} y OH_{ads} y su velocidad de recombinación es también fundamental.

Las superficies de platino, que es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (f.c.c.), son una combinación de terrazas y escalones con las tres orientaciones basales de los cristales f.c.c., siendo la (111) la más compacta, seguida de la (100) y la (110) (Figura 4). Además, existen todo tipo de defectos superficiales que tienen una coordinación atómica aún menor [26]. En general, cuanto menor es la coordinación atómica superficial de un sitio activo, mayor es la fuerza de adsorción del agua en dicho sitio y, por lo tanto, mayor la actividad hacia la electrooxidación de CO. De esta forma, los defectos, esquinas e islas superficiales son los sitios más activos [24], seguidos de los escalones y, finalmente, las terrazas [18, 27]. Además, la orientación superficial (111) es la menos activa.

Para el caso de las nanopartículas de platino, las más pequeñas suelen ser menos activas para la oxidación de CO adsorbido, ya que los cristales de unos pocos nanómetros son cristalinamente más perfectos y, en consecuencia, tienen menos defectos superficiales [21, 28, 29]. Para catalizadores nanoparticulados, también influye la distancia entre partículas o grado de aglomeración. Una mayor aglomeración parece favorecer la oxidación de CO debido a las reacciones interparticulares [30].

Por otro lado, en medio alcalino, la reacción de electrooxidación de CO está favorecida. Por un lado, se postula que el aumento del pH provoca que el potencial de oxidación respecto a la escala absoluta de potencial sea bastante inferior que en medio ácido, de manera que la superficie del electrodo se encuentra polarizada más negativamente y, por lo tanto, la adsorción de especies neutras y cargadas positivamente es más fuerte, facilitando así la disociación del agua y la reacción. Otra explicación, complementaria a la primera, es que la polarización de la superficie impide la adsorción de especies aniónicas espectadoras (que por

otro lado, en electrolitos de NaOH es nula). Estas especies, como por ejemplo los grupos sulfato, se adsorben fuertemente en el electrodo en medio ácido, ocupando sitios de reacción e impidiendo así la adsorción de los reactivos [6].

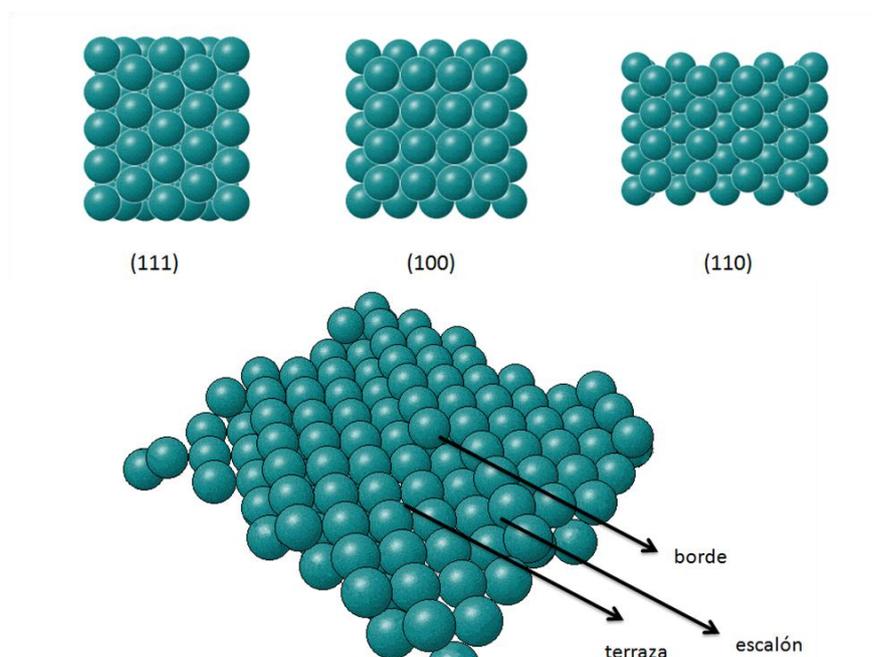


Figura 4. Representación esquemática de los planos de base del platino (parte superior) y de diferentes tipos de sitios superficiales.

La difusión superficial del CO_{ads} juega también un papel determinante. En medio ácido, esta difusión es significativamente rápida [18], de manera que las moléculas difunden y reaccionan en los sitios activos más reactivos para la disociación del agua. En medio alcalino, sin embargo, debido a la polarización negativa del electrodo y a la presencia de carbonato generado en la reacción y que se queda adsorbido en la superficie, la difusión superficial de los grupos CO_{ads} es mucho más lenta [15, 31, 32]. Esto supone que las moléculas de CO se oxidan mayoritariamente en los sitios activos donde estaban adsorbidas inicialmente, de manera que en los voltagramas de oxidación de CO adsorbido (*stripping de CO*) se obtienen múltiples picos, cada uno de ellos correspondiente a un sitio activo diferente [26].

Según las reacciones (11) y (12) la electrooxidación de CO es una transferencia electrónica de dos electrones con dos intermedios de reacción (OH_{ads} y CO_{ads}). Por lo tanto, termodinámicamente, la mejor forma de poder minimizar el sobrepotencial de la reacción pasará por conseguir que las energías de adsorción de ambos intermedios sean

independientes [11]. Una forma de conseguirlo es la utilización de catalizadores capaces de ejercer un mecanismo bifuncional, en donde cada uno de los intermedios es estabilizado en un componente diferente del catalizador (por ejemplo dos metales diferentes) [33]. De esta manera, para catalizadores de platino, por ejemplo, se puede incorporar un segundo metal u óxido metálico capaz de disociar el agua según la ecuación (7) a menores potenciales que el platino, de manera que el sobrepotencial de la reacción global disminuya. A la vez, se evita la competencia por el mismo sitio activo entre el CO_{ads} y las moléculas de OH_{ads} , con lo que la reacción también se ve altamente favorecida.

1.2.2 Oxidación de metanol

La reacción de oxidación de metanol (MOR, de *Methanol Oxidation Reaction*) es una reacción compleja que tiene varios caminos de reacción e intermedios. El producto de la oxidación completa es el CO_2 y supone un intercambio de seis electrones. Sin embargo, también existen caminos paralelos que dan lugar a otros subproductos como ácido fórmico y formaldehído, que proporcionan cuatro y dos electrones, respectivamente, y que, por lo tanto, disminuyen la eficiencia de la oxidación [34]. El platino es también uno de los mejores catalizadores para la MOR, ya que es capaz de romper los enlaces C-H con cierta facilidad.

La Figura 5 muestra una propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación de metanol en medio ácido sobre platino, obtenida a partir de los datos publicados en las últimas década [34]. La primera etapa es la adsorción del metanol, que se da de forma competitiva con la adsorción de hidrógeno a bajos potenciales. Una vez se alcanzan potenciales suficientemente elevados como para que el hidrógeno se desorba, aproximadamente 0.3 V respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, de *Reversible Hydrogen Electrode*), la adsorción de etanol empieza a ser dominante [35]. Inicialmente, se propuso que la adsorción se daba sólo a través del átomo de carbono, obteniéndose todos los productos de reacción a partir de los diferentes intermedios fruto de las deshidrogenaciones consecutivas de este primer adsorbato [36]. Años después, se corroboró que el metanol también se adsorbe a través del átomo de oxígeno, formando metóxido [37, 38], que da lugar al camino de reacción del formaldehído y el ácido fórmico. De esta manera, está actualmente aceptado que el camino principal hacia la formación de CO_2 y el camino paralelo que da lugar a la formación de formaldehído y ácido fórmico no comparten los primeros intermedios de reacción [34].

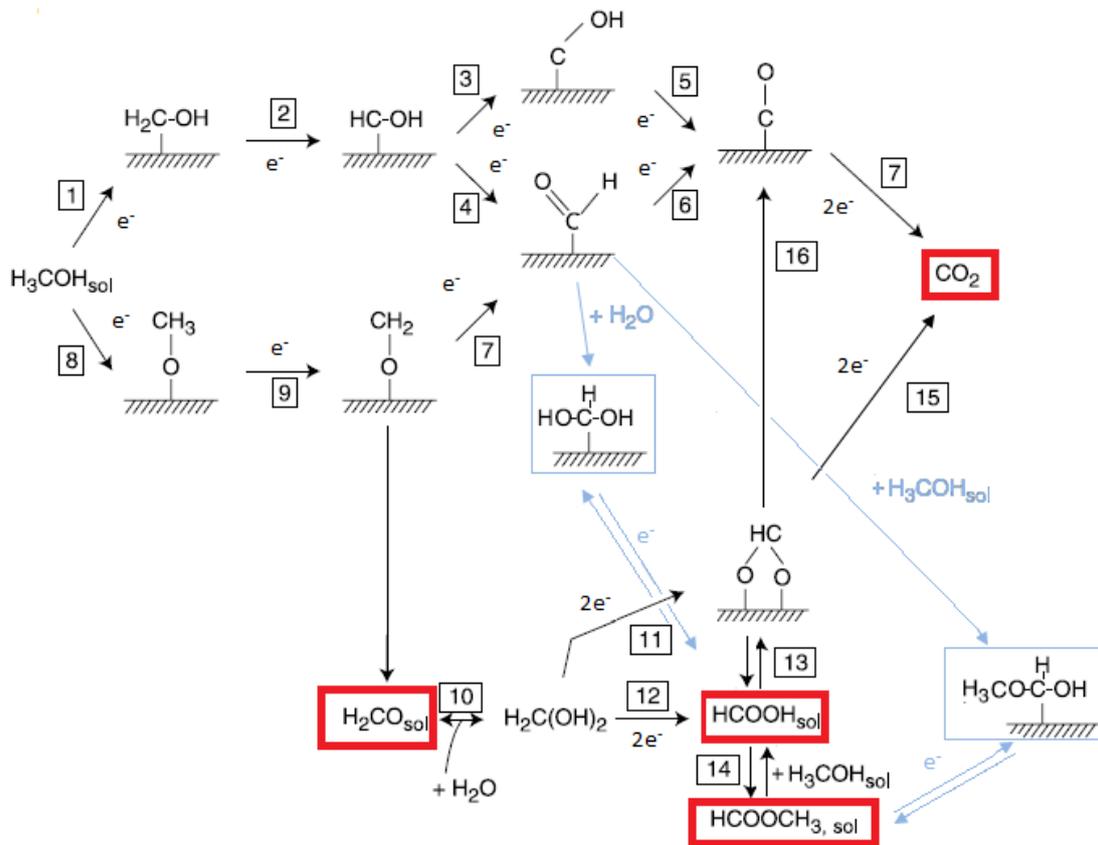


Figura 5. Propuesta de mecanismo para la electrooxidación de metanol sobre platino en medio ácido. Adaptado de [34], introduciendo los últimos datos y propuesta de mecanismo de [39] en color azul.

Volviendo al camino de reacción principal, el metanol adsorbido por el átomo de carbono se deshidrogena durante etapas consecutivas hasta llegar a la formación de CO_{ads} . Las etapas de deshidrogenación se pueden dar a sobrepotenciales bajos, pero la oxidación de CO_{ads} hasta CO_2 no sucede hasta sobrepotenciales elevados, cuando se puede formar los grupos OH_{ads} necesarios para esta oxidación. De esta manera, hasta alcanzar estos potenciales, la superficie del platino queda envenenada por intermediarios de CO_{ads} fuertemente adsorbidos [34, 36]. Sin embargo, la formación de formaldehído por el camino paralelo puede tener lugar a menores sobrepotenciales. El formaldehído puede desorberse y perderse en el seno del electrolito, dando lugar a uno de los principales productos de reacción, o bien hidratarse y readsorberse (reacción 10 de la Figura 5) dando ácido fórmico o CO_2 , vía intermediarios de CO o formiato adsorbidos. De esta manera, se concluye que el CO_2 se puede formar a partir de ambos caminos de reacción. El ácido fórmico puede reaccionar con metanol dando lugar a metilformiato, otro subproducto de reacción minoritario detectable mediante espectroscopía de masas (a diferencia del ácido fórmico, que no es suficientemente volátil) [35]. Recientemente,

el grupo de Baltruschat propuso que el metil formiato también se puede formar a partir de la reacción superficial de CHO_{ads} con metanol, mientras que si la misma molécula es atacada nucleofílicamente por agua se forma directamente ácido fórmico sin tener que proceder de la hidratación oxidativa del formaldehído [39, 40].

Esta reacción es también muy sensible a la estructura superficial, siendo las orientaciones superficiales (100) y (110) del platino significativamente más activas que las (111) [34, 41-45]. Esto es debido a que los sitios activos menos coordinados no sólo favorecen la oxidación del intermedio CO_{ads} hasta CO_2 , sino que son capaces de romper los enlaces C-H con más facilidad. La presencia de aniones que se adsorben específicamente, como los sulfatos, supone una inhibición de la actividad catalítica, debido a que limitan los procesos de deshidrogenación, favoreciendo la formación de formaldehído. Mediante el bloqueo de ciertos sitios activos en la superficie de Pt(111) con cianuros [46], se pudo corroborar la hipótesis propuesta en los años setenta que postulaba que para que el metanol se pueda deshidrogenar completamente hasta CO_{ads} [36], son necesarios tres átomos contiguos de platino, mientras que si sólo están disponibles dos átomos contiguos, la reacción termina llevándose únicamente por el camino de formación de formaldehído y ácido acético [46].

Para nanopartículas de platino, se observó que las que tienen una orientación preferencial (100) o son poliorientadas sufren mucha más desactivación que las (111) [26, 47] y que las menores de 4 nm tienen también menos actividad específica (normalizada por sitio activo) debido a que no disponen en gran medida de sitios activos con la disposición superficial de tres átomos cercanos necesaria [26]. La máxima actividad se observó en nanopartículas entre 4.5 y 10 nm [29].

En medio alcalino, existen pocos estudios sobre la reacción de oxidación de metanol, con lo que el mecanismo no está aún bien establecido. La principal diferencia es que, como para la oxidación de CO, la reacción parece estar favorecida a altos pHs, debido en parte a la ausencia de aniones adsorbidos específicamente y al alto recubrimiento superficial de grupos OH_{ads} . Otra diferencia es que, tanto el CO_2 como el ácido fórmico formados se obtienen en la forma del anión adsorbido (carbonato y formiato, respectivamente), lo que supone un envenenamiento adicional de la superficie catalítica [6]. La reacción sólo ha sido estudiada detalladamente sobre monocristales de los tres planos basales de platino y una superficie escalonada [26, 48-50]. En general, se ha podido determinar que la sensibilidad superficial sigue los mismos patrones que en medio ácido, siendo las superficies (110) y (100) más activas pero más fácilmente desactivadas [26].

1.2.3 Oxidación de etanol

La reacción de electrooxidación de etanol (EOR, de *Ethanol Oxidation Reaction*) mantiene ciertas analogías con la oxidación de metanol, pero con la complejidad añadida de que, para su completa oxidación, es necesaria la rotura de un enlace C-C. La completa oxidación, dando lugar a CO_2 , supone el intercambio de doce electrones, pero en este caso nos encontramos, de nuevo, que la reacción produce subproductos como el acetaldehído o el ácido acético, que conllevan el intercambio de cuatro y dos electrones, respectivamente [34]. En consecuencia, la rotura del enlace C-C es fundamental para conseguir eficiencias elevadas. Aunque la energía del enlace C-C es de las menores y, por lo tanto, debería ser fácil de romper, debido a impedimentos geométricos, esta etapa resulta ser una de las más lentas del mecanismo de reacción. Por este motivo, los productos principales de reacción son el acetaldehído y el ácido acético [51, 52]. Además de la disminución en la eficiencia, la obtención de grandes cantidades de ácido acético supone un problema adicional, ya que es un veneno catalítico para el platino [34] y a diferencia del ácido fórmico producido durante la oxidación de metanol, el ácido acético no se puede seguir oxidando hasta dar lugar a CO_2 [26, 53].

La Figura 6 muestra una propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación de etanol sobre platino en medio ácido [54]. Como para el caso del metanol, la primera etapa es la adsorción del etanol, que se da de forma competitiva con la adsorción de hidrógeno a bajos potenciales, y no es hasta potenciales suficientemente elevados como para que la superficie del platino quede libre de hidrógeno adsorbido, cuando se puede dar de forma extensa [52]. El etanol se puede adsorber por el grupo OH o bien por el carbono α [51]. La especie adsorbida por el oxígeno, el etoxi, es relativamente estable y se puede oxidar hasta CO_2 a potenciales elevados (>0.6 V vs RHE), cuando se forman grupos OH_{ads} a partir del agua. Sin embargo, la especie adsorbida por el carbono se deshidrogena muy rápidamente a bajos potenciales, hasta formar $\text{Pt}(\text{CHOHCH}_3)$. Esta especie, al interactuar con el hidrógeno adsorbido (0.05-0.38 V vs RHE) puede disociarse formando metano (CH_4) y CO adsorbido, como se ha detectado recientemente gracias a una nueva configuración de DEMS [54, 55]. El CO formado se queda fuertemente adsorbido en la superficie del platino hasta que se alcanzan potenciales suficientes como para formar los grupos OH_{ads} . Por el contrario, si hay sitios activos de platino cercanos, la especie $\text{Pt}(\text{CHOHCH}_3)$ se puede seguir deshidrogenando, dando lugar a $\text{Pt}_2(\text{COHCH}_3)$, que se disocia formando grupos CO_{ads} y $\text{CH}_{3,\text{ads}}$. La rotura del enlace C-C es más favorable en este adsorbato que en la molécula de etanol [26]. Los grupos $\text{CH}_{3,\text{ads}}$ puede dar lugar a la formación de metano durante los barridos hacia bajos potenciales [51] o bien

oxidarse dando lugar a CO_{ads} y, finalmente, CO_2 [56]. La observación mediante DEMS de la formación de metano al barrer hasta potenciales catódicos y menores de 0.2 V vs RHE sirvió para determinar que la rotura del enlace C-C y la oxidación de $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ y CO_{ads} son procesos independientes [51]. Por otro lado, la oxidación de $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ hasta CO_{ads} se da a potenciales ligeramente inferiores a los de oxidación de CO_{ads} a CO_2 , con lo que esta última resulta ser la etapa limitante en términos de potencial [57]. Tanto la producción de metano durante el barrido negativo hasta bajos potenciales, como la producción de CO_2 a elevados potenciales son independientes de la concentración de etanol utilizada, lo que indica que ambas especies se forman casi exclusivamente a partir las especies adsorbidas durante la rotura del enlace C-C a bajos potenciales [34, 54].

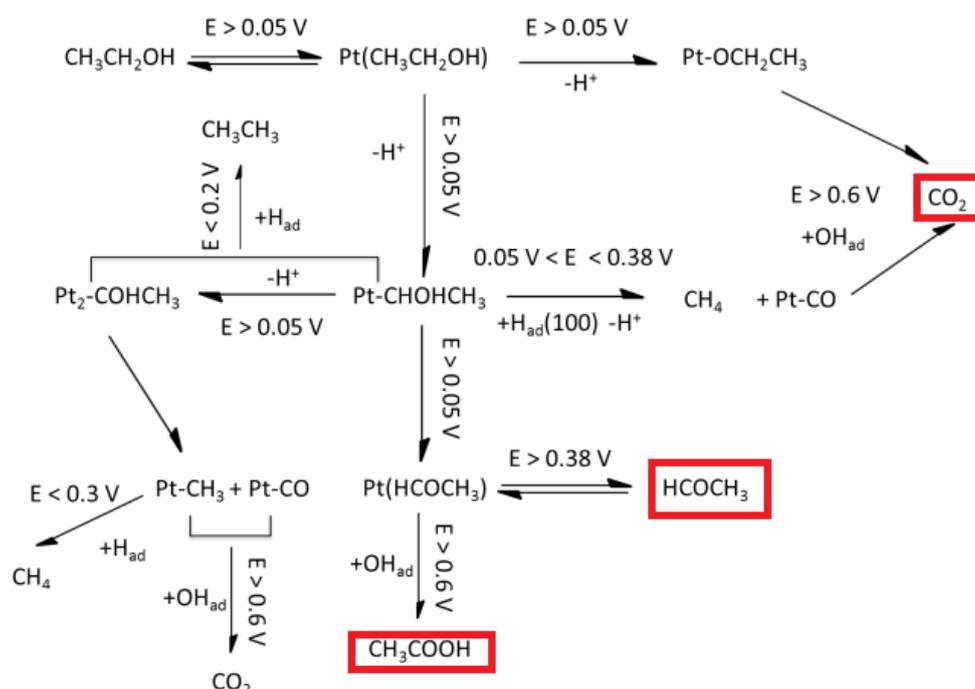


Figura 6. Propuesta de mecanismo de reacción para la electrooxidación de etanol sobre platino en medio ácido. Adaptado de [54].

El adsorbato $\text{Pt}(\text{CHOHCH}_3)$ también se puede oxidar hasta formar acetaldehído, a potenciales superiores a 0.38 V vs RHE. Este acetaldehído se desorbe y se pierde en la disolución, formando uno de los productos principales de la reacción. Alternativamente, puede seguir reaccionando con un grupo OH_{ads} para dar lugar a acetato, y en última instancia, a ácido acético. La oxidación hasta ácido acético, como la oxidación de CO_{ads} , sólo puede tener lugar a

altos sobrepotenciales, debido a que se necesitan grupos OH_{ads} procedentes de la disociación del agua. Por lo tanto, el acetaldehído se convierte en el único producto principal que se puede obtener a bajos potenciales.

También se ha estudiado el efecto de la concentración de etanol en el electrolito, determinándose que a mayores concentraciones, el producto principal deja de ser el ácido acético y pasa a ser el acetaldehído [58]. Más recientemente, un estudio conjunto de los grupos de Attard y Baltruschat determinó que, bajo condiciones de convección continua y concentración baja de etanol en el electrolito, el acetaldehído es el único producto de la oxidación en superficies de platino [53].

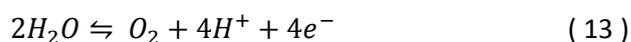
La reacción de oxidación de etanol es también muy sensible a la estructura [26, 59]. En este caso, se ha determinado que las superficies de platino escalonadas son significativamente más activas que las planas [60, 61]. Por lo que respecta a la selectividad de productos en ácido sulfúrico, se ha reportado que un aumento del número de escalones aumenta la selectividad hacia CO_2 , mientras que esto no sucede en ácido perclórico, indicando que los aniones fuertemente adsorbidos pueden tener un rol importante en el mecanismo [62]. En las últimas semanas, ha aparecido un nuevo trabajo en donde mediante cálculos DFT se ha propuesto que los escalones y terrazas con orientación (110) rompen el enlace C-C con mayor facilidad y son, por lo tanto, más selectivas a CO_2 [63].

No está del todo claro, aún, cómo afecta el tamaño de las nanopartículas de platino a la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de etanol, aunque se tiende a pensar que, como para la oxidación de metanol, las nanopartículas mayores son más activas [26].

1.2.4 Reacciones de reducción y evolución de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su proceso inverso, la reacción de evolución de oxígeno (OER), son reacciones complejas que incluyen el intercambio de cuatro electrones y cuatro protones (en medio ácido) y la rotura o formación, según el caso, de un enlace O-O.

La reacción global es la siguiente:



correspondiéndose con la OER en su sentido directo y con la ORR en el sentido inverso. Sin embargo, el mecanismo de reacción es complejo, involucrando a diferentes intermedios y con la presencia de diferentes caminos paralelos, siendo hoy en día aún un tema controvertido [64-68]. La Figura 7 muestra uno de los mecanismos propuestos recientemente en literatura [69]. Tanto para la OER como para la ORR, la primera etapa del mecanismo es la adsorción de oxígeno y agua, respectivamente. La molécula de agua adsorbida puede convertirse en grupos hidroxilo adsorbidos mediante el intercambio de dos electrones y dos protones. Para la interconversión de grupos $O_{2,ads}$ y OH_{ads} hay tres caminos paralelos de reacción, según si la rotura/formación del enlace O-O se da antes, después o entre los intercambios de los dos electrones restantes. Tomando la ORR como reacción de referencia, si la rotura del enlace O-O es anterior a las transferencias electrónicas se habla del camino disociativo. En este camino de reacción, la molécula de oxígeno se rompe dando lugar a dos oxígenos adsorbidos, que posteriormente se reducen a OH_{ads} intercambiando dos electrones. Sin embargo, este camino de reacción parece ser el menos favorecido energéticamente de los tres [68]. En los otros dos caminos de reacción, el oxígeno adsorbido intercambia primero un electrón dando lugar a un grupo OOH_{ads} . Si este grupo OOH_{ads} se disocia dando lugar a un hidroxilo adsorbido y un O_{ads} que posteriormente se reduce también a OH_{ads} , hablamos del camino asociativo, mientras que si primero se intercambia otro electrón dando lugar a peróxido adsorbido, hablamos del camino del peróxido. En este último, el peróxido adsorbido formado se puede disociar en dos grupos OH_{ads} y continuar su reducción hasta dar agua o se puede desorber del electrodo y perderse en el electrolito, dando lugar a un cómputo global de la reacción de sólo dos electrones. Además, el peróxido es un subproducto no deseado, ya que favorece la degradación de las membranas poliméricas de pilas de combustible y pilas regenerativas en una unidad. El proceso competitivo entre la desorción del peróxido y su disociación será fundamental para la selectividad de productos obtenida. En este sentido, se ha observado que la presencia de aniones fuertemente adsorbidos (sulfato o halógenos), tiende a favorecer la desorción del peróxido, obteniéndose entonces procesos menos eficientes [64, 70, 71].

Como ya se ha comentado anteriormente, las energías de adsorción de O_{ads} , OH_{ads} y OOH_{ads} están relacionadas mediante las *scaling relationships*, con lo que tanto la ORR como la OER requerirán un sobrepotencial respecto al potencial estándar de la reacción (1.23 V) [11, 13, 66]. Esto también conlleva que, en general, los catalizadores adecuados para la ORR no lo serán para la OER y viceversa. El platino es uno de los mejores catalizadores para la ORR, mientras que para la OER los mejores catalizadores están basados en óxidos de metales de transición, principalmente óxido de iridio y de rutenio.

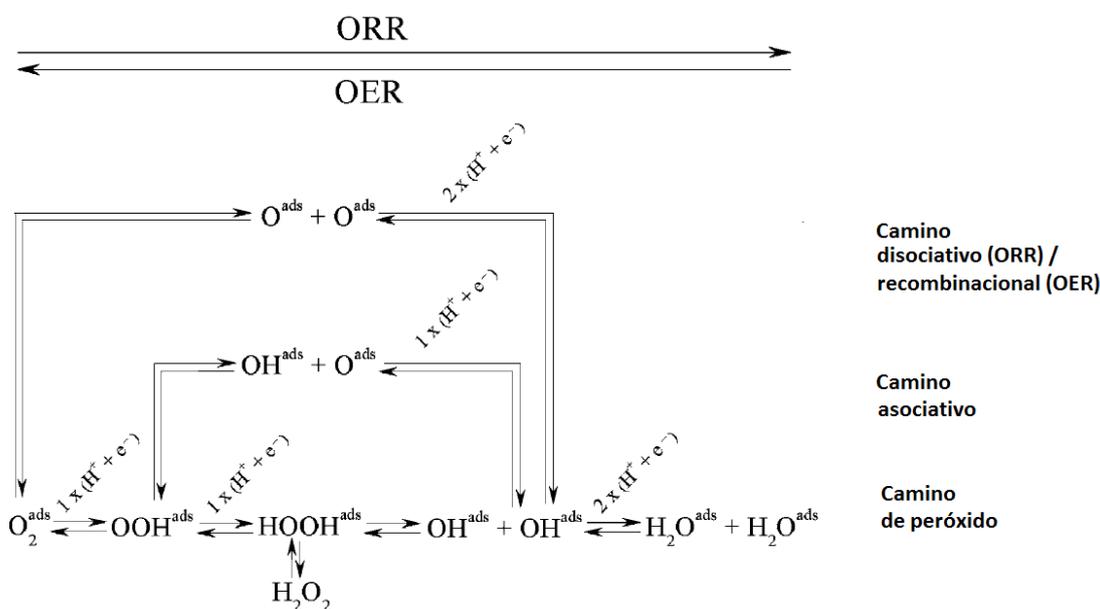


Figura 7. Propuesta de mecanismos para la ORR y la OER en medio ácido. Adaptado de [69].

La sensibilidad superficial de la ORR no es tan evidente como para las reacciones descritas anteriormente. Sin embargo, en presencia de aniones específicamente adsorbidos, como los sulfatos, los planos basales del platino siguen este orden de actividad $(110) > (110) > (111)$, siendo las diferencias entre orientaciones distintas debidas, en mayor parte, a la adsorción de aniones. Para electrolitos sin la presencia de especies adsorbibles, las diferencias en actividad entre las diferentes orientaciones cristalinas son prácticamente inexistentes [26, 69]. La presencia de escalones o sitios menos coordinados tampoco parece tener mayor efecto. Sin embargo, para nanopartículas, se han descrito diferencias en función del tamaño y de la distancia interparticular. Se ha reportado que la actividad específica aumenta con el tamaño de las nanopartículas, obteniéndose un máximo de actividad másica cerca de los 3 nm, lo que se ha explicado proponiendo que los sitios más activos se encuentran en las terrazas superficiales de las nanopartículas [72]. Por lo que respecta al estudio de la distancia interparticular, si las nanopartículas están demasiado separadas entre ellas, la selectividad a peróxido de hidrógeno aumenta sustancialmente y la actividad disminuye [73, 74].

1.3 Electrocatalizadores

Como se ha comentado en los apartados anteriores, los mejores materiales catalíticos para las reacciones de interés en pilas de combustible de alcohol directo y pilas regenerativas en una unidad son el platino, para la mayoría de ellas, y óxidos metálicos de iridio y rutenio para la OER. Todos ellos son materiales excesivamente caros debido a su baja abundancia, lo que incrementa el precio de los dispositivos y limita su aplicabilidad y su desarrollo. Por este motivo, es imprescindible encontrar estrategias para un máximo aprovechamiento de estos materiales. Teniendo en cuenta que las reacciones electrocatalíticas son procesos superficiales, el uso de nanopartículas como catalizadores permite obtener materiales con un gran número de átomos en la superficie y, por lo tanto, aprovechables. Esto conlleva que el uso de nanopartículas permite obtener actividades másicas significativamente superiores. Sin embargo, para la máxima exposición de estas nanopartículas y para evitar que se aglomeren, perdiéndose mucha superficie accesible, es necesario el uso de soportes catalíticos que permitan una buena dispersión de las partículas.

Otra estrategia comúnmente utilizada para el máximo aprovechamiento de los metales nobles en los electrocatalizadores es la síntesis de nanopartículas con geometría bien definida, de manera que se consiga la orientación superficial más activa para cada una de las reacciones de interés [47, 75-77]. Existe además otra forma de mejorar la actividad mediante la combinación de varios metales u óxidos metálicos para conseguir aleaciones o estructuras binarias. La presencia de un segundo elemento aleado o una segunda fase causa varios fenómenos que pueden afectar significativamente a la actividad. Los más destacados son el mecanismo bifuncional, el efecto ligando y los fenómenos de deformación de la red cristalina.

El mecanismo bifuncional se describe como un proceso por el cual el segundo metal o compuesto proporciona uno de los reactivos o intermedios de reacción a menor sobrepotencial que los sitios activos principales [33, 78]. Si se añade un segundo sitio activo capaz de proporcionar el intermedio limitante de la reacción a sobrepotenciales significativamente menores, el sobrepotencial total de la reacción disminuirá y la reacción se verá favorecida. Un ejemplo de este tipo de mecanismos es la oxidación de CO en catalizadores bimetalicos platino-metal hidrofílico (Figura 8) [33]. Si se añade al platino un metal u óxido metálicos capaz de disociar el agua a sobrepotenciales menores, éste podrá proporcionarle al platino los grupos OH_{ads} para oxidar el CO adsorbido, de manera que se

disminuirá el sobrepotencial total de la reacción, ya que no será necesario llegar a potenciales donde el platino sea capaz de formar los grupos OH_{ads} a partir del agua en su superficie. A la vez, tampoco habrá competencia entre el CO_{ads} y el OH_{ads} por el mismo sitio activo, ya que cada uno estará adsorbido sobre un metal diferente [78].

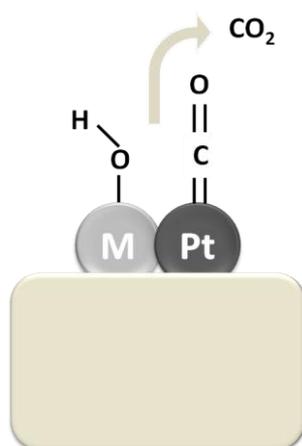


Figura 8. Representación del mecanismo bifuncional para la oxidación de CO en un catalizador bimetálico.

El llamado efecto ligando se puede definir como un proceso donde el segundo metal o complejo ejerce un efecto electrónico sobre el metal principal, normalmente por transferencia de carga de uno a otro [79, 80]. Esta transferencia electrónica supone una modificación de la banda d cerca del nivel de Fermi, con lo que la fuerza de adsorción de los reactivos e intermedios de reacción se verá modificada y, en consecuencia, también su actividad. Este fenómeno es habitual en catalizadores bimetálicos, lo que conlleva que muchas veces sea complicado diferenciar este efecto del resto de fenómenos que tienen lugar.

Los efectos de deformación de la red cristalina son debidos a fenómenos geométricos causados por la interacción de átomos de diferente tamaño [81]. Estos fenómenos son muy característicos de aleaciones y catalizadores tipo *core-shell* de unas pocas monocapas [82]. Cuando un segundo metal se introduce en la red cristalina del metal activo, ya sea en forma de aleación o dopado, debido a la diferencia de diámetro atómico, la red cristalina necesita acomodarse dando lugar a modificaciones de la distancia interatómica en forma de compresiones o expansiones de dicha red. También en monocapas y catalizadores desaleados (*dealloyed*) se da un fenómeno parecido, ya que el metal de la capa exterior se expande o

comprime para acomodarse encima de la red cristalina del componente interior. Estas expansiones y compresiones de red provocan que los átomos se tengan que acomodar en disposiciones diferentes a aquellas correspondientes a su mínimo energético, de manera que estas nuevas disposiciones llevan asociadas modificaciones en la estructura electrónica de los materiales, dando lugar a desplazamientos del centro de la banda d de los metales y, por lo tanto, de la fuerza de adsorción de los reactivos e intermedios de reacción [81]. De esta manera, se puede modificar la actividad catalítica de un cierto material mediante la interacción de éste con otro que genere una modificación de la distancia interatómica apropiada [83-86].

El estudio racional de estos fenómenos permite entender y diseñar electrocatalizadores a medida para cada una de las reacciones de interés, de manera que se pueda disminuir el sobrepotencial de la reacción hasta los valores mínimos permitidos termodinámicamente.

1.3.1 Platino y aleaciones para la fase activa

1.3.1.1 Catalizadores para la oxidación de CO y alcoholes.

Tanto para la electrooxidación de CO como de etanol y metanol, el platino es el metal más activo. Como ya se ha discutido anteriormente, en todas estas reacciones este metal presenta una limitación de sobrepotencial debida a la necesidad de la formación de grupos OH_{ads} en su superficie. Estos grupos OH_{ads} son esenciales para la oxidación de CO_{ads} , pero también para la formación de ácido acético y ácido fórmico. Esto supone que, para estas tres reacciones, la reacción necesite, en la práctica, potenciales mayores a 0.5 V vs RHE. Una forma de disminuir este sobrepotencial es la adición de un segundo metal como co-catalizador. Los más adecuados son los metales hidrofílicos, ya que pueden proporcionar los grupos OH_{ads} a mucho menor potencial mediante un mecanismo bifuncional. Algunos de los más utilizados son el estaño o el rutenio [87-92]. Estos materiales causan, a la vez, un efecto ligando sobre el platino, transfiriéndose carga negativa entre los metales hidrofílicos y el platino [78, 93]. Por lo tanto, el efecto beneficioso de la adición de metales hidrofílicos es una combinación de los efectos ligando y bifuncional. Aunque estos fenómenos son conocidos desde hace décadas, aún sigue habiendo cierta controversia sobre si alguno de los dos efectos es el dominante y sobre las características morfológicas y químicas óptimas de los catalizadores PtRu y PtSn [94-100].

Otra estrategia que se ha utilizado para la obtención de catalizadores mejorados para las oxidaciones de etanol y metanol ha sido la síntesis de monocapas de platino sobre oro. El oro

tiene una distancia interatómica superior a la del platino, con lo que estas monocapas están expandidas respecto al platino másico. Es esta expansión la que confiere a estos catalizadores su actividad mejorada [101].

Para la reacción de electrooxidación de metanol, está ampliamente aceptado que el mejor co-catalizador es el rutenio [5, 92, 102, 103]. La relación atómica Pt:Ru óptima parece ser la 1:1 a temperaturas relativamente elevadas, siendo necesarias menores cantidades de rutenio para menores temperaturas de operación [103]. A temperatura ambiente, se han reportado mayores actividades para catalizadores Pt:Ru con una proporción de rutenio de un 10% [5, 104]. Sin embargo, aún sigue habiendo cierta controversia en cuál es la estructura morfológica y cristalina óptima. En general, parece aceptado que la aleación entre ambos metales no es imprescindible, ya que ha sido reportado que catalizadores de platino decorados con adátomos de rutenio y viceversa son altamente tolerantes al CO [105]. Incluso estructuras tipo *core-shell* presentan actividades significativamente altas hacia la oxidación de metanol, lo que parece indicar que el efecto ligando es, en este caso, muy importante [87]. Resultados similares se han obtenido con mezclas de nanopartículas de rutenio con nanopartículas de platino [106]. Por otro lado, también se puede encontrar en bibliografía trabajos que describen altas actividades para catalizadores parcialmente aleados y con presencia de óxidos de rutenio, que parecen favorecer la conductividad protónica [103, 107]. El efecto del tamaño de las nanopartículas también genera cierta controversia; mientras algunos han observado actividades máximas en nanopartículas de 2-3 nanómetros, otros grupos postulan que no existe tal dependencia [103].

Otros co-catalizadores utilizados en estudios de electrooxidación de metanol han sido el níquel, el cobre, el molibdeno o el estaño [102, 108-110]. Por otro lado, la incorporación de un tercer metal en catalizadores PtRu se ha demostrado también útil para incrementar la actividad [111-113].

Para la electrooxidación de etanol, el mejor co-catalizador es el estaño [114, 115]. En este caso, también operan conjuntamente el mecanismo bifuncional y el efecto ligando, y se sigue debatiendo cuál es el dominante [116]. También existe aún debate sobre la necesidad de que el estaño se encuentre en forma de óxidos o reducido y aleado con el platino, en forma de la fase estable Pt₃Sn [97, 117-120]. Mientras que los óxidos de estaño ejercen un efecto promotor a través del mecanismo bifuncional, es decir, proporcionando grupos hidroxilo a bajo potencial, el estaño metálico aleado al platino es responsable, mayoritariamente, del efecto ligando [97]. Sin embargo, también el estaño reducido es capaz de proporcionar grupos

OH_{ads} a bajo sobrepotencial [121]. Para la amplia mayoría de métodos de síntesis, los catalizadores obtenidos contienen una mezcla de las diferentes fases [97]. La actividad dependerá, entonces, de la proporción de estaño que esté formando parte de cada una de las fases. En general, está más o menos aceptado que los catalizadores con una mayor proporción de la fase Pt_3Sn presentan actividades más elevadas [122, 123], aunque también hay en bibliografía trabajos que indican lo contrario [124].

Sin embargo, los catalizadores PtSn presentan aún más dificultades que los catalizadores monometálicos de platino en lo que respecta a la rotura del enlace C-C. Una forma de mejorar este aspecto es la inclusión de un tercer metal capaz de romper este enlace con mayor facilidad y, por lo tanto, conseguir mayores selectividades a CO_2 y, en consecuencia, mayores eficiencias. El rodio es uno de los mejores [125, 126], pero también se han observado selectividades hacia CO_2 elevadas en catalizadores de PtIr/SnO_2 [127]. Otros elementos incorporados en catalizadores trimetálicos son el hierro, el tungsteno, el paladio, el níquel, el rutenio y el molibdeno, ya sea en forma reducida o formando óxidos [128-135].

1.3.1.2 Catalizadores para el electrodo de oxígeno.

Como se ha discutido anteriormente, para el electrodo de oxígeno de las URFC se necesita un catalizador que sea capaz de acelerar tanto la ORR como la OER. Como los requerimientos energéticos de ambas reacciones son diferentes, habitualmente los electrocatalizadores del electrodo de oxígeno de estos dispositivos están formados por una mezcla de un catalizador activo para la ORR con otro de activo para la OER.

Para la ORR, el platino es el metal más activo y también uno de los pocos que es termodinámicamente estable a potenciales superiores a 0.9 V [136]. La Figura 9 muestra la representación de vulcano para esta reacción. En este caso, se representa la actividad catalítica de diferentes metales frente a la fuerza de adsorción del oxígeno. Se puede observar que el platino es el metal que tiene una fuerza de adsorción más cercana a la óptima, con lo que es el metal más activo para esta reacción. Sin embargo, se encuentra ligeramente a la izquierda de la energía de adsorción óptima, lo que indica que enlaza el oxígeno aún demasiado fuerte.

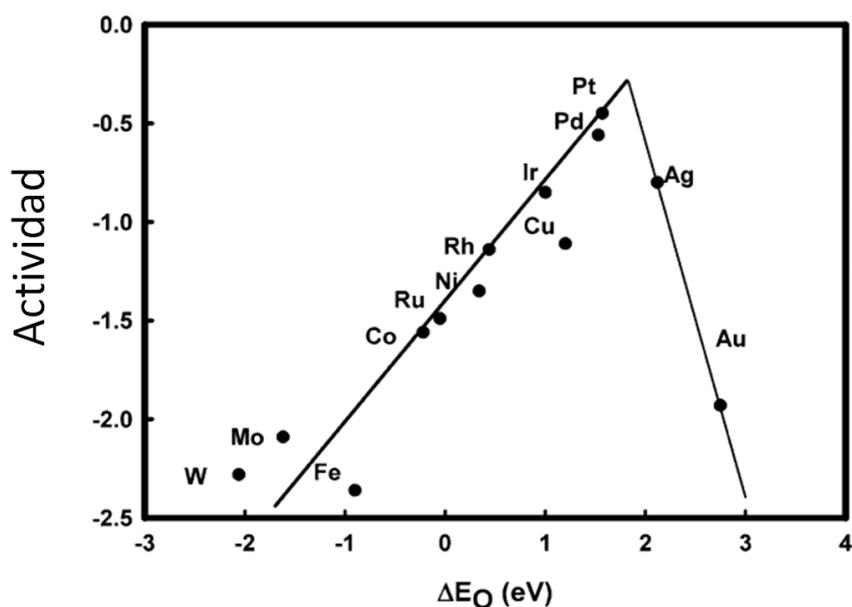


Figura 9. Tendencia de la actividad hacia la ORR de diferentes metales en función de la fuerza de adsorción del oxígeno. Adaptado de [137].

Para optimizar esta energía de adsorción existen diferentes estrategias, como la aleación con otros metales [136]. Los metales que históricamente se han considerado los mejores para alejar con el platino son el níquel, el cobalto y el cobre [138-142]. Estos metales utilizados en las aleaciones, sin embargo, no son estables en el medio de operación de las pilas de combustible, con lo que al entrar en contacto con el electrolito ácido sufren una disolución superficial, de manera que las monocapas externas de los catalizadores terminan por ser ricas en platino. Este fenómeno se puede inducir mediante un tratamiento térmico o bien un ciclado electroquímico, obteniéndose los llamados catalizadores *skin* y *dealloyed*, respectivamente [138, 141]. Esta capa externa de platino formada abarca unas pocas capas atómicas [138] y, de esta manera, la aleación PtM queda protegida en el interior, ejerciendo efectos ligando y de compresión en las capas externas de platino [86, 136]. Así se puede conseguir modificar la estructura electrónica del platino para optimizar la fuerza de adsorción del oxígeno. Se han desarrollado, también, catalizadores con aleaciones de metales de transición como el escandio y el itrio [143], y más recientemente, con metales de la serie de los lantánidos [81]. En esta misma línea, el grupo de Adzic desarrolló la preparación de catalizadores de monocapa de platino. En este caso, se deposita una monocapa de platino encima de láminas o nanopartículas de otro metal, de manera que el platino externo se expande o comprime según el parámetro de red del metal interno [82, 144]. Más recientemente, se han preparado también nanopartículas huecas, donde el platino externo

toma un grado de curvatura y compresión adecuados [145, 146]. Otra estrategia utilizada es la preparación de aleaciones casi superficiales (*near surface alloys*), que se desarrolló con catalizadores de cobre y platino. En este caso, se introduce una capa delgada del segundo metal en las capas atómicas inmediatamente inferiores a la monocapa atómica superficial, de manera que el platino queda expuesto en la superficie pero recibe los efectos electrónicos y de deformación cristalina de la capa inferior [147].

Para la OER en medio ácido, el platino es prácticamente inactivo. En este caso, los materiales más catalíticos son los óxidos metálicos, siendo los óxidos de rutenio e iridio los más utilizados [69, 148, 149]. También se utilizan comúnmente rutenio e iridio metálicos [150, 151], que tienen un sobrepotencial ligeramente menor al de sus respectivos óxidos, pero son también menos estables [152]. Entre ellos, el óxido de rutenio, RuO_2 está situado prácticamente en el máximo de la representación de vulcano de los óxidos para la OER [69, 153, 154]. Sin embargo, ni el óxido de rutenio ni el rutenio metálico son lo suficientemente estables, y sufren disolución masiva a potenciales muy cercanos a los de la evolución de oxígeno, estando ambos procesos correlacionados [152, 155]. Por este motivo, el uso de iridio y/o óxido de iridio está muy extendido y se acepta, hoy en día, como el catalizador recomendable para esta reacción [152]. De todas maneras, el sobrepotencial para la OER en iridio/óxido de iridio es alrededor de 0.1 V más elevado que para rutenio/óxido de rutenio, de manera que la mejora en estabilidad supone una pérdida en actividad.

Como tanto el iridio como el rutenio son materiales poco abundantes y caros, se han propuesto otros óxidos como posibles catalizadores. Algunos ejemplos son los PbO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , o CeO_2 , aunque ninguno de ellos presenta una actividad destacable [69, 154]. Sólo el óxido de manganeso (IV), MnO_2 , y el óxido mixto de Co (II) y (III), Co_3O_4 presentan actividades comparables con las de los óxidos de rutenio e iridio [69, 154, 156].

Para mejorar la actividad y estabilidad de los materiales catalíticos para la OER, se utiliza la estrategia de preparar catalizadores compuestos de mezclas de óxidos de diferentes metales [69]. De esta manera, los catalizadores de $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ presentan una mejor actividad catalítica a la vez que una mayor estabilidad [157, 158]. Por otro lado, la incorporación de TiO_2 al óxido de rutenio mejora su actividad debido a una fuerte interacción electrónica [159], mientras que el óxido de tantalio, Ta_2O_5 , se utiliza para mejorar la estabilidad del óxido de iridio, a la vez que se disminuye el precio del catalizador [156, 158, 160].

En consecuencia, los catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno de las URFC están compuestos, normalmente, por platino mezclado o aleado con óxidos de iridio y/o

rutenio o iridio y/o rutenio metálicos [161-164]. También se ha reportado el uso de catalizadores ternarios [165].

1.3.2 Soportes catalíticos

Para conseguir buenos electrocatalizadores, que sean activos, eficientes y con el menor precio posible, es necesario el empleo de soportes catalíticos que ayude a dispersar correctamente las nanopartículas de la fase activa. Las principales características que deberían de cumplir los materiales utilizados como soportes electrocatalíticos son [142, 166-168]:

- Elevada conductividad eléctrica: al tratarse de un material para un dispositivo electroquímico, es imprescindible que presente una elevada conductividad eléctrica. Los materiales que no son lo suficientemente conductores supondrán un aumento de la resistencia del sistema y, por lo tanto, una pérdida de eficiencia eléctrica.
- Resistencia a la corrosión: el material escogido tiene que ser estable en las condiciones de trabajo de las pilas de combustible, o sea, pH muy ácidos o muy alcalinos, potenciales elevados y ambientes altamente oxidantes, según el caso.
- Área superficial elevada y buena interacción con la fase activa: los soportes catalíticos deberían tener una elevada área BET para permitir una buena dispersión de las nanopartículas de la fase activa a la vez que anclarlas fuertemente para que no se desprendan durante la reacción.
- Bajo coste: los materiales utilizados como soporte catalítico tienen que ser baratos, para no incrementar el ya elevado precio debido a la presencia de metales nobles en la fase activa.

Sin embargo, se podría decir que, hasta la fecha, no existe ningún material que cumpla indudablemente estas cuatro condiciones. Los soportes más utilizados hasta el momento, están basados en carbón, con diversas morfologías. Estos soportes cumplen algunas de las condiciones, pero no todas. En consecuencia, en los últimos años, se ha intentado desarrollar

otros materiales con propiedades mejoradas para que puedan llegar a reemplazar los soportes carbonosos [142, 168].

1.3.2.1 Carbón y soportes convencionales

Convencionalmente, se utilizan, como soporte, carbones con una alta conductividad eléctrica y área superficial. Algunos ejemplos entre los carbones más utilizados son el Vulcan XC-72R (Cabot Corp.) o los Ketjen Black (Ketjen International). Sin embargo, en las últimas décadas se han desarrollado otros materiales carbonosos para incrementar la estabilidad, conductividad eléctrica y/o área superficial de estos materiales [168]. En este sentido, se ha observado que los nanotubos de carbono son considerablemente más estables, debido a su naturaleza gráfica [168]. Además, también presentan una elevada conductividad eléctrica y área superficial, propiedades que les hacen muy apropiados como soportes catalíticos [169]. En esta misma línea, las nanofibras de carbono presentan también una significativa mejora de la estabilidad, a la vez que ejercen un efecto promotor en la catálisis [169, 170]. Otros ejemplos de soportes carbonosos con propiedades mejoradas pueden ser los carbones mesoporosos, los nanocoils o los xerogeles [168, 169, 171-173]. También destacan las esferas huecas de grafito (*hollow graphitic spheres*), que permiten un confinamiento de las nanopartículas de fase activa en su interior [174], de manera que la estabilidad de estos catalizadores incrementa significativamente [175].

Entre todos ellos, el más prometedor es el grafeno, debido a sus propiedades únicas. Este material tiene un área superficial muy elevada, además de una altísima conductividad eléctrica y una estabilidad mejorada. Por todo ello, en los últimos años se ha implementado el uso de grafeno como soporte electrocatalítico, observándose que este material confiere a los catalizadores mejoras tanto en la estabilidad, como en la actividad y el aprovechamiento de las nanopartículas metálicas [110, 169, 176, 177].

Sin embargo, incluso los carbones con mejores propiedades presentan un problema importante de estabilidad bajo las condiciones electroquímicas en que operan las pilas de combustible. La corrosión del carbono a CO_2 es termodinámicamente posible a potenciales a partir de 0.207 V vs RHE, pero limitada cinéticamente hasta los 1.0-1.2 V vs RHE, dependiendo de las condiciones [69, 178]. Esto conlleva un problema importante en la eficiencia a largo plazo de los catalizadores soportados en carbones, ya que la degradación del soporte lleva asociada la aglomeración y el desprendimiento de las nanopartículas de fase activa [179, 180].

Esto último supone pérdidas de eficiencia importantes en los dispositivos. Por este motivo, en los últimos años se ha trabajado para encontrar materiales alternativos que sean más estables [142, 166].

1.3.2.2 Soportes alternativos

Dentro de los soportes alternativos al carbón, algunos de los más destacados son los óxidos de metales de transición [181]. Estos materiales se caracterizan por ser muy estables en condiciones electroquímicas, además de poseer una alta resistencia mecánica [142, 166, 168]. Se ha observado también que interactúan con las nanopartículas metálicas de forma mucho más fuerte que el carbono, induciendo un efecto electrónico importante. Este efecto electrónico ha sido detectado en forma de desplazamientos en los espectros XPS, que indican que los óxidos de titanio ceden carga a las nanopartículas metálicas. Este efecto es conocido como efecto SMSI (*Strong metal support interaction*) [182] y ha sido relacionado con mejoras en la actividad catalítica de los metales soportados en TiO_2 [183].

Este grupo de materiales, sin embargo, presenta un problema importante de conductividad eléctrica, ya que la mayoría de óxidos son semiconductores. Algunas de las estrategias utilizadas para incrementar la conductividad eléctrica de estos materiales son la síntesis de óxidos no estequiométricos, como $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, TiO_{2-x} o WO_x , el dopado con otros elementos químicos o la preparación de óxidos mixtos [142, 184, 185]. Esta última estrategia también permite preparar materiales con estabilidad mejorada.

Entre todos los óxidos utilizados, los que han recibido mayor atención son los óxidos de titanio, seguidos de los de wolframio, estaño e iridio. El óxido de estaño es un buen candidato como soporte para catalizadores para la reacción de oxidación de etanol, ya que puede ejercer un marcado efecto promotor [132, 186]. El dopado con antimonio, indio o rutenio incrementa significativamente su conductividad eléctrica y estabilidad [142, 166, 185, 187, 188]. El óxido de iridio se utiliza principalmente como soporte para electrodos bifuncionales de oxígeno debido a su actividad hacia la OER [162, 163]. Los óxidos de wolframio se han utilizado especialmente como soportes de catalizadores para oxidación de alcoholes, presentando un efecto promotor destacable [134, 189, 190], pero también en catalizadores para la ORR [191, 192]. Entre todos, el que ha sido más extensamente estudiado y utilizado es el óxido de titanio, debido a su abundancia y propiedades, entre las que destaca su elevada estabilidad electroquímica [181, 193, 194]. Sin embargo, el óxido de titanio estequiométrico, TiO_2 , parece

no ser suficientemente conductor para su aplicación en pilas de combustible. Otras fases estables de óxido de titanio como el Ti_4O_7 , el TiO_6 , o el óxido comercial Ebonex (Atraverda Ltd., Sheffield, UK) presentan una conductividad considerablemente superior, con lo que son más apropiados [181, 195, 196]. Los óxidos de molibdeno, tantalio o zirconio también han sido utilizados [197-199].

Otras familias de materiales alternativos al carbono como soportes electrocatalíticos son los carburos y los nitruros de metales de transición [142, 166, 167, 181, 200-202]. Estos materiales cerámicos presentan una elevada temperatura de fusión y una gran resistencia a la corrosión y al desgaste, motivo por el cual históricamente se han utilizado como recubrimientos duros para herramientas cortantes y abrasivas. Remarcablemente, su conductividad eléctrica es muy superior a la de sus óxidos análogos, lo que les hace unos excelentes candidatos para aplicación en dispositivos electroquímicos. En este sentido, los valores de conductividad eléctrica de estas familias de materiales se encuentran en el rango de los carbones conductores [203, 204]. Destaca también su elevada cristalinidad, formando estructuras f.c.c tipo NaCl (metales de los grupos 3 y 4) o bien hexagonales u ortorrómbicas [166, 167, 201]. La estequiometría más estable para cada uno de los carburos de metales de transición se representa en la Figura 10.

Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

 MC	 M_3C_2	 M_3C
 MC_{1-x}	 M_2C	 Carburo no estable

Figura 10. Estequiometrías más estables para los carburos de metales de transición. Adaptado de [167].

Su estructura electrónica es, en la mayoría de casos, la de un sólido covalente, teniendo considerablemente menos carácter iónico que los respectivos óxidos [205]. Para los carburos, sólo existe una pequeña transferencia de carga desde el metal hacia el carbono y el enlace

tiene una fuerte componente covalente. Estos materiales tienen, además, un cierto comportamiento metálico, que se asemeja considerablemente a la de los metales nobles, debido a que su estructura electrónica cerca del nivel de Fermi es análoga [167, 205]. Esto causa que presenten una reactividad parecida. En este sentido, algunos nitruros y carburos de metales de transición son activos para algunas reacciones electrocatalíticas, como la ORR o la oxidación de alcoholes. Sin embargo, su actividad está lejos de ser lo suficientemente elevada como para que puedan ser utilizados como catalizadores libres de metales nobles [167, 200, 206]. Pero les confiere propiedades óptimas para ser utilizados como soportes.

Otro aspecto a destacar es la interacción que se forma entre los carburos y nitruros de metales de transición y los metales nobles. El enlace que se forma entre estos soportes y las nanopartículas o clústeres metálicos es covalente, con lo que es significativamente más fuerte que el que se forma entre las nanopartículas y soportes carbonosos [167, 205]. Sin embargo, mediante cálculos DFT se ha observado que existe también una cierta cesión de carga entre los carburos de metales de transición y clústeres de metales nobles, en forma de una nube electrónica alrededor de los clústeres [205]. Se espera que esta fuerte interacción entre estos soportes y las nanopartículas metálicas tenga un efecto beneficioso tanto en la estabilidad como en la actividad de los catalizadores.

Uno de los principales inconvenientes que pueden presentar estos materiales es que en condiciones ácidas y altamente oxidantes no son estables termodinámicamente, ya que las estructuras estables son sus óxidos homólogos [142, 207]. Por lo tanto, pueden sufrir una eventual oxidación. Sin embargo, los resultados que hay actualmente en literatura parecen indicar que su estabilidad es superior a la de los soportes carbonosos [166, 208-214].

Varios carburos y nitruros de metales de transición han sido probados en los últimos años como soportes electrocatalíticos. Entre ellos, uno de los más evaluados ha sido el carburo de wolframio, debido a que es uno de los que presenta una estructura electrónica cerca del nivel de Fermi más parecida a la del platino [201]. Este material también destaca en su elevada estabilidad [201]. Se ha reportado un efecto promotor para nanopartículas de platino para las reacciones de reducción de oxígeno [181, 191, 201, 212] y oxidación de CO y alcoholes [212, 215]. Otros carburos evaluados han sido los de molibdeno para la oxidación de alcoholes [216, 217] o de vanadio para la ORR [218]. Entre los nitruros, destaca el nitruro de molibdeno [202, 219]. También se ha reportado el empleo de oxicarburos y oxinitruros de metales de transición [220-222] y de carburos o nitruros mixtos [223].

1.3.2.2.1 Carburos y nitruros de titanio.

Dentro de la familia de nitruros y carburos de metales de transición, los carburos y nitruros de titanio son unos de los más estables [167, 201]. Por este motivo, también han sido de los más utilizados.

Tanto el carburo de titanio (TiC) como el nitruro de titanio (TiN) tienen estequiometría 1:1 y una estructura f.c.c tipo NaCl. Como el resto de carburos y nitruros de metales de transición, destacan por su elevada temperatura de fusión, dureza y resistencia al desgaste. Como soportes catalíticos, han sido evaluados en algunas de las reacciones de interés para las pilas de combustible y las pilas regenerativas en una unidad.

En lo que respecta a la utilización del TiC como soporte catalítico, el primer registro que hay en bibliografía corresponde a una patente de 1989 en la que se proponía utilizar este material como soporte de nanopartículas de platino para pilas de combustible de ácido fosfórico [224]. Pero no fue hasta 2008 que apareció el primer trabajo donde se reportó su utilización como soporte de nanopartículas de iridio para la OER [150]. Unos años más tarde, se probó también en catalizadores de platino para la oxidación de metanol, donde se observó un efecto promotor del TiC [225]. A lo largo de los últimos cinco años, el TiC ha sido utilizado como soporte electrocatalítico tanto en reacciones de oxidación del CO y alcoholes como en la reacción de reducción del oxígeno [226-228].

En el caso del TiN, el primer trabajo donde se utilizó como soporte para platino apareció en 2008 [229]. Desde entonces, el TiN ha sido utilizado como soporte catalítico para la ORR [203, 230-232], así como para la oxidación de metanol [233-236] y de etanol [237].

El carbonitruro de titanio (TiCN) es una solución sólida de TiC y TiN que puede encontrarse en un amplio rango de composiciones. En esta solución sólida, parte de los átomos de carbono del TiC han sido reemplazados por nitrógenos, de manera que este compuesto presenta propiedades intermedias entre ambos materiales o incluso mejoradas [238, 239]. Sin embargo, a pesar de las propiedades de este material, prácticamente no se ha utilizado en dispositivos electroquímicos. Solo se ha reportado su empleo como catalizador libre de metales nobles para la ORR [240-242].

1.3.3 Degradación de los catalizadores

Uno de los principales problemas de las pilas de combustible es la degradación de los materiales que las componen. Esto conlleva serios problemas de cara a su desarrollo y aplicabilidad, ya que termina por limitar seriamente su eficiencia y funcionamiento [179]. La degradación de los electrocatalizadores es, entonces, uno de los principales retos a resolver. Esta degradación viene dada por la disolución de las nanopartículas metálicas y, principalmente, por la corrosión del soporte carbonoso, que causa aglomeración y desprendimiento de las nanopartículas.

Es bien sabido que la degradación de los catalizadores tiene lugar de manera más extensa durante los procesos de encendido y apagado de los dispositivos electroquímicos, cuando pueden producirse saltos de potencial como consecuencia de la formación de burbujas en los electrodos [243-245]. Sin embargo, la degradación durante el funcionamiento continuo de los dispositivos tampoco es despreciable.

1.3.3.1 Mecanismos de degradación de catalizadores soportados en carbón

Los mecanismos de degradación de los catalizadores soportados en carbón se han estudiado extensamente en los últimos años. Gracias al empleo de técnicas espectroscópicas *in situ* y al TEM de localización idéntica, se han podido establecer y estudiar estos mecanismos de degradación y las condiciones en las que opera cada uno [69, 180, 244]. Los mecanismos principales que operan en catalizadores de platino o aleaciones soportados en carbono están representados esquemáticamente en la Figura 11 y son:

- Disolución del platino: la disolución es un mecanismo de degradación que tiene lugar en todas las superficies de platino, siendo las nanopartículas más pequeñas más propensas a este fenómeno [69]. Se ha determinado que la disolución se da más extensivamente bajo condiciones potenciodinámicas que potencioestáticas y que es, principalmente, un proceso catódico [246, 247]. Es decir, que la disolución del platino se da sólo en un bajo grado durante la oxidación del metal, dando lugar a óxidos de platino, pero en cambio es significativa durante la reducción de estos óxidos de platino formados.

Este mecanismo de degradación se estudia principalmente mediante microscopía TEM analizando la disminución del tamaño de nanopartículas o bien mediante el análisis químico elemental del electrolito, cuando el estudio se realiza en una celda electroquímica de tres electrodos.

Algunas de las consecuencias y mecanismos de degradación secundarios relacionados con este proceso son [69, 179]:

- Pérdida del platino.
 - Re-deposición del platino en la membrana polimérica de las pilas de combustible.
 - Maduración de Ostwald (*Ostwald Ripening*): este mecanismo consiste en la re-deposición del platino disuelto sobre las nanopartículas de platino de mayor tamaño. De esta manera, las nanopartículas más pequeñas terminan por desaparecer a expensas de las mayores, que incrementan su tamaño. En la práctica, supone una pérdida de área superficial del platino, con su consecuente disminución del aprovechamiento de este material noble y disminución de la eficiencia del dispositivo.
- Disolución selectiva en catalizadores bimetálicos: para catalizadores bimetálicos, la presencia de un componente menos noble provoca la disolución selectiva de este metal en primer lugar [248]. Esto conlleva la pérdida gradual de los efectos promotores debidos al segundo metal, lo que implica una pérdida con el tiempo de potencia del dispositivo. Además, estos metales disueltos pueden quedarse re-depositados en la membrana de la pila de combustible o incluso migrar hasta el ánodo de la pila (para catalizadores bimetálicos para la ORR) [69].
- Corrosión del soporte: los soportes de carbono se corroen a elevado potencial, dando lugar a CO₂. Esta oxidación es termodinámicamente posible a partir de 0.207 V vs RHE pero está cinéticamente limitada hasta sobrepasar los 1.0-1.2 V vs RHE de potencial [69, 178]. Como estos potenciales se alcanzan durante los procesos de encendido y apagado de las pilas de combustible, este mecanismo de degradación es uno de los más significativos. Además, lleva asociados otros dos mecanismos de degradación secundarios [180]:

- Movilidad y aglomeración de nanopartículas: cuando el soporte carbonoso se corroe, o también si las nanopartículas metálicas no están bien ancladas, se da un proceso de migración superficial de dichas partículas [180]. Cuando dos nanopartículas entran en contacto, pueden interactuar y unirse mediante un proceso de coalescencia. Este proceso tendrá lugar de forma más extensiva en catalizadores donde la distancia interparticular sea menor, como por ejemplo catalizadores con una alta carga metálica o muy aglomerados [69, 249]. Como en el proceso de maduración de Ostwald, la aglomeración supone una pérdida de área activa, y por lo tanto, de eficiencia.
- Desprendimiento de nanopartículas: otra consecuencia de la corrosión del soporte es el desprendimiento de las nanopartículas metálicas, cosa que también conlleva una importante pérdida de eficiencia [69, 179].

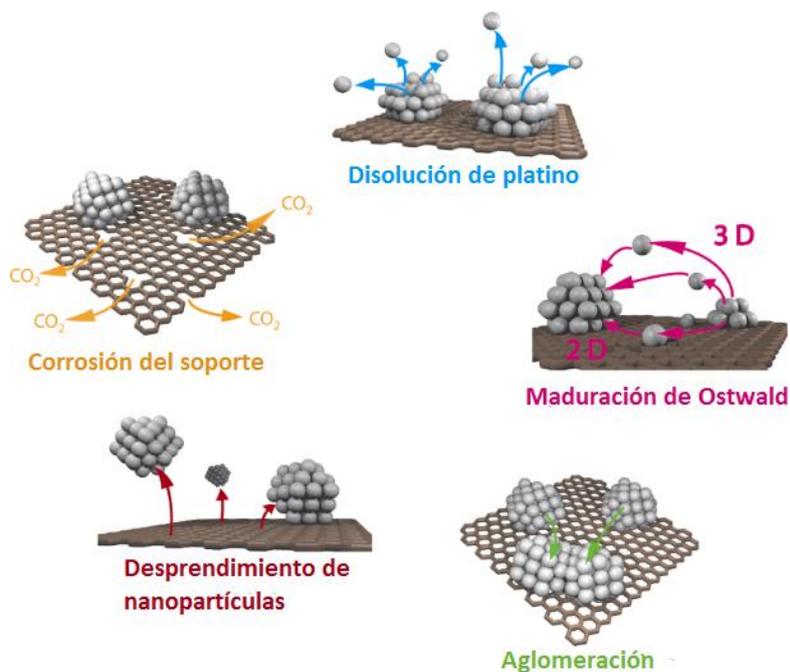


Figura 11. Representación esquemática de los principales mecanismos de degradación de catalizadores de platino soportados en carbono. Adaptada de [249].

1.3.3.2 Comportamiento electroquímico de TiC, TiCN y TiN

La estabilidad electroquímica de TiC, TiCN y TiN no ha sido aún muy estudiada, y no está claro cuáles son los mecanismos de oxidación y las especies más estables en cada medio y potencial.

Para tener una primera idea sobre la estabilidad de un metal, es adecuado consultar los diagramas de estabilidad electroquímica de Pourbaix [207]. En estos diagramas, se

representan, para cada elemento químico, las fases más activas en función del pH y el potencial del electrodo. Aunque estos diagramas sólo se han realizado para los elementos químicos, está estipulado que los procesos de pasivación y corrosión de los carburos y nitruros de metales de transición son parecidos a los de sus correspondientes metales [167]. Para la mayoría de metales, y de manera simplificada, los diagramas de Pourbaix se pueden dividir en tres regiones principales. A bajos potenciales, se puede encontrar la región de inmunidad, donde el metal reducido es estable. Al incrementar el potencial, se entra en la región de pasivación, donde las especies más estables son óxidos o hidróxidos que recubren la superficie metálica impidiendo la corrosión del material. Finalmente, a elevados potenciales se produce la corrosión del material dando lugar a iones solubles.

Para el caso del titanio, Pourbaix presentó dos diagramas diferentes al no poder establecer si las especies pasivantes más estables eran los óxidos hidratados o bien los anhidros. Estos dos diagramas se reproducen en la Figura 12. La principal diferencia entre ambos reside en que, cuando los óxidos pasivantes son los anhidros, la superficie es estable en todo el rango de pH entre los potenciales de 0 y 1.4 V. Sin embargo, si se forman los óxidos hidratados, a pH muy ácidos se forman especies solubles Ti^{3+} y TiO^{2+} .

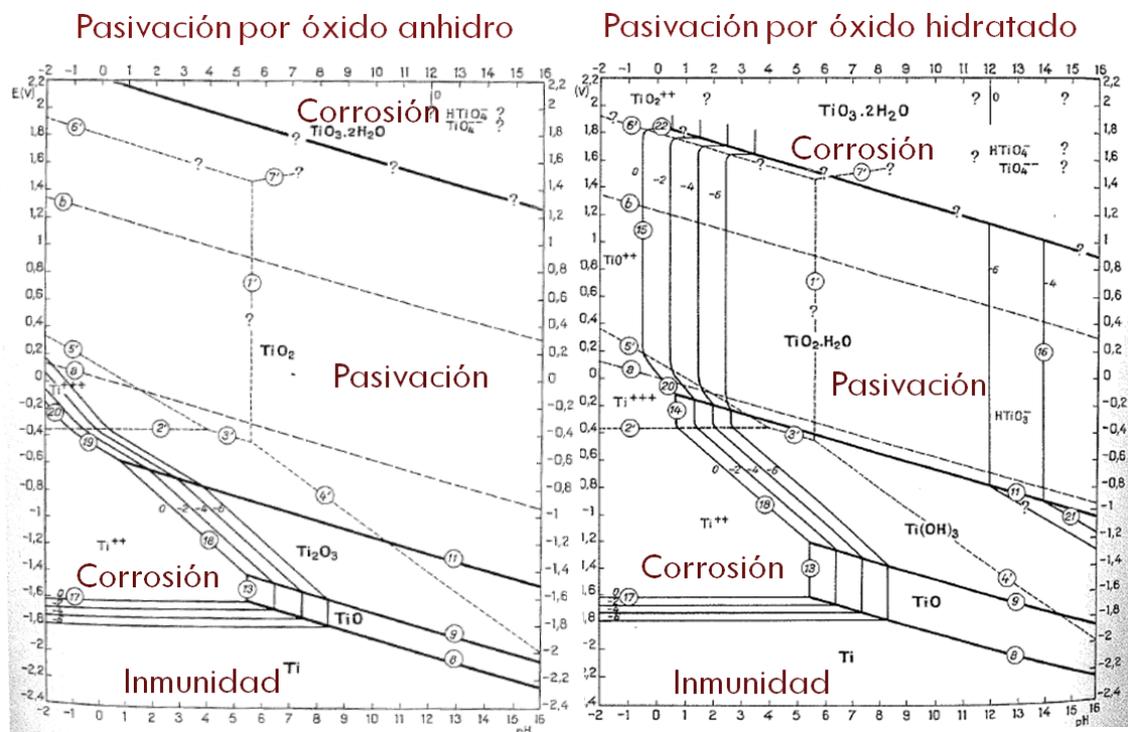
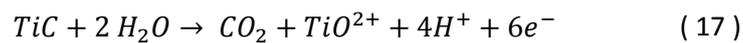
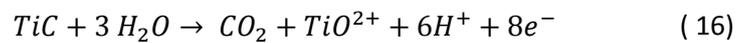
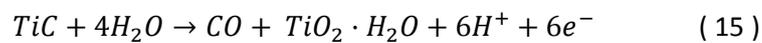
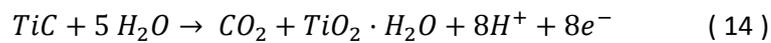


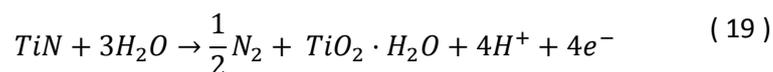
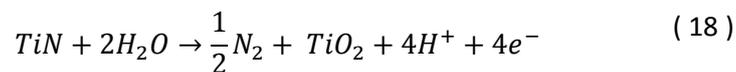
Figura 12. Diagramas de Pourbaix para el titanio. En el diagrama de la izquierda se supone que se forman óxidos de titanio anhidros, mientras el de la derecha se corresponde con el caso de la formación de óxidos de titanio hidratados. Adaptado de [207].

Para el TiC y TiN, es sabido que la zona de inmunidad se incrementa hasta potenciales superiores [167]. Cowling y Hinterman estudiaron la oxidación de TiC en los años setenta, partiendo de los diagramas propuestos por Pourbaix unos años antes [250, 251]. Pudieron establecer que las especies pasivantes que se forman son las hidratadas, con lo que el diagrama de Pourbaix válido es el de la derecha de la Figura 12. El mecanismo de oxidación en H_2SO_4 1 M que propusieron indica que el TiC es inmune hasta un potencial de 0.9 V vs RHE. A partir de este punto, detectaron la oxidación de este material, dando lugar a la pasivación. Detectaron también la formación de iones TiO^{2+} , con lo que propusieron que se da un proceso competitivo entre la pasivación y la disolución en forma de TiO^{2+} durante el rango de potencial 0.9-1.05 V vs RHE. Las reacciones propuestas son:



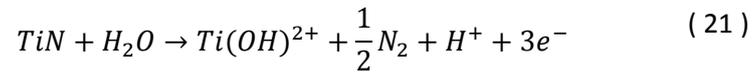
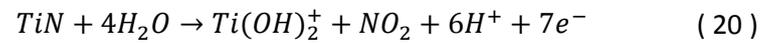
Propusieron la posibilidad que el óxido hidratado se formase a partir de los iones TiO^{2+} en un proceso secuencial, en lugar de formase directamente a partir del carburo. Indicaron también que a partir de 1.05 V vs RHE el proceso de formación del óxido hidratado pasa a ser el dominante, de manera que se forma la superficie pasivada estable. Según este mismo mecanismo, esta superficie sería estable hasta 1.7 V vs RHE, donde empezaría la corrosión masiva del material dando especies de Ti (VI) solubles, concretamente TiO_2^{2+} .

La oxidación del TiN ha sido estudiada de forma más extensa. Se ha descrito en literatura que el TiN sufre un proceso de pasivación análogo que el del TiC, de acuerdo con las siguientes reacciones [252-254]:



Según el mecanismo propuesto por Avasarala y Haldar [254], la primera reacción, con formación de óxido de titanio no hidratado o bien una análoga formando oxinitruros de titanio, tiene lugar a potenciales de entre 0.5 y 0.9 V vs RHE, mientras que la segunda, con

formación de óxido de titanio hidratado e hidróxidos tendría lugar por encima de 1.0 V vs RHE. Por otro lado, también se ha propuesto en bibliografía la formación de iones $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_2^+$ y $Ti(OH)^{2+}$ según las siguientes reacciones, pudiéndose dar algunas de ellas a potencial de circuito abierto (OCP, del inglés *Open Circuit Potential*) [255, 256]:



Según esta propuesta de mecanismo, estos iones quedarían en la superficie del TiN formando una capa pasivante junto con sulfatos adsorbidos. Esta capa sería lentamente soluble bajo determinadas circunstancias [256].

2. Objetivos

2 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es estudiar el uso de materiales basados en titanio como nuevos soportes electrocatalíticos para pilas de combustible de alcohol directo y pilas regenerativas en una unidad, en sustitución del carbón. En concreto, se investigarán el carburo, el nitruro y el carbonitruro de titanio como posibles soportes de electrocatalizadores basados en platino para las reacciones de oxidación de CO, metanol y etanol, reducción de oxígeno y evolución de oxígeno. Estos catalizadores se caracterizarán con diferentes técnicas fisicoquímicas para poder relacionar la estructura y morfología con su actividad catalítica y el efecto que tienen los diferentes soportes catalíticos sobre todos estos parámetros.

Trabajos previos publicados en la bibliografía indican la existencia de un posible efecto promotor de estos soportes en determinadas reacciones, pero sin dar una explicación clara y detallada de la naturaleza de estos efectos. De esta forma, se llevará a cabo una caracterización sistemática de estos catalizadores para poder comprender y diferenciar los efectos estructurales, electrónicos y químicos inducidos por los diferentes soportes basados en titanio. Se evaluará también el impacto que ejercen estos efectos en los mecanismos de reacción, selectividad de productos y eficiencia de los catalizadores en las distintas reacciones electroquímicas, que permitan darnos una información suficiente para poder optimizar las propiedades de estos catalizadores.

Por otro lado, es común encontrar en la bibliografía trabajos donde establecen la buena estabilidad electroquímica de catalizadores soportados en carburos y nitruros de titanio cuando se comparan con catalizadores soportados en carbón. Sin embargo, la especie termodinámicamente estable en el rango de potenciales de trabajo es el óxido de titanio. Ante esta disyuntiva, se decidió estudiar en detalle la estabilidad de estos materiales.

En consecuencia, los objetivos específicos de esta tesis son:

- Evaluar el efecto de los soportes de titanio, TiC, TiCN y TiN, de diferentes electrocatalizadores basados en Pt en la actividad de las reacciones de oxidación de CO, metanol y etanol, reducción de oxígeno y evolución de oxígeno, que intervienen en las pilas de combustible de alcohol directo y pilas regenerativas en una unidad. Establecer la presencia de posibles efectos promotores de los soportes.

- Estudiar los efectos morfológicos, electrónicos y de carácter químico que ejercen estos soportes en nanopartículas de platino o PtM (M=Ir, Ru, Sn, Ta) y determinar su efecto en la cinética y mecanismos de reacción. Así mismo, analizar también el efecto del pH del electrolito en estos materiales en las reacciones de oxidación de CO_{ads} y metanol.
- Evaluar el grado de estabilidad de estos catalizadores mediante el uso de novedosas técnicas de caracterización in situ, que permitan establecer, los mecanismos de su degradación y el límite de potencial que pueden sobrellevar.
- Aumentar el área electroquímicamente activa de los catalizadores mediante la incorporación del grafeno en su estructura para obtener los llamados composites de TiCN-grafeno. Se estudiarán sus propiedades estructurales y electroquímicas en las reacciones de oxidación de CO y metanol.

3. Experimental

3 Experimental

3.1 Síntesis de los catalizadores

Para poder estudiar el efecto del soporte en la actividad de los electrocatalizadores, es necesario utilizar un método de síntesis que permita obtener nanopartículas metálicas de tamaño controlado, de entre 2 y 5 nanómetros, y de manera altamente reproducible. Sin embargo, estas nanoestructuras son termodinámicamente inestables, con tendencia a minimizar su energía libre superficial mediante la sinterización. De esta forma, la mayoría de los métodos de síntesis desarrollados hasta el momento que permiten el control del tamaño de partícula, se basan en el empleo de agentes estabilizantes que eviten la sinterización [257]. Dichos agentes protectores son normalmente polímeros o moléculas orgánicas con grupos funcionales que se adsorben fuertemente sobre las partículas metálicas, impidiendo su crecimiento o aglomeración mediante procesos físicos o electrostáticos. Sin embargo, cuando las nanopartículas se quieren emplear para procesos catalíticos o electrocatalíticos, en donde es necesario que la superficie esté completamente limpia, la eliminación de los agentes protectores suele suponer un problema [258]. Por todo ello, el método de síntesis que se escogió y con el que se han preparado todos los catalizadores empleados en esta tesis fue el “método del poliol” [259]. Este método permite obtener, de manera limpia, una gran variedad de nanopartículas monometálicas y bimetálicas con un tamaño y composición controlados. Consiste en utilizar etilenglicol como disolvente durante el proceso de síntesis, a la vez que actúa también como agente reductor y como protector de las nanopartículas, de forma que se pueden obtener con un tamaño controlado. El etilenglicol (EG) presenta la ventaja que no se enlaza fuertemente con las nanopartículas, de forma que al finalizar la síntesis, se puede eliminar fácilmente con un proceso de lavado sencillo.

El método del poliol fue desarrollado a finales de los años ochenta por Fievet y colaboradores para la síntesis de nanopartículas de cobalto, cobre, níquel o plata [260]. Años más tarde, se empezó a utilizar este método para la síntesis de nanopartículas de platino y de otros metales nobles [261] y poco después para la preparación de nanopartículas bimetálicas [259]. Se pudo determinar que según el valor del pH del medio de reacción se consiguen nanopartículas de un

tamaño u otro, pero siempre con una dispersión en el tamaño de partícula muy baja [259, 262]. Debido a la gran versatilidad a la hora de obtener nanopartículas con el tamaño y composición química deseada, sumado a la fácil eliminación de los restos orgánicos de la síntesis, en los últimos años este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de catalizadores y electrocatalizadores [263, 264].

Para la síntesis de los catalizadores utilizados en esta tesis se utilizó el método del polirol en un bote (*one pot polyol method*), que consiste en reducir directamente los precursores metálicos encima del soporte catalítico. Para ello, se dispersa, mediante agitación constante, la cantidad necesaria de soporte catalítico en etilenglicol (0.05 mL EG por cada mg de soporte) en un reactor de tres bocas equipado con una columna de refrigeración y una entrada de gas, que se utiliza para crear una atmósfera inerte con nitrógeno (Figura 13). Seguidamente se añaden gota a gota los precursores metálicos previamente dispersados en etilenglicol ($15.4 \cdot 10^{-3}$ M de metal en EG). La cantidad de precursores metálicos se ajusta en función de la carga metálica deseada en el catalizador y la relación entre metales para el caso de catalizadores bimetálicos. En este caso, los diferentes precursores se dispersan en etilenglicol separadamente. Los precursores utilizados fueron siempre los cloruros anhidros de los metales deseados (PtCl_4 99.99% de Alfa-Aesar, IrCl_3 99.99% de Johnson Matthey, RuCl_3 99.99% de Alfa-Aesar, SnCl_2 99.98% de Sigma-Aldrich) menos para el caso del tantalio, en el cual se utilizó etóxido de tantalio 99.98% de Sigma-Aldrich. Los soportes catalíticos utilizados fueron carburo de titanio, nitruro de titanio y carbonitruro de titanio ($\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$), todos ellos comerciales y obtenidos de Sigma-Aldrich, y como soporte carbonoso se empleó el negro de humo Vulcan XC-72R de Cabot. El etilenglicol utilizado fue de la casa Scharlau y de grado reactivo.

Pasadas dos horas desde la adición de los precursores metálicos y después de mantener la dispersión bajo agitación y flujo de nitrógeno, se procede a ajustar el pH hasta un valor de 11 con una disolución saturada de NaOH en etilenglicol. Esto permite obtener un tamaño de nanopartículas óptimo [262]. Seguidamente se sube la temperatura hasta 160°C para proceder con el proceso de reducción de los precursores metálicos. Después de tres horas de reacción, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente y se ajusta de nuevo el pH, esta vez hasta un valor de 2, con una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M en etilenglicol. Finalmente, el catalizador sintetizado se deja bajo agitación en aire durante toda la noche y se procede a limpiarlo al día siguiente.

Para el proceso de limpieza del catalizador, se realizan tres lavados en acetona y posteriormente otros tres en agua, todos ellos mediante centrifugado. Seguidamente, el

catalizador se seca a una temperatura de 80°C en aire durante tres horas. Finalmente, todos los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de helio (flujo de 80 mL/min) a 250°C durante una hora.



Figura 13. Montaje experimental utilizado para la síntesis de los catalizadores.

Mediante el método de síntesis descrito, se prepararon diversas series de catalizadores, que han sido utilizados a lo largo de los diferentes capítulos de la presente tesis doctoral. Las series son:

- **Serie de catalizadores monometálicos:** se prepararon catalizadores de platino soportados en los diferentes materiales estudiados. El contenido metálico nominal es del 20% en peso y se nombraron como: Pt/C, Pt/TiCN, Pt/TiC y Pt/TiN. Utilizados en el **capítulo 4**.

- **Serie de catalizadores bimetálicos de platino-iridio:** catalizadores bimetálicos Pt:Ir soportados en los diferentes materiales basados en titanio estudiados. El contenido metálico nominal es 20% en peso, con una relación atómica Pt:Ir igual a 3:1. Se nombraron como: PtIr/TiC, PtIr/TiCN, PtIr/TiN. Utilizados en el **capítulo 6** y PtIr/TiCN también en el **capítulo 5**.

- **Serie de catalizadores bimetálicos:** catalizadores bimetálicos PtM (M=Sn, Ru, Ta) soportados en TiCN. El contenido metálico nominal es 20% en peso, con una relación atómica Pt:M igual a 3:1. Se nombraron como: PtRu/TiCN, PtSn/TiCN, PtTa/TiCN. También se preparó de nuevo un catalizador monometálico Pt/TiCN como el arriba descrito. Utilizados en los **capítulos 5** (Pt, PtRu y PtSn) y **6** (Pt, PtRu y PtTa).
- **Serie de catalizadores monometálicos para estudios de estabilidad:** se preparó un catalizador Pt/C y un Pt/TiCN con las mismas características de los arriba descritos. Se utilizaron en el **capítulo 7**.
- **Serie de composites:** catalizadores monometálicos de platino soportados en diferentes composites TiCN-grafeno. El contenido metálico nominal es del 20% en peso y se nombraron como: Pt/TiCN, Pt/TiCN-EDA y Pt/TiCN-PEI. Utilizados en el **capítulo 8**.

3.1.1 Composites TiCN-grafeno

Para los catalizadores utilizados en el capítulo 8 de la presente tesis, los soportes catalíticos empleados fueron preparados por el grupo del profesor Yeung de la Hong Kong University of Science and Technology. Los soportes que nos proporcionaron son dos composites TiCN-grafeno que fueron preparados mediante un método sol-gel partiendo de óxido de grafeno y TiCN comercial (Sigma-Aldrich) y empleando moléculas con grupos amino como “linkers” o moléculas de unión. La relación nominal TiCN:óxido de grafeno es 5:1 en peso para las dos muestras. Los “linkers” utilizados fueron etilenamina (EDA) y polietilenimina (PEI).

Los composites preparados fueron caracterizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y, sin ningún tratamiento previo, se les incorporó el platino siguiendo el método del poliol.

3.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores sintetizados, así como también de los soportes, se utilizaron diferentes técnicas que permitieron determinar la composición química, la morfología y las propiedades texturales y estructurales de los materiales utilizados. Estas técnicas se describen a continuación.

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, de *X-Ray Diffraction*) es una técnica de caracterización que permite estudiar la estructura cristalina de las muestras. Permite determinar las diferentes fases cristalinas presentes en los catalizadores, así como el tamaño de los cristales. La técnica se basa en el fenómeno de difracción que sufre un haz monocromático de rayos X con longitud de onda parecida a la de la separación interatómica al incidir sobre materiales que posean una cierta periodicidad atómica. De esta forma, se obtienen máximos de difracción, correspondientes a las interferencias constructivas, que cumplen la ley de Bragg [265, 266]:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (24)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, n es un número entero, d es la distancia entre los planos cristalinos de la muestra y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de difracción. Por lo tanto, los ángulos 2θ en los que se obtienen los máximos de difracción dependen únicamente de la forma y el tamaño de la celda unidad cristalina, y por lo tanto, son característicos de la fase cristalina.

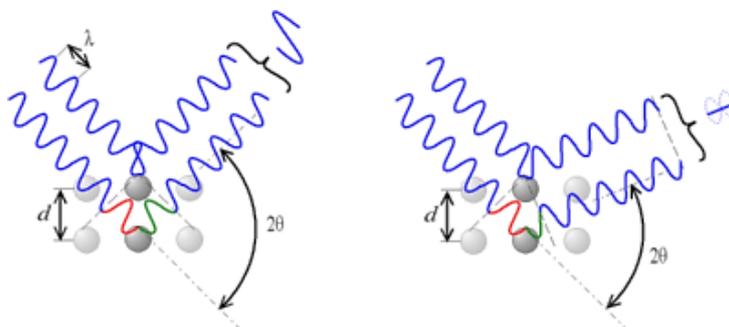


Figura 14. Interacción del haz de rayos X con un cristal. Izquierda: interferencia constructiva. Derecha: interferencia destructiva (no se cumple la ley de Bragg).

Los difractogramas de muestras cristalinas en polvo también permiten calcular el tamaño promedio de la partícula cristalina (D) a partir del ancho de los picos de difracción y aplicando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (25)$$

donde K es una constante que depende del perfil de las partículas cristalinas y que suele ser cercana a la unidad, β es la anchura del pico de difracción a media altura, λ la longitud de onda de la radiación empleada y θ el ángulo de difracción del máximo del pico. De esta manera, picos de difracción más anchos indicarán tamaños de cristales menores y los picos más estrechos corresponderán a cristales más extensos. Sin embargo, esta aproximación no tiene en cuenta las posibles tensiones en la red cristalina, que pueden generar distorsiones y asimetrías en los picos de difracción [265].

En la presente tesis, para la obtención de los difractogramas de rayos X, se utilizó un equipo PANalytical X'Pert Pro X-ray con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$. Se registraron ángulos de Bragg entre 4 y 90° con una velocidad de paso de $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ y con un tiempo de acumulación de 500 segundos.

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante comparación de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos de difracción de la sección JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Spectroscopy).

3.2.2 Microscopías electrónicas

Las microscopía electrónica de transmisión (TEM, de *Transmission Electron Microscopy*) y de barrido (SEM, de *Scanning Electron Microscopy*) son técnicas que permiten una caracterización estructural y morfológica de los materiales mediante la obtención de imágenes de alta resolución a partir de un haz de electrones. Ambas técnicas se basan en iluminar la muestra a analizar con un haz de electrones generado en el cañón del microscopio y acelerado mediante un campo eléctrico. Seguidamente, dicho haz se focaliza mediante unas lentes magnéticas de manera que incida de la forma deseada sobre la muestra [267]. Ambas técnicas se diferencian, básicamente, en la forma como inciden los electrones sobre la muestra y en el tipo de electrones recogidos después de la interacción para formar la imagen de alta resolución.

3.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía de barrido, se recogen los electrones reflejados de la muestra así como también los electrones secundarios emitidos. El haz va barriendo la muestra punto por punto y se recogen los electrones emitidos en cada uno de ellos, que se utilizan para la formación de la imagen. En consecuencia, se requiere que las muestras analizadas sean conductoras eléctricas o estén al menos recubiertas por una capa de un material conductor [268].

Según si el haz de electrones se genera de manera termoiónica (calentando un filamento metálico) o a partir de la emisión de campo (colocando el filamento metálico dentro de un campo eléctrico), se pueden diferenciar los SEM convencionales y los microscopios de barrido de emisión de campo (FE-SEM, de *Field Emission Scanning Electron Microscopy*), respectivamente. Los últimos suelen utilizar filamentos más delgados, lo que permite obtener haces más pequeños y, por lo tanto, aumentar la resolución [267].

Esta técnica ha sido utilizada para evaluar la morfología de algunos de los soportes catalíticos utilizados, además de obtener una idea aproximada de su tamaño de partícula.

Para la obtención de las imágenes por microscopía electrónica de barrido, se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo Philips XL30 S-FEG operando a un voltaje de 10 kV. Los catalizadores en forma de polvo se pegaron a una cinta conductora y fueron analizados sin ningún otro tratamiento previo.

3.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión, los electrones analizados son los que atraviesan la muestra. Al interactuar con la muestra, los electrones pueden ser dispersados elástica o inelásticamente y se produce un proceso de difracción análogo al que sucede con los rayos X. Sin embargo, como están cargados eléctricamente, los electrones se pueden focalizar mediante lentes para formar la imagen de alta resolución [267].

Las muestras analizadas tienen que ser lo suficientemente delgadas para dejar atravesar el haz de electrones, que normalmente impacta en la muestra después de ser acelerado bajo un voltaje de cientos de voltios.

Esta técnica permite obtener resolución de unos pocos Angstroms, con lo que es ideal para determinar el tamaño y el grado de dispersión de las nanopartículas presentes en los electrocatalizadores. Para ello, es necesario el conteo de unos cuantos centenares de nanopartículas para evitar errores estadísticos [269].

La mayoría de microscopios electrónicos de transmisión permite, hoy en día, trabajar en modo de barrido (STEM, de *Scanning Transmission Electron Microscopy*). De esta forma, el haz de electrones se concentra en un punto más pequeño e ilumina la muestra punto por punto de manera análoga a cómo opera un microscopio SEM. Algunas de las ventajas de esta técnica respecto al TEM convencional son que permite obtener un mayor contraste entre partículas o

átomos de número atómico diferente, y que permite el visualizado de muestras un poco más gruesas. Además, esta técnica permite obtener mapeados de composición elemental si se acopla a detectores de rayos X de energía dispersiva (EDX) o a un espectrómetro electrónico de pérdida de energía (EELS).

Para las medidas de TEM, se utilizó un microscopio de alta resolución JEOL 2100F operando a 200 kV. Para las medidas de STEM del capítulo 7, se utilizó un microscopio JEM-2200FS operando también a 200kV. Los catalizadores a analizar se dispersaron en etanol y se depositaron sobre una rejilla de TEM convencional de cobre recubiertas con una capa de carbono Lacey (Electron Microscopy Sciences, LC200-Cu). El procedimiento para las medidas de STEM presentadas en el capítulo 7 se detalla más extensamente en el apartado 3.3.5.

3.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica experimental que permite realizar un análisis químico de la superficie de los materiales, incluyendo la posibilidad de determinar el estado de oxidación de los elementos y su entorno químico. La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la emisión de electrones cuando un sólido es irradiado con rayos X. Cuando la radiación incidente, que tiene que ser monocromática y de energía conocida (normalmente Mg K_{α} =1253.6 eV o Al K_{α} =1486.6 eV), interacciona con la muestra sólida, su energía se transfiere a los electrones más internos de los átomos, que pueden ser arrancados. La energía con la que los electrones son emitidos está directamente relacionada con su energía de ligadura según [270, 271]:

$$h\nu = BE - E_c - \phi_s \quad (26)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_c la energía cinética del electrón fotoemitido y ϕ_s la función de trabajo, que depende básicamente del espectrómetro utilizado.

Por lo tanto, la energía cinética del fotoelectrón emitido será característica de cada elemento químico. Además, el entorno químico afectará también ligeramente a la energía con la que estos electrones internos están atraídos por los núcleos atómicos. De esta manera, según los elementos químicos presentes en la inmediatez, el estado de oxidación o la fuerza de los enlaces químicos, la energía de los electrones emitidos será ligeramente distinta y esto supondrá pequeños desplazamientos (desplazamientos químicos) en los picos del espectro fotoeléctrico.

De todas formas, no todos los electrones que son arrancados de sus respectivos átomos son capaces de salir de la superficie del sólido, ya que durante su recorrido sufren colisiones con sus subsecuentes pérdidas de energía. La intensidad superficial de unos electrones emitidos a una distancia d de la superficie y con una intensidad inicial I_0 será:

$$I_d = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) \quad (27)$$

donde λ es el recorrido libre medio inelástico, que es independiente del material y es proporcional a la energía cinética del electrón (Figura 15). De la ecuación anterior se deduce que la mayoría de los fotoelectrones detectados provendrán de las primeras capas atómicas, siendo el 95% de los fotoelectrones detectados emitidos desde una profundidad menor a 3λ . Teniendo en cuenta que la mayoría de λ se encuentran entre los 0.5 y 3 nm, la sensibilidad superficial de la técnica será entre los 1.5 y 9 nm [271].

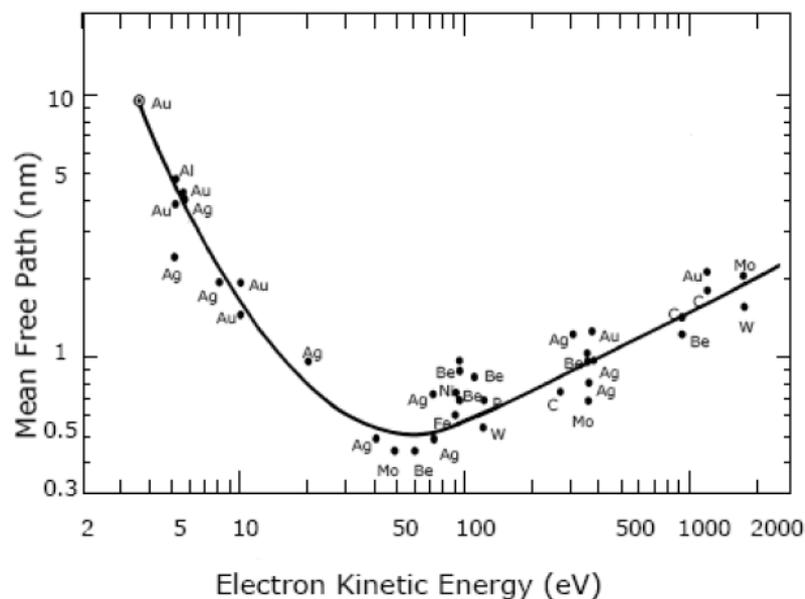


Figura 15. Curva universal de profundidad de escape de los electrones en función de su energía cinética.

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X permite también realizar una cuantificación de cada una de las contribuciones químicas. Para ello, se realiza un análisis de las intensidades de pico, teniendo en cuenta el factor de sensibilidad, que es diferente para cada uno de los elementos [270, 272].

La mayor parte de las medidas de XPS fueron realizadas con un Analizador de energía SPECS PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron (9 canales) operando a una presión aproximada de 10^{-10} mbar. La fuente de rayos X utilizada fue una fuente no monocromática de Magnesio operando a 200 W y 12 kV. Para los espectros XPS presentados en el capítulo 8, se utilizó un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo channeltron y una fuente de emisión de rayos X Mg K_{α} (1253.6 eV) operando a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en este caso era inferior a $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. En ambos casos, los catalizadores se pegaron a una cinta de cobre adhesiva y posteriormente se introdujeron en la cámara de pretratamiento. Los espectros se registraron con una energía de paso de 20 eV (50 eV para los del capítulo 8) acumulando espectros de las zonas de interés (correspondientes a los elementos químicos que se desea estudiar) hasta conseguir una relación señal/ruido satisfactoria. Como consecuencia de la acumulación, la muestra se puede cargar positivamente, lo que conlleva un ligero desplazamiento de los picos hacia energías de ligadura mayores. Para evitar el posible error, se utiliza el pico de C 1s como referencia para la correcta calibración, ajustándose a una energía de ligadura de 284.6 eV.

En todos los espectros XPS obtenidos, los picos fueron tratados y deconvolucionados para obtener las diferentes contribuciones (correspondientes en la mayoría de los casos a diferentes estados de oxidación del elemento analizado). Para ello se utilizó el programa XPSPEAK 4.1 ajustando los picos con una combinación de curvas gaussianas-lorentzianas. Las determinaciones cuantitativas se realizaron a partir de la determinación de las intensidades de los picos y normalizando por los factores de sensibilidad atómicos obtenidos en la bibliografía [272].

3.2.4 Análisis químico

El contenido químico de los catalizadores se analizó por espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, de *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Esta técnica permite un análisis multielemental con cuantificaciones desde partes por millón ($\mu\text{g/mL}$). Permite detectar todos los elementos de la tabla periódica excepto C, H, N, O y los gases nobles [273].

La técnica se fundamenta en la detección del espectro de emisión de la muestra a analizar después de ser excitada mediante un plasma de argón. Para ello, es necesario el empleo de muestras líquidas, que se transforman en un aerosol mediante un nebulizador. El aerosol se

introduce directamente en el plasma de argón, que se genera por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia, con bobinas electromagnéticas. Al entrar en contacto con el plasma, los átomos de la muestra son excitados. Al volver a su estado fundamental, los átomos emiten radiación, que es característica de cada átomo y se puede recoger en un detector de estado sólido. Para una cuantificación de los elementos presentes en la muestra, se requiere un calibrado previo con patrones con una concentración conocida de los elementos a evaluar.

Debido a que es necesario introducir las muestras en estado líquido, los catalizadores sólidos se tienen que someter previamente a una digestión en mezclas de ácidos. En este trabajo, los catalizadores se digirieron en un microondas de alta presión Multiwave 3000 Anton Paar a 60 bares y 210°C durante 20 minutos en una disolución de 50 mL de ácidos con HNO₃, HCl, HF y H₃PO₄ (3:2:3:3 mL). El equipo utilizado para la detección elemental fue un espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer. Se analizaron los metales de la fase activa así como también el titanio del soporte.

Para el estudio de disolución de los catalizadores (capítulo 7), se utilizó un espectrómetro de masas acoplado a un plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, de *Inductively coupled plasma mass spectrometry*). Esta técnica, como el ICP-OES consiste en utilizar un plasma de argón para excitar e ionizar la muestra y proceder después a su análisis. En este caso, sin embargo, en lugar de analizar el espectro de emisión de los átomos después de ser excitados por el plasma, lo que se hace es detectar las especies ionizadas formadas por el plasma con un espectrómetro de masas. En este caso, los iones formados cuando la muestra nebulizada incide en el plasma de argón son extraídos del plasma y llevados al espectrómetro de masas. Allí son separados según su relación masa/carga (normalmente con un cuadrupolo) y el número de cuentas registrado por el detector [273]. Como en el caso del ICP-OES, para una correcta cuantificación de la muestra se necesita realizar un calibrado previo. Las condiciones experimentales utilizadas en las medidas de disolución de los catalizadores serán descritas detalladamente en el apartado de técnicas acopladas al sistema electroquímico (apartado 3.3.4.3).

Para la determinación de la cantidad de carbono, nitrógeno e hidrógeno de algunas de las muestras, se utilizó la técnica de microanálisis o análisis químico elemental (CHN EA, del inglés *Elemental Analysis*). Esta técnica se basa en la combustión completa de forma instantánea de la muestra, de manera que se consigue una oxidación total. Los gases de combustión formados (CO₂, H₂O, N₂) se cuantifican mediante sensores selectivos basados en infrarrojos o mediante

termoconductividad diferencial. Los ensayos de análisis químico elemental se realizaron con un analizador LECO CHNS-932.

3.2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que se utiliza para estudiar modos de baja frecuencia de un sistema, básicamente modos vibracionales y rotacionales, con lo que proporciona información sobre los enlaces químicos y grupos funcionales presentes en la muestra [274].

La técnica se basa en la dispersión inelástica de los fotones al interactuar con la materia, llamado también efecto Raman. Cuando la luz interactúa con la materia, las moléculas pueden ser excitadas a un estado energético superior. Al relajarse, en la mayoría de los casos, la molécula vuelve a su estado energético anterior, emitiendo energía con la misma frecuencia que la absorbida, conocida como emisión Rayleigh. Sin embargo, en un pequeño número de casos, la molécula se relaja a un estado energético diferente al inicial, liberando energía con una frecuencia ligeramente superior (efecto anti-Stokes) o inferior (efecto Stokes) a la absorbida. En la espectroscopía Raman se mide la variación de frecuencia energética entre la radiación incidente y la emitida por efecto Stokes (o anti-Stokes), con lo que los desplazamientos Stokes y anti-Stokes son independientes de la frecuencia de la luz incidente y se pueden utilizar fuentes láser con luz desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, siendo las más habituales las de luz visible. Sin embargo, a la hora de escoger la frecuencia de la luz incidente se tienen que tener en cuenta principalmente dos factores: por un lado la intensidad de la señal, ya que variará según la frecuencia de la luz incidente utilizada, siendo mucho más intensa cuanto mayor la frecuencia de la línea de excitación; por otro lado se tienen que tener en cuenta los fenómenos de fluorescencia que se dan especialmente cuando se utilizan líneas de excitación de alta frecuencia y que pueden llegar a apantallar completamente las señales de Raman [274].

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente con un equipo Renishaw in Via Raman Microscope equipado con un láser verde de 532 nm y una potencia de 5mW, operando a 1% de la potencia máxima. La resolución espectral es cercana a 1 cm^{-1} y la adquisición de espectros se realizó con cinco acumulaciones de 10 segundos cada una.

3.2.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA de, *Thermogravimetric analysis*) se utiliza para estudiar la estabilidad y la composición de los materiales en función de la temperatura y bajo diferentes atmósferas. Se basa en determinar el aumento o disminución en la masa del sólido estudiado al incrementar gradualmente la temperatura. Para ello, se necesita una balanza de alta precisión, un horno equipado con un sistema de medición de la temperatura y un sistema de atmósfera de gases. El termograma obtenido muestra las variaciones en la masa frente al tiempo, pero se puede derivar frente a la temperatura para obtener el llamado DTG (de *Derivative Thermogravimetric Analysis*), que proporciona información sobre la temperatura en donde la velocidad de pérdida o ganancia de masa es máxima [275].

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e de diseño horizontal, que cuenta con una balanza con precisión de 1µg. Los análisis se realizaron con 5 mg de muestra y con una rampa de calentamiento de 10°C·min⁻¹ y hasta una temperatura de 1000°C.

3.2.7 Determinación de área BET

El área superficial de los soportes catalíticos utilizados se determinó con experimentos de adsorción de nitrógeno y mediante el cálculo por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para ello, primeramente se necesita desgasificar la muestra para asegurar que todos los posibles gases fisisorbidos en la muestra sean desorbidos y la superficie quede completamente libre. Seguidamente se fisisorbe nitrógeno mediante un aumento de la presión del gas y se procede a la determinación del área superficial a partir de la isoterma de BET [276, 277]:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (28)$$

donde c es una constante, p es la presión de equilibrio, p_0 es la presión de saturación del vapor, V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa p/p_0 y V_m es la capacidad de la monocapa, es decir el volumen de gas que está adsorbido cuando la monocapa está completa. La representación del volumen adsorbido frente a la relación p/p_0 permite calcular la capacidad de la monocapa, que a su vez está relacionada con el área superficial según:

$$A = \frac{V_m a_m N \cdot 10^{-18}}{22.414} \quad (29)$$

donde A es el área superficial en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a_m es el área de la molécula de nitrógeno en nm^2 , N es el número de Avogadro y 22.414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

La determinación del área BET de los soportes se realizó con un equipo Asap2420 Micromeritics y después de una desgasificación a temperatura ambiente para evitar la posible modificación u oxidación de los soportes.

3.3 Medidas de actividad electroquímicas

3.3.1 Aspectos básicos

Teniendo en cuenta que los catalizadores preparados son para aplicación en pilas de combustible de alcohol directo y pilas regenerativas en una unidad, las técnicas que nos van a proporcionar más información sobre los electrocatalizadores son las técnicas electroquímicas. Para estudiar tanto la actividad catalítica como la estabilidad de los materiales preparados, se realizaron medidas en celdas de tres electrodos, ya sean celdas convencionales o celdas acopladas a otros equipos de caracterización, que nos den más información sobre el sistema y las reacciones que tienen lugar en él. Las medidas de actividad electrocatalítica realizadas en celdas de tres electrodos, y no directamente en pilas de combustible, permiten un estudio más fundamental e intrínseco de los procesos químicos y electroquímicos que tienen lugar en el catalizador, ya que al simplificar el sistema, se evitan las contribuciones de otros componentes de la pila como pueden ser la membrana, el sistema de difusión de gases o el sistema de refrigeración. Además, los estudios en celdas electroquímicas de tres electrodos permiten estudiar por separado los procesos anódicos y catódicos, a la vez que controlar fácilmente los procesos de difusión/convección.

Las celdas electroquímicas de tres electrodos son sistemas controlados por un potencióstato-galvanostato, que permiten una lectura o control simultáneo del potencial y la corriente eléctrica del sistema. Los electrodos necesarios para realizar las medidas son:

- Electrodo de trabajo: es aquel en donde tiene lugar la semireacción electroquímica de interés, es decir, el proceso de reacción u oxidación que se quiera estudiar. En este electrodo depositaremos el catalizador a estudiar.
- Contraelectrodo o electrodo auxiliar: en él tiene lugar la otra semireacción y es el electrodo que cierra el circuito eléctrico. Se utiliza para determinar la corriente que circula por el sistema y tiene que tener un área grande para que la densidad de corriente en este electrodo no sea la limitante de la reacción. Tiene que ser inerte en las condiciones de medida.
- Electrodo de referencia: Se conecta en paralelo al auxiliar y con una resistencia en serie elevada para evitar que circule corriente a través suyo. Se utiliza para la medida del potencial del electrodo de trabajo. Es por este motivo que tiene que ser un sistema con potencial perfectamente conocido y constante. Algunos electrodos de referencia convencionales son el electrodo normal de hidrógeno (NHE, de *Normal Hydrogen Electrode*), el electrodo de calomelanos o el electrodo de Ag/AgCl.

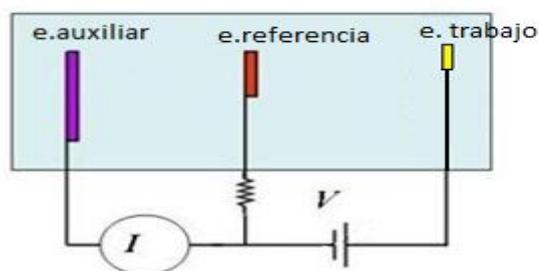


Figura 16. Esquema simplificado de una celda electroquímica de tres electrodos.

3.3.2 Técnicas utilizadas

3.3.2.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que consiste en aplicar una rampa lineal y cíclica de potencial al electrodo de trabajo y leer la corriente eléctrica que circula a través suyo en cada momento [12, 278]. El potencial varía linealmente con el tiempo entre dos límites de potencial, que se pueden escoger según el sistema y la información que se quiera obtener. Es, por lo tanto, una técnica potenciodinámica.

Durante el barrido hacia potenciales positivos, el potencial (E) a un tiempo t será:

$$E = E_0 + vt \quad (30)$$

mientras que en el barrido de vuelta, hacia potenciales negativos será:

$$E = E_0 + v(2\tau - t) \quad (31)$$

donde E_0 es el potencial inicial, v la velocidad de barrido, t el tiempo y τ el tiempo en el máximo de potencial.

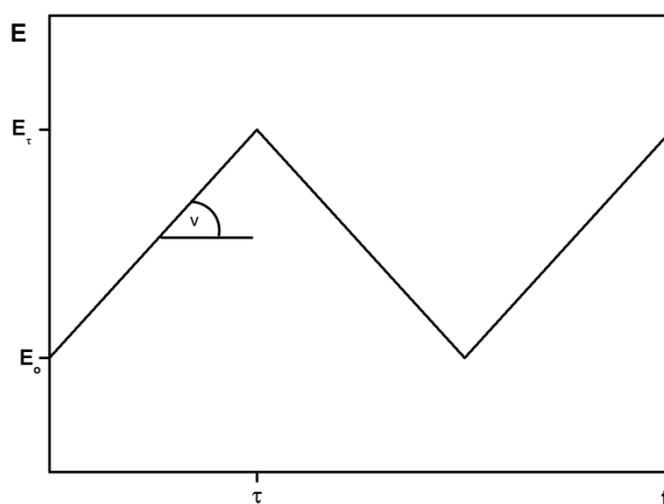


Figura 17. Esquema del potencial aplicado frente al tiempo en una voltamperometría cíclica.

Según si la velocidad de barrido es más elevada o menos, los procesos de transporte de materia y de transferencia de carga tendrán más o menos relevancia. A altas velocidades de barrido, los procesos dominantes serán los de transporte de materia, mientras que al disminuir la velocidad de barrido, los procesos de transferencia de carga empezarán a ser más relevantes, pudiéndose llegar incluso a estados cuasi-estacionarios. Por lo tanto, la voltamperometría cíclica permite estudiar procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción, así como determinar la corriente capacitiva del sistema. Todos estos procesos son característicos del electrodo y su estructura superficial además del electrolito, de manera que los voltamperogramas cíclicos se pueden utilizar a modo de “huella dactilar” de la interfaz electrodo-electrolito.

3.3.2.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica potenciostática que consiste en aplicar una perturbación de potencial y registrar cómo evoluciona la corriente eléctrica en función del tiempo. Inicialmente se mantiene el electrodo a un potencial en el que no haya corriente faradaica y se hace saltar hasta otro potencial en donde la corriente faradaica sea significativa, para luego estudiar cómo decae (normalmente) frente al tiempo. El habitual decrecimiento de la corriente viene dado por el cambio de concentración de los reactivos cerca del electrodo debido a su consumo en el mismo. Cuando el sobrepotencial aplicado es suficientemente elevado y la reacción electroquímica extremadamente rápida, la concentración de reactivos en las inmediaciones del electrodo decae a 0 desde el primer momento, y por lo tanto la reacción es independiente del potencial aplicado y exclusivamente dependiente del transporte de masa según la ecuación de Cottrell [12]:

$$j(t) = \frac{nFD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (32)$$

donde j es la densidad de corriente, n el número de electrones, F es la constante de Faraday, D_o es el coeficiente de difusión de la especie oxidada, C_o^* la concentración de la especie en el electrolito y t el tiempo.

Por lo tanto, esta técnica se utiliza para estudiar las reacciones electroquímicas en condiciones estacionarias, lo que permite una mayor correlación con el funcionamiento de una pila de combustible o electrolizador y, por lo tanto, una mejor evaluación de la actividad electrocatalítica.

3.3.2.2.1 Aproximación de Tafel

La densidad de corriente registrada se corresponde siempre con la suma de las densidades de corriente de todos los procesos anódicos (corrientes positivas) y los catódicos (corrientes negativas). La densidad de corriente dependerá del sobrepotencial aplicado según la ecuación de Butler-Volmer (para procesos sencillos en donde la transferencia electrónica es la etapa limitante de la velocidad de reacción) [12, 278]:

$$j = j_a - j_c = j_o \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (33)$$

en donde j_a es la densidad de corriente anódica, j_c la catódica, j_o la densidad de corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia de carga (que toma siempre un valor entre 0 y 1), F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, T la temperatura y η el sobrepotencial aplicado.

Tanto a sobrepotenciales anódicos elevados como a altos sobrepotenciales catódicos, la ecuación de Butler-Volmer se simplifica debido a que una de las densidades de corriente tiende a 0, llegando a las conocidas como aproximaciones de Tafel:

$$j = j_a = j_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) = j_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (34)$$

$$j = j_c = -j_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) = j_o \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (35)$$

donde β_a y β_c son los llamados coeficientes de Tafel.

De esta forma, a altos sobrepotenciales se establece una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente.

Muchas veces, para procesos electroquímicos complejos de varias etapas, incluyendo etapas químicas y procesos de adsorción (en donde no se cumple la ecuación de Butler-Volmer), se observa una dependencia empírica entre sobrepotencial y densidad de corriente a sobrepotenciales altos análoga a la aproximación de Tafel, de forma que se cumple la llamada ley de Tafel [278]:

$$\eta = a + b \log_{10}(j) \quad (36)$$

O escrita de otra manera:

$$j_a = j_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right); \quad j_c = j_o \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (37)$$

donde, en este caso, α y β son los coeficientes de transferencia electrónica aparentes, que pueden tomar cualquier valor y ser dependientes de la temperatura.

De la representación del logaritmo de la densidad de la corriente frente al sobrepotencial, se puede obtener el coeficiente b , llamado pendiente de Tafel. La pendiente de Tafel es un

parámetro cinético que depende, entre otros factores, de la etapa limitante de la velocidad de reacción y del número de etapas químicas o electroquímicas precedentes. Por lo tanto, es una herramienta muy útil para obtener información sobre los mecanismos de reacción [279].

3.3.2.3 Electrodo de disco rotatorio

La técnica del electrodo de disco rotatorio (RDE, de *Rotating Disk Electrode*) es un método hidrodinámico que se utiliza para obtener un transporte de masa reproducible y controlado hacia el electrodo. Consiste en utilizar un electrodo de trabajo que gira a una velocidad constante y controlada, de manera que se induce una convección forzada del electrolito y, por lo tanto, un proceso de transporte de masa bien definido. La convección afecta al seno del electrolito hasta una zona muy cercana del electrodo, en donde el electrolito gira con el electrodo y, por lo tanto, resulta inmóvil respecto a éste. En esta capa inmóvil se produce un efecto difusivo de las especies y la concentración de éstas es proporcional a la distancia al electrodo. El grosor de la capa de difusión, δ , está directamente relacionado con la velocidad de rotación del electrodo [12]:

$$\delta = \frac{D^{1/3} \nu^{1/6}}{0.62 \omega^{1/6}} \quad (38)$$

donde D es el coeficiente de difusión del reactivo en el electrolito, ν es la viscosidad cinemática de la disolución y ω la velocidad de rotación del electrodo, en radianes por segundo.

Para procesos electroquímicos en donde la transferencia de carga es mucho más rápida que la difusión, la concentración de reactivos cerca del electrodo será 0, y la reacción estará controlada por el transporte de masa. En este caso, la corriente estará dada por la ecuación de Levich [12, 278]:

$$I = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (39)$$

donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones y C^* la concentración del reactivo en el electrolito.

La representación de I frente a $\omega^{1/2}$ permite determinar si un proceso electroquímico está controlado puramente por transporte de masa o presenta también una cinética de transferencia de carga lenta y un control mixto, además de determinar varios parámetros

cinéticos, como la corriente cinética, que es la que se observaría en ausencia de limitaciones en el transporte de masa. Para sistemas con control mixto, se suele representar la ecuación inversa, llamada ecuación de Koutecky-Levich [12, 278]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^*} + \frac{1}{I_k} \quad (40)$$

donde I_k es la corriente cinética. La representación de la inversa de la corriente a diferentes velocidades de reacción da lugar a rectas, la ordenada en el origen de las cuales permite determinar, entonces, si a un determinado potencial, la corriente está únicamente controlada por transferencia de masa (ordenada 0) o si la cinética de reacción es también lenta.

Cuando se incorpora un anillo metálico, normalmente de platino, alrededor del disco conductor del RDE, el electrodo se conoce como electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE de *Rotating Ring Disk Electrode*). El anillo está eléctricamente aislado del disco, de manera que se puede utilizar como un segundo electrodo independiente y aplicarle potenciales distintos a los del disco. Usualmente se emplea para la detección de algunos productos formados en el disco. Para el uso de un RRDE, se necesita utilizar un bi-potenciostato.

3.3.2.3.1 Cálculo del porcentaje de peróxido

La reacción de reducción de oxígeno se suele estudiar mediante la utilización de un RRDE, ya que éste permite la detección de la formación de peróxido de hidrógeno, el principal intermedio de reacción. El porcentaje de corriente eléctrica debido a la formación de peróxido de hidrógeno respecto a la corriente total se puede determinar con la siguiente expresión [280]:

$$\% H_2O_2 = \frac{2 I_a}{I_d N + I_a} \cdot 100 \quad (41)$$

donde I_a es la corriente del anillo, I_d la corriente del disco y N la eficiencia colectora del anillo, que se puede determinar experimentalmente midiendo un par reversible como el ferrocianuro/ferricianuro.

La determinación del peróxido de hidrógeno formado se puede emplear también para determinar el número de electrones transferidos durante la reducción según:

$$n = 4 - \frac{\%H_2O_2}{50} \quad (42)$$

3.3.3 Procedimiento experimental

Todas las medidas, exceptuando las correspondientes al capítulo 7, fueron realizadas con un bi-potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302 y a temperatura ambiente. Se utilizó una celda de vidrio de cinco bocas (Figura 18), que fue lavada previamente a cada medida junto al resto de material de vidrio con una disolución de permanganato de potasio durante toda la noche. Los restos de permanganato de potasio se eliminaron con una disolución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno y, finalmente, todo el material se enjuagó exhaustivamente con agua ultrapura (MilliQ, Milipore. Conductividad 18.2 M Ω -cm). Para las medidas en medio alcalino, se utilizó una celda de flujo de vidrio, lavada según el mismo procedimiento, y que permite el intercambio del electrolito a un potencial controlado. En este caso, se utilizó también una trampa de gases previa a la entrada a la celda para eliminar posibles contaminaciones en el flujo de gases. Para medio alcalino, el electrolito se intercambió para poder utilizar disolución fresca para cada medida individual.

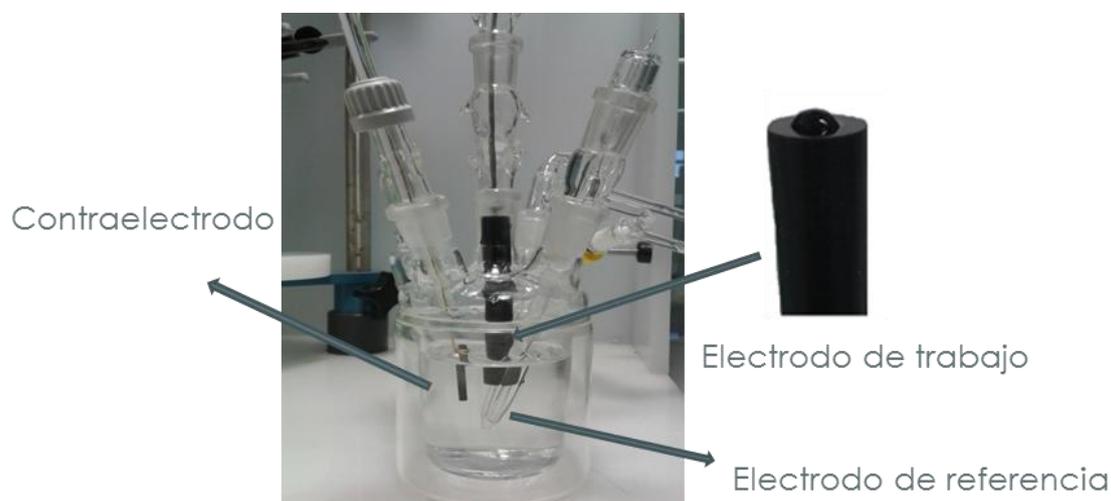


Figura 18. Celda electroquímica utilizada para los estudios de oxidación de alcoholes en medio ácido.

El electrolito utilizado para medidas en medio ácido fue ácido sulfúrico 0.5 M (H_2SO_4 , Emsure ISO, Merck), mientras que las medidas en medio alcalino se realizaron en hidróxido de sodio 0.1 M (NaOH 99.99%, semiconductor grade, Sigma-Aldrich), ambos preparados con agua

ultrapura. Los electrolitos fueron desoxigenados antes de cada medida mediante el burbujeo de nitrógeno o argón (99.999%, Air Liquide).

Como electrodos, se utilizó una barra de carbón vítreo de alta área superficial (aproximadamente 2.5 cm de largo y 0.3 de diámetro) como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno (RHE, de *Reversible Hydrogen Electrode*) cargado con el mismo electrolito como electrodo de referencia. Todos los potenciales de aquí en adelante están referidos a este electrodo. El electrodo reversible de hidrógeno es una modificación del electrodo normal de hidrógeno que tiene la particularidad de tener el mismo pH que el electrolito utilizado y no un pH=1 como el NHE. Esto implica que el potencial del electrodo se desplaza de la misma forma que el potencial de todas las semireacciones electroquímicas en las que se intercambian también protones (semireacciones dependientes del pH), lo que facilita la comparación de medidas a diferentes pH y la interpretación de los resultados. Aplicando la ecuación de Nernst, el potencial del RHE será:

$$E = E_{o_{H^+/H_2}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}}{(p_{H_2} / p_o)^{1/2}} \right) = -0.059 \cdot pH \quad (43)$$

donde $E_{o_{H^+/H_2}}$ es el potencial estándar de reducción del hidrógeno (0 V por convenio), R es la constante universal de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, a_{H^+} la actividad del protón y p_{H_2}/p_o la relación entre la presión del sistema y la presión estándar, que en nuestro caso será muy cercana a 1. De la anterior ecuación se deduce que el potencial del electrodo cambiará 0.059 V por unidad de pH y, de esta manera, utilizando como electrodo de referencia un RHE, todas las reacciones dependientes del pH ocurrirán en el mismo potencial.

Como electrodo de trabajo, se utilizó, a menos que se indique lo contrario, un electrodo de carbón vítreo con la tinta catalítica depositada encima formando una capa delgada. La tinta catalítica se preparó con 2 mg de catalizador, 15 μ L de Nafion (disolución al 5% en una mezcla de alcoholes y agua, Sigma-Aldrich) y 500 μ L de agua, ultrasonicado durante 20 minutos. Los electrodos de trabajo utilizados para las medidas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier *in situ* (FTIRS *in situ*, de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) y espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS, de *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) serán descritos en los apartados correspondientes a cada una de las técnicas.

Para las medidas del capítulo 7, realizadas durante la estancia en el Max-Planck-Institut für Eisenforschung, se utilizó un potenciostato-galvanostato Gamry Reference 600 controlado por un software casero basado en LabView y a temperatura ambiente. Se utilizó una celda de teflón que se limpiaba con mezcla sulfonítrica y posterior hervido en agua ultrapura (PureLab Plus system, Elga, Resistividad = 18.2 MΩ·cm, TOC < 3 ppb). El electrolito utilizado fue ácido sulfúrico 0.5 M (Suprapur, Merck) desoxigenado con argón. El contraelectrodo utilizado en este caso fue una barra de grafito, mientras que el electrodo de referencia fue un electrodo comercial de Ag/AgCl (Metrohm). El electrodo de referencia se colocó en un compartimiento aislado de la celda, estando separado del compartimiento principal mediante una membrana de Nafion, para impedir el paso de iones cloruro hacia el electrodo de trabajo, y un capilar Luggin con salida cercana al electrodo de trabajo [281]. El potencial real del electrodo de referencia respecto al RHE se midió diariamente antes de empezar las medidas mediante el burbujeo de hidrógeno en la celda electroquímica y usando un electrodo de trabajo de platino policristalino. Todos los potenciales medidos ($E_{Ag/AgCl}$) se refirieron después al potencial frente a RHE (E_{RHE}) mediante la corrección con el valor de potencial real del electrodo (E_{ref}), aplicando:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{ref} \quad (44)$$

Antes de empezar cada uno de los experimentos, la resistencia por caída óhmica (R_u) fue calculada mediante medidas de impedancia. La caída óhmica fue compensada directamente en las medidas posteriores mediante un sistema de realimentación positiva (*positive feedback*). Esta compensación consiste en aplicar un sobrepotencial positivo proporcional a la corriente del sistema y teniendo en cuenta la resistencia por caída óhmica determinada [282]:

$$E_{aplicado} = E + I \cdot R_u \quad (45)$$

El electrodo de trabajo para los test de degradación acelerados se preparó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para las medidas del resto de capítulos. Los electrodos de trabajo utilizados para las medidas de TEM de localización idéntica (IL-TEM) y de celda de flujo acoplada a espectrometría de masas acoplado a un plasma de acoplamiento inductivo (SFC-ICP-MS) serán descritos en detalle en los apartados posteriores, junto al funcionamiento de ambas técnicas.

3.3.3.1 Medidas de conductividad eléctrica

Para las medidas cualitativas de conductividad eléctrica, se midió el par reversible ferrocianuro de potasio/ferricianuro de potasio. Se utilizó una celda de vidrio de 5 bocas de fondo plano y los mismos electrodos que para el resto de medidas electroquímicas (mismo montaje que en la Figura 18). En este caso, el electrolito utilizado fue ácido sulfúrico 0.5 M + $K_3[Fe(CN)_6]$ $2.5 \cdot 10^{-3}$ M + $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ $2.5 \cdot 10^{-3}$ M. Se registraron voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ y entre unos potenciales de 0.5 y 0.95 V, para poder registrar los picos de oxidación y de reducción del par reversible. La determinación de la conductividad se hizo de forma cualitativa y teniendo en cuenta que para los procesos electroquímicos completamente reversibles, la separación de los picos de oxidación y reducción es de $0.59/n \text{ V}$, donde n es el número de electrones que se intercambian en el proceso, y que para el par ferrocianuro/ferricianuro es 1. Para procesos cuasi-reversibles, la separación de picos será superior, indicando una mayor resistencia a la transferencia de carga [283]. La reversibilidad del par ferrocianuro/ferricianuro es muy sensible a la estructura y conductividad superficial, de manera que una disminución en la conductividad del electrodo supondrá un aumento de la resistencia y, por lo tanto, una disminución en la reversibilidad y una mayor separación entre los picos [284].

3.3.3.2 Medidas de actividad para oxidación de CO_{ads} , metanol y etanol

Para las medidas de actividad de los catalizadores hacia la oxidación de CO_{ads} y alcoholes se utilizó inicialmente un electrolito sin alcohol y posteriormente se añadió el metanol o etanol, según el caso. El primer paso del protocolo consistió siempre en un ciclado de potencial de 50 ciclos a $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para obtener una superficie estable y eliminar la posible presencia de impurezas. Los límites de potencial empleados durante este proceso de activación fueron siempre los mismos que los utilizados en el blanco y en el experimento de oxidación de CO_{ads} posteriores, y en ningún caso se sobrepasó el límite de 1.0 V para no modificar significativamente la estructura del platino o los otros metales utilizados. Seguidamente se registró un blanco mediante tres ciclados de potencial entre 0.05 V y el límite superior (entre 0.8 y 1.0 V, según el caso), con un potencial de inicio de 0.1 V y una velocidad de barrido de $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. El blanco registrado se emplea para obtener información respecto al estado de la superficie del catalizador, en términos de presencia de impurezas o bloqueo de los sitios activos, grado de aleación para los catalizadores bimetálicos o presencia de determinados sitios activos o geometrías superficiales en el platino.

A continuación se realizó el experimento de oxidación de una monocapa de CO adsorbido (*stripping* de CO). Para ello se mantuvo el potencial del electrodo a 0.1 V y se burbujeó monóxido de carbono (99.997%, Air Liquide) durante diez minutos para formar la monocapa completa de monóxido de carbono adsorbido en el platino. Seguidamente se burbujeó nitrógeno (o argón, según la serie de medidas) durante otros treinta minutos y manteniendo el potencial controlado en 0.1 V para eliminar el exceso de monóxido de carbono en el electrolito sin perder la monocapa adsorbida. Pasado este tiempo, se procedió a registrar tres ciclos mediante voltamperometría cíclica y con los mismos límites de potencial y velocidad de barrido que los blancos. De esta forma, en el primer ciclo se registró el proceso de oxidación de la monocapa de CO adsorbida y en los dos ciclos posteriores se obtuvieron de nuevo blancos correspondientes a la superficie limpia.

Posteriormente al estudio de la oxidación de CO, se procedió a realizar los experimentos de oxidación de alcoholes. El electrolito se sustituyó por un electrolito fresco conteniendo la misma concentración de ácido o base y una concentración 2 M de alcohol (metanol Emsure Merck o etanol HPLC grade, Scharlau). La disolución se desoxigenó previamente a la adición del alcohol. El electrodo se introdujo en el nuevo electrolito a un potencial controlado de 0.05 V para evitar la formación indeseada de intermedios de reacción, y seguidamente se registró una voltamperometría cíclica consistente en 3 ciclos entre 0.05 V y el mismo límite positivo de potencial utilizado en el blanco. Después del registro de los voltamperogramas, se registraron cronoamperometrías a distintos potenciales para determinar la actividad bajo condiciones potencioestáticas y obtener las pendientes de Tafel.

Las densidades de corriente de todos los experimentos se calcularon mediante la normalización de las corrientes obtenidas por el área superficial electroquímicamente activa (ECSA, de *Electrochemical Surface Area*). El ECSA se calculó, en la mayoría de los casos, y a menos que no se indique lo contrario, a partir de los experimentos de *stripping* de CO integrando la corriente asociada a la oxidación de CO frente el tiempo para calcular la carga eléctrica (Q). Aplicando la definición de carga eléctrica y la ecuación (30), se obtiene:

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I dt = \frac{1}{v} \int_{(E_i - E_o)/v}^{(E_f - E_o)/v} I dE - Q_{cc} \quad (46)$$

donde I es la intensidad de corriente, t_i es el tiempo en donde empieza la oxidación de CO, t_f el tiempo en donde termina, v la velocidad de barrido, E_o el potencial en donde se inicia el barrido (a tiempo 0), E_i el potencial en donde empieza la oxidación de CO, E_f el potencial en

donde termina la oxidación de CO y Q_{cc} la carga asociada a la corriente capacitiva, que se puede calcular integrando el mismo rango de potencial que el pico de CO en el blanco obtenido con la misma velocidad de barrido. En la Figura 19 se muestra un ejemplo, en color lila, del área integrada a partir de un voltamperograma de oxidación de CO_{ads} .

El área superficial se puede calcular a partir de la carga integrada y la densidad superficial (d_s) según [285]:

$$ECSA = \frac{QN_A}{nFd_s} = \frac{Q}{nQ_s} \quad (47)$$

donde N_A es el número de Avogadro, n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, que en el caso de la oxidación de CO es 2, F la constante de Faraday, d_s la densidad superficial de átomos en el electrodo y Q_s la carga superficial del electrodo, que para el caso del platino policristalino tiene un valor de $210 \mu C \cdot cm^{-2}$. Este valor de $210 \mu C \cdot cm^{-2}$, por lo tanto, incluye la constante de Faraday y el número de Avogadro. También tiene en cuenta la separación de los átomos superficiales del electrodo y la forma en la que se adsorben los reactivos en esta misma superficie (por ejemplo, un CO adsorbido en cada átomo de platino). El valor de $210 \mu C \cdot cm^{-2}$ se ha podido determinar a partir del estudio de electrodos de platino con área bien definida (por ejemplo, monocristales).

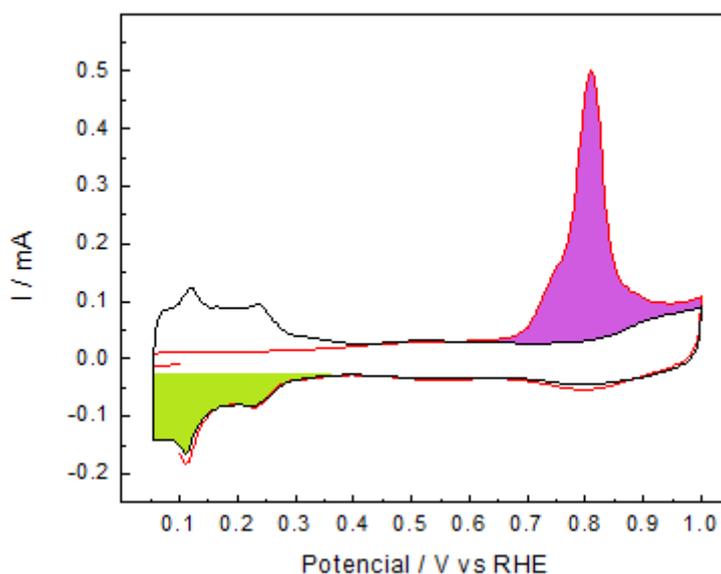


Figura 19. Voltamperograma de oxidación de CO_{ads} y ciclo posterior en un catalizador comercial Pt/C. En lila se señala el área integrada para calcular el ECSA a partir de la oxidación de CO_{ads} y en verde la correspondiente al cálculo con la corriente de desorción de hidrógeno.

En algunos casos (capítulo 7), el ECSA se calculó a partir de la integración de la señal de adsorción de hidrógeno de los voltamperogramas blanco. También en la Figura 19, se puede apreciar el área integrada, en este caso en color verde.

3.3.3.3 Medidas de actividad para OER y ORR

Para las medidas de actividad de los catalizadores hacia las reacciones de evolución (OER) y reducción de oxígeno (ORR) se utilizó un electrodo rotatorio de disco-anillo. Inicialmente, se realizó una activación de los catalizadores mediante un ciclado entre 0.05 y 0.8 o 0.9 V a 0.1 o 0.2 V·s⁻¹, según la serie de medidas, y posteriormente se registró el blanco entre los mismos límites de potencial a 0.020 V·s⁻¹. Para las medidas de OER, se hizo rotar el electrodo a 1600 rpm y se registró una voltamperometría lineal entre 0.6 y 1.6 V a una velocidad de barrido de 0.002 V·s⁻¹. El anillo se mantuvo a un potencial controlado de 0.4 V, cosa que permitió detectar la formación de oxígeno en el disco mediante su reducción en el platino del anillo. Esto permitió diferenciar la corriente correspondiente a la evolución de oxígeno de otros procesos de oxidación como por ejemplo el de la posible oxidación del soporte. Es por ello que, para determinar correctamente el inicio del potencial de la OER, se utilizó la corriente obtenida en el anillo. Cuando incluso en la señal del anillo no se podía apreciar claramente el potencial de inicio de oxidación, se optó por diferenciar la corriente del anillo frente al potencial para apreciar mejor el potencial de inicio de la reacción. Por definición, se obtuvo, entonces, la conductancia del anillo (G):

$$\frac{dI}{dE} = G \quad (48)$$

Para las medidas de ORR, el electrolito se saturó con este gas (99.995%, Air Liquide) burbujeándolo un mínimo de treinta minutos. La actividad se evaluó registrando diferentes voltamperometrías cíclicas a 0.02 V·s⁻¹ a diferentes velocidades de rotación del electrodo (entre 400 y 2500 rpm). Los límites de potencial fueron 1.2-0.2 V, empezando siempre en el potencial superior para tener la superficie del soporte completamente pasivada y estable. En este caso, el anillo se mantuvo a un potencial de 1.2 V para detectar la posible formación de H₂O₂ mediante su oxidación en la superficie del platino del anillo.

Posteriormente a las medidas, las tintas catalíticas se recogieron con una espátula para la visualización de los catalizadores usados en el TEM.

3.3.3.4 Test de degradación acelerados

Para los test de degradación acelerados de los catalizadores se utilizó ácido sulfúrico 0.5 M como electrolito. Los test consisten en aplicar un alto número de ciclados de potencial a una velocidad de barrido muy elevada para poder simular, en relativamente poco tiempo, el funcionamiento de una pila de combustible a lo largo de su vida útil. Los test se centran en simular tanto el funcionamiento de las pilas como los ciclos de apagado y encendido de estos dispositivos, que es cuando tiene lugar la mayor degradación de los catalizadores debido a la formación de burbujas que pueden generar sobrepotenciales [142, 244, 247]. Para ello, se aplicaron tres test diferentes basados en las recomendaciones del US Department of Energy (US DoE) y la Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ) [286, 287], adaptados a los catalizadores a estudiar. Los tres test consistieron en aplicar un total de 10000 ciclos de potencial a una velocidad de barrido de $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y con unos límites de potencial distintos en cada uno de ellos. Al inicio y pasados 100, 1000, 2000, 3000, 5000, 7000 y 10000 ciclos se detuvo el ciclado para calcular el área superficial electroquímicamente activa del catalizador. El ECSA se calculó o bien mediante un experimento de oxidación de una monocapa de CO adsorbida o bien registrando un blanco a baja velocidad de barrido para la posterior integración del área de adsorción/desorción de hidrógeno.

Para estudiar el proceso de degradación se tuvo en cuenta la pérdida de ECSA a lo largo del ciclado, expresándose en términos de % de ECSA respecto al valor inicial.

3.3.4 Técnicas de caracterización *in situ*

Para procesos electroquímicos con una complejidad elevada, ya sean medidas de actividad de procesos con múltiples etapas y caminos paralelos en el mecanismo de reacción o bien la degradación de los electrocatalizadores, la información obtenida a partir de técnicas electroquímicas básicas puede no ser suficiente para comprender los procesos que están teniendo lugar. Para ello, la utilización de técnicas analíticas acopladas a la celda electroquímica puede ser de gran ayuda, ya que nos permite obtener información complementaria y correlacionada con el potencial y la corriente eléctrica del sistema. En este trabajo, se han utilizado tres técnicas *in situ* diferentes, en las que la celda electroquímica se ha acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIRS), a un espectrómetro de masas diferencial (DEMS) o a un espectrómetro de masas acoplado a un plasma de acoplamiento inductivo (SFC-ICP-MS).

3.3.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier *in situ*

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIRS) acoplada a la celda electroquímica es una técnica que permite monitorizar el estado de la interfaz electrodo/electrolito a nivel molecular [288]. Utiliza un haz de infrarrojo, que incide sobre el electrodo de trabajo y es reflejado y dirigido al espectrofotómetro de transformada de Fourier, de manera que se puede detectar la presencia de grupos funcionales en la superficie o inmediatez del electrodo. El haz de infrarrojo incide sobre la interfaz electrolito/electrodo y las frecuencias energéticas que se corresponden con las transiciones entre niveles vibracionales de las moléculas presentes son absorbidas. En consecuencia, el estudio del haz reflejado nos permitirá determinar a qué frecuencias se dio la absorción y el número de fotones absorbido. Teniendo en cuenta que las frecuencias de transición entre niveles vibracionales serán característicos para cada molécula, esto nos permitirá conocer qué tipo de grupos funcionales están presentes en la interfaz y en qué cantidad. Para que un modo vibracional de una molécula sea activo al IR, es necesario que comporte un cambio en el dipolo permanente.

Cuando se estudian interfaces electrodo/electrolito por FTIRS *in situ*, el electrodo es sometido a diferentes potenciales, lo que afecta a la frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo y supone una modificación de los dipolos debido al campo eléctrico generado. Este fenómeno, llamado efecto Stark supone, a la práctica, un desplazamiento de las bandas de IR de especies adsorbidas al variar el potencial [289, 290].

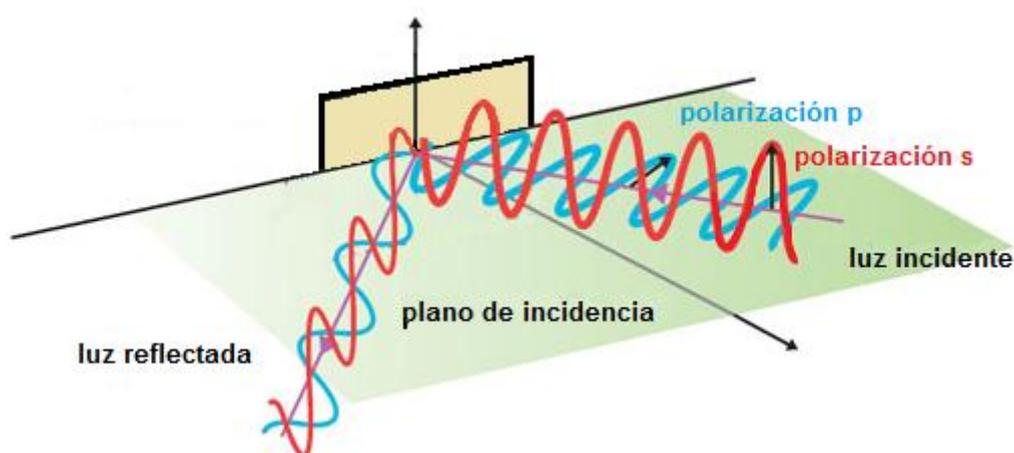


Figura 20. Reflexión de un haz al incidir sobre una superficie plana.

Cuando la luz es reflejada en la interfaz electrolito/electrodo, tanto su intensidad como su polaridad se ven modificadas. El campo eléctrico de la radiación, que es perpendicular a la dirección de propagación del haz, se puede descomponer en una contribución perpendicular al plano de incidencia, E_s (componente s) y otra de paralela, E_p (componente p) (Figura 20). Para superficies con una alta reflectividad, tanto E_s como la componente paralela a la superficie de E_p se reflejan con un cambio de polarización de 180° , de manera que los campos incidentes y reflejados se cancelan en la superficie. De forma contraria, la componente perpendicular a la superficie de E_p se refleja con un cambio de fase dependiente del ángulo de incidencia. En consecuencia, se deduce la regla de selección superficial, que indica que sólo serán activas al IR las moléculas que presenten una vibración con el dipolo perpendicular a la superficie diferente de 0. Por otro lado, el empleo de luz polarizada “s” y “p” nos permitirá detectar vibraciones de especies adsorbidas en el electrodo. La luz polarizada “s” detecta especies que se encuentran dispersas en el electrolito y que, por lo tanto, tienen una orientación aleatoria. Por el contrario, el empleo de la luz polarizada “p” detecta tanto las especies en el electrolito como las especies adsorbidas en el electrodo [291].

El empleo de espectrofotómetros de transformada de Fourier respecto a los de monocromador, presenta la ventaja que permite registrar todas las frecuencias a la vez, lo que supone una gran mejora en la resolución temporal a la hora de correlacionarlo con el potencial de la celda electroquímica acoplada [292].

Dependiendo de la configuración en la que la celda electroquímica se acopla al haz de infrarrojo, la técnica recibe diferentes nombres: IRRAS (infrared reflection absorption spectroscopy), SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy), ATR-SEIRAS (Attenuated total reflectance surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy)... [293]. En este trabajo, se utilizó una configuración de reflexión externa (Figura 21), en donde el haz se refleja en la superficie del electrodo después de atravesar un prisma de fluoruro de calcio, con ángulos de 60° , que sella la celda por su parte inferior. El electrodo de trabajo está en contacto con este prisma, de manera que se forma una capa muy fina de electrolito entre ambos. Esta configuración permite reducir al mínimo la absorción de luz debida al electrolito para poder detectar mejor las vibraciones de las especies adsorbidas, pero sin prescindir de la detección de las especies en el electrolito [291]. Esta configuración puede presentar dos grandes inconvenientes: por un lado, la limitación del transporte de masa, que se puede minimizar con la correcta elección de la concentración de los reactivos en el electrolito. En este mismo sentido, también se pueden presentar problemas de modificación del pH local debido a la insuficiente difusión de protones e hidroxilos en la

capa delgada de electrolito. El otro inconveniente es la presencia de caídas óhmicas considerables en el sistema.

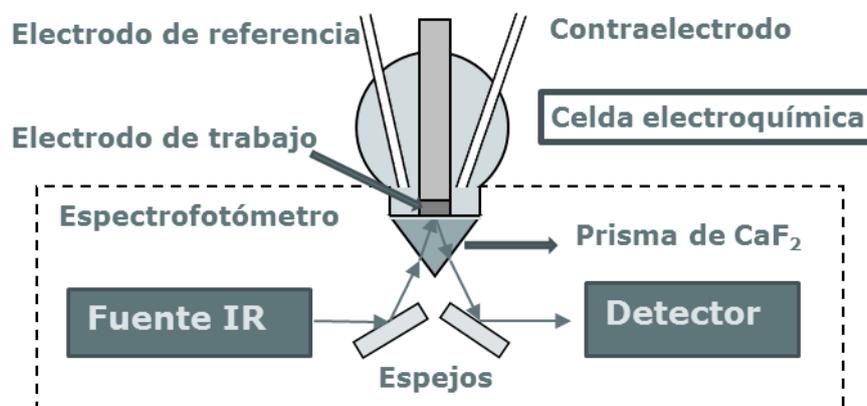


Figura 21. Configuración de reflexión externa utilizada para las medidas de FTIRS.

En el sistema utilizado, la celda electroquímica queda acoplada directamente en el espectrofotómetro mediante un módulo electroquímico con sistema de desviación de haz de PYKE instruments, que permite un buen ajuste óptico de la celda, a la vez que un buen sellado de la cámara para la correcta purga de CO_2 y H_2O . El espectrofotómetro utilizado fue un Nicolet 6700 de Termo Electron Corporation, equipado con un láser He/Ne y un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Teluro). El electrolito y los electrodos de referencia y contraelectrodo utilizados fueron los mismos que para las medidas en celda de tres electrodos convencional con la única diferencia que la concentración de alcoholes fue disminuida en este caso hasta 0.5 M en lugar de 2 M, para evitar inestabilidades de la capa delgada de electrolito. El electrodo de trabajo utilizado consistió en un disco de oro pulido con pasta de diamante hasta reflexión especular, al que se le depositó encima una fina capa de tinta catalítica.

Durante los experimentos, los espectros se obtuvieron de un promedio de 32 barridos, registrados con una resolución de 4 cm^{-1} y entre unos números de onda de 4000 y 1000 cm^{-1} . Se registró un espectro inicial R_0 a bajo potencial (típicamente 0.05 o 0.1 V, según el experimento) y seguidamente se registraron espectros, R , a medida que se incrementaba el potencial con saltos de 0.05 o 0.1 V, según el caso. Los espectros se registraron como diferencia entre dos medidas, para eliminar así las señales relacionadas con el solvente y otras especies cuya concentración no varía durante todo el proceso. La intensidad de banda se obtiene a partir de la siguiente ecuación [291, 294]:

$$\frac{\Delta R}{R_o} = \frac{R - R_o}{R_o} = \frac{R}{R_o} - 1 \quad (49)$$

De esta forma, las bandas negativas corresponderán a la formación de especies que no estaban presentes en el estado inicial, mientras que las bandas positivas estarán relacionadas con la desaparición de especies que estaban inicialmente presentes en la interfaz. Las bandas bipolares estarán relacionadas, entonces, con especies adsorbidas presentes a lo largo de todo el experimento pero que han sufrido un cambio en su frecuencia de vibración, por ejemplo debido al efecto Stark.

3.3.4.2 Espectrometría de masas diferencial electroquímica

La espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) es una técnica que permite detectar los intermedios gaseosos y volátiles generados durante las reacciones electroquímicas estudiadas [295, 296]. La detección de los átomos o moléculas volátiles generadas en las inmediaciones del electrodo de trabajo se realiza a partir de la relación masa/carga de sus respectivas especies iónicas producidas en el espectrómetro. Debido a la configuración utilizada, las especies generadas se pueden detectar muy rápidamente en el espectrómetro, de manera que se permite una buena correlación entre potencial/corriente aplicados y la detección de las especies iónicas [297]. Esto permite correlacionar la señal electroquímica con los intermedios de reacción generados y, por lo tanto, elucidar el mecanismo. La inclusión de un sistema de vacío diferencial con dos bombas (una de membrana y una turbomolecular) permitió obtener una mejor resolución temporal a la vez que facilitó la cuantificación de los productos, ya que se evita la saturación del espectrómetro [298]. En el sistema diferencial, hay dos cámaras de vacío; en la primera de ellas (presión de 10^{-3} bar) se eliminan la mayoría de los gases que entran al equipo, de manera que solo una pequeña parte pasa a la segunda cámara y al analizador [296]. La segunda cámara alcanza presiones del orden de 10^{-8} mbar o inferiores (10^{-6} bar durante las medidas).

Para la cuantificación de las especies, es necesario un calibrado del equipo que permita relacionar las corrientes faradaicas con las intensidades iónicas obtenidas. La calibración del CO_2 , masa/carga=44, se puede conseguir fácilmente mediante la realización de un experimento de oxidación de una monocapa de CO adsorbido para obtener la constante k^{CO_2} que relaciona la corriente faradaica y la corriente iónica [40, 295]:

$$k^{CO_2} = 2 \frac{Q_i^{CO_2}}{Q_f^{CO_2}} \quad (50)$$

donde $Q_i^{CO_2}$ es la carga iónica obtenida de integrar la corriente de oxidación de la señal de la masa 44 y $Q_f^{CO_2}$ es la carga faradaica relacionada con la oxidación de CO a CO_2 , y que se puede calcular integrando el voltamperograma.

Para reacciones más complejas, como las oxidaciones de alcoholes, se hace casi imposible poder determinar la constante k para cada una de las especies, con lo que la cuantificación se vuelve muy difícil. Sin embargo, se podrá conseguir un análisis cualitativo que permitirá deducir que intermedios y/o vías de reacción son los predominantes.

Debido a que no hay en el mercado ninguna empresa que comercialice equipos de DEMS, distintos grupos de investigación han configurado sus propias celdas electroquímicas, así como diferentes maneras de llevar las especies volátiles al espectrómetro [298]. Dependiendo de la naturaleza del electrodo utilizado (monocristalino, depósitos laminares, catalizadores en polvo...) y del proceso a estudiar, unas configuraciones serán más convenientes que otras. También cada una de ellas presentará una respuesta temporal distinta [40]. En este caso, se utilizó una celda electroquímica convencional conectada a un espectrómetro de masas Prisma QMS-200 y un sistema de vacío Pfeiffer TSH 071. La celda se conectó al espectrómetro a través de un capilar de teflón colocado en el centro del electrodo de trabajo y separado del electrolito mediante una membrana también de Teflon (Gore-Tex) (Figura 22). La tinta, preparada con la misma receta descrita anteriormente, se depositó encima del electrodo modificado con el capilar y se dejó secar. De esta manera, trabajando con configuración de menisco, los intermedios formados en el electrodo entran muy fácilmente en el capilar debido a su proximidad, minimizando así los tiempos de respuesta. Esta configuración, que ha sido desarrollada recientemente en la Universidad de La Laguna, ha permitido observar, debido a su alta sensibilidad, la formación de metano durante la oxidación de etanol a bajos potenciales [55].

Para las medidas que se presentan en esta tesis doctoral, el electrolito utilizado fue ácido sulfúrico 0.5 M o ácido sulfúrico 0.5 M + etanol 0.5 M. Los voltamperogramas fueron registrados a una velocidad de $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para tener una buena correlación temporal entre la señal iónica del espectrómetro de masas y la corriente faradaica detectada con el potenciostato.

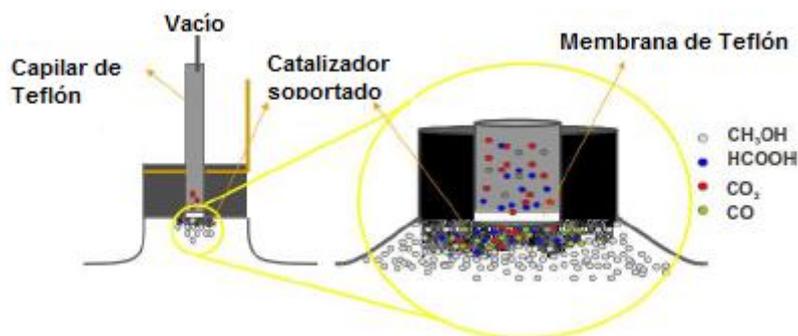


Figura 22. Configuración utilizada para las medidas de DEMS.

3.3.4.3 Celda de flujo de barrido acoplada a ICP-MS

La celda de flujo de barrido (SFC, de *Scanning Flow Cell*) es una técnica electroquímica que se basa en el empleo de una microcelda de flujo móvil. La celda tiene una apertura micrométrica en la parte inferior por la que se pone en contacto con el electrodo de trabajo, que consiste en una superficie plana. El contraelectrodo y el electrodo de referencia se colocan a través del canal de electrolito y en un compartimiento aparte conectado por un puente salino, respectivamente (Figura 23).

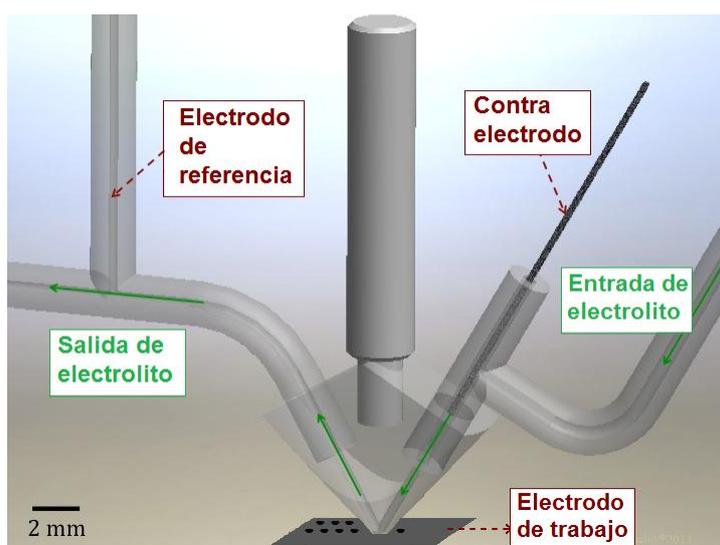


Figura 23. Esquema de la celda de flujo de barrido.

El electrolito se desoxigena antes de entrar en la celda y a su salida se dirige al equipo correspondiente a la técnica que se quiera utilizar para su análisis. En este caso, la SFC se acopló a un ICP-MS para poder determinar la cantidad de metales procedentes del catalizador disueltos en el electrolito. De esta forma, se pudo determinar la cantidad disuelta de cada uno de los metales en función del potencial aplicado en la celda electroquímica, de la corriente eléctrica o del tiempo, así como el efecto de diferentes protocolos de degradación en las cantidades de metal disueltas. El empleo de esta técnica, desarrollada en el grupo del Dr. Karl Mayrhofer en Düsseldorf en el año 2011 [299], ha permitido en los últimos años ampliar significativamente el conocimiento acerca de la disolución y la estabilidad de los metales nobles [300] y algunos óxidos de interés para la OER [152], tanto en medio ácido como en medio alcalino [301] y tanto para superficies policristalinas como para catalizadores soportados [247], así como la corrosión de aleaciones multielemento [302]. Estos estudios han permitido aclarar temas controversiales, como la confirmación de que la disolución de los metales nobles está directamente relacionada con los procesos de formación y reducción de sus óxidos, dándose mayoritariamente durante la reducción de los óxidos y no durante la oxidación, en la mayoría de metales, entre ellos el platino y el iridio. También la confirmación de que la disolución del platino en condiciones potencioestáticas sigue un proceso transitorio con velocidades de disolución mínimas a potenciales menores de 1.0 V, mientras que bajo perturbaciones de potencial es mucho más acusada [246], confirmándose que la mayor degradación de los catalizadores se da durante el encendido/apagado de las pilas de combustible y no durante su funcionamiento. Se pudieron determinar, además, los potenciales de inicio de disolución de algunos metales de interés, debido al bajo límite de detección del ICP-MS ($3 \text{ pg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) así como la velocidad de disolución o el tiempo necesario para disolver una monocapa de metal [247]. En conclusión, esta técnica ha servido en los últimos años para poder obtener información clara y completa sobre los mecanismos de disolución de diferentes metales de interés para los campos de la electrocatálisis y la corrosión gracias a la correlación de la disolución de metales con el potencial/corriente aplicados a tiempo real.

Para las medidas incluidas en el capítulo 7 de la presente tesis, el electrodo de trabajo se preparó depositando nanogotas de tinta catalítica sobre una superficie plana de carbón vítreo. La tinta catalítica se preparó con la receta ya descrita anteriormente y se depositó sobre el carbón vítreo con una nanoimpresora Nano-PlotterTM 2.0 de GeSim. Cada una de las medidas individuales que se realizó con la SFC-ICP-MS se realizó sobre un punto nuevo de catalizador desplazando la microcelda hasta hacer coincidir la apertura con el punto deseado.

El electrolito utilizado en este caso fue ácido sulfúrico 0.1 M (Suprapur, Merck) desoxigenado antes de su entrada en la celda y que, a la salida de la celda electroquímica, se mezcló con una disolución de los patrones internos en ácido sulfúrico de la misma concentración. Los patrones internos utilizados fueron ^{187}Re para la determinación de platino (^{195}Pt) y ^{45}Sc para la determinación de titanio (^{47}Ti). El equipo de ICP-MS utilizado fue un NexION 300X de Perkin Elmer, que se calibró previamente a las medidas con disoluciones patrón de titanio y platino. El tiempo de desplazamiento del electrolito entre la celda y el equipo ICP-MS era de 20 segundos, y fue corregido en las representaciones de los perfiles de disolución para que se correspondiesen con el potencial aplicado.

Algunos de los diagramas de disolución de metales fueron normalizados por el ECSA de los catalizadores. En este caso, el ECSA se calculó a partir de la integración de los picos de adsorción de hidrógeno de los blancos obtenidos en la misma celda de flujo y utilizando las ecuaciones (46) y (47).

3.3.5 STEM de localización idéntica

La técnica de STEM de localización idéntica (IL-STEM, de *Identical Location Scanning Transmission Electron Microscopy*) se utilizó para obtener información de los mecanismos de degradación de los catalizadores durante los test de degradación acelerados. Esta técnica, desarrollada en 2008 en el grupo del Dr. Matthias Arenz [303, 304], consiste en la visualización mediante microscopía (puede ser SEM, TEM o STEM) de exactamente las mismas nanopartículas del catalizador antes y después de aplicarles un protocolo electroquímico. Para ello, se hace necesaria la utilización de rejillas de microscopía numeradas que permitan localizar, varias veces, el mismo punto de forma relativamente simple. A su vez, las rejillas tienen que ser de oro u otro material noble que no sufra corrosión bajo las condiciones aplicadas en la celda electroquímica.

Las rejillas utilizadas fueron rejillas de oro de la casa Maxtaform (tipo finder H7) recubiertas con una capa de carbón Lacey (Figura 24). El catalizador se depositó en las rejillas mediante la adición de una gota de tinta catalítica. En este caso, la tinta catalítica se preparó con la misma receta descrita anteriormente, pero posteriormente se diluyó en una proporción 1:4 con agua ultrapura. Después de secarse la gota, la rejilla se transfirió al microscopio (JEM-2200FS) para la selección de las partículas de catalizador a estudiar y para obtener las imágenes iniciales de cada uno de los puntos.

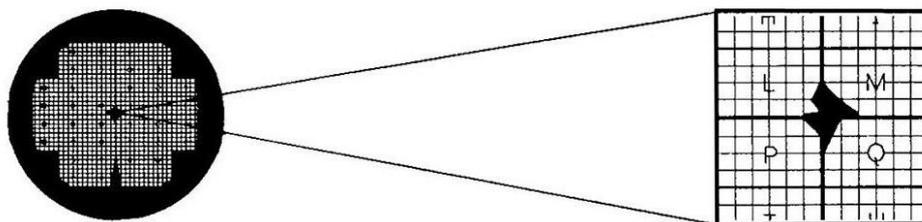


Figura 24. Representación de la rejilla numerada H7 de Maxtaform.

Al ser retiradas del microscopio, las rejillas se ensamblaron al electrodo de trabajo mediante un tapón que asegura el contacto con el carbón vítreo de las puntas del RDE y se transfirió a la celda electroquímica. Allí se aplicaron los test de degradación acelerados correspondientes, en este caso por un total de 5000 ciclos. Al finalizar, la rejilla se desmontó del electrodo de trabajo, se lavó cuidadosamente con agua ultrapura y se transfirió de nuevo al microscopio. Se localizaron los mismos puntos anteriormente analizados y se adquirieron imágenes de todos ellos.

Anteriormente al desarrollo de la técnica IL-TEM/IL-STEM, las evaluaciones de degradación de los electrocatalizadores por TEM se realizaban rascando la tinta catalítica de los electrodos utilizados en las medidas para su visualización *post-mortem*, lo que permitía conseguir información sobre la aglomeración de nanopartículas. Para ello era necesario determinar el tamaño de cientos de nanopartículas para poder tener datos estadísticamente fiables. Sin embargo, la utilización de la configuración de IL-TEM/IL-STEM permite obtener datos estadísticamente fiables con el conteo de muchas menos nanopartículas debido a que se asegura que las partículas analizadas son exactamente las mismas antes y después de las medidas de actividad o degradación. Por otro lado, permite, además, obtener información sobre otros fenómenos como desplazamiento o desprendimiento de nanopartículas, así como modificaciones en el soporte o corrosión y disolución de ambos [180, 303, 305], fenómenos que son extremadamente difíciles de evaluar en estudios *post-mortem*. Los análisis por IL-TEM/IL-STEM, a diferencia de los análisis *post-mortem*, también permiten una evaluación secuencial del catalizador después de diferentes tratamientos o número de ciclados, ya que el proceso de llevar la rejilla a la celda electroquímica y su posterior visualizado en el TEM se puede repetir tantas veces como sea necesario.

4. Oxidación de CO_{ads} y metanol en catalizadores de platino soportados sobre TiC, TiCN y TiN

4 Oxidación de CO_{ads} y metanol en catalizadores de platino soportados sobre TiC, TiCN y TiN

En este capítulo se presentan los resultados referidos al efecto de los soportes basados en titanio en catalizadores monometálicos de platino para su aplicación en la oxidación electroquímica de CO y metanol. El estudio se realizó tanto en medio ácido como en alcalino y teniendo especialmente en cuenta el estado de la superficie del soporte. Para ello, inicialmente se estudió la estabilidad electroquímica de los soportes utilizados mediante voltamperometría cíclica y FTIRS *in situ*.

Los catalizadores estudiados en este capítulo fueron cuatro, Pt/TiC, Pt/TiCN, Pt/TiN y Pt/C, con un porcentaje nominal del 20% en masa de platino y utilizando como soportes TiC, TiCN, TiN y carbón Vulcan XC 72R (C), respectivamente.

Para el estudio electroquímico de los soportes comerciales, los materiales no se utilizaron tal cual fueron recibidos sino que se sometieron a un proceso similar a la síntesis de los catalizadores, pero sin adicionar el precursor de platino. Para ello, se siguió el mismo protocolo (proceso de síntesis, lavado, secado y tratamiento térmico) respetando los tiempos, temperaturas y pH en todo momento. De esta manera, se espera que el soporte esté sometido a los mismos procesos que durante la síntesis de los catalizadores, y que las únicas diferencias observadas sean debidas a la presencia superficial del platino.

4.1 Caracterización estructural y electroquímica de los soportes

Se utilizaron tres soportes comerciales basados en titanio: TiC, TiCN y TiN y un soporte carbonoso comercial: Vulcan XC-72R. El TiCN es una solución sólida de TiC y TiN, siendo la estequiometría del material utilizado TiC_{0.7}N_{0.3}.

Los cuatro soportes utilizados fueron caracterizados por FE-SEM, TEM, XPS e isothermas de adsorción de nitrógeno. Su conductividad eléctrica fue determinada cualitativamente

mediante la medida electroquímica del par reversible ferro/ferri cianuro y su comportamiento electroquímico se estudió mediante voltamperometría cíclica y medidas de FTIRS *in situ*.

La Tabla 1 muestra las áreas específicas BET obtenidas para cada uno de los soportes mediante las medidas de adsorción de nitrógeno. Se puede observar como las áreas de los soportes basados en titanio son considerablemente inferiores con respecto a la del carbón, siendo el soporte TiN el que menor área BET presenta.

Tabla 1. Áreas BET determinadas por adsorción de nitrógeno de los cuatro soportes utilizados.

	C	TiC	TiCN	TiN
Área BET (m ² ·g ⁻¹)	230	23	22	2

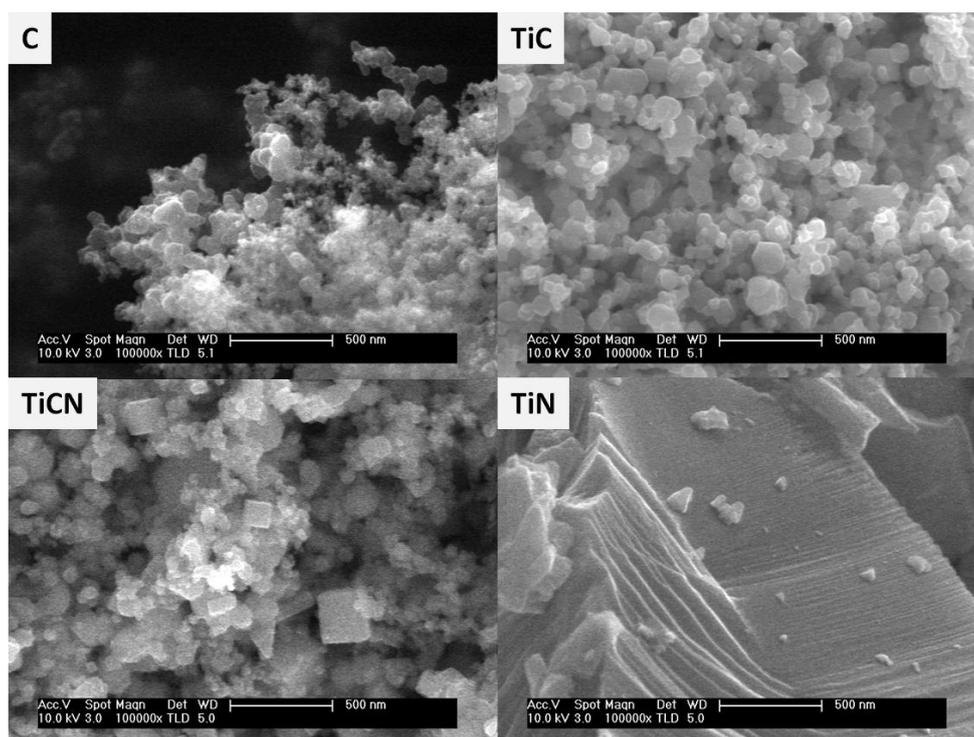


Figura 25. Imágenes de FE-SEM de los cuatro soportes utilizados.

La Figura 25 muestra una imagen de FE-SEM representativa de cada uno de los soportes utilizados. Las imágenes de FE-SEM muestran claramente las diferencias existentes entre las áreas superficiales y cristalinidad de los distintos soportes. Mientras que para el carbón Vulcan

la estructura es muy porosa y con partículas pequeñas, para el TiC y el TiCN las partículas son mayores y mucho más lisas. También se puede apreciar cómo el grado de cristalinidad de estas muestras es elevado, como ocurre por ejemplo en el TiCN, con estructuras cúbicas casi perfectas. Para el TiN, las partículas son considerablemente más grandes y su grado de cristalinidad es también mucho mayor. En este caso se aprecian estructuras cristalinas extensas, con terrazas y escalones bien definidos. El mayor tamaño de partícula y la baja porosidad del TiN explicarían la gran diferencia que existe entre su área específica BET y la del TiC y TiCN.

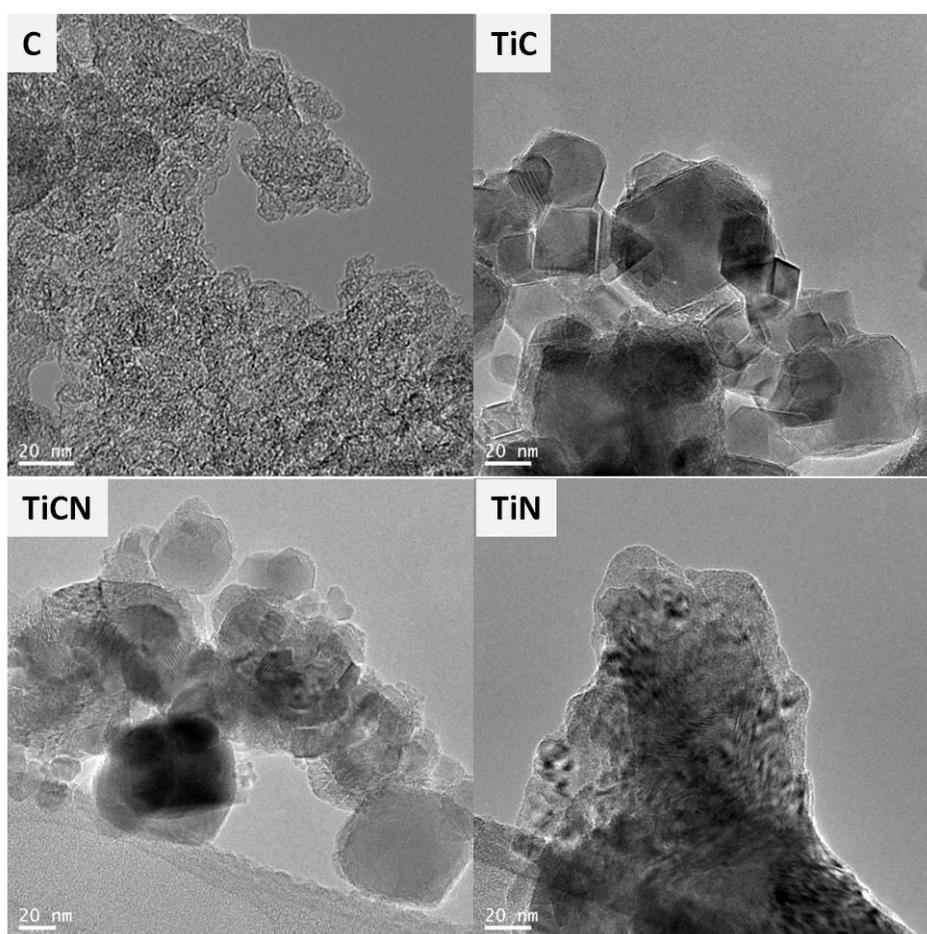


Figura 26. Imágenes de TEM de los cuatro soportes utilizados.

En las imágenes de TEM obtenidas de los soportes (Figura 26) también se aprecia con claridad la diferencia en el grado de cristalinidad y el tamaño de partícula de los cuatro materiales utilizados. Mientras que el carbón Vulcan presenta una superficie muy porosa y amorfa, los soportes basados en titanio muestran partículas muy cristalinas, con difracciones bien

definidas y con geometrías casi perfectas, aristas completamente planas y sin porosidad aparente. Cabe destacar que estos materiales no son completamente homogéneos y que se pueden observar zonas con partículas altamente cristalinas con geometrías bien definidas, pero también zonas en donde el material aparenta ser más amorfo y parecido en textura al carbón Vulcan. También se observa la gran diferencia en tamaño de partícula entre los soportes de TiC y TiCN y el de TiN. Mientras que para TiC y TiCN los tamaños de partícula son <200 nm y <150 nm, respectivamente, para TiN es <3 μm .

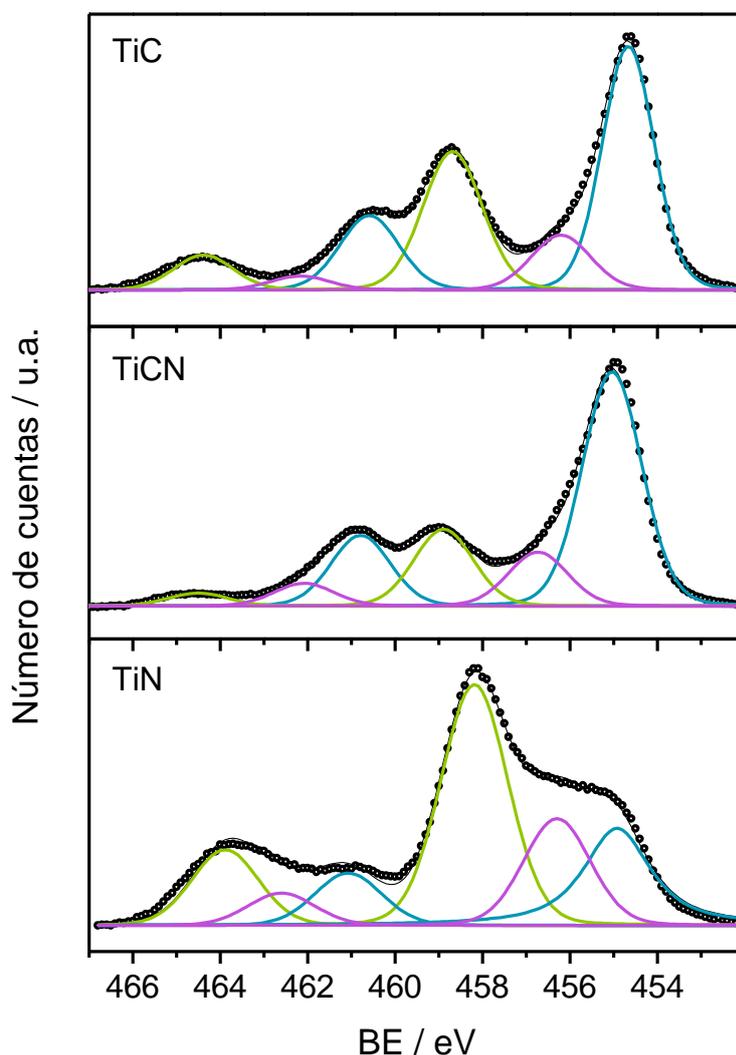


Figura 27. Espectros XPS correspondientes a la zona Ti 2p de los tres soportes basados en titanio.

El entorno químico del titanio presente en la superficie de los soportes TiC, TiCN y TiN ha sido evaluado por medio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La Figura 27 muestra los espectros correspondientes al nivel energético Ti2p de los tres soportes. Se puede

observar que la señal obtenida para cada uno de los soportes presenta múltiples picos que se han ajustado con tres contribuciones diferentes en forma de tres dobletes. La contribución a energías de ligadura inferiores, que se ha representado en color azul, corresponde a TiC, TiCN y TiN en su estado reducido. El doblete a energías de ligadura superiores, que aparece en color verde, corresponde al óxido de titanio (IV), TiO₂. Finalmente, el doblete a energías de ligadura intermedias, de color lila, corresponde a especies con estado de oxidación intermedio, llamadas oxocarburos y oxinitruros de titanio. En los oxocarburos y oxinitruros de titanio, los átomos de C y N han sido parcialmente reemplazados por oxígenos, de manera que la oxidación es parcial y se forma una solución sólida entre TiN/TiC y TiO [221, 234, 254].

Tabla 2. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

	Especie reducida	Oxocarburo/oxinitruro	TiO ₂
TiC	454.6 eV (54%)	456.2 eV (13%)	458.6 eV (33%)
TiCN	455.0 eV (65%)	456.7 eV (16%)	458.9 eV (19%)
TiN	454.9 eV (28%)	456.3 eV (22%)	458.2 eV (50%)

Comparando los espectros de los tres soportes, se observa que hay una diferencia significativa en el estado de oxidación del titanio en la superficie. La Tabla 2 resume el porcentaje relativo de cada uno de los componentes para cada soporte. Mientras que para el TiC y el TiCN la superficie se encuentra mayoritariamente reducida, en el caso del TiN, la especie superficial mayoritaria es el óxido de titanio (IV), indicando que este último soporte es más fácilmente oxidable que los otros dos. El soporte de TiCN es el que presenta una superficie de titanio más reducida de los tres. El grado de oxidación superficial puede afectar significativamente a la conductividad eléctrica de estos materiales. Para evaluar si la conductividad eléctrica es suficiente para que puedan ser utilizados como soportes electrocatalíticos, se midieron los voltamperogramas de un par electroquímico reversible, el par ferro/ferricianuro. Las medidas se realizaron utilizando la misma celda electroquímica, electrolito y fórmula de la tinta catalítica que para las medidas de oxidación de alcoholes.

Tabla 3. Separación entre pico anódico y catódico de los voltamperogramas de la Figura 28.

	Electrodo	C	TiC	TiCN	TiN
E_a-E_c (V)	0.066	0.068	0.092	0.093	0.109

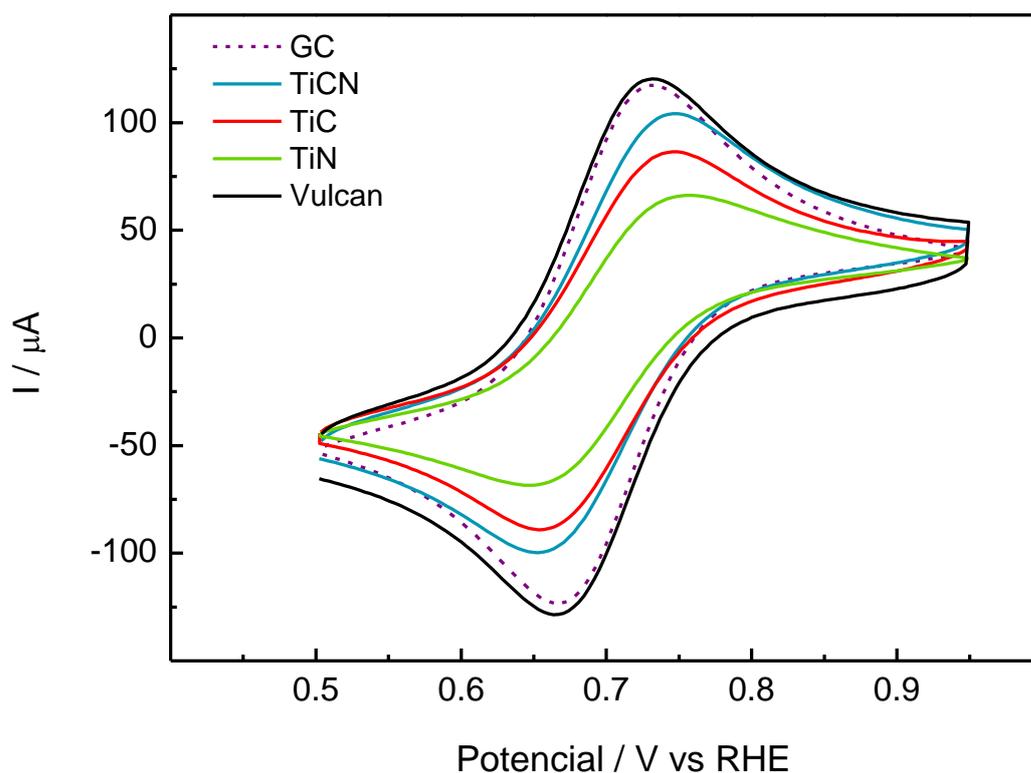


Figura 28. Voltamperometrías cíclicas del par reversible ferro/ferri cianuro en los cuatro materiales utilizados como soporte. En lila se representa el perfil del electrodo de carbón vítreo utilizado. Electrolito: H_2SO_4 0,5 M + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Velocidad de barrido $0.020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 28. Se utilizó el valor de la separación entre el pico anódico y catódico (Tabla 3) del voltamperograma como referencia para la evaluación cualitativa del grado de reversibilidad del sistema y, por lo tanto, de la conducción eléctrica del electrodo de trabajo. Se puede observar que la separación entre los picos para el soporte de carbón Vulcan (0.068 V) es prácticamente idéntica al del electrodo de carbón vítreo limpio (0.066 V) y sólo ligeramente superior a los 0.059 V teóricos. Esto indica la alta conductividad eléctrica que presenta este soporte. Para los soportes basados en titanio, la separación de picos es un poco mayor, indicando que tienen una conductividad eléctrica ligeramente inferior. Sin embargo, teniendo en cuenta que la sensibilidad de este método es elevada y que la diferencia es de sólo 0.025 V entre C y TiCN, se puede concluir que la conductividad de estos materiales es suficiente para su uso como soportes electrocatalíticos, siendo superior incluso a otros materiales previamente utilizados [284, 306, 307]. Cabe destacar también que existe una correlación entre la conductividad eléctrica de los tres

materiales basados en titanio y su nivel de oxidación superficial observada por XPS. Los soportes TiC y TiCN, con un grado de oxidación superficial parecido, presentan también una conductividad eléctrica prácticamente idéntica, mientras que un mayor porcentaje de óxido de titanio superficial en el TiN se correlaciona con una conductividad eléctrica menor.

Los voltamperogramas cíclicos en ácido sulfúrico 0.5 M de los cuatro materiales utilizados como soporte se muestran en la Figura 29. A primera vista se observan dos tipos de comportamientos bien distintos. Mientras el carbón Vulcan y el TiN sólo presentan una corriente de oxidación a altos potenciales, los soportes de TiC y TiCN desarrollan un marcado pico de oxidación a partir de aproximadamente 0.9 V en el primer ciclo de los blancos registrados y un comportamiento parecido al resto de soportes en los ciclos posteriores.

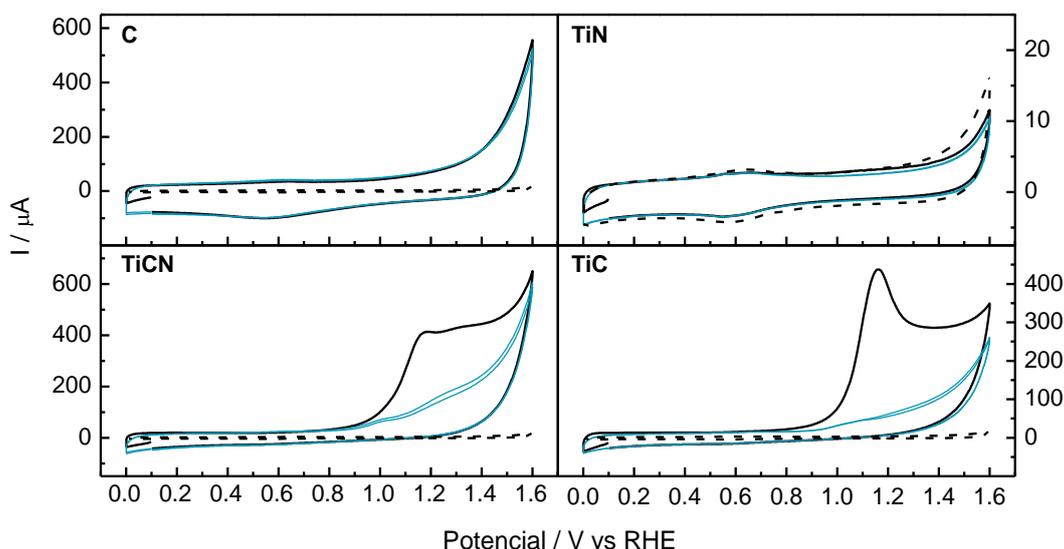


Figura 29. Blancos de los soportes electrocatalíticos. Líneas discontinuas: electrodo de carbón vítreo utilizado. Línea negra continua: primer ciclo del blanco. Línea azul: ciclos posteriores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

El blanco obtenido para el soporte de carbón Vulcan se corresponde con el típico comportamiento electroquímico de la mayoría de los carbones. El voltamperograma presenta una señal reversible alrededor de los 0.5-0.6 V correspondiente a la oxidación/reducción de las hidroquinonas/quinonas y una corriente de oxidación significativa a partir de 1.2 V, que es debida a la oxidación irreversible del carbón dando lugar a CO_2 [308]. El TiN, por el contrario, desarrolla una señal electroquímica muy parecida a la del electrodo de carbón vítreo en el que

está soportado. Esto indica que no presenta una señal electroquímica significativa y que es estable en todo el rango de trabajo.

Por lo que respecta a los soportes TiC y TiCN, el hecho de que el pico anódico observado en el primer ciclo de los blancos no presente un pico de reducción asociado, parece indicar que se corresponde con un proceso irreversible o, en todo caso, con un proceso inverso extremadamente lento. Por otro lado, el hecho que no aparezca en los ciclos posteriores parece indicar que se trata de un proceso de pasivación superficial. De esta manera, la formación del óxido u otro elemento pasivante, dejaría la superficie recubierta impidiendo la evolución de la reacción en los siguientes ciclos de la voltamperometría. El desarrollo de un proceso de pasivación a estos potenciales se corresponde bien con el mecanismo de oxidación de TiC masivo propuesto por Cowling y Hinterman en los años ochenta [250, 251]. Según este mecanismo, el proceso de pasivación tendría lugar produciendo óxido de titanio hidratado y según las reacciones electroquímicas (14) y (15).

Con los voltamperogramas obtenidos, se podría concluir que el TiCN sufre un proceso de pasivación parecido al del TiC, mientras que el TiN no se pasiva, probablemente porque, como se ha visto en los XPS registrados, su superficie es mucho más oxidable, y quede recubierta de óxidos pasivantes nada más entrar en contacto con el electrolito. Esto estaría en concordancia con los mecanismos de oxidación de TiN propuestos en bibliografía (ver apartado 1.3.3.2), en donde se indicaba la posibilidad de que se formase TiO_2 anhidro y/o oxinitruros a potenciales entre 0.5 y 0.9 V (reacción (18)) y también especies mixtas formadas por óxidos y sulfatos (reacciones (20-23)).

La formación de iones $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Ti}(\text{OH})^{2+}$ pasivantes durante la oxidación de TiC y TiCN con reacciones análogas a las reacciones (20)(23) sería también una opción plausible, pero en todo caso no parece que se den de forma extensa a OCP, debido a que se observa luego el pico de pasivación.

Para confirmar que los picos de oxidación anódicos obtenidos para los soportes TiC y TiCN se corresponden con su pasivación, se decidió registrar espectros de FTIRS *in situ* para detectar la formación de CO y CO_2 propuesta en el mecanismo de Cowling y Hinterman (reacciones 14-17). Para ello, se registró el espectro de referencia a un potencial de 0.1 V. Después, el potencial se fue incrementando mediante saltos de 0.1 o 0.05 V, y a cada incremento se registró un nuevo espectro, que se normalizó por el de referencia. Los espectros obtenidos se representan en la Figura 30. Se puede notar que para los soportes de C y de TiN no se observa ninguna banda relacionada con el soporte, sólo se detectan bandas a aproximadamente 2600

cm⁻¹ y 1600-1700 cm⁻¹ relacionadas con el movimiento de la capa delgada de electrolito que se encuentra entre el prisma y el electrodo de trabajo. Estas bandas aparecen como señales positivas, negativas o bipolares según como sea el movimiento del electrolito. De todas formas, es importante destacar que para el caso de TiN no se observan bandas positivas en las regiones de alrededor de 1530-1560 cm⁻¹ ni 1300-1270 cm⁻¹, que serían las longitudes de onda correspondientes a los grupos nitro (-NO₂) [309]. Según los mecanismos de oxidación de TiN propuestos, el gas principal formado es el nitrógeno, que no es activo al IR. La posible formación de otros gases nitrogenados como el NO gas daría una banda positiva a 1876 cm⁻¹, la formación de N₂O gas presentaría una banda a 2224 cm⁻¹ mientras que el NO₂ y N₂O₂ gas presentan varias bandas intensas en la región 2600 cm⁻¹-3000 cm⁻¹ [310, 311]. Al no observarse ninguna vibración N-O en todo el rango de potencial, parece confirmarse que este material se pasiva a OCP dando lugar a varias especies oxigenadas, responsables también de la disminución de la conductividad eléctrica.

Por el contrario, para el soporte de TiC se observan claramente bandas negativas correspondientes a la formación de CO₂ (2343 cm⁻¹) y CO (2040 cm⁻¹). Mientras la formación de CO₂ se observa claramente a partir de 0.9 V, el CO se empieza a formar alrededor de 0.6-0.7 V. En el mecanismo propuesto por Cowling y Hinterman [250, 251], se postula que el proceso de pasivación empieza alrededor de los 0.9 V. Aunque este valor coincide con la formación de CO₂ observada por FTIRS, tanto el potencial de inicio de oxidación en los voltamperogramas cíclicos (Figura 29) como la observación de formación de CO a menores potenciales en el FTIRS *in situ* indican que el proceso de pasivación empieza a potenciales menores en el TiC nanoparticulado que en el TiC másico estudiado por Cowling y Hinterman. Las bandas negativas de CO observadas por FTIRS no tienen por qué corresponderse necesariamente a CO gas, sino que también se podrían observar debido a la formación de un enlace C-O entre la superficie del soporte y una especie oxigenada adsorbida. Teniendo en cuenta que la frecuencia de estas bandas varía con el potencial, cabe concluir que las bandas negativas se corresponden con la formación en superficie del enlace C-O. De todas formas, la formación de especies oxigenadas adsorbidas en la superficie del TiC es la primera etapa del mecanismo de oxidación del mismo, lo que indicaría que el proceso de pasivación del TiC empieza a un potencial máximo de 0.7 V, que la superficie del TiC ya presenta grupos oxigenados adsorbidos a este potencial y que el recubrimiento de grupos oxigenados superficiales aumenta al incrementar el potencial hasta la completa pasivación del soporte.

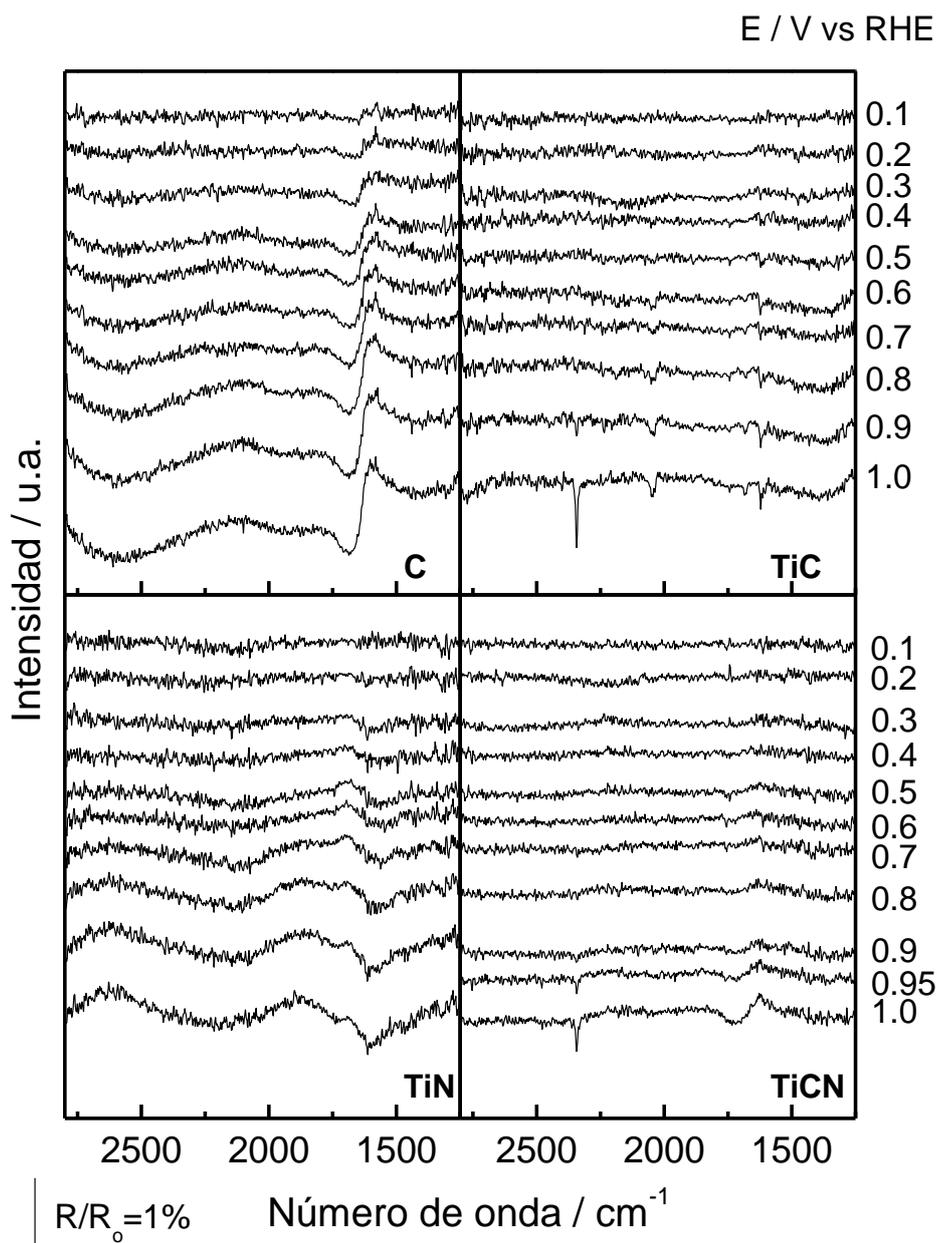


Figura 30. FTIRS *in situ* de los soportes. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. $R_0=0.1$ V.

Para el TiCN, se observa claramente la formación de CO_2 a partir del potencial de 0.95 V, mientras que no se observan bandas correspondientes al CO. Sin embargo, la formación de CO no se debería descartar completamente debido que en este caso las bandas observadas son menos intensas. Tampoco se observa ninguna banda correspondiente a la oxidación del nitruro. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de pasivación del TiCN es más parecido al del TiC que al de TiN.

4.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados

Los cuatro catalizadores sintetizados fueron caracterizados por TEM, XRD, ICP-OES, XPS y FTIRS *in situ*. En la Tabla 4 se resumen los valores de composición química obtenidos a partir de las medidas de ICP-OES. Se puede observar que la incorporación de platino está en todos los casos ligeramente por debajo del valor nominal, indicando que no todo el platino adicionado en la síntesis fue incorporado en el catalizador. Aunque sí es interesante destacar que la relación atómica platino:titanio es muy parecida en los tres catalizadores soportados en carburo, carbonitruro y nitruro.

Tabla 4. Valores de composición química obtenidos por ICP-OES.

	Pt/C	Pt/TiC	Pt/TiCN	Pt/TiN
Carga de platino (% másico)	17	14	16	14
Relación atómica Pt:Ti	-	0.06	0.07	0.06

La Figura 31 muestra una imagen de TEM representativa para cada uno de los soportes, junto con sus respectivos histogramas obtenidos después de la determinación del diámetro de mínimo 300 nanopartículas de platino. Se observa muy claramente que los diferentes soportes tienen un efecto tanto en el tamaño de las partículas como en su grado de aglomeración. Mientras las nanopartículas soportadas en carbón Vulcan no llegan a 3 nm de diámetro de promedio, las soportadas en todos los materiales basados en titanio son ligeramente mayores, especialmente cuando el soporte contiene nitruros. También la presencia de nitruros en el soporte parece favorecer el crecimiento de nanopartículas con geometría no esférica, sino más alargada. Esto explica la mayor desviación en el tamaño promedio de nanopartícula obtenido para Pt/TiN y Pt/TiCN. Por lo tanto, en esta síntesis, el material utilizado como soporte tiene un efecto significativo en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de platino, afectando al tamaño y a la forma de las mismas.

Por lo que respecta al grado de aglomeración de las nanopartículas, éste está directamente relacionado con la superficie específica de los soportes, de manera que mientras la aglomeración es baja en el catalizador con el soporte con mayor área BET (Pt/C), ésta aumenta en Pt/TiC y Pt/TiCN, siendo finalmente muy elevada en el catalizador de menor área específica (Pt/TiN).

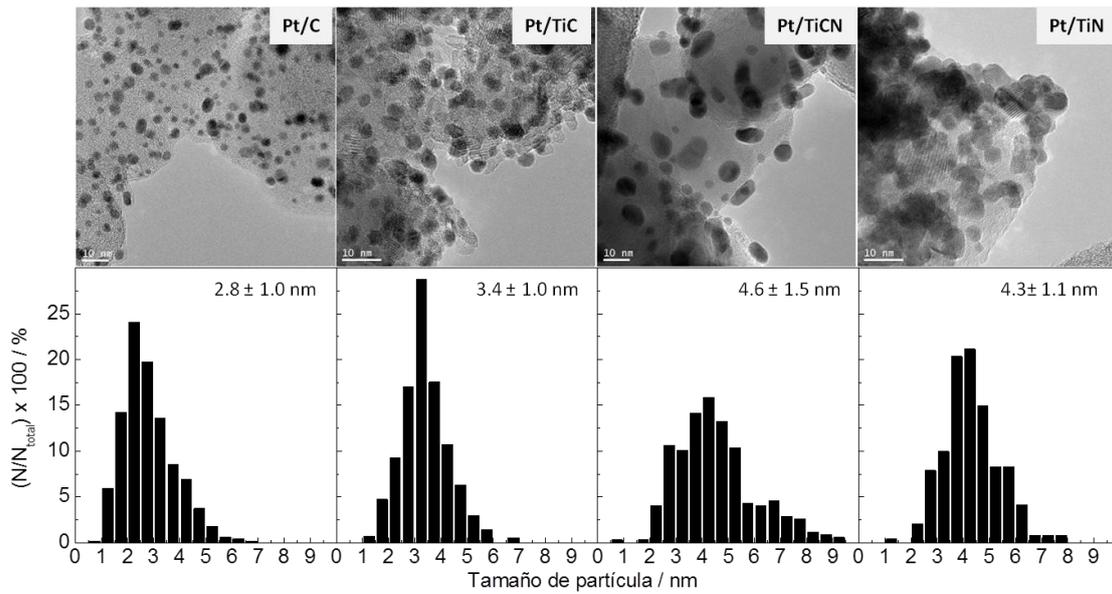


Figura 31. Imágenes TEM e histogramas obtenidos del recuento de nanopartículas para cada uno de los catalizadores sintetizados.

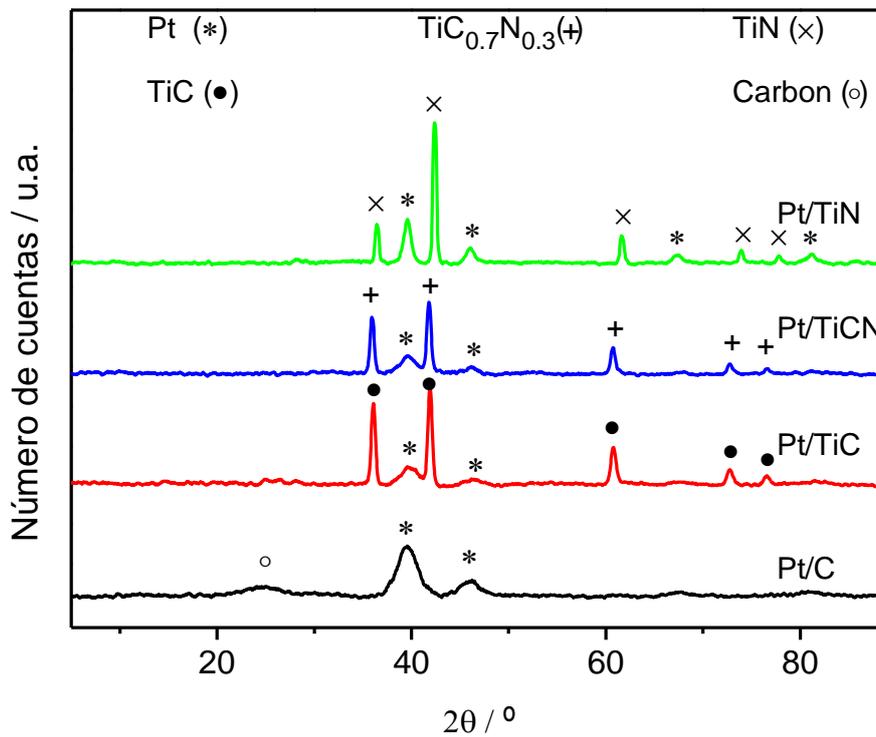


Figura 32. Difractogramas de rayos X obtenidos para los cuatro catalizadores sintetizados.

En la Figura 32 se representan los difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados. Los picos de difracción han sido asignados a cada una de las fases cristalinas mediante el uso

de la base de datos JPCDS. Las referencias utilizadas son Pt (JPCDS 00-004-0802; (111) 39.765°, (200) 46.244°, (220) 67.456°, (311) 81.289°), TiC (JPCDS 00-006-0614; (111) 35.912°, (200) 41.707°, (220) 60.454°, (311) 72.360°, (222) 76.132°), TiC_{0.7}N_{0.3} (JPCDS 00-042-1489; (111) 36.181°, (200) 42.024°, (220) 60.930°, (311) 72.968°, (222) 76.772°) y TiN (JPCDS 00-038-1420; (111) 36.691°, (200) 42.623°, (220) 61.858°, (311) 74.125°, (222) 78.025°). Cabe destacar el elevado grado de cristalinidad de los soportes de titanio, con picos de difracción característicos del grupo cúbico centrado en las caras. Los picos de difracción del platino, que se corresponden con una estructura cristalina f.c.c, son anchos y se ven enmascarados por la presencia de los picos de los soportes de titanio. En consecuencia, no se ha determinado el tamaño de partícula mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer ya que conllevaría más error que la determinación mediante el conteo de nanopartículas en las imágenes de TEM.

Las Figura 33 y Figura 34 muestran las zonas Pt 4f y Ti 2p, respectivamente, de los espectros XPS obtenidos para los catalizadores sintetizados. Los picos correspondientes al platino se han ajustado con tres contribuciones en forma de doblete, correspondientes al platino reducido (azul), platino en estado de oxidación II (lila) y platino en estado de oxidación IV (verde) [312]. La contribución relativa de cada uno de estos dobletes se resume en la Tabla 5. Destaca la diferente proporción entre especies de platino con diferente estado de oxidación en cada catalizador, siendo mayor la proporción de platino (0) en los catalizadores soportados sobre TiC y TiCN.

Sin embargo, lo más destacable en los espectros XPS en la región del Pt 4f es el gran desplazamiento del pico hacia menores energías de ligadura cuando se comparan los catalizadores soportados en nitruros y carburos y el catalizador soportado en carbón Vulcan. Además, este desplazamiento es más destacado cuando hay nitruros en la estructura del soporte. Este desplazamiento indica que hay una **transferencia electrónica desde el soporte hacia las nanopartículas de platino** y prueba la existencia de una **interacción fuerte entre soporte y metal** (el llamado efecto SMSI, del inglés *Strong Metal Support Interaction*) [183]. Esta transferencia electrónica entre TiC y platino ya fue postulada teóricamente mediante cálculos DFT de clústeres de metales nobles depositados sobre TiC [205, 313], que indicaron que, entre los clústeres y el TiC, se forma un enlace covalente pero con una polarización significativa de electrones alrededor del metal noble, hecho que afecta a su estructura electrónica y a la fuerza de adsorción de especies [314]. El efecto SMSI ya ha sido observado en forma de desplazamiento hacia energías de ligadura menores de los picos del Pt 4f en XPS para sistemas parecidos, como metales nobles soportados en óxido de titanio [22, 182, 315]. En

todos estos casos, este desplazamiento se ha asociado con modificaciones en la reactividad de los metales nobles soportados.

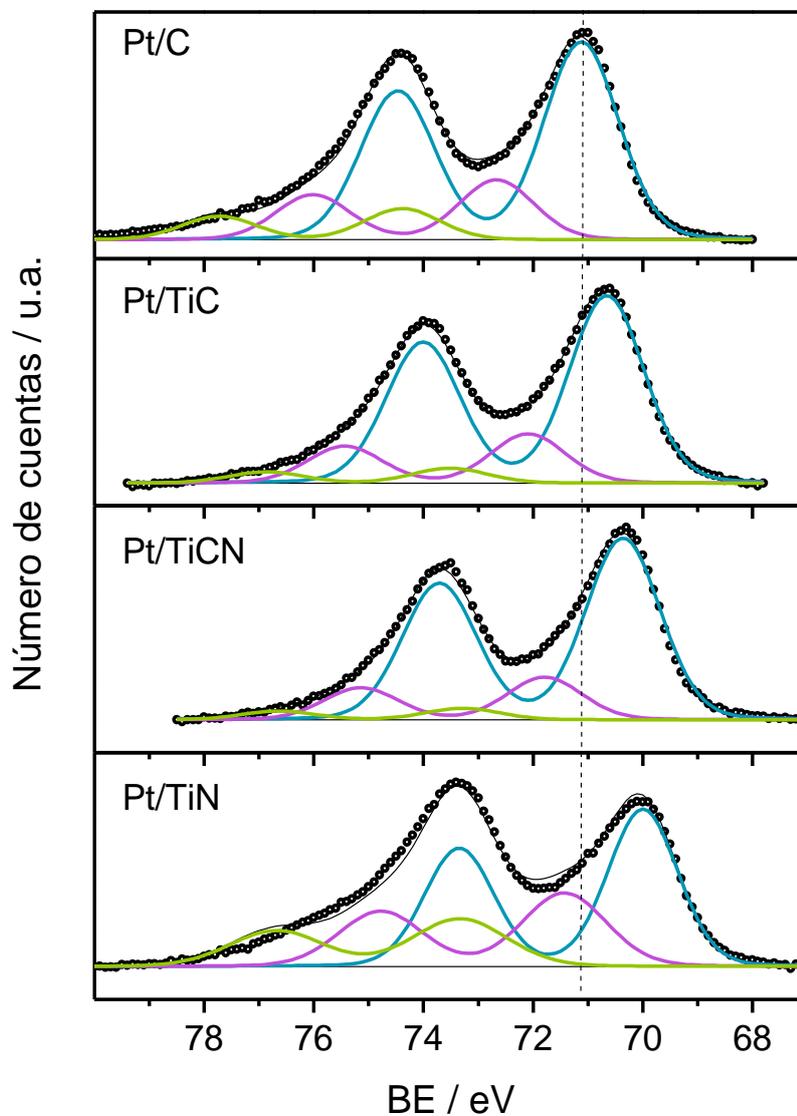


Figura 33. Espectros XPS en la zona de Pt 4f de los cuatro catalizadores sintetizados.

Tabla 5. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)
Pt/C	71.1 eV (68%)	72.7 eV (21%)	74.4 eV (11%)
Pt/TiC	70.6 eV (74%)	72.1 eV (20%)	73.5 eV (6%)
Pt/TiCN	70.4 eV (77%)	71.8 eV (18%)	73.3 eV (5%)
Pt/TiN	70.0 eV (51%)	71.4 eV (28%)	73.3 eV (21%)

Por lo que se refiere al estado de oxidación superficial del soporte, en la Figura 34 se comparan los picos de XPS de la zona Ti 2p de los catalizadores sintetizados con los de los correspondientes soportes, mientras que en la Tabla 6 se resume la contribución relativa de cada uno de los dobletes de titanio en los espectros de los catalizadores. Se observa que, para todos ellos, al incorporar el platino, la superficie del soporte resulta notoriamente más oxidada. Mientras que la cantidad de oxinitruro/oxicarburo parece mantenerse constante en ambos casos, la cantidad de óxido de titanio aumenta significativamente a expensas de las especies reducidas. La diferencia entre el estado de oxidación de la superficie del soporte en el catalizador y su respectivo soporte es menor en el caso del TiN, debido a la cantidad superior de óxidos superficiales observadas inicialmente en este material. De nuevo, se observa que el soporte de TiCN se encuentra ligeramente más reducido que el resto.

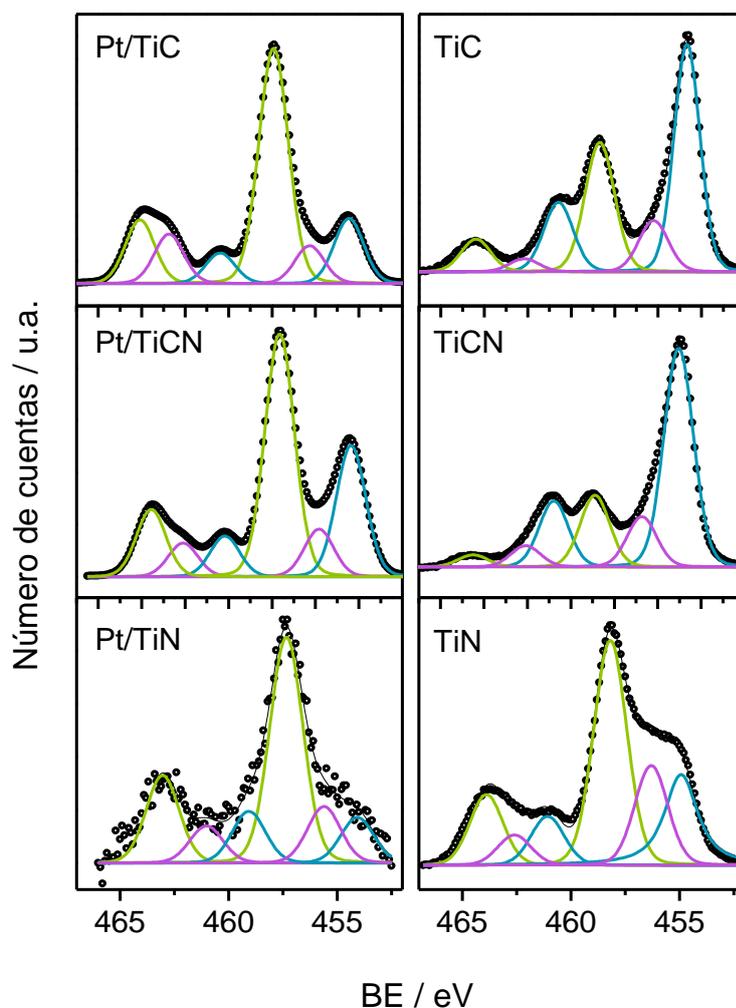


Figura 34. Espectros XPS en la zona de Ti 2p de los catalizadores sintetizados (izquierda) y sus respectivos soportes (derecha).

Tabla 6. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

	Especie reducida	Oxcarburo/oxinitruro	TiO ₂
Pt/TiC	454.4 eV (20%)	456.3 eV (18%)	457.9 eV (62%)
Pt/TiCN	454.3 eV (31%)	455.8 eV (14%)	457.6 eV (55%)
Pt/TiN	454.1 eV (19%)	455.6 eV (19%)	457.3 eV (62%)

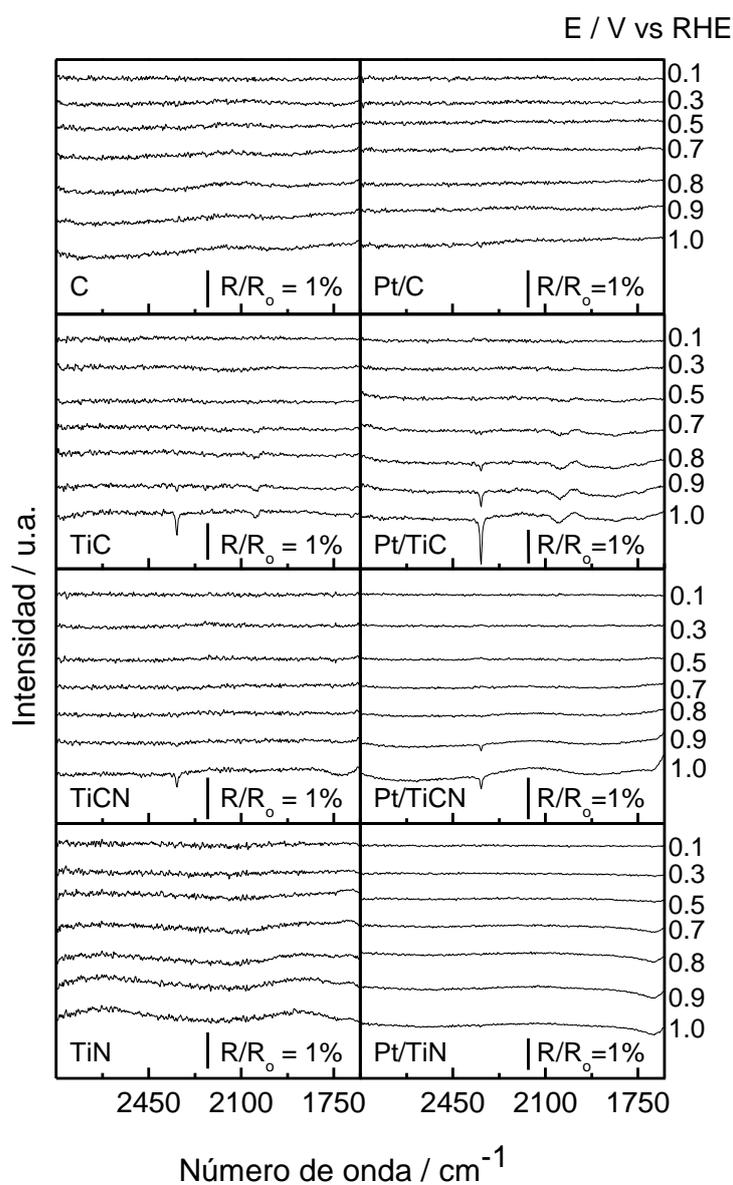


Figura 35. FTIRS in situ de los catalizadores sintetizados y sus respectivos soportes. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. R₀=0.1 V.

Los catalizadores sintetizados fueron estudiados también por FTIRS *in situ* para evaluar si la presencia de las nanopartículas de platino afecta también al proceso de oxidación pasivante del soporte, como parecen indicar los datos obtenidos por XPS. La Figura 35 muestra los espectros obtenidos para los cuatro catalizadores sintetizados comparados con los espectros de sus respectivos soportes. Se puede observar que para Pt/C y Pt/TiN se sigue sin apreciar la formación de ningún producto que pueda indicar que el soporte esté sufriendo corrosión o algún proceso pasivante en el rango de potenciales aplicado. Para los catalizadores de Pt/TiC y Pt/TiCN, se sigue observando la formación de CO y CO₂, relacionada con la formación de óxido de titanio hidratado (ec. 14 y 15 (15). Una evaluación detallada de los espectros revela que, para ambos catalizadores, la aparición de estas dos bandas negativas se da a potenciales ligeramente inferiores que en el caso de sus respectivos soportes, confirmando las observaciones de XPS que indicaban que la presencia de las nanopartículas de platino favorece la oxidación de los soportes de TiC y TiCN.

4.3 Electrooxidación de CO adsorbido en medio ácido y alcalino

La evaluación de la actividad catalítica en la electrooxidación de CO adsorbido se realizó teniendo en cuenta los resultados de caracterización de los catalizadores y, especialmente, el proceso de oxidación pasivante de los soportes de TiC y TiCN. Para ello se decidió establecer el límite superior de potencial de todas las medidas en 0.9 V, evitando de esta forma la oxidación superficial de los soportes de TiC y TiCN. No se escogió un límite menor porque este valor de potencial es necesario para la completa oxidación de la monocapa de CO adsorbida. De todas formas, tanto para el catalizador Pt/TiC como para el Pt/TiCN, las bandas de CO y CO₂ en el FTIRS a 0.9 V son muy pequeñas, indicando que la oxidación es aún muy lenta. El mecanismo de Cowling y Hinterman propone que la capa completa de óxido de titanio hidratado no se forma nunca mientras no se sobrepase los 1.05 V [250].

Antes de la realización de los experimentos de oxidación de una monocapa de CO adsorbido, tanto en medio ácido como alcalino, los catalizadores fueron sometidos a un proceso de activación, que constó de una voltamperometría de 50 ciclos entre 0.05 y 0.9 V.

La Figura 36 muestra los voltamperogramas obtenidos para cada uno de los catalizadores evaluados en medio ácido, durante la oxidación de una monocapa de CO adsorbida a 0.1 V

(línea roja) y los voltamperogramas posteriores (línea negra). Centrándonos primero en los voltamperogramas posteriores, podemos observar que los cuatro catalizadores presentan el perfil típico del platino [47]. Cabe destacar también que el perfil obtenido para cada uno de los catalizadores se corresponde bien con los obtenidos, respectivamente, en el blanco registrado antes del experimento de oxidación de CO_{ads} . A bajos potenciales se observan dos pares de picos faradaicos relacionados con los procesos de adsorción y desorción del hidrógeno. El par que aparece aproximadamente a 0.12 V se corresponde con la adsorción en sitios con orientación (110), mientras que el que aparece a 0.25 V es de sitios con orientación (100) [26, 316]. La adsorción de hidrógeno en largos dominios (terrazas) con orientación (100) está asociada con la aparición de un pico ancho a 0.37 V, que prácticamente no se observa en los catalizadores evaluados en este capítulo. Sólo se puede apreciar ligeramente en el catalizador Pt/C, indicando que, cuando el soporte es carbón, el Pt presenta este tipo de sitio activo mientras que, cuando los soportes son de titanio, no. La presencia de terrazas con orientación (111) causa una señal de adsorción/desorción de hidrógeno que abarca todo el rango de potencial 0.05-0.3, y que es difícil de evaluar. Sin embargo, la adsorción/desorción de sulfatos (o bi-sulfatos) en terrazas de corto alcance con orientación (111) genera una señal ancha y poco intensa alrededor de 0.5 V [26, 316], que se puede observar ligeramente en los blancos de los catalizadores evaluados, especialmente para Pt/TiCN y Pt/TiC.

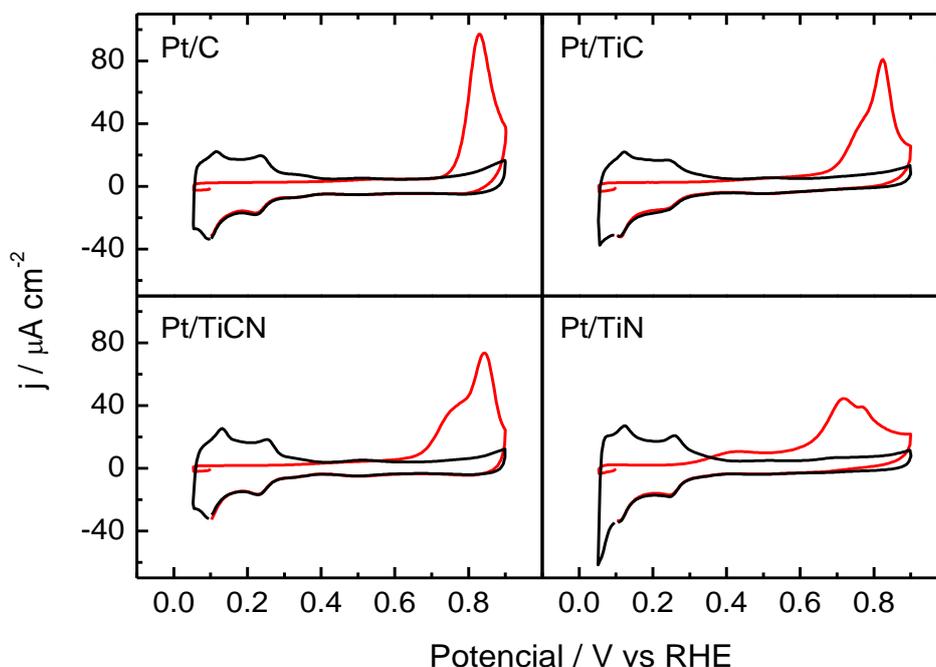


Figura 36. Oxidación de CO adsorbido (línea roja) y posterior voltamperograma (línea negra) de los cuatro electrocatalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V.

En el primer ciclo de la Figura 36 correspondiente a la oxidación de una monocapa adsorbida de CO (mecanismo detallado en el apartado 1.2.1), se observa un comportamiento muy distinto de los cuatro catalizadores. Mientras que el catalizador Pt/C desarrolla un único pico centrado en 0.83 V, los tres catalizadores soportados en los materiales basados en titanio desarrollan perfiles con múltiples picos a menores potenciales. Esto parece indicar que la oxidación de CO se ve favorecida y que, por tanto, los soportes basados en titanio ejercen un **efecto promotor**. Pt/TiC y Pt/TiCN presentan también un pico principal centrado alrededor de 0.83 V, pero con un pronunciado hombro centrado en 0.77 V, indicando que en ambos catalizadores hay, al menos, dos tipos diferentes de sitios activos. Por otro lado, el catalizador Pt/TiN desarrolla dos contribuciones principales con máximos en 0.72 y 0.77 V y un marcado pre-pico en la región 0.3-0.6 V.

Durante la oxidación de CO adsorbido en medio ácido en catalizadores con nanopartículas de platino, es habitual obtener un solo pico de oxidación centrado alrededor de 0.8 V, como en el caso del Pt/C, ya que a estos pHs el CO difunde fácilmente por la superficie del platino y puede oxidarse todo sobre los mismos sitios activos dando lugar a un solo pico. Sin embargo, cuando se presentan varios sitios activos con reactividad marcadamente diferente y mal comunicados entre ellos, pueden aparecer varios picos en el voltamperograma. Este fenómeno ha sido reportado para nanopartículas con orientaciones bien definidas donde los sitios (111) y (100) no están bien comunicados [26, 316, 317]. Más recientemente, Urchaga y colaboradores han asignado la presencia de cuatro picos diferentes (pre-pico, 0.7, 0.72 y 0.78 V) a defectos con orientación (100) y (111), sitios (111), sitios con baja coordinación y terrazas (100), respectivamente, obtenidos a partir de la evaluación de nanopartículas facetadas y con orientaciones preferentes [318]. También se conoce que la aparición de un pico a menor potencial se da en catalizadores aglomerados, debido a que en este caso la oxidación puede tener lugar de manera intraparticular e interparticular, generando por lo tanto dos sitios activos bien definidos y dos picos de oxidación [30]. Este efecto podría estar contribuyendo significativamente en la actividad de los catalizadores basados en Ti, y especialmente en el caso del Pt/TiN que, al tener un área específica menor y nanopartículas más aglomeradas, da lugar a un voltamperograma de oxidación con más multiplicidad de picos.

Por lo que respecta a las medidas de electrooxidación de CO adsorbido en **medio alcalino**, los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 37. Igual que para el caso de medio ácido, se representa la oxidación de la monocapa de CO en color rojo y el voltamperograma posterior en color negro, que se corresponden con los blancos registrados antes del experimento de oxidación de CO_{ads}. De nuevo, los voltamperogramas posteriores a la oxidación

de CO_{ads} (línea negra) presentan picos de adsorción/desorción de hidrógeno en sitios con orientaciones (110) y (100) a 0.26 y 0.38 V, respectivamente y un pico de adsorción/desorción de grupos hidroxilo en terrazas (111) a 0.8 V. La intensidad relativa de los picos nos confirma que la superficie de las nanopartículas de platino de los diferentes catalizadores tiene diferente cantidad de sitios de cada orientación.

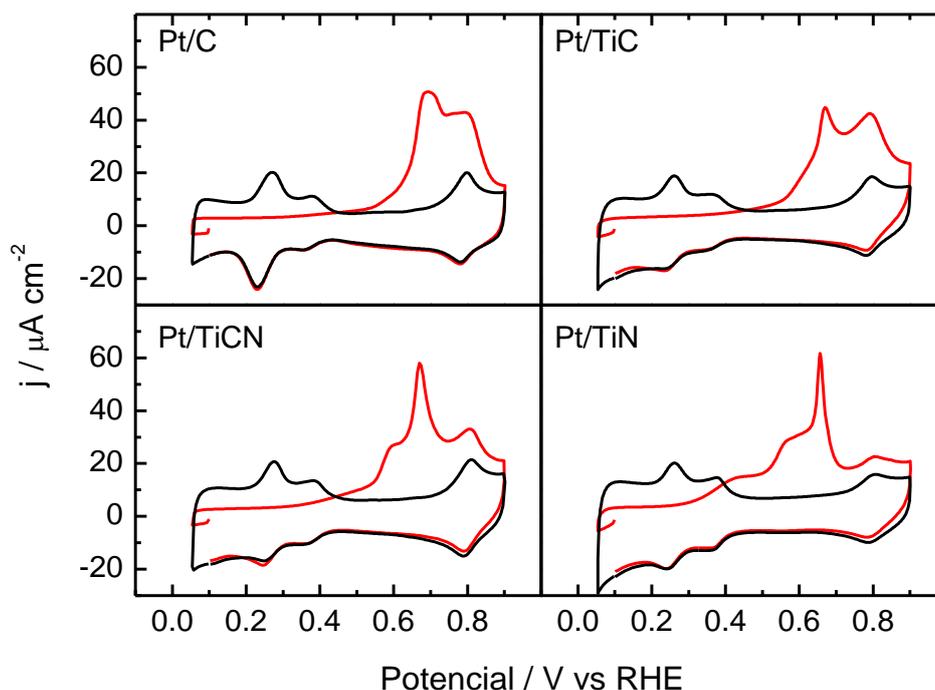


Figura 37. Oxidación de CO adsorbido (línea roja) y posterior voltamperograma (línea negra) de los cuatro electrocatalizadores. Electrolito: NaOH 0.1 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V.

Se puede observar que la oxidación de CO adsorbido en medio alcalino está favorecida respecto a en medio ácido en los cuatro catalizadores, ya que el potencial de inicio de la oxidación es significativamente menor en este caso. Esto es debido a que el cambio de pH afecta a la fuerza de adsorción de las especies sobre el electrodo, lo cual puede favorecer la adsorción de los grupos OH, evitando de esta forma la presencia de aniones espectadores fuertemente adsorbidos como los sulfatos (o bi-sulfatos). Como en el caso de medio ácido, la actividad de los cuatro catalizadores sigue la misma tendencia $\text{Pt/C} < \text{Pt/TiC} < \text{Pt/TiCN} < \text{Pt/TiN}$, con lo que se aprecia también que los soportes basados en titanio ejercen un marcado **efecto promotor** en este medio. En este caso, todos los catalizadores presentan señales con diferentes contribuciones, aunque mientras que para el Pt/C se observan solo dos contribuciones diferentes, para el Pt/TiCN y Pt/TiN se llegan a observar hasta cuatro. Como es

bien sabido, a pHs elevados, la movilidad del CO adsorbido está significativamente más restringida que en medio ácido, debido a que el potencial absoluto del electrodo es más negativo y a la formación de carbonatos que bloquean la superficie del platino [6, 15, 32]. Por este motivo, una gran parte del CO_{ads} suele ser oxidado en los sitios activos donde se encontraba adsorbido inicialmente mientras que la difusión hacia los sitios más reactivos se ve muy limitada, obteniéndose así una elevada multiplicidad de picos de oxidación [32, 319]. De esta manera, cada uno de los picos obtenidos durante la oxidación de CO_{ads} se puede relacionar cualitativamente con un tipo diferente de sitio activo y, por lo tanto, determinar el tipo y cantidad aproximada de cada uno de ellos. En consecuencia, la oxidación de CO adsorbido en medio alcalino es una reacción muy útil para caracterizar la superficie del platino.

A partir de los voltamperogramas obtenidos para nanopartículas y los obtenidos para monocristales, se ha podido establecer, en bibliografía [15], que el pico de oxidación a mayores potenciales, que coincide exactamente en el mismo potencial con el pico de adsorción del blanco, corresponde a la oxidación de CO en terrazas (111). El pico estrecho que aparece a aproximadamente 0.66 V se corresponde con la oxidación en sitios con orientación (100), mientras que el pico a 0.59 V está relacionado con sitios (110). El pre-pico, como en el caso de medio ácido, se asocia a la presencia de defectos superficiales [15, 319]. Por lo tanto, parece evidente que los catalizadores evaluados presentan una superficie de platino considerablemente diferente según el soporte utilizado, siendo predominantes los dominios largos (100) y (111) cuando el soporte es el carbón, y los defectos superficiales y sitios con menor número de coordinación cuando los soportes están basados en titanio. Además, el número de defectos superficiales y sitios más reactivos parece incrementarse significativamente para los catalizadores con nitruros en la estructura.

En consecuencia, se puede concluir que los diferentes soportes electrocatalíticos evaluados tienen un gran **efecto en la estructura superficial de las partículas de platino**, ya sea en términos de **aglomeración** (reacción inter- o intraparticular) y/o de estabilización de geometrías con **sitios activos y defectos mucho más reactivos**. De todas formas, la presencia de un efecto más directo del soporte, en términos de **efecto electrónico** o bifuncional no se puede descartar. La actividad electrocatalítica hacia la oxidación de CO aumenta de la siguiente forma Pt/C < Pt/TiC < Pt/TiCN < Pt/TiN, que coincide con el grado de interacción soporte-platino observado mediante el desplazamiento de los picos de XPS. Se ha reportado en bibliografía, tanto mediante cálculos DFT como mediante medidas experimentales, que la cesión de carga desde el soporte hacia las nanopartículas de platino (u otro metal noble), el llamado **efecto SMSI**, modifica significativamente la fuerza de adsorción de las moléculas

sobre el platino, entre ellas el CO [315, 320]. En este sentido, se han correlacionado los desplazamientos químicos observados en XPS con la tolerancia hacia el CO de los metales nobles, siendo mayor la tolerancia cuanto mayor el desplazamiento de los picos de XPS hacia energías de ligadura menores [22, 321]. Esto concuerda con los resultados obtenidos para los catalizadores evaluados en este capítulo, ya que los que presentan un efecto SMSI más fuerte son también los más activos hacia la oxidación de CO adsorbido. En este mismo sentido, la cesión de carga negativa desde los soportes de titanio hacia el platino, causaría que las especies aniónicas se adsorbiesen más débilmente en el platino. Esto podría afectar a la adsorción de sulfatos y bi-sulfatos y que ésta fuese menor en los catalizadores con soportes basados en titanio. Esto podría también favorecer la oxidación del CO adsorbido. Por lo tanto, se puede concluir que existe un fuerte efecto SMSI entre carburos y nitruros de titanio y nanopartículas de platino y que la transferencia de carga observada por XPS desde los soportes basados en titanio hacia las nanopartículas de platino, ejerce un efecto beneficioso que favorece la oxidación del CO.

Por otro lado, varios grupos de investigación han propuesto que los carburos y nitruros de titanio son capaces de disociar el agua a bajos sobrepotenciales [225, 234, 237], favoreciendo así las reacciones de oxidación de CO y alcoholes a través de un mecanismo bifuncional. Con los datos presentados en la Figura 36 y la Figura 37, se hace un poco complicado poder discernir entre la presencia o ausencia de este mecanismo. Por este motivo, este efecto se discutirá extensamente en el apartado 4.5 de este capítulo a partir de datos adicionales.

4.4 Electrooxidación de metanol en medio ácido y alcalino

La Figura 38 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas obtenidos en la oxidación de metanol sobre los cuatro electrocatalizadores estudiados en **medio ácido**. Aunque los potenciales de inicio de oxidación no son significativamente diferentes en los cuatro catalizadores, las densidades de corriente obtenidas a elevados sobrepotenciales son muy superiores en los catalizadores con soportes basados en titanio que en el Pt/C. La actividad a altos potenciales aumenta en el siguiente orden Pt/C < Pt/TiC < Pt/TiCN < Pt/TiN, que coincide con la tendencia a la tolerancia al CO. Teniendo en cuenta que la oxidación de CO adsorbido es una de las etapas principales de la electrooxidación de metanol (apartado 1.2.2), la mayor facilidad de oxidación de este intermedio podría ser la causa de la diferente actividad

observada a potenciales elevados. El hecho de que las diferencias en actividad no se observen a bajos sobrepotenciales, donde la oxidación de metanol va mayoritariamente por la vía del formaldehído, y en cambio sí se observen a elevados sobrepotenciales, donde se da la oxidación de CO, parece corroborarlo.

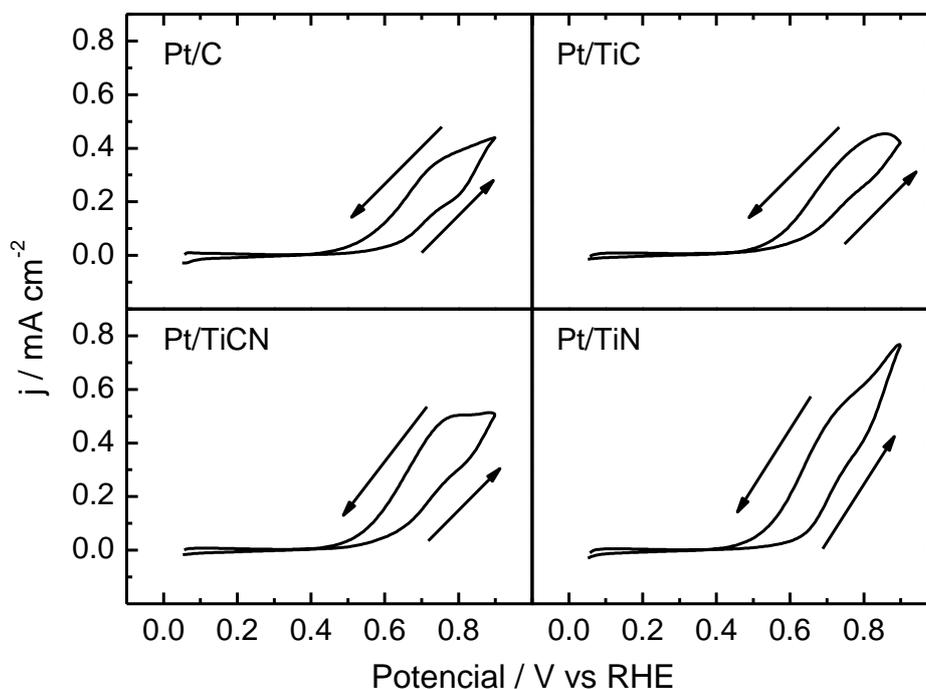


Figura 38. Oxidación de metanol en los cuatro electrocatalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sin embargo, las cronoamperometrías de oxidación de metanol muestran otra tendencia. La Figura 39 presenta la cronoamperometría obtenida para cada catalizador después de saltar de 0.05 V hasta 0.625 V. En este caso, aunque los tres catalizadores con soportes basados en titanio siguen la misma tendencia, siendo el nitruro el más activo seguido del carbonitruro, el catalizador soportado en carbón Vulcan presenta una actividad más elevada que los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN. Hay que tener en cuenta que, en los procesos potencioestáticos, la acumulación de intermedios de reacción y envenenamientos superficiales se convierten en cruciales. Las diferencias en actividad observadas entre las voltamperometrías y cronoamperometrías de metanol pueden ser, de esta forma, causadas por una diferencia de acumulación de intermedios en la superficie de los diferentes catalizadores y/o de envenenamiento superficial. La cronoamperometría del catalizador Pt/TiC presenta una pendiente pronunciada, indicando que se desactiva significativamente a lo largo del tiempo.

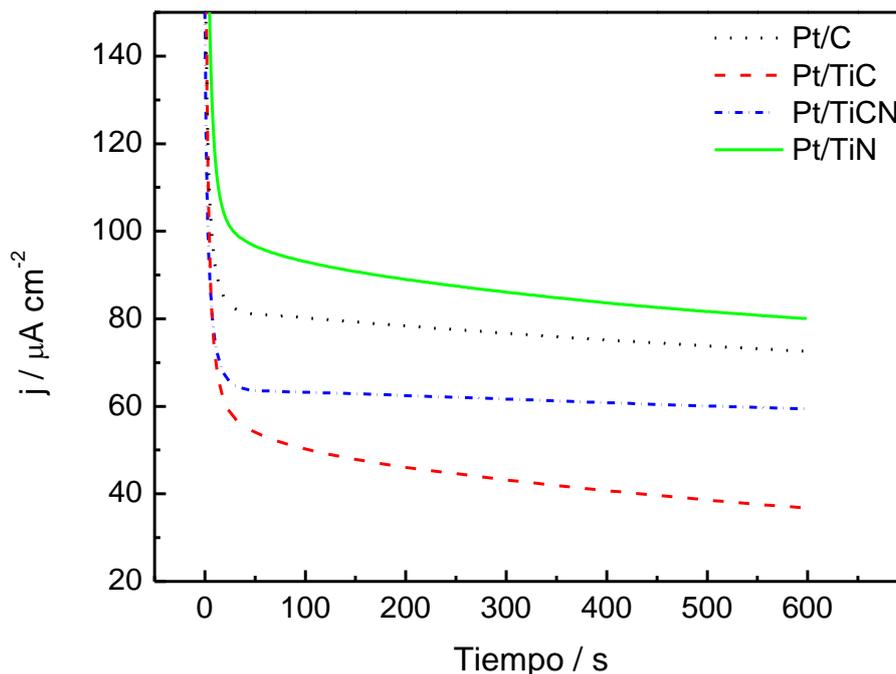


Figura 39. Cronoamperometrías de oxidación de metanol para los cuatro catalizadores. Electrolyto: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. $E_0=0.05$ V. $E_{\text{final}}=0.625$ V.

En medio alcalino, esto es aún mucho más evidente. Mientras que en las voltamperometrías cíclicas (Figura 40) se observa que el catalizador Pt/C es el que presenta una menor actividad catalítica, en las cronoamperometrías representadas en la Figura 41 aparece como el más activo. En este caso Pt/TiC, Pt/TiCN y Pt/TiN presentan unos perfiles que decaen considerablemente con el tiempo, evidenciando que la superficie se está envenenando. En este sentido, en medio alcalino, el producto de la oxidación completa del metanol es el carbonato, que se puede quedar fuertemente adsorbido en la superficie catalítica. Es bien sabido que, tanto en medio ácido como en alcalino, las superficies más activas para la reacción de oxidación del metanol son las que presentan sitios con una coordinación superficial menor (defectos, escalones...). Sin embargo, también son éstas las que adsorben más fuertemente los intermedios y productos de reacción y, por lo tanto, **se envenenan en mucha más extensión**. Esto conlleva que a largo plazo terminen presentando una actividad menor [47]. Teniendo en cuenta que con el análisis de los blancos y voltamperogramas de oxidación de CO se ha podido concluir que las nanopartículas de platino soportadas en los materiales basados en titanio presentan una densidad mayor de defectos superficiales y sitios con menor coordinación superficial, se puede explicar su considerable pérdida de actividad a lo largo del tiempo.

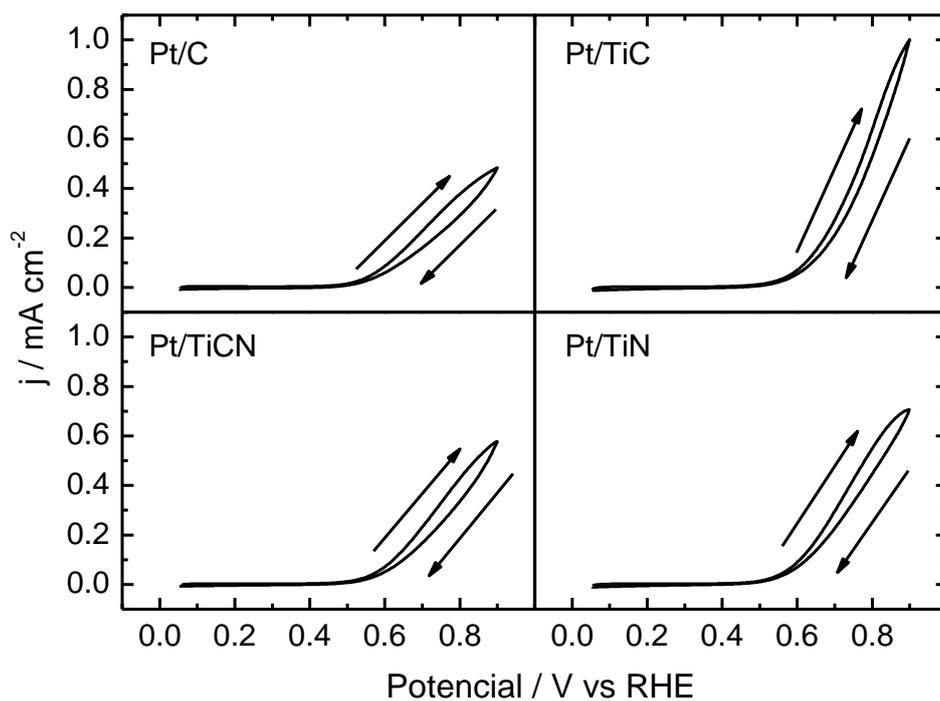


Figura 40 Oxidación de metanol en los cuatro electrocatalizadores. Electrolito: NaOH 0.1 M + MeOH 2 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

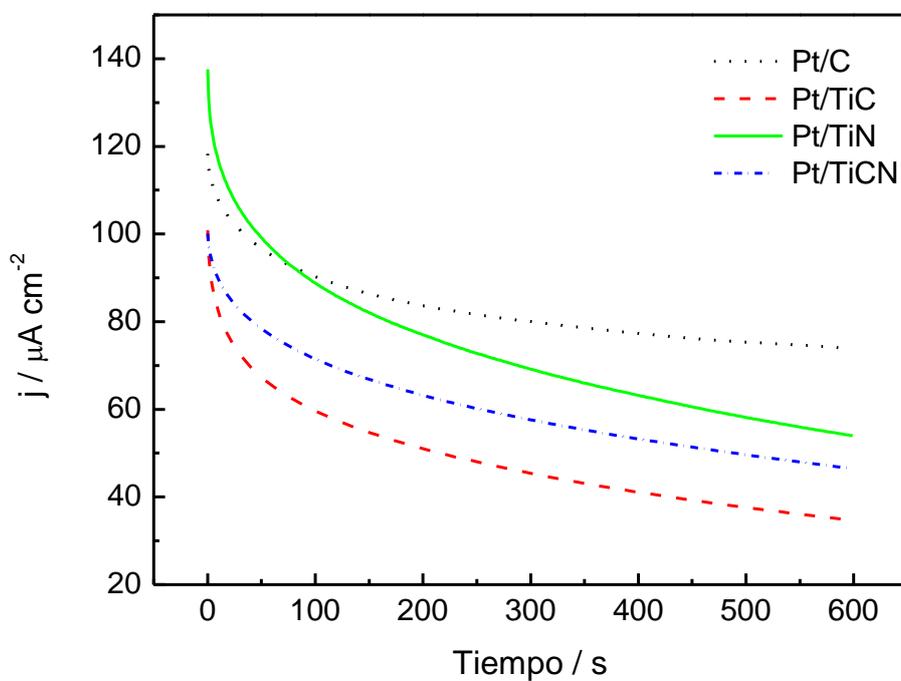


Figura 41. Cronoamperometrías de oxidación de metanol para los cuatro catalizadores. Electrolito: NaOH 0.1 M + MeOH 2 M. $E_o=0.05 \text{ V}$. $E_{\text{final}}=0.625 \text{ V}$.

Por otro lado, cabe destacar que las cronoamperometrías de metanol en medio alcalino de los tres catalizadores con soportes basados en titanio presentan la misma tendencia en reactividad observada para la oxidación de metanol en medio ácido y para la oxidación de CO en ambos medios. De nuevo, cuanto mayor es la cantidad de nitruros en el soporte, mayor es su actividad catalítica, reforzando una vez más la idea de que el **efecto SMSI** ejerce un rol fundamental.

4.5 Activación electroquímica de la interfaz Pt-Ti

En los experimentos evaluados hasta el momento, se evitó sobrepasar los 0.9 V para minimizar el efecto de pasivación del soporte observado para TiC y TiCN y estudiar, así, la actividad intrínseca de los materiales en su estado inicial y no bajo el efecto de modificaciones producidas debido al ciclado electroquímico. Sin embargo, se diseñó una segunda serie de medidas para estudiar, también, el **efecto de la presencia de los óxidos superficiales en el soporte** catalítico. Para ello, todas las medidas en **medio ácido** se repitieron siguiendo exactamente el mismo protocolo, pero cambiando únicamente el potencial superior de todos los ciclados potenciodinámicos. Para esta segunda serie de medidas, el potencial máximo escogido fue 1.0 V en lugar de 0.9 V. Se fijó el potencial superior en 1.0 V y no en un valor superior para evitar la modificación de las nanopartículas de platino y asegurar que sólo los soportes catalíticos de TiC y TiCN eran los que sufrían cambios significativos. Si nos fijamos de nuevo en la Figura 35, correspondiente a los espectros FTIRS obtenidos para los catalizadores, podemos observar que al pasar de 0.9 a 1.0 V hay una gran diferencia en cuanto a la intensidad de los picos de CO y CO₂ en los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN, mientras que en los blancos de los soportes (Figura 29) también se observa un aumento significativo de la corriente de oxidación entre 0.9 y 1.0 V. Por lo tanto, aunque el incremento del potencial superior es de sólo 0.1 V, la diferencia en el grado de oxidación del soporte parece ser significativa. Por otro lado, un incremento superior hubiese supuesto una diferencia demasiado significativa en la estructura de las nanopartículas de platino, ya que a partir de 0.9-1.0 V empieza su oxidación, con su reducción disolutiva en los ciclados de vuelta [322].

En resumen, en la nueva serie de medidas se realizó una activación de 50 ciclos entre 0.05 y 1.0 V y posteriormente se evaluó la actividad catalítica hacia la oxidación de CO y metanol mediante voltamperometrías entre estos mismos valores de potencial y cronoamperometrías

de metanol a un potencial de 0.55 V. Los resultados de los experimentos de oxidación de una monocapa de CO adsorbida a 0.1 V se muestran en la Figura 42. Se comparan los resultados obtenidos en la serie de medidas con activación hasta 0.9 V (los representados en la Figura 36) y los obtenidos después de realizar la activación hasta 1.0 V. Ante todo cabe destacar que los blancos (línea negra) obtenidos en ambos casos son prácticamente idénticos para los cuatro catalizadores, confirmando la hipótesis de que la superficie del platino ha sido modificada de la misma forma en ambos casos y que, por lo tanto, las diferencias en actividad catalítica no pueden ser asignadas a modificaciones superficiales de las nanopartículas metálicas.

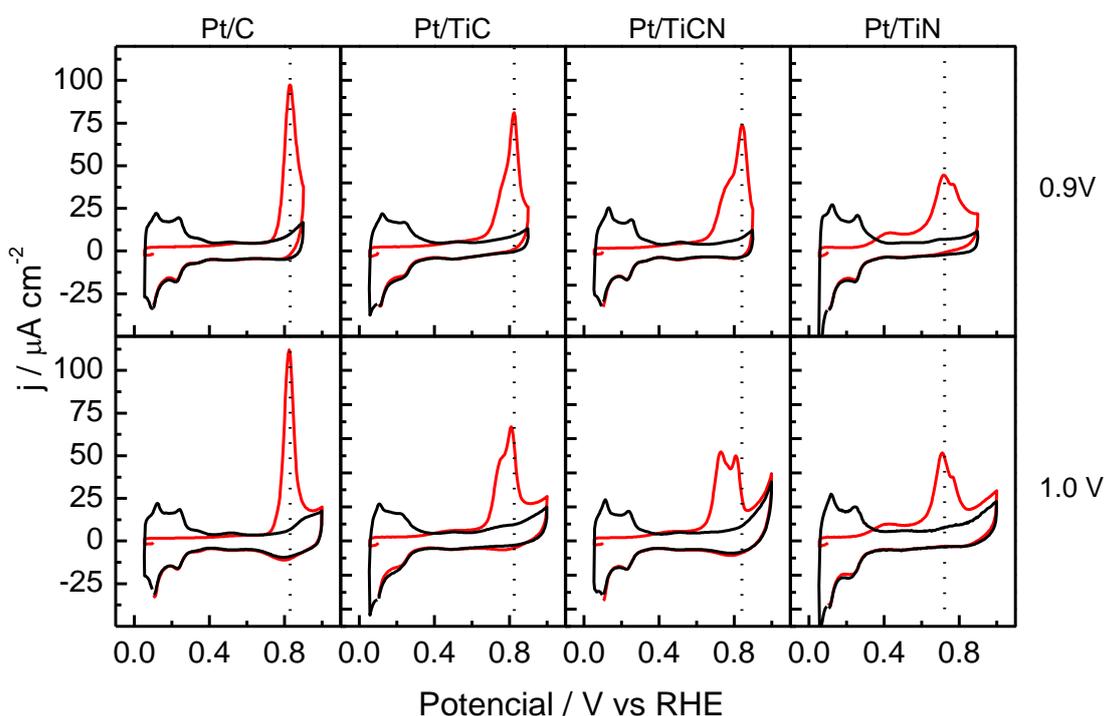


Figura 42. Oxidación de CO adsorbido (línea roja) y posterior voltamperograma (línea negra) de los cuatro electrocatalizadores activados a distintos potenciales (0.9 y 1.0 V). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. Velocidad de barrido: 0.02 V·s⁻¹. E_{ads}: 0.1 V.

Por otra parte, en el primer ciclo de las medidas, correspondiente a la oxidación del CO adsorbido (línea roja), sí se observan diferencias notables. Por un lado, se puede observar que los catalizadores Pt/C y Pt/TiN presentan un perfil casi idéntico después de ser activados hasta 0.9 V y hasta 1.0 V. Vemos que se observa el mismo número de contribuciones en el perfil de oxidación de CO y que los máximos de picos aparecen a exactamente el mismo potencial. Teniendo en cuenta que los soportes de estos dos catalizadores no sufren modificación significativa entre 0.9 y 1.0 V, la obtención de perfiles de oxidación de CO prácticamente idénticos en las dos series de medidas nos confirma, una vez más, que la modificación de la

superficie del platino ha sido muy parecida en ambos casos, de manera que ni tan siquiera se puede llegar a detectar con una reacción tan sensible a la estructura superficial como es la oxidación de CO.

Sin embargo, los perfiles de oxidación de CO adsorbido en los catalizadores de Pt/TiC y Pt/TiCN cambian radicalmente cuando se aumenta el potencial superior desde 0.9 a 1.0 V. En ambos casos se puede observar claramente que la proporción entre las diferentes contribuciones del perfil se ve modificada, aumentando en densidad de corriente los picos a menor potencial y disminuyendo los que aparecen alrededor de 0.8 V. Adicionalmente, se puede observar que los máximos de los picos se desplazan ligeramente a potenciales inferiores. En consecuencia, la **oxidación de CO_{ads}** se ve considerablemente **favorecida** cuando los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN se ciclan hasta un potencial de 1.0 V para generar **óxidos superficiales pasivantes** en el **soporte**, mientras que en los catalizadores Pt/C y Pt/TiN se ve inalterada.

En los voltamperogramas de oxidación de metanol (Figura 43) se observa un proceso análogo. Mientras que la actividad no se ve modificada al aumentar el límite de potencial superior para los catalizadores Pt/C y Pt/TiN, ésta se incrementa significativamente en los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN. Si evaluamos la densidad de corriente a un potencial dado, 0.7 V (líneas punteadas en la Figura 43), podemos observar que para Pt/TiC toma un valor de $0.11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ cuando se cicla hasta 0.9 V frente a los $0.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenidos después de la activación hasta 1.0 V. Para Pt/TiCN, la densidad de corriente es de $0.13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el caso de la activación hasta 0.9 V y de $0.21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el catalizador activado hasta 1.0 V. Vemos, por lo tanto, que en ambos casos la corriente aumenta significativamente, llegando a un valor de más del doble para el Pt/TiC.

Este incremento se hace mucho más evidente en los experimentos potencioestáticos. La Figura 44 presenta las cronoamperometrías de oxidación de metanol obtenidas a 0.55 V para los cuatro catalizadores en cada serie de medidas. La diferencia en las corrientes obtenidas en ambos casos es evidente. Para Pt/TiCN la corriente a 400 segundos obtenida después de la activación a 1.0 V es el doble que la obtenida con la activación a 0.9 V, mientras que para el catalizador Pt/TiC es casi siete veces superior. Cabe destacar también la considerable desactivación que sufren Pt/TiC y Pt/TiCN a lo largo del tiempo.

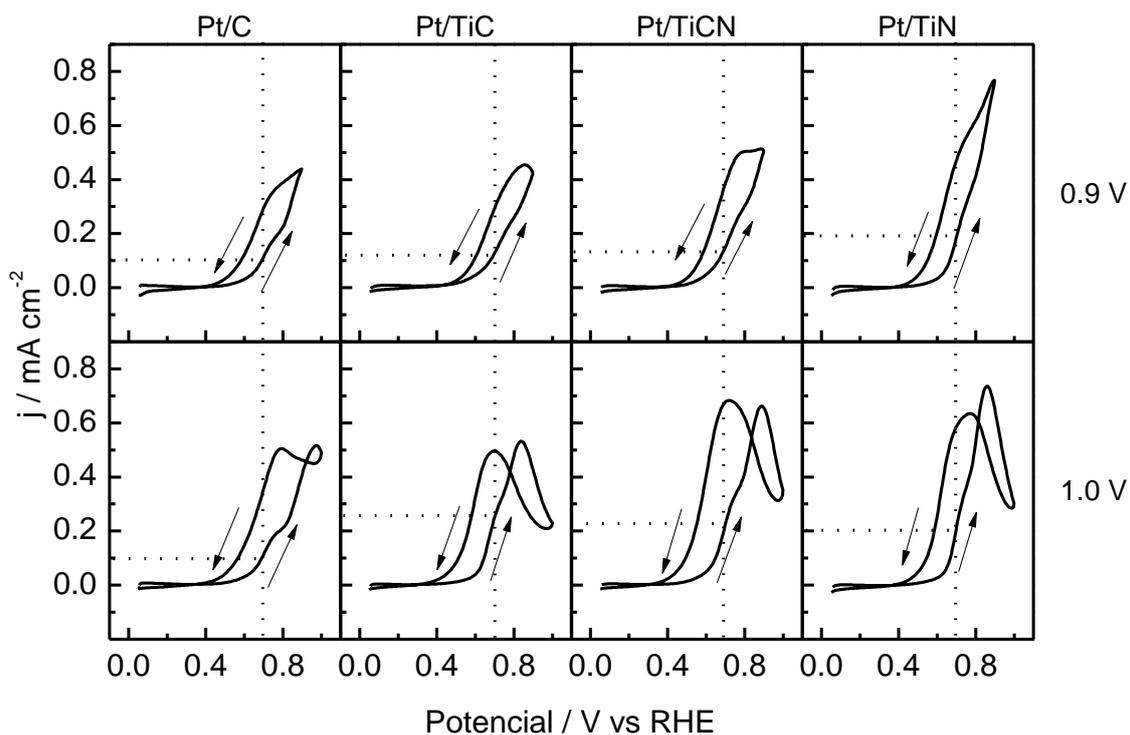


Figura 43. Oxidación de metanol en los cuatro electrocatalizadores activados a distintos potenciales (0.9 y 1.0 V). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. Velocidad de barrido: $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

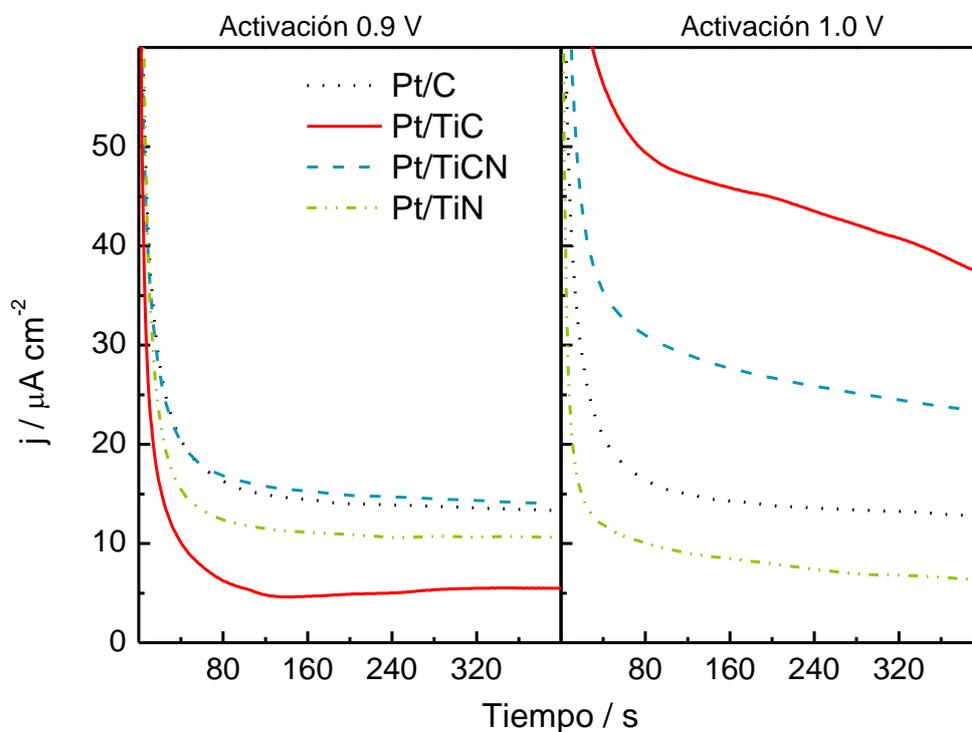


Figura 44. Cronoamperometrías de oxidación de metanol para los cuatro catalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. $E_0=0.05 \text{ V}$. $E_{\text{final}}=0.55 \text{ V}$.

Para apreciar mejor hasta qué grado es importante este incremento de actividad, se midió también, bajo las mismas condiciones, un catalizador comercial de platino-rutenio soportado en carbón de la casa comercial Johnson Matthey, con una relación Pt:Ru de 1:1 y una carga metálica del 30%. Se escogió comparar los resultados con este catalizador bimetalico debido a que la combinación platino-rutenio es una de las más activas en esta reacción y el PtRu/C está establecido como el catalizador de referencia [111] (apartado 1.3.1.1). En este caso, la activación se realizó hasta un potencial de 0.8 V para evitar la disolución del rutenio y se tuvo en cuenta la masa de metales nobles presentes en el electrodo en el cálculo de la densidad de corriente. Las densidades de corriente obtenidas 400 segundos después de aplicar un pulso de 0.55 V se representan en la Figura 45. Comparando la actividad obtenida para este catalizador y los catalizadores monometálicos de platino activados hasta 1.0 V (barras ralladas), se puede observar que los dos catalizadores con soportes basados en carburos de titanio presentan actividades más elevadas que el catalizador comercial bimetalico, siendo la corriente para el Pt/TiC de más del doble.

La extrema diferencia en actividad obtenida en los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN al incrementar sólo en 0.1 V el límite de potencial superior de los ciclados demuestra que **la presencia de óxidos en la superficie de los soportes es crucial**. Se propone que el incremento de la actividad es debida a un **mecanismo bifuncional** entre los óxidos superficiales del soporte y las nanopartículas de platino. Estos óxidos son los encargados de **proporcionar las especies oxigenadas** necesarias tanto para la oxidación del CO como del metanol, de manera que la reacción puede llevarse a cabo a potenciales considerablemente menores. Por otro lado, al no ser necesaria la disociación del agua sobre la superficie del platino, se evita la competencia por la adsorción del mismo sitio activo de los hidroxilos, el CO y/o el formaldehído. La Figura 46 representa de forma simplificada la reacción de oxidación de CO adsorbido sobre un catalizador de Pt/TiC reducido (izquierda) y oxidado superficialmente (derecha). La función del soporte oxidado sería análoga a la que desempeña el rutenio en catalizadores bimetalicos, como se demuestra en la actividad que presentan Pt/TiC y Pt/TiCN activados hasta 1.0 V. De esta manera, con la utilización de estos materiales como soportes, se podría reemplazar el rutenio y disminuir significativamente la cantidad de metal noble en el catalizador y, en consecuencia, su precio.

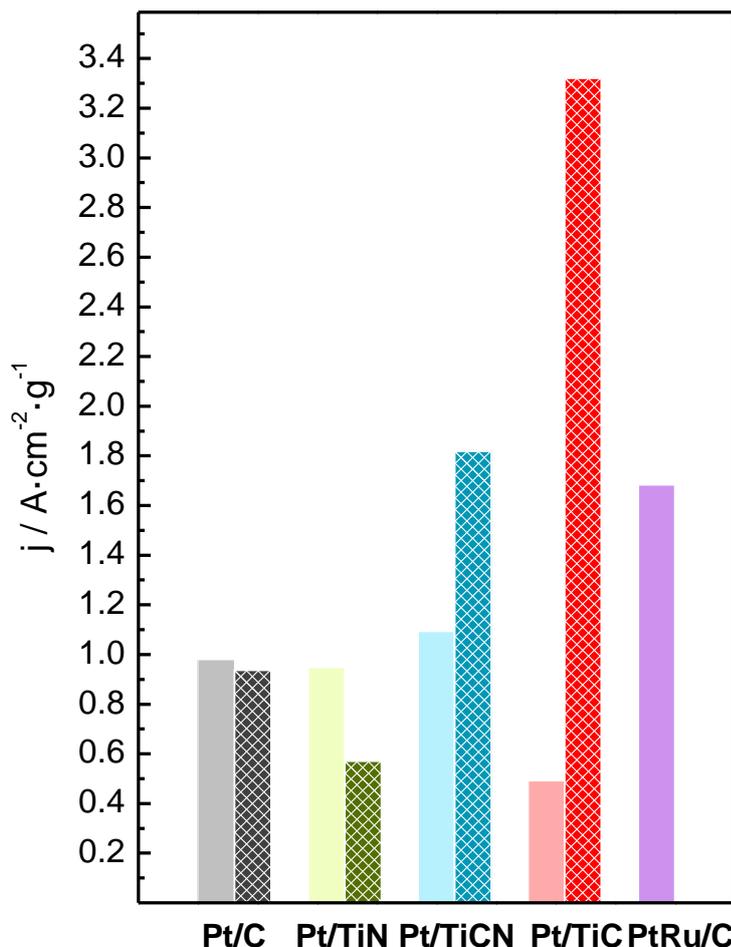


Figura 45. Densidades de corriente obtenidas a 400 s en las cronoamperometrías registradas a 0.55 V. Barras con color sólido: Catalizadores con activación hasta 0.9 V. Barras ralladas: Catalizadores con activación hasta 1.0 V. PtRu/C activado hasta 0.8 V.

Volviendo de nuevo a la Figura 46, cabe destacar que el catalizador activado a 0.9 V no estará completamente libre de óxidos superficiales en el soporte, aunque la cantidad de estas especies después del ciclado hasta 1.0 V parece ser muy superior. Otro factor a destacar es que este mecanismo bifuncional entre soporte y platino sólo puede tener lugar en la interfaz entre las nanopartículas y el soporte, es decir, en los puntos en los que ambos materiales entran en contacto. Esto supone que las nanopartículas de platino presentarán unos sitios activos con mayor actividad en su base y otros menos activos en la parte superior, ya que éstos no podrán entrar en contacto con las especies oxigenadas del soporte. Esto último explicaría la multiplicidad de picos observados en los experimentos de oxidación de CO adsorbido y, sobre todo, la variación de la proporción en los picos entre Pt/TiC y Pt/TiCN activados hasta 0.9 o 1.0 V. De esta manera, el pico a menores potenciales correspondería a la reacción en la interfaz entre óxidos pasivantes y nanopartículas metálicas, mientras que el pico que aparece para ambos catalizadores alrededor de 0.8 V correspondería a los sitios activos con menor actividad

y donde el CO adsorbido inicialmente no puede llegar a difundir hasta los sitios de la interfaz. Por lo tanto, al ciclar hasta 1.0 V y generar una mayor cantidad de óxidos, el número de átomos de platino comunicados con estas especies aumentaría y esto se correspondería con un aumento del pico en el voltamperograma de oxidación de CO adsorbido.

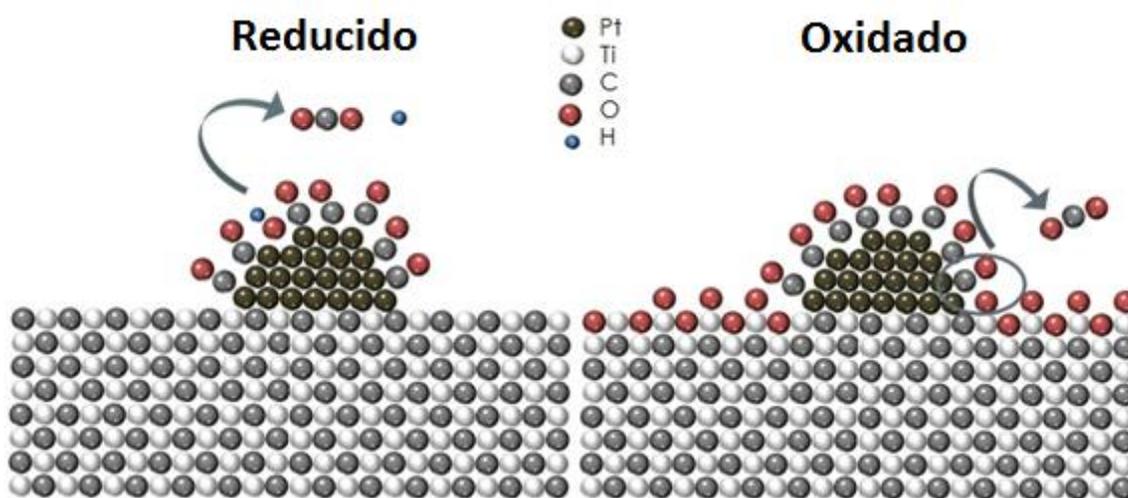


Figura 46. Representación simplificada del cambio en el mecanismo de oxidación de CO adsorbido entre el catalizador con el soporte reducido (izquierda) y pasivado (derecha).

En los experimentos de oxidación de CO también se observó un ligero desplazamiento de los picos de oxidación hacia menores potenciales para Pt/TiC y Pt/TiCN activados hasta 1.0 V. Este desplazamiento no estaría en principio directamente relacionado con la presencia de un mecanismo bifuncional, sino que se tendría que relacionar más bien con un posible **efecto electrónico tipo SMSI** relacionado con los óxidos formados.

Otro factor a discutir es el decaimiento de la densidad de corriente obtenida en las cronoamperometrías de los catalizadores soportados en TiC y TiCN activados hasta 1.0 V. Este decaimiento tan pronunciado parece indicar que los óxidos de titanio formados no son absolutamente estables y se disuelven y/o consumen lentamente a lo largo del tiempo, perdiéndose, entonces, actividad debido a una disminución del efecto bifuncional. La estabilidad de las especies formadas y de los catalizadores será analizada más detalladamente en el capítulo 7 de la presente tesis, pero estos resultados parecen indicar, *a priori*, que los saltos de potencial que pueden suceder en las pilas de combustible, podrían incluso ser beneficiosos para este tipo de catalizadores. Estos saltos hasta elevados potenciales degradan los catalizadores soportados en carbón, lo que disminuye drásticamente su vida útil. Para los

catalizadores soportados en TiC y TiCN, sin embargo, un salto hasta elevados potenciales causaría la regeneración de los óxidos superficiales y, por lo tanto, un aumento de su actividad catalítica. En consecuencia, podrían incluso llegar a ser beneficiosos.

La hipótesis planteada en bibliografía [225] por la cual el aumento de la actividad en los catalizadores soportados en carburos de titanio estaba relacionada con un **efecto bifuncional** del soporte parece, entonces, confirmada. Sin embargo, cabe matizar que este mecanismo bifuncional está directamente relacionado con el proceso de oxidación del soporte y la formación de óxidos hidratados en su superficie. Por lo tanto, más que el TiC, la especie que participa en el mecanismo bifuncional es el óxido de titanio formado en superficie.

4.6 Conclusiones

En este capítulo se han presentado datos referidos a la caracterización de los materiales utilizados como soportes catalíticos a lo largo de toda la tesis y también se ha discutido el efecto que ejercen estos materiales en la actividad de catalizadores monometálicos de platino para las reacciones de oxidación de CO adsorbido y de metanol.

Se determinó que la principal diferencia entre el soporte de carbón Vulcan y los tres materiales basados en titanio es la **elevada cristalinidad** de estos últimos, lo que causa que sean materiales con baja porosidad y que presenten, entonces, **áreas específicas BET más bajas** que la del carbón. Se observó también que entre los tres materiales basados en titanio existen diferencias significativas. Morfológicamente, TiC y TiCN no presentan muchas diferencias mientras que TiN está formado por partículas más grandes y más oxidadas superficialmente. Esto último conlleva también asociado que presente una menor conductividad eléctrica. La otra principal diferencia es que los soportes TiC y TiCN sufren un proceso de oxidación pasivante a potenciales a partir de 0.7 V detectado con la ayuda de medidas de FTIRS *in situ*.

Se ha observado también que las diferencias entre los cuatro soportes utilizados causan diferentes efectos en los catalizadores sintetizados. Por un lado, el soporte y su área BET afectan ligeramente al **tamaño de las nanopartículas** y más significativamente en su **grado de aglomeración** y por el otro, se observó una fuerte interacción entre las nanopartículas de platino y los soportes basados en titanio que no se da en el catalizador soportado en carbón

Vulcan. Este **efecto SMSI**, observado por XPS, aumenta con el contenido en nitrógeno en el soporte.

Estas diferencias morfológicas y electrónicas de los cuatro catalizadores son la causa de la diferente reactividad que presentan tanto hacia la oxidación de CO como de metanol, y que convierten los catalizadores soportados en materiales basados en titanio en los **más activos**. En ambas reacciones la actividad catalítica aumenta según: Pt/C < Pt/TiC < Pt/TiCN < Pt/TiN, aunque en las cronoamperometrías, los catalizadores con soportes basados en titanio sufren una **mayor desactivación temporal**. Se ha discutido el efecto que tiene el grado de aglomeración, la formación de **estructuras superficiales de platino con menor coordinación atómica**, la **transferencia electrónica** entre soporte y la **presencia de los óxidos superficiales** en el soporte, concluyéndose que muy probablemente todos estos factores afecten a la reactividad de los catalizadores estudiados. Entre todas ellas la presencia de óxidos superficiales en TiC y TiCN parece ser crucial en el efecto promotor de estos materiales. Mediante la formación controlada de estos óxidos hidratados, se ha podido concluir que su presencia aumenta extremadamente la actividad de los catalizadores, pudiéndose incluso prescindir del rutenio en los catalizadores utilizados para la oxidación de metanol. Se ha establecido que este **efecto promotor** de los óxidos superficiales del soporte sigue un **mecanismo bifuncional** donde proporcionan los grupos oxigenados al platino, favoreciendo así las reacciones estudiadas.

**5. Oxidación de CO_{ads} y etanol en
catalizadores bimetálicos
soportados sobre TiCN**

5 Oxidación de CO_{ads} y etanol en catalizadores bimetálicos soportados sobre TiCN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto del soporte de TiCN en la reacción de electrooxidación de etanol. El soporte de TiCN se ha escogido de entre los tres soportes basados en titanio evaluados en el capítulo anterior debido a un mayor compromiso observado entre sus propiedades electrocatalíticas obtenidas hacia la oxidación de CO adsorbido y metanol y su estabilidad. Se ha valorado positivamente la posibilidad de generar óxidos superficiales en el soporte de TiCN de manera controlada, que al igual que ocurría con el TiC, eran capaces de ejercer un efecto promotor en la oxidación de CO y metanol. También se ha valorado su mayor estabilidad temporal en la oxidación de metanol con respecto a los soportes TiC y TiN.

Debido a la mayor complejidad existente en la reacción de electrooxidación de etanol, se decidió abordar este trabajo utilizando catalizadores bimetálicos basados en Pt soportados sobre el TiCN. La incorporación de un segundo metal pretende incrementar el contenido de óxidos superficiales que mejoren la actividad electrocatalítica en la oxidación de etanol y/u otros intermedios de reacción, así como intentar promover o favorecer la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol. Los tres elementos elegidos como segundo metal fueron el estaño, el rutenio y el iridio, debido a que se ha visto que ejercen un efecto promotor y/o co-catalizador en catalizadores bimetálicos de platino para la electrooxidación del etanol [100, 114, 115, 127]. De esta forma, en la primera parte del capítulo, se ha evaluado el **efecto del segundo metal** en la oxidación de etanol en catalizadores de Pt soportados sobre el soporte promotor de TiCN.

En la segunda parte del capítulo, se ha estudiado el **efecto del soporte** en la reacción de electrooxidación de etanol utilizando como catalizador bimetálico el PtSn soportado sobre TiCN y sobre carbón Vulcan. Para poder llegar a un mayor entendimiento sobre el mecanismo y productos de reacción formados durante la reacción electroquímica, se han utilizado las técnicas de caracterización espectroelectroquímicas de FTIRS y DEMS *in situ*.

5.1 Efecto del segundo metal en la actividad hacia la oxidación de CO_{ads} y etanol

Para esta primera parte del capítulo, se sintetizaron tres nuevos electrocatalizadores basados en Pt y utilizando como segundo metal el estaño, el rutenio y el iridio, todos ellos soportados en TiCN. Se sintetizó de nuevo un catalizador monometálico de Pt/TiCN en las mismas condiciones que el evaluado en el capítulo anterior. Los catalizadores fueron preparados con un contenido metálico nominal del 20% en peso y con una relación atómica nominal Pt:M de 3:1, donde M es Sn, Ru o Ir. Los catalizadores se nombraron como Pt/TiCN, PtIr/TiCN, PtRu/TiCN y PtSn/TiCN.

5.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados

La Tabla 7 resume los valores de composición química obtenidos mediante ICP-OES. Se observa que la incorporación de metales es parecida en todos los casos y cercana al 15% en peso, excepto para el catalizador PtIr/TiCN, que es igual a la carga metálica nominal. Destaca también que la cantidad de platino incorporado en el nuevo catalizador Pt/TiCN es idéntica a la obtenida en el catalizador estudiado en el capítulo anterior, así como también sus características morfológicas observadas por TEM (tamaño de partícula y grado de aglomeración). Esto demuestra que el método de síntesis utilizado y el posterior tratamiento térmico son procesos reproducibles.

Tabla 7. Valores de composición química obtenidos por ICP-OES.

	Pt/TiCN	PtIr/TiCN	PtRu/TiCN	PtSn/TiCN
Carga metálica (% másico)	16	20	14	15
Carga de platino (% másico)	16	14	12	12

La Figura 47 presenta una imagen de TEM representativa de cada uno de los catalizadores, así como también los histogramas de diámetro de partícula calculados. Se puede observar que la naturaleza del segundo metal tiene efectos distintos en cada caso. Mientras que para el iridio

las nanopartículas obtenidas son ligeramente más pequeñas, para el rutenio son mayores y para el estaño no se ven afectadas. El grado de aglomeración, al tratarse en todos los casos del mismo soporte, es parecido en los cuatro catalizadores. Sin embargo, la distribución del tamaño de partícula es considerablemente más estrecha en el catalizador de PtIr que en el resto. Mientras para este catalizador, la gran mayoría de nanopartículas tienen un tamaño entre 1 y 5 nm, para el resto, se detectan nanopartículas de 5-10 nm. Esto también contribuye a que el tamaño de nanopartícula medio incremente en los otros tres catalizadores.

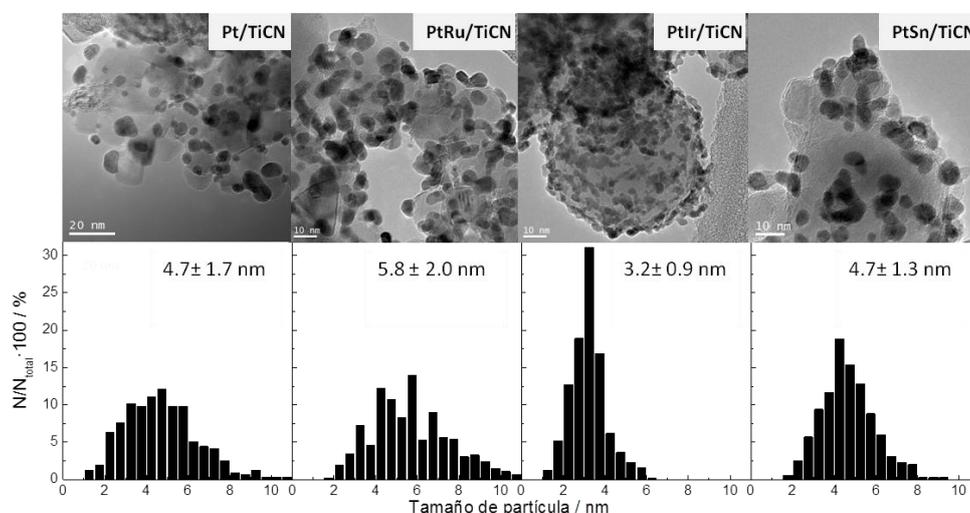


Figura 47. Imágenes TEM e histogramas obtenidos del recuento de nanopartículas para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para cada catalizador están representados en la Figura 48. En todos ellos se observan los picos característicos de difracción de la estructura f.c.c del TiCN y otra contribución relativa a la fase f.c.c. del platino. Adicionalmente, el catalizador PtRu/TiCN presenta unos pequeños picos de difracción que se corresponden con la fase cristalina del **óxido de rutenio (IV)**, indicando que esta especie se encuentra presente en la muestra en pequeñas cantidades. La presencia de óxidos de estaño e iridio no se puede descartar, o bien porque los cristales no poseen el tamaño suficiente para producir difracción o bien porque forman estructuras no cristalinas.

Volviendo a los picos de difracción correspondientes a la fase de platino, cabe destacar que el máximo de los picos de difracción de todos los catalizadores bimetálicos se encuentra desplazado respecto al del platino puro. Mientras que para el iridio y el rutenio, los picos se desplazan a ángulos mayores, para el catalizador de estaño lo hacen a ángulos menores. Los

parámetros de red calculados para cada catalizador son los siguientes: Pt/TiCN (3.92 Å, coincidiendo con el de platino másico, indicado con una línea discontinua en la Figura 48), PtIr/TiCN (3.89 Å), PtRu/TiCN (3.89 Å) y PtSn/TiCN (3.95 Å). Vemos que, mientras la **red cristalina** de PtSn/TiCN está **expandida**, para PtRu/TiCN y PtIr/TiCN está **comprimida** indicando la formación de aleaciones. Esto coincide con los radios atómicos de los segundos metales incorporados, ya que tanto rutenio como iridio son átomos ligeramente más pequeños que el platino, mientras que el estaño es mayor. Sin embargo, cabe tener en cuenta que el iridio metálico presenta unos picos de difracción muy próximos a los del platino metálico, con lo que de haber iridio metálico no aleado con el platino, estos picos podrían aparecer igualmente superpuestos. En consecuencia, no se puede determinar fehacientemente si platino e iridio están formando una aleación o fases aisladas.

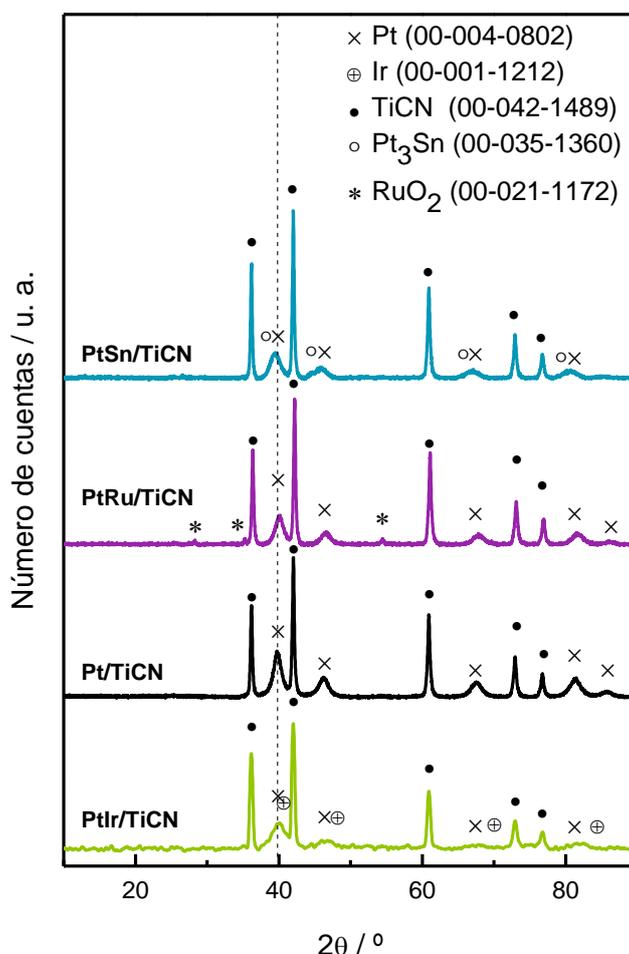


Figura 48. Difractogramas de rayos X obtenidos para los cuatro catalizadores sintetizados. Entre paréntesis se indican las referencias JPCDS de las diferentes fases.

Para el catalizador PtSn/TiCN, existe una fase cristalina muy estable resultado de la aleación de ambos metales en proporción 3:1 [97]. Esta fase cristalina presenta un parámetro de red de 4.00 Å. Teniendo en cuenta que el parámetro de red obtenido para este catalizador cae en medio de este valor y el valor del platino másico, se puede concluir que nuestro catalizador presenta una **mezcla de fases cristalinas** incluyendo platino no aleado, Pt₃Sn (aleación) y seguramente algún tipo de óxido de estaño. La presencia de una mezcla de fases cristalina no tiene por qué ser un problema para la actividad catalítica, sino todo lo contrario. Se ha propuesto que mientras la fase Pt₃Sn ejerce un efecto ligando, la presencia de óxidos favorece el mecanismo bifuncional, de manera que al tener ambas fases, el catalizador se puede beneficiar de los dos efectos promotores [97]. En este sentido, se ha determinado que el valor óptimo de parámetro de red es de 3.957 Å [323], que no está muy lejos del valor obtenido en el catalizador PtSn/TiCN (3.95 Å). El catalizador PtRu/TiCN también presenta una mezcla de fases cristalinas.

Tabla 8. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores. * indica que no se pudo llevar a cabo una correcta cuantificación.

		Pt/TiCN	PtIr/TiCN	PtRu/TiCN	PtSn/TiCN
Pt 4f _{7/2}	Pt(0)	70.5 eV (79%)	71.0 eV (82%)	71.4 eV (79%)	71.1 eV (80%)
	Pt(II)	72.0 eV (16%)	72.5 eV (13%)	73.0 eV (15%)	72.6 eV (15%)
	Pt(IV)	73.5 eV (5%)	74.0 eV (5%)	74.5 eV (6%)	74.2 eV (5%)
Ti 2p _{3/2}	TiCN	454.5 eV (47%)	454.8 eV (41%)	455.3 eV (40%)	455.2 eV (50%)
	Ti(CN) _x O _{1-x}	456.2 eV (15%)	456.4 eV (16%)	457.0 eV (15%)	456.8 eV (16%)
	TiO ₂	458.0 eV (38%)	458.3 eV (43%)	458.8 eV (45%)	458.5 eV (34%)
Segundo metal		-	Ir 4f _{7/2}	Ru 3p _{3/2}	Sn 3d _{5/2}
	M (0)	-	60.9 eV (77%)	Minoritario *	485.5 eV (18%)
	M óxido	-	62.3 eV (23%)	Mayoritario *	486.8 eV (82%)

Por lo que respecta a la composición química superficial de los catalizadores, la Tabla 8 resume los datos más significativos obtenidos por XPS, mientras que la región Pt 4f de cada catalizador se representa en la Figura 49 y la región Ti 2p en la Figura 50. Cabe destacar que el grado de oxidación del platino en todos los catalizadores es muy parecido, estando mayoritariamente

en su forma reducida. Se observa también un desplazamiento de los picos de platino hacia mayores energías de ligadura cuando hay presencia de un segundo metal. Esto nos indica que el platino cede carga al segundo metal, tal y como se establece en el mecanismo de **efecto ligando** y/o que la interacción platino-soporte es algo más débil. Por lo que respecta al grado de oxidación superficial del soporte, la superficie está parcialmente oxidada en todos los catalizadores, aunque el 40-50% del titanio, según el catalizador, se encuentra formando TiCN reducido. La cantidad de titanio en forma oxidada parece ser ligeramente inferior en los catalizadores Pt/TiCN y PtSn/TiCN.

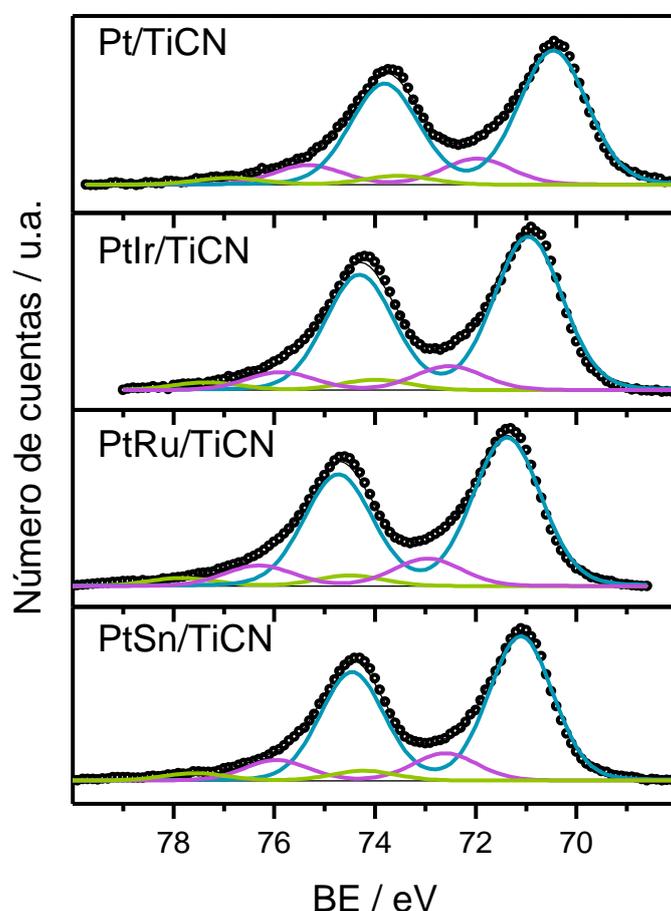


Figura 49. Espectros XPS en la zona de Pt 4f de los catalizadores sintetizados.

Hay que destacar, también, que en el ajuste del pico Ti 2p de la Figura 50 para el catalizador PtRu/TiCN, hay una contribución adicional correspondiente al pico de Ru $3p_{3/2}$. El solapamiento de la región Ru $3p_{3/2}$ con los picos 2p del titanio junto con el solapamiento de la otra región más intensa para el rutenio, Ru $3d_{5/2}$, con la contribución del carbono 1s, dificulta extremadamente el ajuste del rutenio. Analizando con cuidado las contribuciones

correspondientes a rutenio, tanto en la región $3p_{3/2}$ como $3d_{5/2}$, se pudo deducir que esta especie se encuentra mayoritariamente en forma de **óxido de rutenio**, aunque no se pudo llevar a cabo una correcta cuantificación [324]. Por este motivo, se ha marcado con un asterisco en la Tabla 8. El **estaño** también se encuentra mayoritariamente **en su forma oxidada**, mientras que para el **iridio** predomina el estado de oxidación **reducido**.

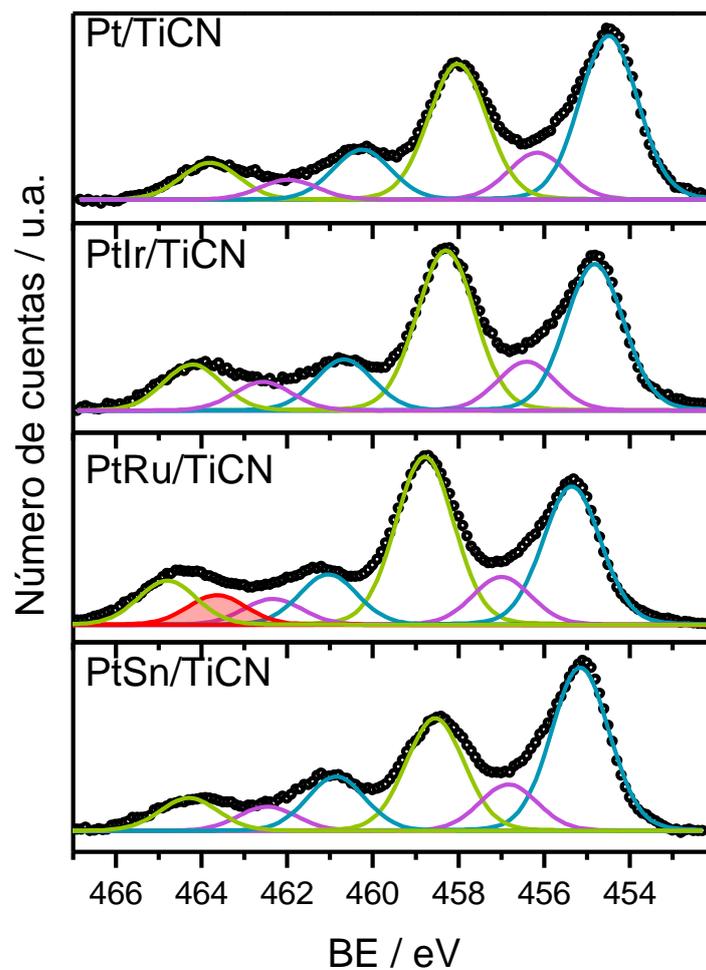


Figura 50. Espectros XPS en la zona de Ti 2p de los catalizadores sintetizados.

5.1.2 Medidas de actividad electrocatalítica

5.1.2.1.1 Oxidación de CO_{ads}

Se estudió la actividad electrocatalítica en la oxidación de CO_{ads} de los tres catalizadores bimetálicos sintetizados así como también para el catalizador monometálico de platino preparado. Para este último, se realizaron, como en el capítulo anterior, dos series de medidas; la primera escogiendo un límite superior de potencial de 0.9 V y la segunda de ellas con un límite de 1.0 V. Todo ello para poder estudiar el alcance del efecto promotor de la presencia de los óxidos superficiales en el soporte, tanto para la reacción de electrooxidación de CO como de etanol. El resto de catalizadores fueron ciclados hasta 0.9 V, excepto el PtRu/TiCN, en el que no se sobrepasaron los 0.8 V para evitar la disolución del rutenio [300].

En la Figura 51, se representan los voltamperogramas obtenidos durante la oxidación de una monocapa de CO adsorbido (línea roja) y su ciclo posterior (línea negra) para cada uno de los catalizadores estudiados. Analizando el voltamperograma cíclico posterior (línea negra), se puede observar que la inclusión de un segundo metal en el platino provoca la desaparición de los picos bien definidos en la región 0.05-0.3 V. Esto es debido a la incorporación del segundo metal dentro de la red cristalina del platino y/o interacciones electrónicas que perturban la densidad electrónica en la superficie del platino [325]. Cabe destacar que los picos de adsorción/desorción de hidrógeno en sitios con orientación (100) y (110) aún se pueden intuir en los catalizadores PtRu/TiCN y PtSn/TiCN, mientras que para PtIr/TiCN han desaparecido completamente, indicando que, en este caso, estos sitios activos son completamente inaccesibles. Esto último puede ser una consecuencia de una mayor interacción entre el platino y el iridio, ya sea debido a una deposición preferente del iridio en los sitios (100) y (110) o a una gran alteración electrónica fruto de un alto grado de aleación. Todo esto podría estar relacionado con un posible **grado de aleación Pt-Ir mayor** que para Pt-Ru y Pt-Sn y que, en estos dos últimos casos, la cantidad de óxidos de M sea superior. Se observa también que, para los catalizadores PtRu/TiCN y PtSn/TiCN, la corriente capacitiva es mayor que para Pt/TiCN (en las dos medidas) y PtIr/TiCN. La presencia de óxidos superficiales de rutenio y otros metales ha sido asociada a un incremento de la doble capa, de manera que esto también nos confirmaría la presencia de una mayor cantidad de óxidos en estos dos catalizadores [131, 325]. Estos resultados concuerdan con las observaciones hechas mediante XPS, donde se

observó que el iridio se encontraba en un estado de oxidación superficial más reducido que el estaño y el rutenio.

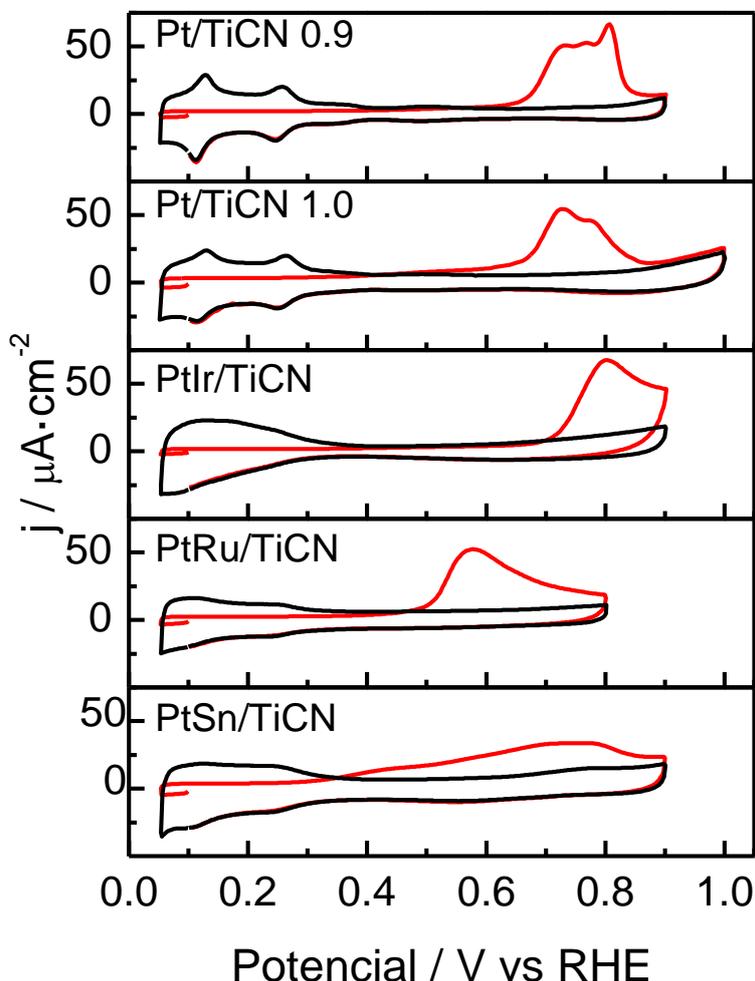


Figura 51. Oxidación de CO_{ads} y posterior voltamperograma. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V.

Respecto al primer ciclo de los voltamperogramas de la Figura 51, correspondientes a la oxidación de CO_{ads} , se observa a primera vista que la presencia y la naturaleza del segundo metal tienen un gran efecto en la actividad. Se observa que la **presencia tanto de rutenio como de estaño promueve significativamente la reacción**, obteniéndose potenciales de inicio de reacción inferiores a 0.3 V en el catalizador de PtSn/TiCN. La diferencia recae en que mientras para el catalizador PtRu/TiCN se obtiene un solo pico de oxidación del CO_{ads} centrado en aproximadamente 0.6 V, indicando que hay un tipo de sitio activo mayoritario con dicha actividad y que el CO difunde hasta oxidarse allí, para el PtSn/TiCN se obtiene un perfil de oxidación muy ancho con la presencia de múltiples contribuciones y, por lo tanto, sitios activos

con diversas actividades. En el caso concreto del catalizador PtSn/TiCN, existe al menos una contribución a potenciales considerablemente inferiores (aproximadamente 0.3 V), lo que causa el inicio de la oxidación a sobrepotenciales tan bajos, pero también una contribución a potenciales parecidos a los del platino puro (0.75 V), correspondiéndose seguramente a platino no aleado y que no interacciona con el estaño. Este tipo de comportamiento es habitual en catalizadores PtRu y PtSn sin soportar y soportados en carbón [89, 106, 107, 116, 326]. Para **PtIr/TiCN**, sin embargo, la presencia del segundo metal **inhibe la electrooxidación de CO**, ya que en este caso, el perfil presenta una sola contribución a potenciales alrededor de 0.8 V. Esto sería debido a que la presencia de iridio no ejerce un efecto bifuncional o electrónico favorable. Normalmente, son los óxidos los que son capaces de proporcionar los grupos hidroxilo a menores potenciales mediante el mecanismo bifuncional, con lo que la poca cantidad de óxido de iridio en el catalizador de Pt-Ir parece minimizar este mecanismo. Además de esto, los sitios más reactivos del platino ((100) y (110)) no son accesibles en el catalizador PtIr/TiCN debido a la presencia del segundo metal, como se ha observado también en el blanco, lo que explicaría que su actividad fuese más baja que la del catalizador monometálico.

Por otro lado, comparando los resultados obtenidos para el catalizador monometálico de platino bajo los diferentes límites de potencial superior con el resto de catalizadores, se puede observar que el efecto promotor que tiene la presencia de los óxidos superficiales del soporte (Pt/TiCN 1.0 V) no es tan elevado como la presencia de un segundo metal como el rutenio o el estaño. Esto parece indicar que, para estos dos metales, no solamente el efecto bifuncional es relevante, sino que también existen efectos electrónicos que favorecen la reacción. También cabe tener en cuenta que el rutenio es activo para la oxidación de CO_{ads} [327], con lo que ejerce, además, un efecto de co-catalizador.

5.1.2.2 Electrooxidación de etanol

La Figura 52 muestra el segundo ciclo de las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la oxidación de etanol en cada uno de los catalizadores. Se puede observar que el catalizador PtSn/TiCN presenta una actividad muy superior al resto de catalizadores, tanto en densidad de corriente como respecto al potencial de inicio de la oxidación. Para los catalizadores PtRu/TiCN y PtIr/TiCN la actividad es parecida y superior a la del catalizador monometálico de platino,

indicando que en esta reacción y a diferencia de la oxidación de CO_{ads} , **el iridio ejerce también un efecto promotor.**

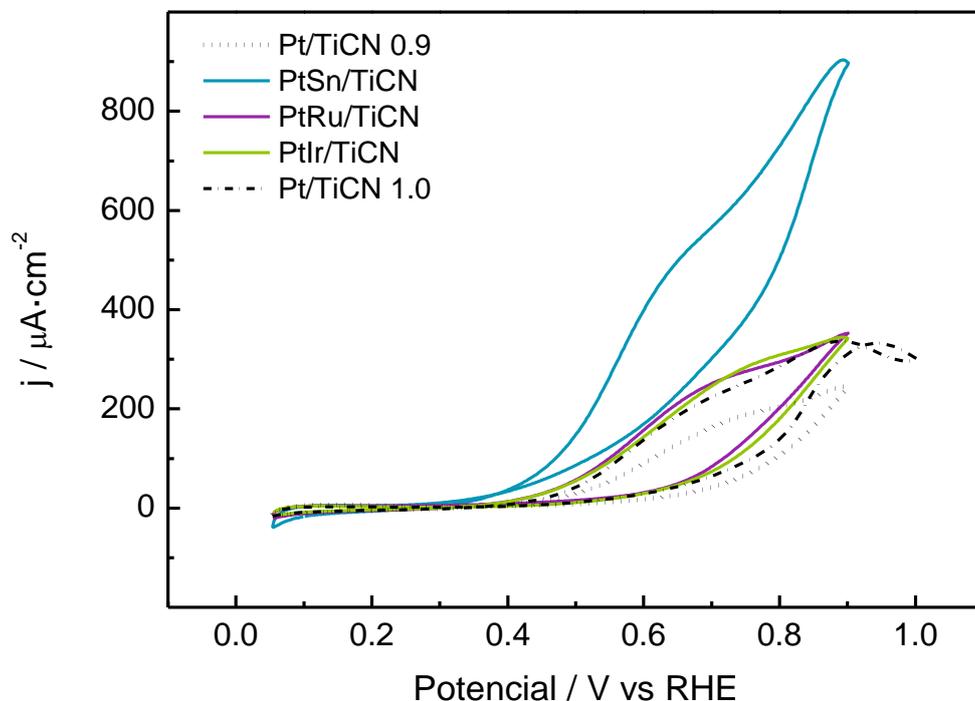


Figura 52. Oxidación de etanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EtOH 2 M. Velocidad de barrido: $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se observa también que, a pesar de que al ciclar el catalizador Pt/TiCN hasta 1.0 V, en lugar de hasta 0.9 V, la actividad aumenta significativamente, ésta se queda lejos de la obtenida para el catalizador bimetálico de estaño. Sin embargo, el potencial de inicio de oxidación de Pt/TiCN activado hasta 1.0 V es idéntico al de PtRu/TiCN y PtIr/TiCN, y la densidad de corriente a sobrepotenciales elevados es solo ligeramente inferior.

Bajo condiciones potencioestáticas (Figura 53), el catalizador **PtSn/TiCN** sigue presentando una **actividad considerablemente superior** al resto de catalizadores. Concretamente, este catalizador proporciona una densidad de corriente tres veces superior al catalizador PtRu/TiCN, que es el que le sigue en orden de actividad. La densidad de corriente obtenida para Pt/TiCN activado hasta 1.0 V es aproximadamente el doble de la obtenida después de la activación hasta 0.9 V, diferencia parecida a la registrada durante la electrooxidación de metanol. También en este caso, la corriente obtenida para este catalizador activado hasta 1.0 V es ligeramente inferior a la del catalizador bimetálico PtRu/TiCN. Sin embargo, la principal diferencia entre los experimentos potenciodinámicos y potencioestáticos de oxidación de

etanol se encuentra en el catalizador de PtIr/TiCN. Mientras que en las voltamperometrías cíclicas este catalizador presentaba una corriente muy parecida a la de PtRu/TiCN, bajo condiciones potencioestáticas su actividad es inferior incluso a la del catalizador monometálico activado hasta sólo a 0.9 V, y especialmente a elevados tiempos de reacción. Cabe destacar en esta línea que, aunque la actividad de PtIr/TiCN a bajos tiempos de reacción (0-30s) es idéntica al Pt/TiCN 1.0 V, a largos tiempos termina por ser considerablemente inferior. Esta diferencia probablemente es debida a que este catalizador es el menos tolerante al CO. Por lo tanto, aunque el iridio parece ejercer un efecto promotor que facilita la deshidrogenación del etanol, al presentar dificultades para la oxidación de CO_{ads} , que es uno de los intermedios de reacción formados (ver mecanismo en el apartado 1.2.3), supone un **envenenamiento progresivo del catalizador PtIr/TiCN**, dando lugar a actividades muy pobres a tiempos de oxidación largos.

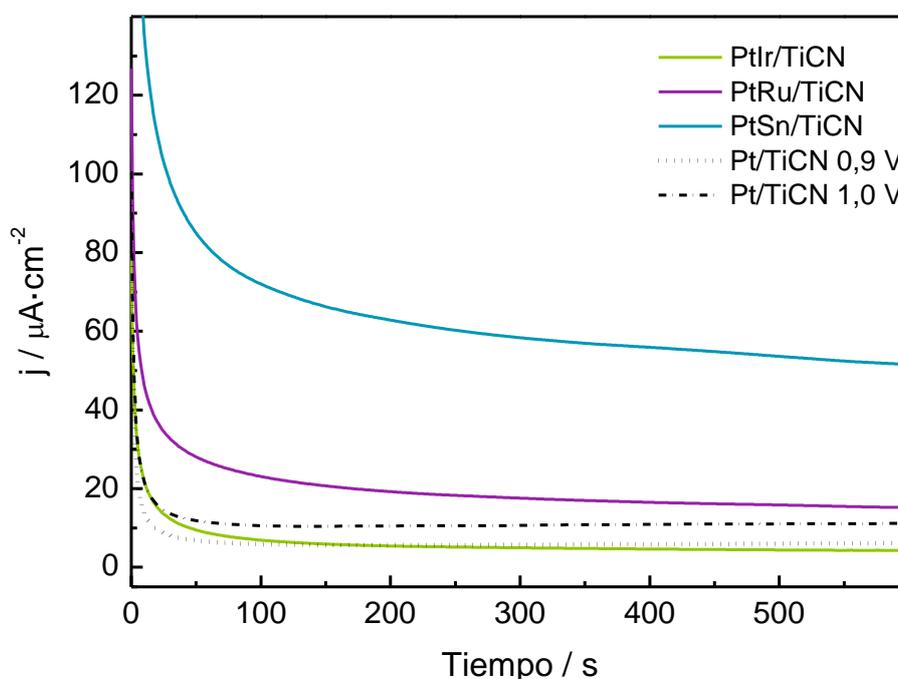


Figura 53. Cronoamperometrías de oxidación de etanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EtOH 2 M. $E_o=0.05$ V. $E_{\text{final}}=0.55$ V.

A partir de las cronoamperometrías obtenidas a diferentes potenciales, se obtuvieron las rectas de Tafel y se calculó su pendiente (apartado 3.3.2.2.1). Las rectas obtenidas se representan en la Figura 54 y los valores de la pendiente están incluidos en la figura en forma numérica. Para los dos catalizadores menos tolerantes al CO, Pt/TiCN 0.9 V y PtIr/TiCN, se obtuvieron pendientes de Tafel de aproximadamente $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, mientras que para los

catalizadores más tolerantes al CO y más activos hacia la electrooxidación de etanol se obtuvieron pendientes progresivamente mayores, llegando hasta 265 mV·dec⁻¹ para el caso del PtSn/TiCN. El valor de la pendiente de Tafel obtenida aporta información extremadamente valiosa respecto al mecanismo de reacción, ya que indica la naturaleza de la etapa limitante de la velocidad de reacción. Una pendiente de Tafel de 120 mV·dec⁻¹ indica que la etapa limitante en términos de velocidad es la primera reacción de transferencia electrónica del proceso [279]. Para la electrooxidación de etanol, se ha podido determinar que se corresponde con la disociación del agua para formar grupos OH_{ads} [89]. Sin embargo, cuando se añade al catalizador un segundo metal que facilita la formación de grupos OH_{ads} a menor potencial y, por lo tanto, la oxidación de CO_{ads} y otros grupos fuertemente adsorbidos, las pendientes de Tafel obtenidas se incrementan considerablemente. Esto indica que la formación de grupos OH_{ads} deja de ser la etapa limitante y la velocidad de reacción pasa a estar controlada por procesos como la deshidrogenación del etanol o su disociación [89, 279]. Los valores de pendientes de Tafel obtenidos confirman, por lo tanto, que para el catalizador PtIr/TiCN **el iridio no ejerce un mecanismo bifuncional**, sino que su efecto promotor observado por voltamperometría cíclica se debe a efectos electrónicos y de deformación de red que afectan a las primeras etapas de la reacción (deshidrogenación de etanol y/o rotura del enlace C-C). **Para PtSn/TiCN y PtRu/TiCN el mecanismo bifuncional** parece ser el predominante, aunque también se dan **efectos ligando y de deformación de la red cristalina**, observados por XPS y XRD, respectivamente.

Es importante destacar también que el valor de la pendiente de Tafel se incrementa considerablemente en el catalizador Pt/TiCN cuando se activa hasta 1.0 V en lugar de hasta 0.9 V. Esto **corrobor**a que **la presencia de óxidos pasivantes del soporte ejerce un efecto bifuncional** que promueve las etapas de reacción que requieren especies oxigenadas adsorbidas, de manera análoga que en la electrooxidación de metanol, y que este efecto bifuncional modifica el mecanismo de reacción. Este efecto promotor, además, es de nuevo del orden del que ejerce el rutenio al ser adicionado como co-catalizador. Sin embargo, para esta reacción, la adición de estaño como co-catalizador supone un efecto promotor considerablemente mayor, con lo que utilizando incluso **el TiCN como soporte promotor, la presencia del estaño como co-catalizador es necesaria en la reacción de oxidación de etanol** y el soporte de TiCN no puede en este caso reemplazarlo.

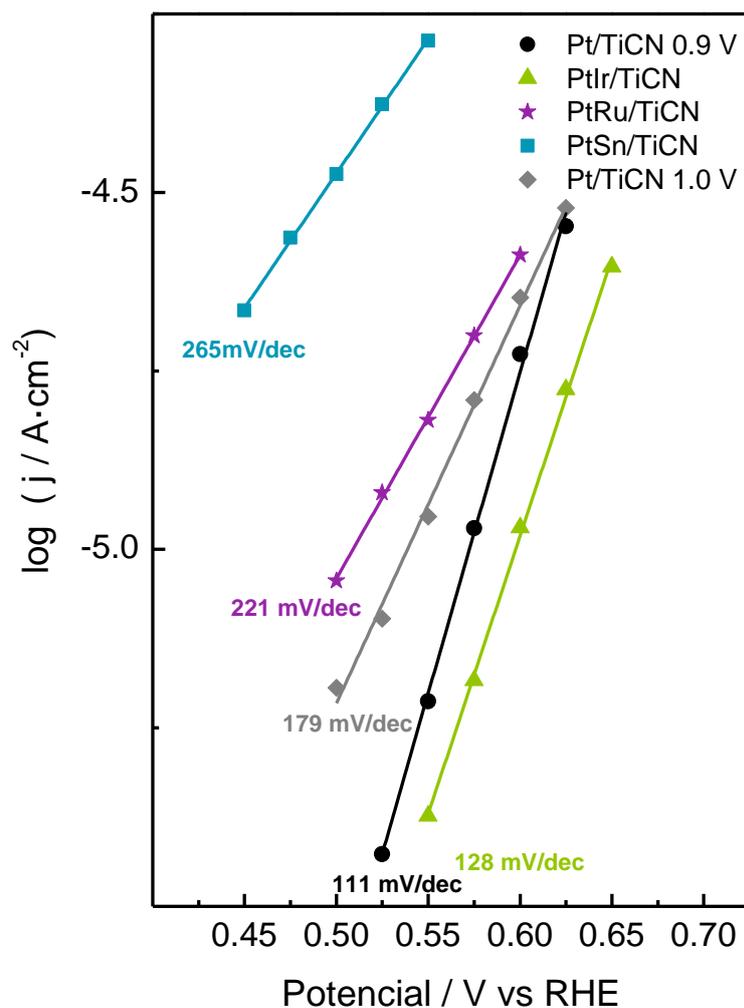


Figura 54. Rectas de Tafel obtenidas a partir de cronoamperometrías a diferentes potenciales. Los valores numéricos indican el valor de la pendiente de Tafel obtenida. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EtOH 2 M.

5.2 Efecto del soporte en la actividad hacia la oxidación de CO_{ads} y etanol

Con los resultados obtenidos en el apartado anterior, se hace evidente que para la electrooxidación de etanol, la utilización de un soporte promotor de TiCN no es suficiente y se hace imprescindible la incorporación de estaño u otro co-catalizador. Sin embargo, no se pudo determinar si el soporte de TiCN tiene también algún efecto adicional en los catalizadores bimetalicos más allá del efecto promotor de los óxidos superficiales del soporte. Por este

motivo, en esta segunda parte del capítulo se compara la actividad del PtSn/TiCN con otro catalizador de platino estaño soportado en carbón Vulcan (PtSn/C) y sintetizado con el mismo protocolo. Para obtener más información del mecanismo y productos de reacción, se utilizaron dos técnicas *in situ*: el FTIRS y el DEMS.

5.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados

Para poder estudiar el efecto del soporte en los dos catalizadores preparados, PtSn/C y PtSn/TiCN, y poder ser comparables, es imprescindible que la carga metálica de los catalizadores y la proporción entre las diferentes fases catalíticas (Pt, PtSn aleado, óxidos de estaño...) sean lo más parecidos posible. Diferencias significativas en estos parámetros podrían dificultar el estudio del efecto del soporte, ya que sería difícil poder determinar la causa de los diferentes comportamientos catalíticos y no quedaría claro si serían debidos al efecto del soporte o a la presencia de una determinada fase cristalina en mayor cantidad, por ejemplo. Por este motivo, los dos catalizadores se sintetizaron siguiendo exactamente el mismo protocolo para intentar minimizar las diferencias entre ambos.

En la Tabla 9 se resumen los datos de composición química obtenidos mediante ICP-OES para los dos catalizadores de PtSn. Se puede observar que las cantidades de platino y estaño incorporadas son idénticas en ambos casos y que, aunque el contenido en peso de los catalizadores obtenido está por debajo del valor nominal (20%), la relación atómica Pt:Sn se ha mantenido igual en los dos catalizadores.

Respecto a las imágenes obtenidas por TEM y al tamaño de partícula calculado que se presentan en la Figura 55, se puede observar que, al igual que en los catalizadores monometálicos estudiados en el capítulo 4, las nanopartículas de PtSn soportadas en TiCN son ligeramente mayores, con una mayor distribución de tamaños y se encuentran más aglomeradas que las soportadas sobre carbón Vulcan.

Tabla 9. Valores de composición química obtenidos por ICP-OES.

	PtSn/C	PtSn/TiCN
Carga metálica (% másico)	15	15
Relación atómica Pt:Sn	3:1	3:1

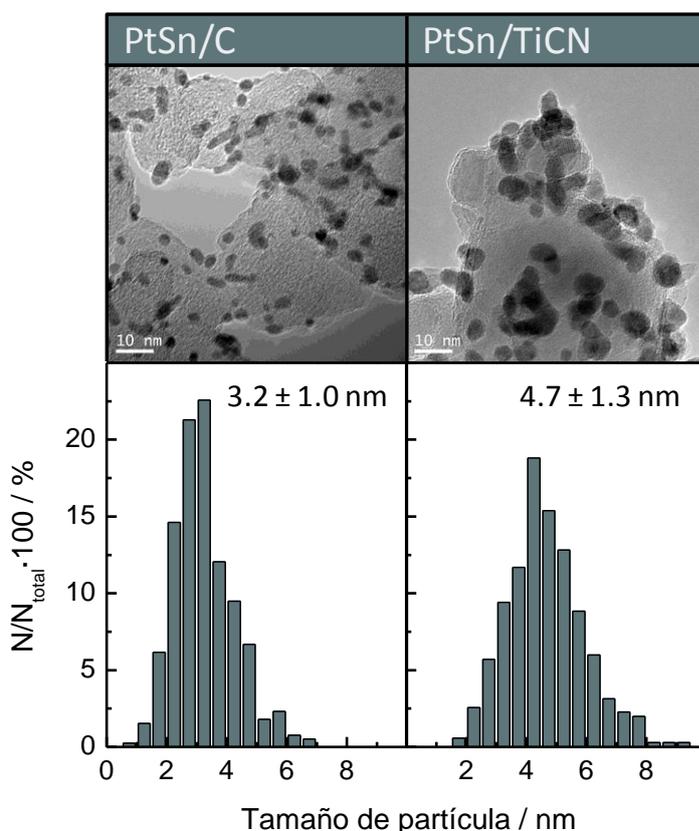


Figura 55. Imágenes TEM e histogramas obtenidos del recuento de nanopartículas para los dos catalizadores sintetizados.

Los difractogramas de rayos X de ambos catalizadores están representados en la Figura 56. Se puede observar que los picos de difracción correspondientes a la fase de platino son muy parecidos en ambos casos, apareciendo casi exactamente en los mismos ángulos de difracción en los dos catalizadores. Estos picos aparecen en medio de los ángulos de difracción correspondientes a la fase de platino metálico y Pt_3Sn , indicando que ambos catalizadores presentan una mezcla de fases de platino y estaño aleados, platino no aleado y estaño no aleado [97] y que la proporción entre las diferentes fases es parecida en los dos catalizadores. En este sentido, para el catalizador PtSn/C, se observan también unos pequeños picos de difracción correspondientes a óxido de estaño. Estos picos no se pueden apreciar en el catalizador PtSn/TiCN, aunque esto puede ser debido a que la alta cristalinidad del soporte de TiCN causa la aparición de unos picos de difracción mucho más intensos que pueden estar enmascarando los correspondientes al SnO_2 .

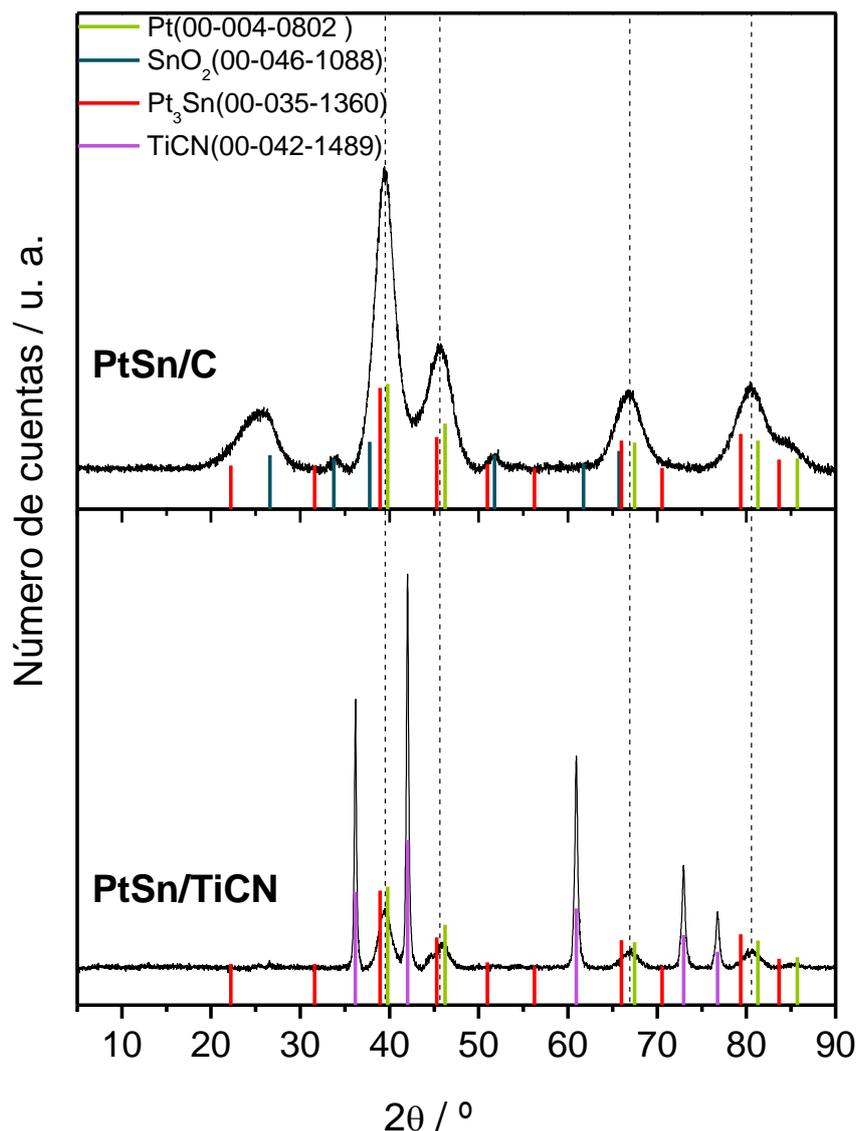


Figura 56. Difractogramas de rayos X obtenidos para los cuatro catalizadores sintetizados.

La presencia de óxido de estaño superficial en ambos catalizadores, sin embargo, se puede corroborar mediante XPS. Los datos correspondientes a los ajustes de los picos Pt 4f y Sn 3d_{5/2} se resumen en la Tabla 10. Para el pico de estaño, se observa que este metal se encuentra en superficie, en ambos casos, mayoritariamente en forma de óxidos, siendo la cantidad de estaño reducido ligeramente superior para el catalizador soportado en carbón. Para el pico correspondiente al Pt 4f, se observa de nuevo un desplazamiento del pico hacia energías de ligadura menores en el catalizador soportado en TiCN, indicando la presencia de una fuerte interacción entre el soporte y este metal (**efecto SMSI**). También cabe destacar que el platino se encuentra ligeramente más reducido en el catalizador PtSn/TiCN que en PtSn/C.

Tabla 10. Posición de los picos y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Sn (0)	Sn (IV)
PtSn/C	71.3 eV (71%)	72.7 eV (21%)	74.4 eV (8%)	485.7 eV (29%)	487.0 eV (71%)
PtSn/TiCN	71.1 eV (80%)	72.6 eV (15%)	74.2 eV (5%)	485.5 eV (18%)	486.8 eV (82%)

En consecuencia, la caracterización nos indica que se han obtenido dos catalizadores muy parecidos entre ellos, tanto en términos de composición química como de fases cristalinas presentes y estado de oxidación superficial. Las únicas diferencias destacables son, por un lado, el ligeramente diferente tamaño de las nanopartículas y su grado de aglomeración y, por el otro, la presencia de una fuerte interacción soporte-fase activa en el catalizador de PtSn/TiCN. Todas estas diferencias, como se ha visto también en el capítulo anterior, están estrechamente relacionadas con la naturaleza de los soportes catalíticos utilizados. Por lo tanto, se puede concluir que **ambos catalizadores son comparables**, se pueden utilizar para el estudio del efecto del soporte en catalizadores bimetálicos PtSn y que **las diferencias en actividad observadas podrán ser adscritas al efecto del soporte**.

5.2.2. Medidas de actividad electrocatalítica

5.2.2.1 Oxidación de CO_{ads}.

Antes de estudiar la electrooxidación de etanol, se estudió el efecto del soporte en la electrooxidación de CO adsorbido. Los voltamperogramas obtenidos durante este experimento (línea roja) junto con el ciclo posterior (línea negra) de cada catalizador se muestran en la Figura 57. Se puede apreciar que la reacción de **oxidación de CO_{ads} está favorecida en el catalizador soportado en TiCN**, ya que en este caso el voltamperograma presenta un marcado hombro alrededor de 0.4 V inexistente en el catalizador PtSn/C.

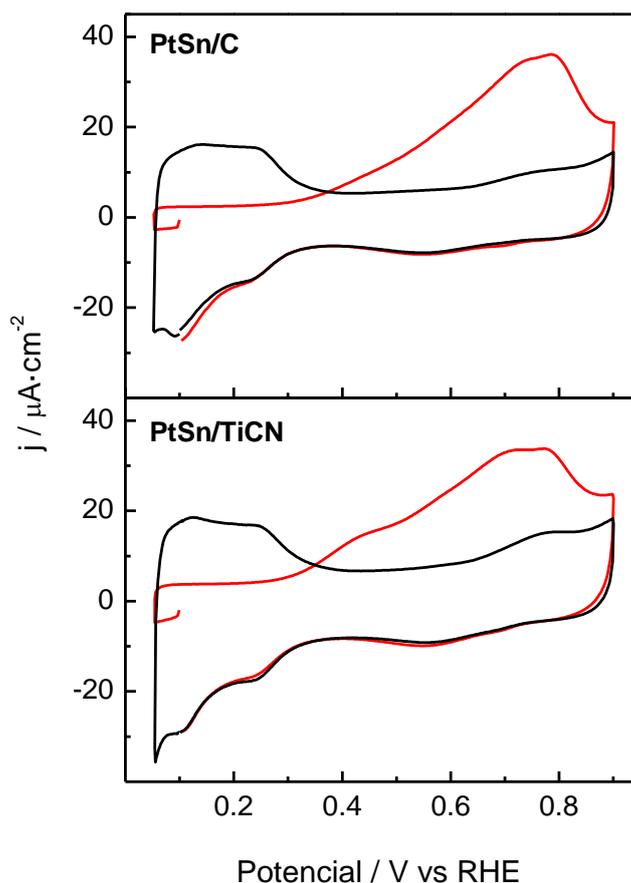


Figura 57. Oxidación de CO adsorbido y posterior blanco. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V.

Esta diferencia se aprecia mucho más claramente al seguir esta reacción mediante los análisis DEMS. Esta técnica de caracterización nos permite detectar el CO_2 generado en la celda electroquímica durante la electrooxidación de CO . Los resultados del experimento de oxidación de una monocapa de CO_{ads} en ambos catalizadores estudiados con DEMS se encuentran representados en la Figura 58. Los paneles superiores de la figura muestran las corrientes faradaicas obtenidas por voltamperometría cíclica, mientras que los paneles inferiores muestran las corrientes iónicas de la $m/z=44$ medidas simultáneamente. La $m/z=44$ corresponde en este caso con la forma iónica de CO_2 y se puede comprobar que la corriente iónica y la faradaica, medidas simultáneamente, se corresponden a la perfección y que no existe retraso de la corriente iónica respecto a la faradaica. Esto corrobora que la configuración de DEMS utilizada minimiza el retraso entre ambas señales y, por lo tanto, nos permitirá correlacionar a la perfección la aparición de señal para una determinada m/z con el potencial aplicado [55].

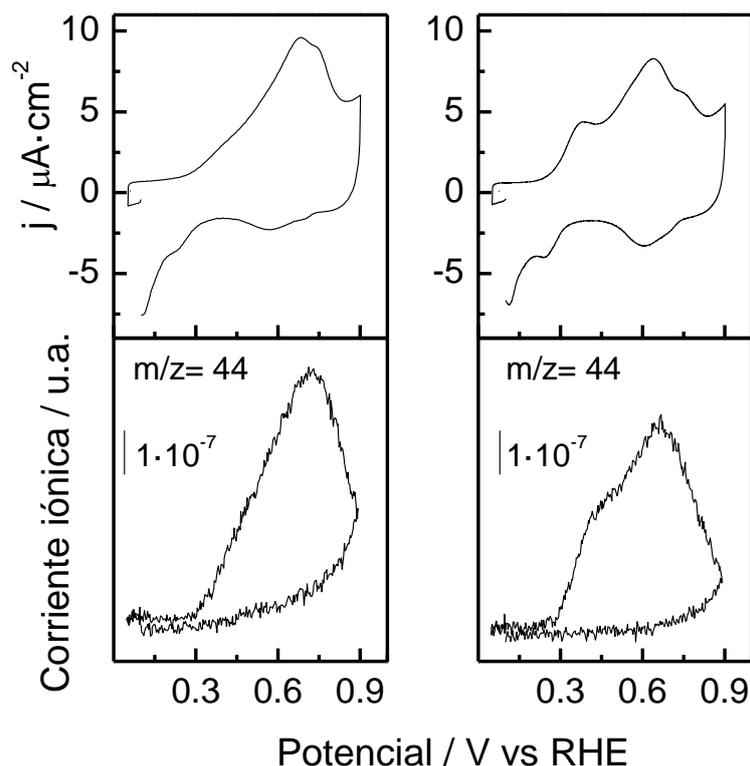


Figura 58. Voltamperometría cíclica de oxidación de CO adsorbido junto a la corriente iónica de $m/z=44$ obtenida por DEMS. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V .

En los resultados representados en la Figura 58, además, se aprecia mucho más claramente la diferente tolerancia al CO de ambos catalizadores, debido a que la velocidad de barrido utilizada en estas medidas es menor, concretamente $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en lugar de los $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ de los voltamperogramas cíclicos anteriores (Figura 57). De esta manera, el hombro observado a 0.4 V en el catalizador PtSn/TiCN se vuelve mucho más marcado, convirtiéndose en un pico que no se observa para el catalizador PtSn/C. Esto indica que en el catalizador PtSn/TiCN existe un determinado sitio activo más reactivo y en mayor proporción que para el PtSn/C y que, por lo tanto, el catalizador soportado sobre TiCN es capaz de oxidar el CO_{ads} con mayor facilidad que el soportado sobre carbón. En consecuencia, se puede deducir que **el soporte TiCN ejerce también un efecto promotor en catalizadores bimetálicos PtSn**. Por lo tanto, aunque ambos catalizadores contengan estaño, que es capaz de proporcionar los grupos hidroxilo a bajo potencial a la vez que ejerce un efecto electrónico promotor, la presencia del soporte de TiCN sigue mejorando la actividad catalítica.

Esta reacción se estudió también mediante FTIRS *in situ*. Esta técnica juega un papel importante para esclarecer y caracterizar la naturaleza del CO adsorbido así como la del CO_2

formado durante la reacción electroquímica. En este caso, el CO también se adsorbió a un potencial de 0.1 V y, una vez eliminado el exceso de CO en el electrolito, el electrodo de trabajo se presionó contra el prisma de la celda. En este punto, y una vez estabilizado el sistema, se registró el espectro inicial R_0 , que se utilizó para normalizar todo el resto.

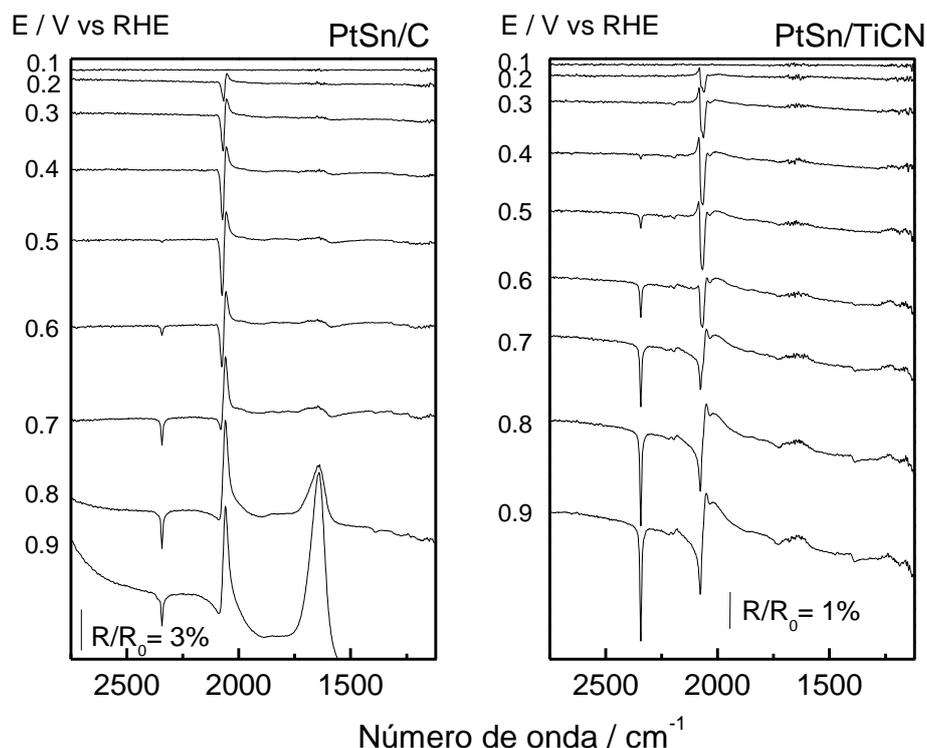


Figura 59. Espectros de FTIRS *in situ* correspondientes a la oxidación de CO adsorbido. Electrolyte: H_2SO_4 0.5 M. $E_{\text{ads}}=0.1$ V. $R_0=0.1$ V.

Los espectros obtenidos se representan en la Figura 59. Para ambos catalizadores se observan dos series de bandas. La primera de ellas aparece en forma negativa a 2343 cm^{-1} y corresponde a la formación de CO_2 , fruto de la oxidación del CO_{ads} . Se puede observar que, mientras que para el PtSn/C esta banda no aparece hasta 0.5-0.6 V, para el catalizador de PtSn/TiCN ya es visible a 0.4 V. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en DEMS y voltamperometría cíclica y confirman, una vez más, el efecto promotor del soporte de TiCN.

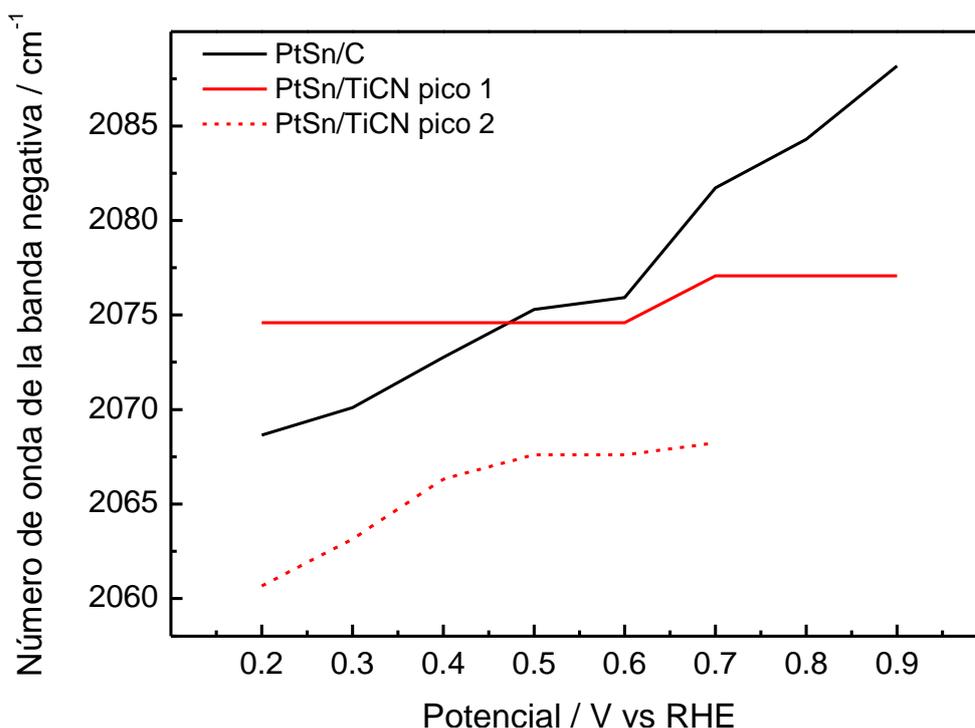


Figura 60. Representación de los mínimos de las bandas bipolares de CO de la Figura 59 frente al potencial aplicado.

La otra banda, que aparece en forma bipolar a partir de 0.2 V en ambos catalizadores, corresponde al CO adsorbido. En la Figura 60 se representan los valores del mínimo de la banda (rama negativa) frente al potencial aplicado. Para el catalizador PtSn/C, la banda se desplaza aumentando su número de onda con el potencial, indicando así que se corresponde a CO adsorbido en platino que está sometido al efecto Stark [289, 290]. O sea, el CO inicialmente adsorbido cambia su frecuencia de vibración al cambiar el potencial aplicado y, como los espectros están normalizados por el registrado a 0.1 V, esto causa la aparición de bandas bipolares, con una rama negativa correspondiente al número de onda de vibración del CO a 0.1 V y una rama negativa correspondiente a la vibración en el potencial aplicado. A medida que aumenta el potencial, esta banda se convierte en positiva, indicando que todo el CO_{ads} se termina oxidando. Sin embargo, en los espectros de PtSn/TiCN esta banda nunca deja de ser bipolar, suponiendo una **anomalía remarkable**. Una mejor inspección de la banda revela que contiene **dos contribuciones**. La evolución del número de onda de cada una de las contribuciones con el potencial se representa en la Figura 60. Una de ellas (pico 2), varía con el potencial de forma parecida a la banda de PtSn/C, con lo que en principio se correspondería a la vibración del CO adsorbido sobre el platino. La otra (pico 1), prácticamente no varía su frecuencia de vibración con el potencial. Esta última se corresponde, muy probablemente, a la formación de CO proveniente de la oxidación del soporte.

Destaca también que el número de onda del pico 2 de PtSn/TiCN es menor al de PtSn/C. Esto indica que el CO se encuentra más fuertemente adsorbido al platino en el catalizador soportado en TiCN que en el soportado en carbón. Por lo tanto, si el CO está adsorbido más fuertemente, el enlace C-O estará más debilitado y la entrada del grupo hidroxilo estará favorecida. Este cambio de la frecuencia de vibración del CO estaría relacionado con el desplazamiento a menores energías de ligadura observado por XPS y ambos probarían, una vez más, la existencia de un efecto electrónico del soporte de TiCN.

Volviendo a la Figura 59, con una observación más detallada, se observa una pequeña banda bipolar alrededor de 2200 cm⁻¹, que no está asociada a ninguna posible configuración de CO_{ads} (adsorción lineal, puente...) [328]. Para poder comprender si esta banda está también relacionada con el soporte, se decidió registrar los espectros de una voltamperometría “blanco”, es decir, sin la adsorción de CO. Para ello, se fueron registrando los espectros al incrementar el potencial en un electrolito de ácido sulfúrico, de forma análoga a los experimentos de la Figura 35 del capítulo anterior. Los espectros obtenidos se pueden observar en la Figura 61. Cabe notar que en este caso aparecen una gran cantidad de bandas, la mayoría de ellas negativas, pero siendo alguna de ellas bipolar. Además de la banda negativa a 2434 cm⁻¹, que corresponde a la formación de CO₂, se observa también una banda muy intensa a 2035 cm⁻¹ correspondiente a la vibración M-C-O lineal. Esta banda es bipolar, indicando que esta especie ya estaba presente en la superficie del electrodo a 0.1 V. También se observa una banda negativa a 1835 cm⁻¹ que se corresponde con la vibración M-CO-M, es decir, un grupo CO adsorbido en forma de puente, y otra a 1728 cm⁻¹ relacionada con los grupos carbonilo o el CO adsorbido a tres átomos de platino. Finalmente, la banda bipolar de 2200 cm⁻¹ y la señal ancha en la zona 1385-1270 cm⁻¹ se asignan a la vibración asimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace N=C=O. En la región 1385-1270 cm⁻¹ también aparecen las vibraciones N-O, lo que podría explicar la anchura de la banda. La banda a 1190 cm⁻¹ corresponde a sulfatos adsorbidos sobre el platino y/o sulfato. La Tabla 11 resume las asignaciones de bandas. La coincidencia de algunas de estas bandas con las que aparecían en los espectros de oxidación de CO_{ads} explican las anomalías observadas.

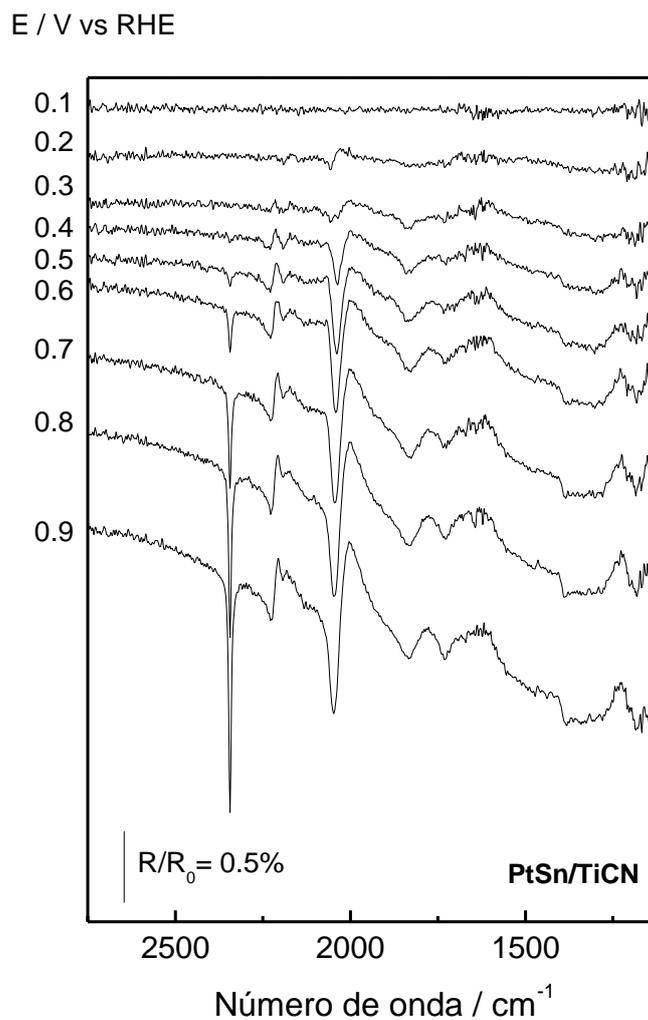


Figura 61. Espectros de FTIRS *in situ* correspondientes al blanco del catalizador PtSn/TiCN. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M. R₀ = 0.1 V.

Tabla 11. Asignación de bandas de los espectros de la Figura 61.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹) [291, 309]
CO ₂ (O-C-O asym. str.)	2343
CO _L str. ; CO _B str.	2035 ; 1835
Carbonilo (C=O str.)	1728
N=C=O asym. str. ; N=C=O sym. str.	2200 ; 1385-1270
N-O sym. str.	1385-1270
Pt-sulfato	1190

Exceptuando esta última banda, correspondiente a la adsorción de sulfatos, el resto de vibraciones observadas se corresponden con los enlaces que se formarían durante la adsorción

de especies oxigenadas sobre el soporte. Por lo tanto, parecen estar relacionadas con el proceso de adsorción de agua y su formación de óxidos de titanio hidratados (reacciones (14) y (15)). Lo más remarcable es que la mayoría de estas bandas aparecen a potenciales extremadamente bajos, siendo incluso algunas de ellas bipolares, cosa que indica que **estos enlaces soporte-O ya se habían formado a 0.1 V**. La formación de especies oxigenadas en la superficie del soporte a potenciales tan remarcablemente bajos parece ser uno de los mecanismos **responsables del efecto promotor del soporte de TiCN** para la oxidación de CO en catalizadores PtSn.

5.2.2.2 Electrooxidación de etanol

La reacción de electrooxidación de etanol se estudió mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, y con la ayuda de las técnicas *in situ* FTIRS y DEMS. La Figura 62 muestra las voltamperometrías cíclicas y las rectas de Tafel obtenidas a partir de las cronoamperometrías.

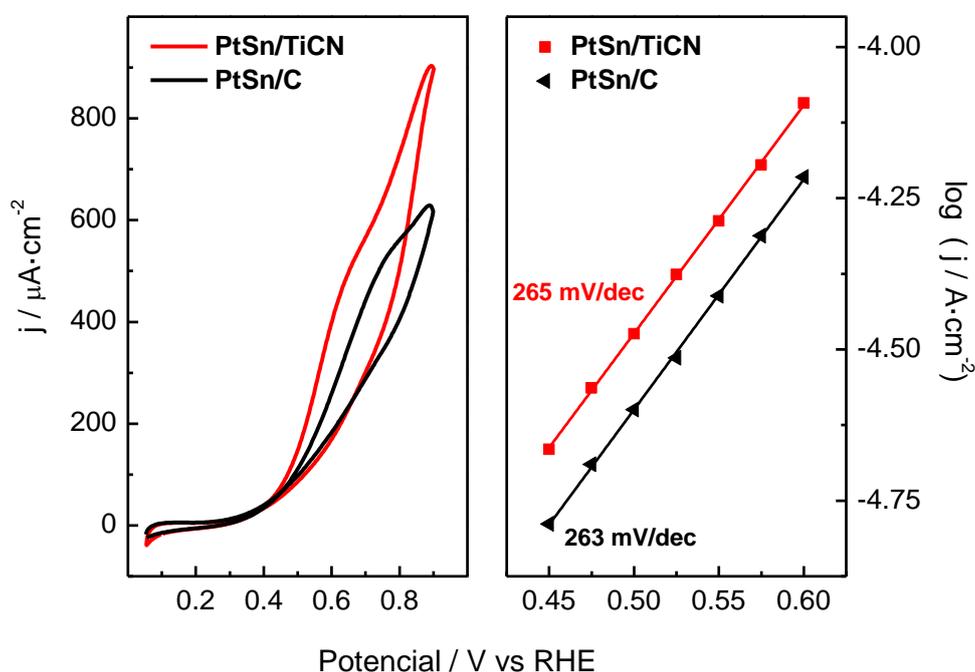


Figura 62. Voltamperometría cíclica (izquierda) y rectas de Tafel obtenidas a partir de las cronoamperometrías a diferente potencial (derecha) de oxidación de etanol. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M + EtOH 2 M. Velocidad de barrido de la voltamperometría: 0.02 V·s⁻¹.

En las voltamperometrías se puede apreciar que el catalizador **PtSn/TiCN es más activo** que el PtSn/C. Esta diferencia se da sólo a **altos sobrepotenciales**, ya que el **potencial de inicio de reacción** es prácticamente **idéntico** en ambos catalizadores. Sin embargo, **en las cronoamperometrías** entre 0.45 y 0.60 V la densidad de corriente obtenida para el catalizador **PtSn/TiCN es siempre considerablemente superior** a la del PtSn/C. El hecho de que las pendientes de Tafel obtenidas sean prácticamente idénticas en ambos catalizadores indica que **la etapa limitante de la velocidad de reacción es la misma en ambos casos**.

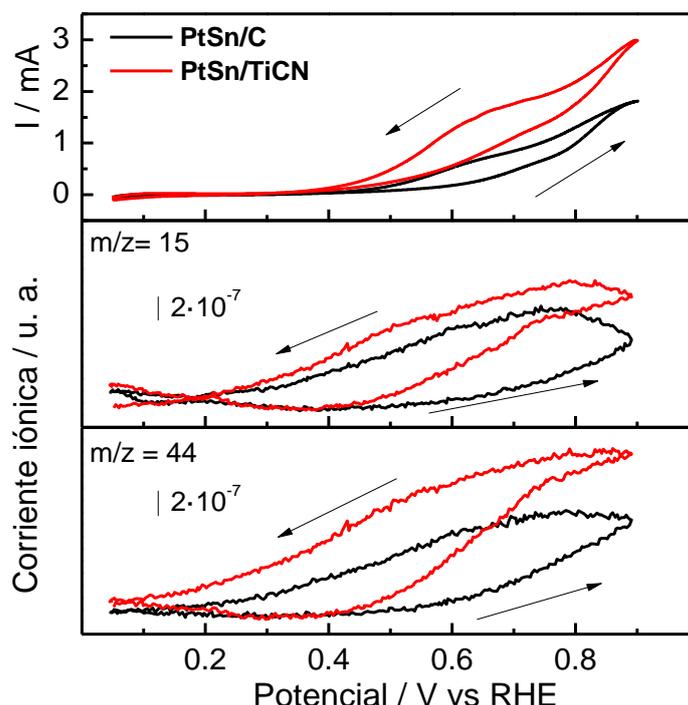


Figura 63. Voltamperometrías de oxidación de etanol junto a sus respectivas corrientes iónicas con $m/z=15$ y $m/z=44$ obtenidas por DEMS. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EtOH 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para obtener más información, la reacción fue seguida también mediante DEMS. La Figura 63 muestra las señales iónicas correspondientes a las $m/z=15$ y 44 correlacionadas con las respectivas corrientes faradaicas. La $m/z=44$ puede corresponder tanto a la especie ionizada de CO_2 (CO_2^+) como a la ionización del acetaldehído (CH_3CHO^+). Por lo tanto, la señal obtenida tiene contribución de ambas especies. La $m/z=15$ corresponde a grupos CH_3^+ provenientes de la ionización del acetaldehído a altos sobrepotenciales ($> 0.3 \text{ V}$). A bajos potenciales, la rotura del enlace C-C del etanol genera grupos $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ (ver mecanismo en apartado 1.2.3) [51, 88], que se pueden reducir y ser detectados en la $m/z=15$. Por lo tanto, la diferencia entre la corriente

iónica de las $m/z=44$ y la $m/z=15$ se corresponderá con la señal del CO_2 . La formación de ácido acético no se puede monitorizar por DEMS debido a que esta especie no es lo suficientemente volátil [51].

Como en las medidas de DEMS de la reacción de oxidación de CO_{ads} , la diferencia en la velocidad de barrido acentúa las diferencias en la corriente faradaica de ambos catalizadores. A velocidad de $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, el catalizador soportado en TiCN presenta un sobrepotencial de inicio de la oxidación menor que el de PtSn/C. Esta diferencia en potencial de inicio de la oxidación se aprecia también muy claramente en las dos corrientes iónicas evaluadas, observándose entonces un claro efecto promotor del soporte TiCN. Por otro lado, la diferencia relativa de corrientes iónicas de ambos catalizadores en la $m/z=44$ respecto a la $m/z=15$ parecería indicar que el catalizador **PtSn/TiCN está formando algo más de CO_2** que el PtSn/C. También en la $m/z=15$ a potenciales de aproximadamente 0.2 V se observa más corriente para el catalizador soportado en TiCN, lo que indicaría una **mayor rotura del enlace C-C**. De todas formas, la cuantificación de estas especies por DEMS es compleja por lo que sólo se puede extraer información cualitativa.

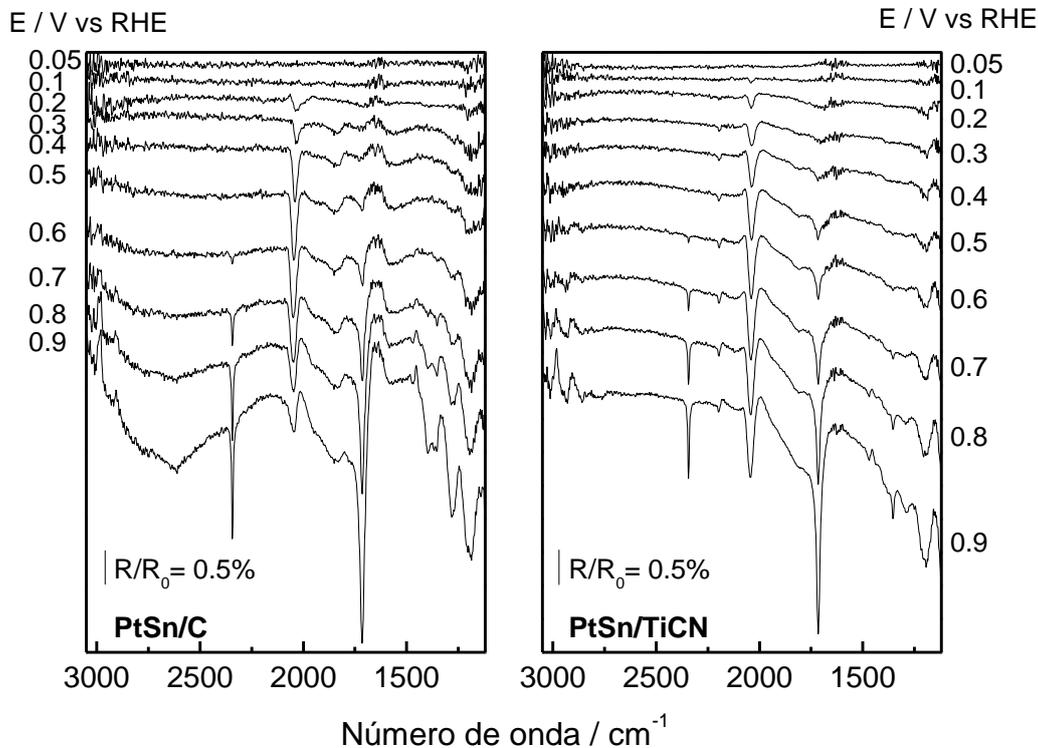


Figura 64. Espectros de FTIRS *in situ* correspondientes a la oxidación de etanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + EtOH 0.5 M . $R_0 = 0.1 \text{ V}$.

La reacción de electrooxidación de etanol también fue estudiada mediante FTIRS *in situ*. Los espectros obtenidos para cada catalizador se representan en la Figura 64. Se observa para los dos catalizadores la formación de diferentes bandas, tanto positivas como negativas. La asignación de las bandas se realizó a partir de información de esta reacción sobre electrodos de platino, obtenida en bibliografía [51, 52, 291]. Las dos bandas positivas que aparecen a números de onda de 2987 y 2908 cm⁻¹ corresponden al consumo de grupos CH_x. Estas bandas, entonces, se pueden corresponder con los grupos metilo del etanol que, al oxidarse, disminuyen su concentración, o bien con la oxidación de grupos CH_x provenientes de la rotura del enlace C-C del etanol a bajos potenciales [34]. En ambos catalizadores, estas bandas positivas se empiezan a observar alrededor de 0.6 V. Otras bandas que se observan claramente para ambos catalizadores son las bandas correspondientes a la formación de CO (tanto lineal a 2035 cm⁻¹ como puente a 1835 cm⁻¹) y, a potenciales mayores, la formación de CO₂. A 1713 cm⁻¹ los dos catalizadores presentan una banda muy intensa que se corresponde con los grupos carbonilo, tanto del ácido acético como del acetaldehído. En la región 1200-1500 cm⁻¹ aparecen diversas bandas correspondientes a diferentes vibraciones de acetaldehído y ácido acético/acetato. La asignación de las bandas se resume en la Tabla 12.

Tabla 12. Asignación de las bandas de los espectros de la Figura 64.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹) [51, 52, 291]
Grupos CH ₃ y CH ₂ (C-H str.)	2987 ; 2908 bandas positivas
Grupos COOH de ácido acético (O-H str.)	2625 banda ancha
CO ₂ (O-C-O asym. str.)	2343
N=C=O asym. str. soporte	2200
CO _L str.; CO _B str.	2035 ; 1835
Carbonilo de acetaldehído y ácido acético (C=O str.)	1713
Acetato (C-O asym. str.)	1398
Ácido acético, grupo COOH (C-O str.+ O-H def. acoplados)	1368 ; 1280
Acetaldehído (CH ₃ sym. def.)	1353
Pt-sulfato	1190

Comparando los espectros obtenidos en ambos catalizadores, se puede apreciar una **diferencia significativa en la región comprendida entre 1500 y 1200 cm^{-1}** . Mientras que el catalizador PtSn/C desarrolla hasta cuatro bandas diferentes, esta región se ve atenuada en los espectros del PtSn/TiCN y sólo se llega a diferenciar un pico estrecho. Por otro lado, la banda ancha asociada a la vibración O-H del ácido acético que aparece a 2625 cm^{-1} se detecta también sólo para el PtSn/C y a partir de 0.8 V. Para una mejor inspección de la región 1500-1200 cm^{-1} , esta zona del espectro obtenido a 0.9 V se representa ampliada en la Figura 65. A simple vista se observa que mientras la banda correspondiente al acetaldehído se mantiene en el catalizador PtSn/TiCN, las tres **bandas correspondientes a ácido acético o acetato disminuyen extremadamente**, hasta casi desaparecer. Esto, junto a la no aparición de la banda de ácido acético a 2625 cm^{-1} indica claramente que el catalizador soportado en TiCN está generando cantidades mínimas de ácido acético, a diferencia del **PtSn/C, que forma esta especie en mucha mayor extensión**.

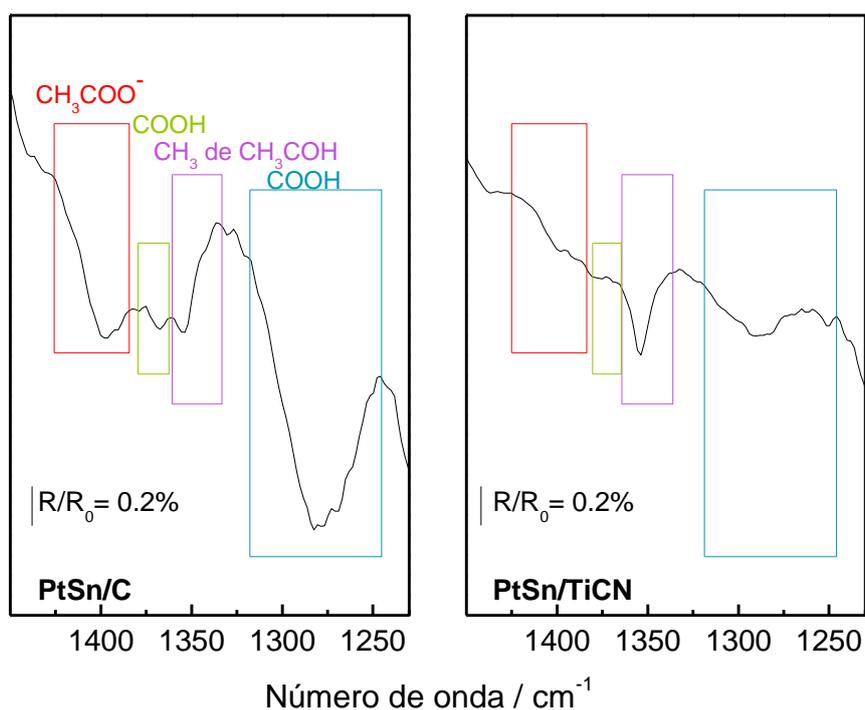


Figura 65. Ampliación del espectro de 0.9 V de la Figura 64 de cada catalizador en la región 1225-1450 cm^{-1} .

Esta **diferencia en la selectividad de productos** entre catalizadores, junto con **la mayor tolerancia al CO del catalizador PtSn/TiCN**, son muy probablemente las causantes de las diferencias observadas en actividad. Tanto las etapas de oxidación de CO_{ads} a CO_2 como de

oxidación de acetaldehído a ácido acético, que son las que presentan diferencias entre ambos catalizadores, son reacciones que se dan al final del mecanismo de oxidación de etanol y solo a sobrepotenciales elevados. Como las pendientes de Tafel superiores a $200 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ indican que la etapa limitante es la adsorción o deshidrogenación del etanol, las diferencias en las etapas posteriores del mecanismo, que son reacciones más rápidas, no afectan al valor de la pendiente y por este motivo, aunque los dos catalizadores presentan diferencias significativas en el mecanismo, desarrollan rectas de Tafel con prácticamente el mismo valor de pendiente. Esto también explica que en los voltamperogramas cíclicos de la Figura 62 sólo se observasen diferencias en actividad a elevados sobrepotenciales mientras que en las cronoamperometrías la diferencia se observaba en un amplio rango de potencial. Cuando el acetaldehído se oxida hasta ácido acético, se forman residuos de acetato que se quedan fuertemente adsorbidos en el platino, actuando como veneno catalítico. Teniendo en cuenta que PtSn/TiCN no genera prácticamente ni ácido acético ni acetato, y además es más tolerante al CO, se puede deducir que la **superficie del platino en este catalizador se encuentra mucho más limpia** que para el PtSn/C, de manera que la **frecuencia de recambio** de los sitios activos termina por ser **superior** y por ello se obtiene una densidad de corriente mayor. De esta manera, en las cronoamperometrías, el catalizador **PtSn/C** presenta una corriente significativamente menor porque **su superficie está más envenenada que la de PtSn/TiCN**.

Para explicar el porqué de la diferente selectividad, se pueden postular dos posibles hipótesis: la primera de ellas indicaría que el catalizador PtSn/TiCN podría tener unas características adecuadas para poder romper el enlace C-C del acetaldehído con mayor facilidad, de manera que esta molécula se rompería dando lugar a CO_{ads} y CH_x, ads en lugar de seguir oxidándose hacia ácido acético. Esto explicaría la ausencia de este último producto y la observación de mayor señal $m/z=44$ a altos potenciales y $m/z=15$ a bajos potenciales en las medidas de DEMS. La segunda hipótesis estaría relacionada con la morfología de los dos catalizadores. Como se discutió en el capítulo anterior, los catalizadores soportados en carbón Vulcan son muy porosos y con estructuras en forma de cavidades, mientras que el soporte de TiCN es mucho más cristalino con estructuras muy facetadas y planas y sin apenas porosidad. Estas diferencias morfológicas pueden afectar a la difusión de intermedios desorbidos y productos de reacción, de manera que se podría esperar que el acetaldehído desorbido se quedase retenido en la estructura porosa de PtSn/C un tiempo superior que en el caso de PtSn/TiCN, donde la morfología facilitaría que los productos desorbidos difundiesen rápidamente lejos del catalizador. De esta forma, sería más probable la re-adsorción del acetaldehído y posterior oxidación a ácido acético en el catalizador PtSn/C que en PtSn/TiCN. En este sentido, un par de

trabajos sobre oxidación de etanol y sus intermedios de reacción del grupo de la Dra. Iwasita [329, 330], estudiaron el efecto de la concentración de acetaldehído en la selectividad de productos obtenido, observando que a bajas concentraciones de acetaldehído la formación de ácido acético quedaba inhibida y el acetaldehído se rompía formando CO_{ads} y $\text{CH}_{\text{x, ads}}$. En estos trabajos se pueden observar espectros de FTIRS *in situ* muy parecidos a los obtenidos para PtSn/TiCN [329]. De esta forma, una menor concentración de acetaldehído cerca del catalizador PtSn/TiCN debido a que su morfología facilita la difusión de este producto hacia el sí del electrolito, podría explicar los resultados obtenidos.

5.3 Conclusiones

En este capítulo se han evaluado diferentes catalizadores bimetálicos para las reacciones de oxidación de CO adsorbido y etanol, así como el efecto de los soportes de TiCN en estas dos reacciones. En la primera parte del capítulo, se prepararon tres catalizadores de PtM/TiCN, siendo M estaño, rutenio e iridio, y se compararon con un catalizador de Pt/TiCN con y sin la activación superficial del soporte. Se pudo determinar que, aunque la presencia de óxidos superficiales en el soporte de TiCN ejerce también un marcado efecto promotor para la reacción de oxidación de etanol, el incremento de actividad observado está lejos del que presenta el catalizador PtSn/TiCN, indicando que en este caso, y a diferencia de la reacción de oxidación de metanol, no se puede prescindir del segundo metal.

También se evaluó el efecto de los tres metales co-catalizadores estudiados, deduciendo que mientras el iridio ejerce sólo un efecto electrónico y de deformación de la red cristalina del platino, para rutenio y estaño existe también un marcado efecto bifuncional. El estaño parece ser imprescindible tanto para la electrooxidación de CO_{ads} como para la oxidación de etanol después de largos tiempos de reacción, ya que sin una eliminación eficaz de los intermedios de reacción fuertemente adsorbidos, la actividad termina decayendo críticamente.

En la segunda parte del capítulo se estudió el efecto del soporte TiCN en catalizadores de PtSn, comparando la actividad de PtSn/TiCN con un catalizador soportado en carbón Vulcan. Para ello, primero se evaluaron los datos de caracterización obtenidos, para poder establecer que las características de ambos catalizadores los hacen comparables. Una vez corroborado este punto, se pudieron atribuir las diferencias observadas en actividad y mecanismos de reacción a

la presencia del soporte de TiCN. Se determinó que el soporte basado en titanio ejerce también un efecto promotor hacia la oxidación de CO en catalizadores bimetálicos PtSn, observándose una marcada contribución a menores potenciales que en el catalizador PtSn/C. El análisis de PtSn/TiCN por FTIRS *in situ* permitió observar, en este caso, la presencia de grupos oxigenados adsorbidos en la superficie del soporte a potenciales tan bajos como 0.1V, lo que se relacionó con la mejor tolerancia al CO de este catalizador. Además, se detectó que la vibración del enlace C-O en el catalizador PtSn/TiCN es más débil, demostrando la presencia de un efecto electrónico del soporte.

Finalmente, y en lo que respecta a la electrooxidación de etanol, se observó una significativa diferencia en selectividad de productos entre ambos catalizadores. Se pudo comprobar que el PtSn/TiCN prácticamente no forma ácido acético ni acetatos, lo que, junto a la mejor tolerancia al CO, hace que la superficie de este catalizador se encuentre mucho más libre de especies fuertemente adsorbidas. Esto provoca que el catalizador PtSn/TiCN tenga una mayor frecuencia de recambio (TOC, *turnover frequency*) y explica la mayor actividad electrocatalítica observada, sin modificar, sin embargo, la etapa limitante de la velocidad de reacción. Para explicar el motivo por el cual no se forma prácticamente ácido acético en el catalizador PtSn/TiCN, se han propuesto varias hipótesis basadas en las diferencias morfológicas y electrónicas de este catalizador y en el mecanismo de electrooxidación de etanol.

6. Catalizadores bimetálicos para pilas regenerativas en una unidad

6 Catalizadores bimetálicos para pilas regenerativas en una unidad

En este capítulo se evalúan diferentes catalizadores bimetálicos soportados en TiC, TiCN y TiN para su aplicación en electrodos de oxígeno para pilas de combustible regenerativas en una unidad (URFC). Como se ha descrito extensamente en la introducción de la tesis doctoral (capítulo 1), los materiales más activos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido presentan actividades extremadamente bajas para la reacción de evolución de oxígeno (OER) y viceversa. Por lo tanto, para conseguir buenos catalizadores para el electrodo de oxígeno, se ha optado por preparar catalizadores bimetálicos con un componente muy activo para la ORR (platino) y otro componente activo para la OER (Iridio/óxido de iridio, rutenio/óxido de rutenio y tantalio/óxido de tantalio) [161, 163, 331]. Se espera, entonces, que los catalizadores presenten dos tipos de sitios activos diferentes; uno para cada una de las reacciones de interés, lo que hace que se conozcan como catalizadores bifuncionales.

Por otro lado, es habitual que los catalizadores para la OER, y en consecuencia los catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno, estén compuestos de nanopartículas sin soportar [161, 164, 331-333]. Esto es debido a que el carbón, y también muchos otros materiales, se corroen en los potenciales de operación durante la OER [166]. En este capítulo se estudia la posibilidad de utilizar los materiales basados en titanio como soporte catalítico para estas reacciones. La primera parte del capítulo se centra en el estudio del efecto del soporte catalítico en catalizadores bimetálicos de platino-iridio. En la segunda parte del capítulo, se evalúa el efecto del segundo metal, M, en catalizadores bimetálicos Pt-M soportados en TiCN.

6.1 Efecto del soporte en catalizadores bifuncionales de Platino-Iridio

En esta primera parte del capítulo se prepararon tres catalizadores bifuncionales platino-irido soportados sobre TiC, TiCN y TiN. La carga nominal es de un 20% másico de metal (platino+irido) con una relación atómica Pt:Ir de 3:1. Los catalizadores se nombraron como

PtIr/TiC, PtIr/TiCN y PtIr/TiN. El catalizador PtIr/TiCN evaluado en este capítulo es el mismo que el utilizado para el estudio de la oxidación de CO_{ads} y etanol del capítulo 5.

6.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados

Los valores de composición química obtenidos por ICP-OES se resumen en la Tabla 13. Tanto el catalizador soportado en TiC como en TiCN incorporan una cantidad de metal igual al valor nominal, mientras que cuando el soporte es TiN, la incorporación es menor (14 %). Esta menor incorporación de metal puede estar relacionada con el valor considerablemente menor de área específica BET que presenta este soporte ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por lo que respecta a la relación atómica entre platino e iridio, los tres catalizadores presentan valores parecidos, siendo ligeramente menor para el catalizador PtIr/TiCN.

Tabla 13. Composición química de los catalizadores obtenida por ICP-OES y tamaño medio de las nanopartículas calculado a partir de las imágenes de TEM.

	PtIr/TiC	PtIr/TiCN	PtIr/TiN
Carga metálica (% másico)	20	20	14
Relación atómica Pt:Ir	2.5:1	2.0:1	2.4:1
Tamaño de nanopartícula (nm)	2.8±0.6	3.2±0.9	2.6±0.7

La Tabla 13 resume también los valores obtenidos de tamaño de nanopartícula medio para cada uno de los catalizadores. Estos valores se calcularon a partir del recuento en las imágenes obtenidas por TEM. La Figura 66 muestra una selección representativa de estas imágenes. Destaca que el tamaño de las nanopartículas es parecido en los tres catalizadores. En el caso de PtIr/TiCN, el valor obtenido es ligeramente superior, debido a que las nanopartículas en este caso no son completamente esféricas sino que presentan forma alargada. Esto conlleva una mayor desviación en el cálculo del tamaño medio de nanopartícula y también la obtención de valores ligeramente superiores.

El estado químico del Pt, Ir y Ti superficiales de los electrocatalizadores ha sido evaluado por XPS. Los valores de energía de ligadura de nivel interno de Pt 4f, Ir 4f y Ti 2p y el porcentaje relativo a cada especie se resumen en la Tabla 14. Al igual que ocurría en los catalizadores de Pt sobre los soportes de titanio de los capítulos anteriores, los valores de XPS indican que el

platino, cuando está soportado sobre TiCN, se encuentra en un estado de oxidación ligeramente más reducido que sobre TiC y TiN. En los valores de nivel energético de Ir4f, se observa una mayor proporción de iridio oxidado en la superficie del catalizador PtIr/TiN.

En cuanto a los valores del nivel energético del Ti 2p, se obtienen valores parecidos para los soportes TiC y TiN y, de nuevo, una mayor cantidad de titanio en su estado de oxidación reducido para el catalizador PtIr/TiCN.

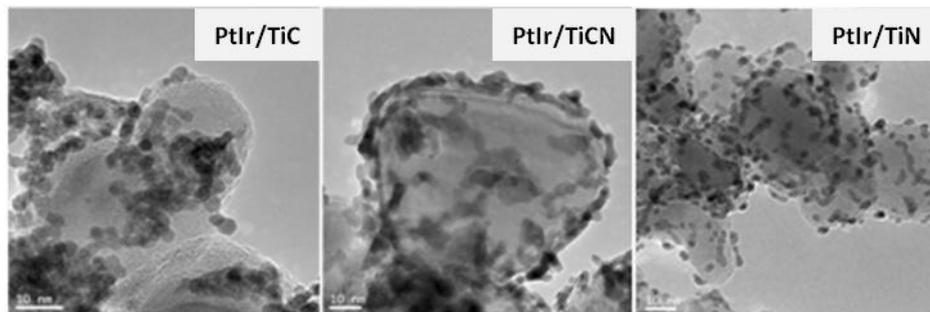


Figura 66. Imágenes de TEM representativas de los tres catalizadores sintetizados.

Tabla 14. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

		PtIr/TiC	PtIr/TiCN	PtIr/TiN
Pt 4f	Pt(0)	70.9 eV (71%)	71.0 eV (82%)	71.0 eV (64%)
	Pt(II)	72.5 eV (18%)	72.5 eV (13%)	72.3 eV (27%)
	Pt(IV)	74.1 eV (11%)	74.0 (5%)	73.6 eV (9%)
Ti 2p	Especie reducida	454.7 eV (16%)	454.8 eV (41%)	454.9 eV (16%)
	Ti(CN) _x O _{1-x}	456.4 eV (15%)	456.4 eV (16%)	456.4 eV (24%)
	TiO ₂	458.1 eV (69%)	458.3 eV (43%)	458.2 eV (60%)
Ir 4f	Ir (0)	60.9 eV (72%)	60.9 eV (77%)	59.8 eV (69%)
	Ir (IV)	62.4 eV (28%)	62.3 eV (23%)	61.6 eV (31%)

La Figura 67 muestra los difractogramas de rayos X de los tres catalizadores. Se puede observar que en los tres casos se detectan picos de difracción muy intensos correspondientes a las fases cristalinas de los soportes (TiC (JPCDS 00-006-0614), TiC_{0.7}N_{0.3} (JPCDS 00-042-1489) y TiN (JPCDS 00-038-1420)). Adicionalmente, se observan unos pequeños picos de difracción correspondientes a la fase cristalina platino f.c.c (JPCDS 00-004-0802). Estos picos de platino

son muy anchos, debido al pequeño tamaño de las nanopartículas metálicas. Por este motivo, no se puede descartar la presencia del patrón de difracción del iridio f.c.c (JPCDS 00-001-1212), que presenta picos de difracción a ángulos de difracción ligeramente superiores a los de los picos de difracción del platino f.c.c.. Aunque se determinó la presencia superficial de esta especie por XPS, en ninguno de los casos se observan picos de difracción correspondientes al óxido de iridio, IrO_2 , debido probablemente a que la cantidad presente en el volumen total (bulk) de la nanopartícula bimetalica es muy baja o se encuentra en estructura amorfa.

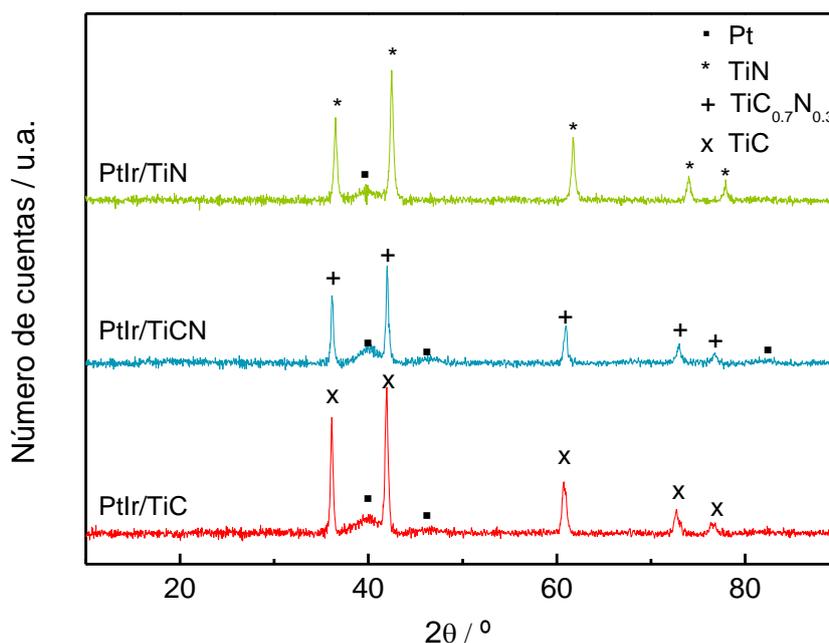


Figura 67. Difractogramas de rayos X obtenidos para los tres catalizadores sintetizados.

6.1.2 Actividad electrocatalítica de los catalizadores sintetizados

Para la evaluación de la actividad catalítica de los tres catalizadores, se estudió por separado la ORR y la OER. Siempre se realizaron primero las medidas de ORR y seguidamente las de OER, ya que el potencial alcanzado es superior en este segundo caso (> 1.5 V). De esta manera, si el catalizador se degrada durante la OER, la medida de ORR no se ve afectada. Para la ORR, el electrolito se saturó con O_2 , mientras que las medidas de OER se realizaron con el electrolito saturado con N_2 . Las medidas de ORR se registraron mediante voltamperometrías cíclicas entre 1.2 V y 0.2 V, mientras que las medidas de OER se registraron mediante una voltamperometría lineal desde 0.6 hasta 1.6 V. En el caso de la ORR, se decidió empezar la voltamperometría en el potencial superior (1.2 V) y no en el inferior, como es habitual [334], para poder obtener una mejor determinación del potencial de inicio de la reducción. Por este mismo motivo, se

representa el barrido hacia potenciales menores, o barrido catódico, y no el barrido hacia potenciales superiores, o barrido anódico. Hay que tener en cuenta que, como ya se vio en los capítulos anteriores, los soportes TiC y TiCN presentan un pico de oxidación entre 0.9-1.3 V. De esta forma, si la voltamperometría se realizase a partir de 0.2 V y registrando el barrido anódico, se obtendrían curvas en las cuales la corriente de reducción alrededor del potencial de inicio de la ORR (0.8-1.0 V) se superpondría con el inicio de la corriente de oxidación del soporte. Esto haría que se obtuviese un perfil sinusoidal y la determinación del potencial de inicio de la reducción se haría muy complicada. Sin embargo, registrando los voltamperogramas “al revés”, es decir, empezando en el potencial superior, la superficie de los soportes TiC y TiCN queda completamente pasivada desde el inicio y no se detecta, entonces, el pico de oxidación. Por lo tanto, se puede determinar con mayor facilidad el potencial de inicio de la reducción.

La Figura 68 muestra los perfiles voltamperométricos obtenidos para cada uno de los catalizadores durante la ORR (panel inferior). En el panel superior, se representa la corriente registrada en el anillo de platino al mantenerse éste constante a 1.2 V a lo largo de todo el proceso. De esta manera, las corrientes registradas estarán relacionadas con la oxidación del peróxido de hidrógeno formado en el disco y que ha difundido hasta el anillo.

Comparando los tres catalizadores sintetizados, se observan **diferencias significativas según el soporte** de titanio utilizado. **El catalizador PtIr/TiCN es el que presenta la actividad más elevada hacia la ORR.** El potencial de inicio de la reducción es significativamente superior en este catalizador. Esto se observa también muy claramente en la corriente del anillo, donde se detecta la formación de H_2O_2 a un potencial superior en el catalizador soportado en TiCN que en el resto. El hecho de que el catalizador Pt/TiCN sea el que presenta los metales en superficie en un estado de oxidación más reducido en comparación con los soportados en TiC y TiN, como se determinó por XPS, podría tener alguna relación con este incremento de actividad.

Destaca también que para PtIr/TiCN se obtiene un perfil de ORR convencional, con un *plateau* a grandes sobrepotenciales (0.2-0.5 V). Sin embargo, esto no es así en los otros dos catalizadores, donde no se llega a alcanzar la corriente límite. El hecho de que no se alcance la corriente límite puede estar dado por dos motivos principales; uno sería que la reacción no prosiga completamente hacia la obtención de agua y se formen en su lugar grandes cantidades de peróxido de hidrógeno. La formación de peróxido de hidrógeno en lugar de agua conlleva el intercambio de dos electrones en lugar de cuatro y, por lo tanto, cuando se forman grandes cantidades de H_2O_2 , se obtienen corrientes inferiores. La otra posible explicación sería que

existan serios problemas de difusión del oxígeno hacia el catalizador o una cinética de reacción mucho más lenta de lo habitual en el platino. Para poder intentar discernir entre ambas causas, la corriente registrada en el anillo es de gran ayuda. En este caso, se puede comprobar que PtIr/TiCN y PtIr/TiN generan cantidades de peróxido parecidas entre ambos. Los valores obtenidos indican que para ambos catalizadores, aproximadamente **un 1% de la corriente** (a 0.2 V y calculado con la ecuación (41)) **está relacionada con la formación de H₂O₂**. Estos valores son considerablemente bajos. Sin embargo, **para PtIr/TiC se observa que la cantidad de peróxido de hidrógeno formada es superior**. En este caso, se corresponde con prácticamente un 4.5% de la corriente. Por lo tanto, parece que en el catalizador PtIr/TiC existe algún tipo de impedimento que dificulta la completa reducción del peróxido de hidrógeno a agua. Sin embargo, en todos los casos los valores de peróxido de hidrógeno formados están lejos de ser mayoritarios. Por lo tanto, las bajas corrientes obtenidas en el rango 0.2-0.5 V tienen que estar relacionadas con algún **impedimento cinético o difusional**.

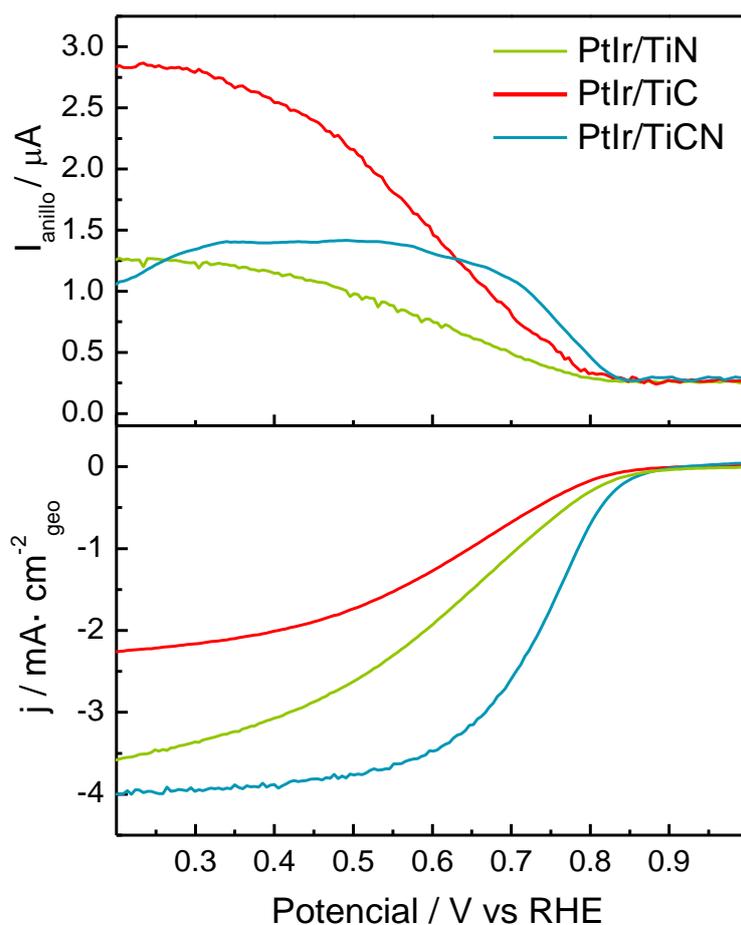


Figura 68. Actividad de los tres electrocatalizadores en la ORR en H₂SO₄ 0.5 M. Panel inferior: corriente del disco durante la voltamperometría cíclica a 0.002 V·s⁻¹ y velocidad de rotación de 1600 rpm. Barrido catódico. Panel superior: señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a un potencial constante de 1.2 V.

Para estudiar este aspecto en más detalle, se registraron experimentos de ORR a diferentes velocidades de rotación (400, 625, 900, 1600 y 2500 rpm) y se calcularon las representaciones de Koutecky-Levich mediante la ecuación (40). Las rectas obtenidas se representan en la Figura 69. Se observa que todos los catalizadores presentan un impedimento cinético a este potencial, ya que ninguna de las rectas cruza la ordenada en 0. Sin embargo, para el catalizador soportado en TiC, la corriente cinética es considerablemente menor.

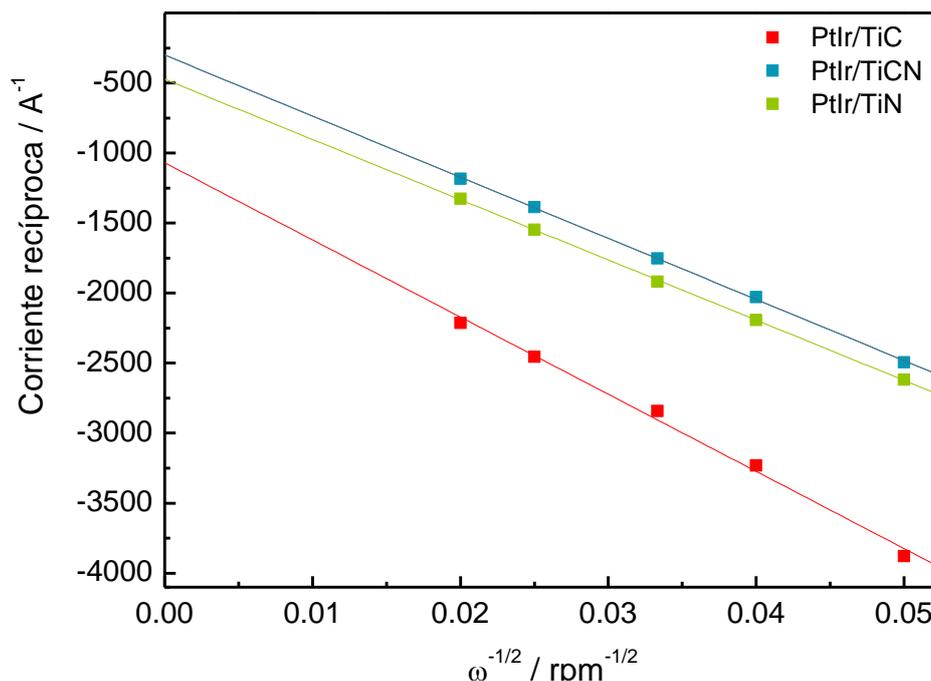


Figura 69. Representaciones de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las corrientes a 0.2 V en las voltamperometrías lineales de la ORR a diferentes velocidades de rotación.

En la Figura 70 se representan las actividades en la OER para los tres catalizadores; las corrientes obtenidas en el disco en el panel inferior y las corrientes registradas en el anillo en el superior. Se observa que el **catalizador PtIr/TiCN también presenta el mejor comportamiento electrocatalítico**. También en este caso, se representan las corrientes obtenidas en el disco en el panel inferior y las corrientes registradas en el anillo en el superior. Para estas medidas, la corriente del disco se normalizó por la masa de metal noble incorporada (platino+iridio). El anillo se mantuvo durante toda la medida a un potencial de 0.4 V y su señal fue diferenciada para apreciar mejor los cambios registrados. Al mantener el potencial del anillo de platino en 0.4 V, la señal registrada corresponde a la reducción del oxígeno formado en el disco y que ha difundido hacia el anillo. De esta manera, la señal del anillo permite

diferenciar entre la corriente anódica correspondiente a la formación de oxígeno de otras corrientes anódicas, por ejemplo aquellas relacionadas a la oxidación del soporte catalítico. Cabe destacar que en caso de formarse alguna especie soluble de titanio, platino o iridio fruto de la corrosión del catalizador, éstas se podrían reducir en el anillo y darían también señal. En este sentido, se puede apreciar que en el rango de potencial 1.0-1.2 V, se detecta en el disco una corriente de oxidación en los catalizadores soportados en TiC y TiCN que, como ya se ha visto en capítulos anteriores, está relacionada con la oxidación del soporte formando especies pasivantes. Vemos que, en este caso, el anillo no presenta señal en este rango de potenciales, indicando que no le llega ninguna especie que se pueda reducir a 0.4 V.

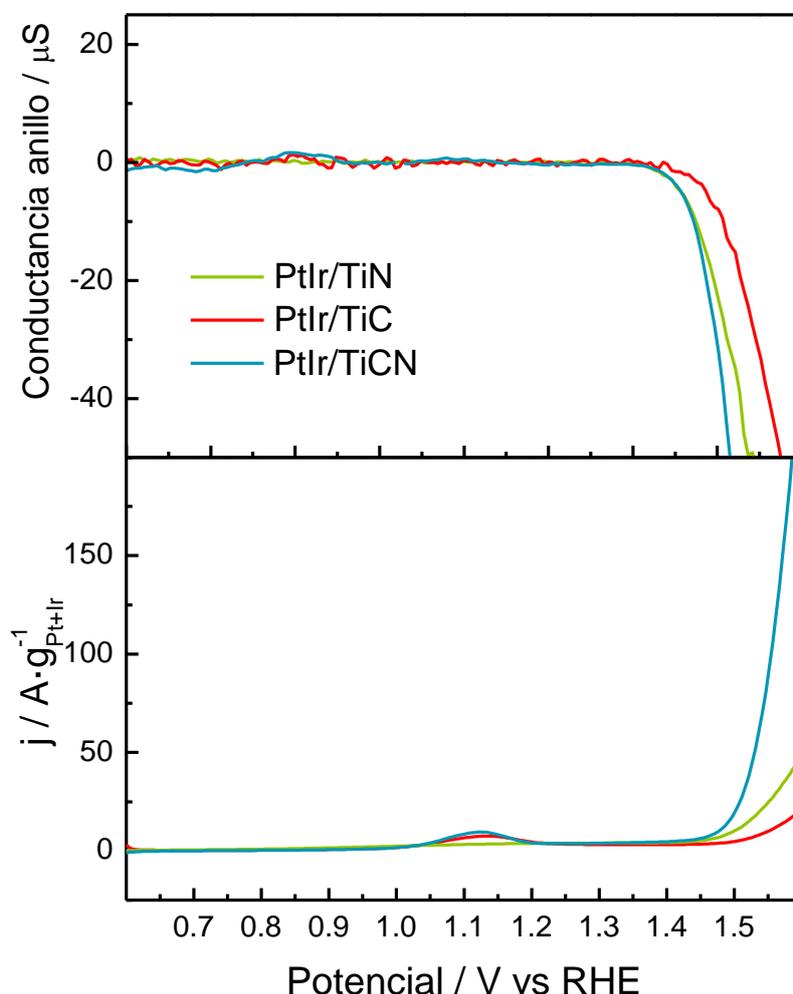


Figura 70. Actividad de los tres electrocatalizadores en la OER en H_2SO_4 0.5 M. Panel inferior: corriente del disco durante la voltamperometría lineal a $0.002 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y velocidad de rotación de 1600 rpm. Panel superior: derivada de la señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a potencial constante de 0.4 V.

Comparando la actividad de los tres catalizadores, de nuevo se observan diferencias significativas en función del soporte catalítico utilizado. **La corriente obtenida en el catalizador PtIr/TiCN es considerablemente superior a la de los otros dos catalizadores.** Por lo que respecta al potencial de inicio de la reacción, se observa que este valor es superior para el catalizador soportado en TiC. Estas diferencias se observan mucho más claramente en la corriente diferenciada del anillo (conductancia del anillo). En este caso, se puede apreciar que **para PtIr/TiCN y PtIr/TiN, la formación de oxígeno empieza exactamente en el mismo potencial,** mientras que para PtIr/TiC se da aproximadamente 0.1 V después. De nuevo, parece evidente que **la cinética de reacción es más lenta en los catalizadores soportados en TiN y TiC que en TiCN.**

6.1.3 Estabilidad de los catalizadores sintetizados

La utilización de catalizadores soportados para el electrodo de oxígeno no está muy extendida debido a los problemas de corrosión de los materiales utilizados como soportes. Por lo tanto, el desarrollo de materiales capaces de aguantar estas condiciones altamente corrosivas sería un gran avance para obtener catalizadores con un mejor aprovechamiento de los metales nobles. En este sentido, es muy importante determinar si los catalizadores con soportes basados en titanio evaluados en los apartados anteriores son estables en las condiciones experimentales. Para ello, se realizaron unos pequeños test de estabilidad consistentes en evaluar la pérdida de área de los catalizadores después de someterlos a diferentes tratamientos (Figura 71). Se registró un voltamperograma “blanco inicial” antes de las medidas de actividad de ORR y OER. Después se realizaron diferentes tratamientos. El primero de ellos (paso a) son las propias medidas de actividad realizadas, con lo que al finalizar la evaluación de los catalizadores para ORR y OER se registró un segundo blanco. El paso b consistió en aplicar 250 ciclos de un voltamperograma entre 0.6 y 1.1 V con el electrolito saturado con O_2 y con una velocidad de barrido de $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En este paso las condiciones son parecidas a las de la ORR. Al finalizar este proceso, se eliminó el oxígeno del electrolito saturándolo con N_2 y se registró el tercer blanco. El paso c consistió en realizar una cronoamperometría a 1.6 V durante 6000 segundos con el electrolito saturado con N_2 , simulando así el proceso de OER. Al finalizar, se registró el cuarto blanco. La última etapa del test de estabilidad, paso d, consistió en realizar una cronoamperometría de reducción durante 12000 segundos a 0.05 V y registrar después el último de los blancos. El área en este caso se calculó integrando el blanco entero, es decir que no se corresponde con la ECSA sino que tiene también en cuenta la región de la doble capa

capacitiva. De esta manera, la degradación de los soportes y del iridio será también tenida en cuenta.

Los cinco blancos obtenidos para cada catalizador se representan en la Figura 71. También los valores de % de área respecto al valor inicial se resumen en la Tabla 15. Se puede observar que, mientras **los catalizadores soportados en TiC y TiCN tienen un comportamiento parecido**, el catalizador soportado en el nitruro de titanio se desactiva mucho más. En los tres catalizadores, la mayor pérdida de área viene dada después de las medidas de actividad, seguramente debido, en gran parte, a la disolución de especies inestables en las primeras excursiones a potenciales elevados. Sin embargo, mientras Ptlr/TiC y Ptlr/TiCN se mantienen más o menos estables después de los pasos b y c, el catalizador **Ptlr/TiN sigue perdiendo área de forma considerable**, hasta la práctica completa desaparición del perfil de adsorción/desorción de hidrógeno en el platino (región de 0.05-0.4 V). También el ancho de la doble capa capacitiva se ve muy afectado, indicando que **la degradación afecta también al soporte**. En cambio, para los catalizadores soportados en TiC y TiCN sólo se puede apreciar pequeñas disminuciones en el ancho de la zona de la doble capa capacitiva, lo que parece indicar que **estos dos soportes son más resistentes**.

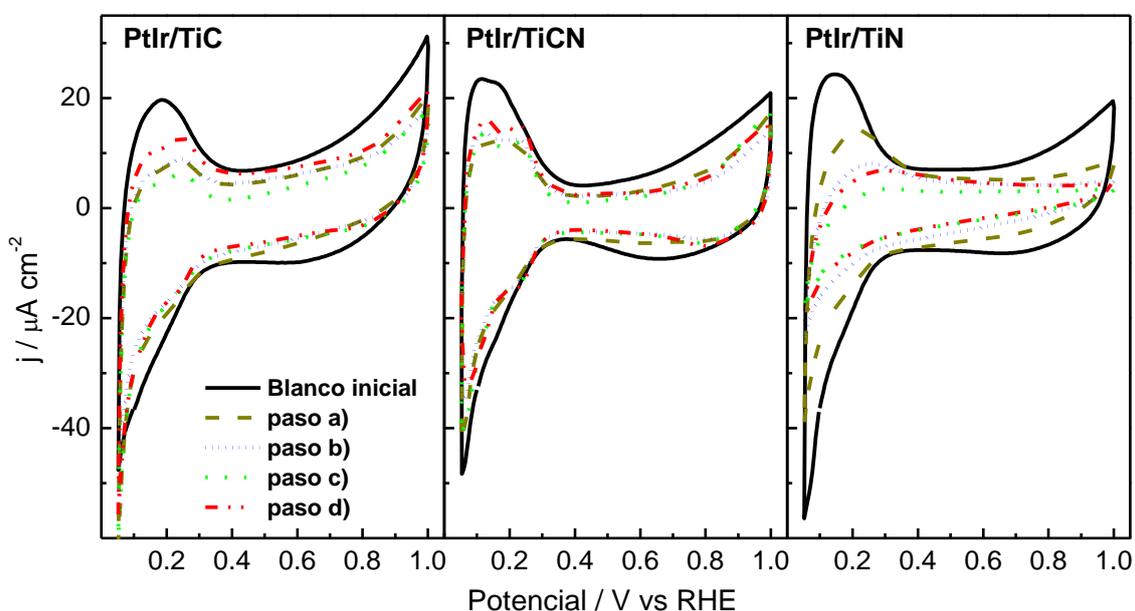


Figura 71. Voltamperometrías cíclicas “blanco” de los tres electrocatalizadores después de los distintos pasos del test de estabilidad. H_2SO_4 0.5 M y $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Paso a: al finalizar las medidas de actividad, paso b: 250 ciclos entre 0.6 y 1.1 V con el electrolito saturado con O_2 , paso c: cronoamperometría de 6000 segundos a 1.6 V con el electrolito saturado con N_2 , paso d: cronoamperometría durante 12000 segundos a 0.05 V con el electrolito saturado con N_2 .

En el último de los pasos del test de estabilidad, correspondiente a la etapa de reducción, se observa una notable **recuperación de área** en los tres catalizadores. Para los catalizadores soportados en TiC y TiCN, la recuperación da lugar a valores de área del orden de los obtenidos después de las medidas de actividad. Esto parece indicar que, o bien se re-depositan los metales disueltos, o bien una porción del metal que quedó recubierta e inaccesible durante el test de estabilidad pasa a ser accesible de nuevo durante esta última etapa. Este aspecto, junto con un análisis más detallado de la estabilidad de estos materiales, se abordará en el capítulo 7.

Tabla 15. Evolución del área de los catalizadores a lo largo de los diferentes pasos del test de estabilidad, expresado en porcentaje sobre el valor de área inicial.

	PtIr/TiC	PtIr/TiCN	PtIr/TiN
Blanco inicial	100%	100%	100%
Paso a	67 %	69 %	62 %
Paso b	63 %	64 %	41 %
Paso c	57 %	65 %	27 %
Paso d	71 %	70 %	33 %

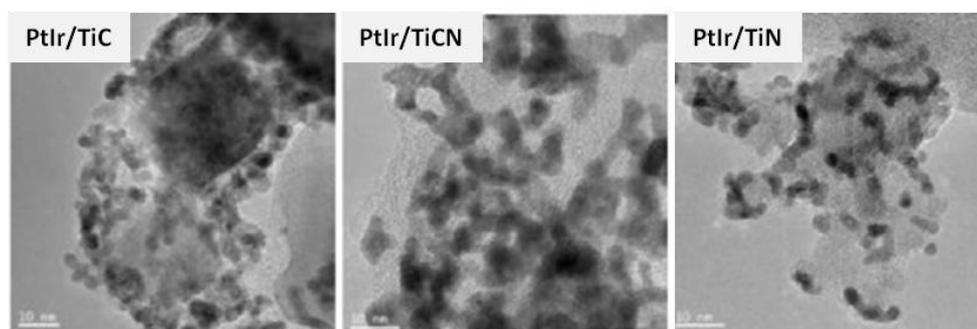


Figura 72. Imágenes TEM de los catalizadores después del test de estabilidad.

En la Figura 72 se observan imágenes de TEM de los tres catalizadores usados. Una vez terminado el test de estabilidad, la tinta catalítica se recogió con una espátula y se observó en el TEM. Se puede ver que, para los tres catalizadores, la cantidad de nanopartículas metálicas es parecida a la inicial. Esto indica que **la pérdida de ECSA durante el test de estabilidad no es**

debida principalmente a la disolución o desprendimiento de las nanopartículas sino, muy probablemente, al crecimiento de óxidos de titanio del soporte.

Los resultados obtenidos en esta primera parte del capítulo parecen indicar claramente que el catalizador soportado en **TiCN es el que tiene un mejor compromiso entre actividad y estabilidad**. Es el más activo tanto en la ORR como en la OER, seguido del PtIr/TiN. Sin embargo, el PtIr/TiN presenta una gran pérdida de ECSA durante el test de estabilidad, lo que indica que el catalizador no es estable, mientras que el catalizador PtIr/TiCN es el que mejor soportó el test de estabilidad aplicado. Por este motivo, se eligió el soporte de TiCN para el estudio del efecto del segundo metal en la segunda parte de este capítulo.

6.2 Efecto del segundo metal en catalizadores bifuncionales soportados en TiCN

Después de comprobar que el TiCN es el soporte catalítico que presenta un mejor compromiso entre actividad y estabilidad, en esta sección se estudia el efecto del segundo metal en la actividad catalítica de los catalizadores basados en Pt y soportados sobre TiCN. Se eligieron el rutenio, el iridio y el tantalio como segundos metales. La actividad del iridio/óxido de iridio y el rutenio/óxido de rutenio sin soportar para la OER, ha estado ampliamente estudiada en los últimos años [149, 152, 155, 335, 336]. Se conoce que el rutenio y su óxido RuO_2 son los materiales más activos para esta reacción, pero sufren disolución masiva a potenciales muy cercanos a los de la evolución [152, 300]. El óxido de iridio, IrO_2 , sin embargo, es mucho más estable, pero menos activo. El tantalio se eligió porque su óxido es incluso más estable que el de iridio, aunque su actividad es, en principio, también menor. De todas maneras, hay pocos estudios en bibliografía de la utilización del tantalio para la OER [160, 337, 338]. Aunque la actividad de estos materiales en forma de láminas o materiales masivos está bien estudiada, no se ha estudiado con mucho detalle el efecto que puede tener utilizar nanopartículas soportadas en la actividad y estabilidad del electrodo de oxígeno [151].

Los catalizadores se sintetizaron con una carga nominal de metales (platino+M; M=Ir, Ta, Ru) del 20% en masa y una relación atómica Pt:M igual a 3:1. Los catalizadores de rutenio e iridio son los utilizados en el capítulo 5 para la oxidación de etanol, mientras que el de tantalio se utilizó exclusivamente en este capítulo.

6.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados

Los valores de composición química de los catalizadores obtenidos mediante ICP-OES se resumen en la Tabla 16. Hay que destacar que tanto para el catalizador de rutenio como para el de tantalio, la cantidad de metales incorporados es menor, siendo el déficit mayoritariamente debido al segundo metal M.

Tabla 16. Composición química de los catalizadores obtenida por ICP-OES.

	PtRu/TiC	PtIr/TiCN	PtTa/TiN
Carga metálica (%másico)	14	20	10
Relación atómica Pt:Ir	4.9:1	2.0:1	4.8:1

En la Figura 73 se representan los histogramas calculados junto con una imagen de TEM representativa de cada uno de los catalizadores. El grado de aglomeración y tamaño promedio de las nanopartículas calculado a partir de las imágenes TEM obtenidas resultó ser muy parecido para los catalizadores con iridio y tantalio. Por el contrario, el catalizador de platino:rutenio está formado por nanopartículas con un tamaño superior.

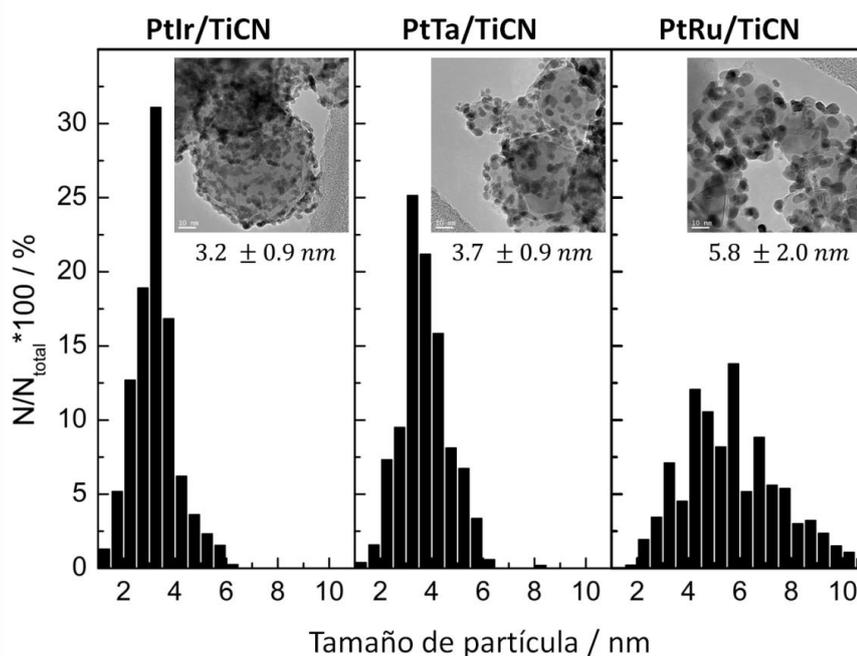


Figura 73. Imágenes de TEM representativas de los tres electrocatalizadores e histogramas de distribución de tamaño de nanopartícula obtenidos a partir de las imágenes TEM.

Los difractogramas de rayos X de los tres catalizadores se representan en la Figura 74. Todos ellos presentan los picos de difracción del TiCN con estructura cúbica y también otra serie de picos menos intensos y más anchos correspondientes al platino f.c.c. La presencia de óxidos metálicos sólo se puede detectar inequívocamente para el rutenio, mientras que para el tantalio no se observan picos de difracción correspondientes a ninguna fase de este metal. Esto confirmaría que la cantidad de tantalio incorporada es extremadamente baja y que seguramente se encuentra en forma de óxidos amorfos.

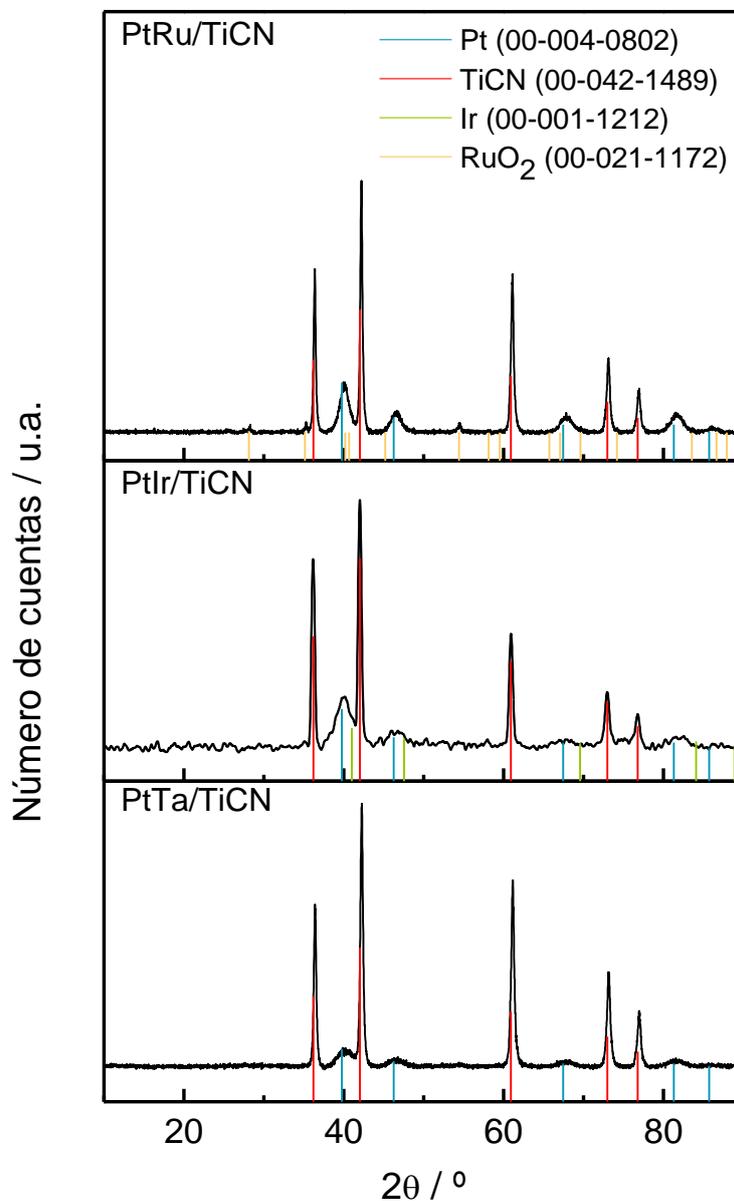


Figura 74. Difractogramas de rayos X obtenidos para los tres catalizadores sintetizados. Entre paréntesis se indican las referencias JPCDS de las diferentes fases.

El estado de oxidación de la superficie del catalizador se analizó mediante XPS. La Tabla 17 resume los datos obtenidos en este análisis. Se pueden observar los valores de los máximos de pico obtenidos y también la proporción de las diferentes contribuciones en la deconvolución de cada pico. En general, el estado de oxidación superficial, tanto del platino como del titanio, es muy parecido en los tres catalizadores, indicando que la presencia del segundo metal no parece tener un efecto muy significativo. Las mayores diferencias se observan en el estado de oxidación del segundo metal; mientras que para tantalio y rutenio predominan las especies oxidadas, la mayor parte del iridio parece encontrarse en su forma metálica. Como ya se ha explicado en el capítulo anterior, el estudio del rutenio es dificultoso, debido a que sus dos picos principales coinciden con el carbono 1s y el titanio 2p, respectivamente. Por este motivo no se pudo calcular el porcentaje relativo de óxido de rutenio y sólo se pudo determinar que ésta es la especie predominante.

Tabla 17. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes en las deconvoluciones de los espectros de XPS de los catalizadores.

		PtRu/TiCN	PtIr/TiCN	PtTa/TiCN
Pt 4f _{7/2}	Pt(0)	71.4 eV (79%)	71.0 eV (82%)	71.3 eV (76%)
	Pt(II)	73.0 eV (15%)	72.5 eV (13%)	72.8 eV (18%)
	Pt(IV)	74.5 eV (6%)	74.0 eV (5%)	74.4 eV (6%)
Ti 2p _{3/2}	TiCN	455.4 eV (40%)	454.8 eV (41%)	455.2 eV (37%)
	Ti(CN) _x O _{1-x}	457.0 eV (15%)	456.4 eV (16%)	456.8 eV (15%)
	TiO ₂	458.8 eV (45%)	458.3 eV (43%)	458.7 eV (47%)
Segundo metal		Ru 3p _{3/2}	Ir 4f _{7/2}	Ta 4f _{7/2}
	M (0)	Minoritario*	60.9 eV (77%)	0 %
	M óxido	Mayoritario*	62.3 eV (23%)	26.3 eV (100%)

6.2.2 Actividad de los catalizadores sintetizados

Los voltamperogramas cíclicos “blanco” de los tres electrocatalizadores se pueden observar en la Figura 75. Se incluye también el voltamperograma cíclico de un catalizador Pt/TiCN, que se utilizará en la ORR y OER como referencia. Concretamente, este catalizador es el mismo utilizado para la oxidación de CO_{ads} y etanol en el capítulo 5. Se observan grandes diferencias en la forma de la señal en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno (0.05-0.3 V). En los

catalizadores de PtIr y PtRu prácticamente no se observan los típicos picos del platino de adsorción/desorción de hidrógeno en sitios con orientación (110) y (100), indicando que hay una **interacción directa entre el platino y el segundo metal**, ya sea debido a que el segundo metal bloquea los sitios con orientación (110) y (100) o a que existe una fuerte interacción electrónica entre ambos. Sin embargo, para el catalizador de tantalio el blanco obtenido presenta el perfil típico del platino, lo que parece indicar que no existe una fuerte interacción entre el platino y la fase de óxido de tantalio.

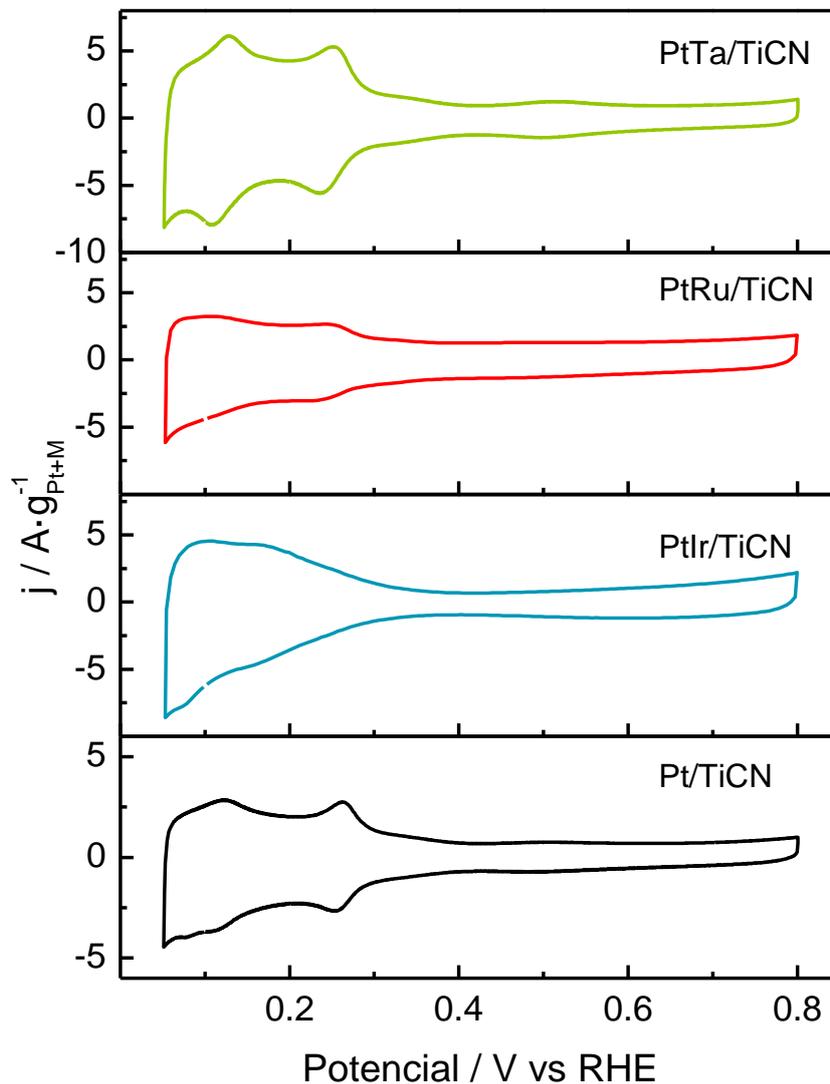


Figura 75. Voltamperogramas “blanco” de los tres catalizadores en H_2SO_4 0.5 M y a $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los resultados obtenidos en las medidas de ORR de los catalizadores se muestran en la Figura 76. En la parte inferior de la figura se representa la señal del disco obtenida a 1600 rpm,

mientras que el panel superior corresponde a la señal registrada en el anillo de platino. Para una mejor evaluación de los resultados, se ha añadido también la señal correspondiente a un catalizador Pt/TiCN.

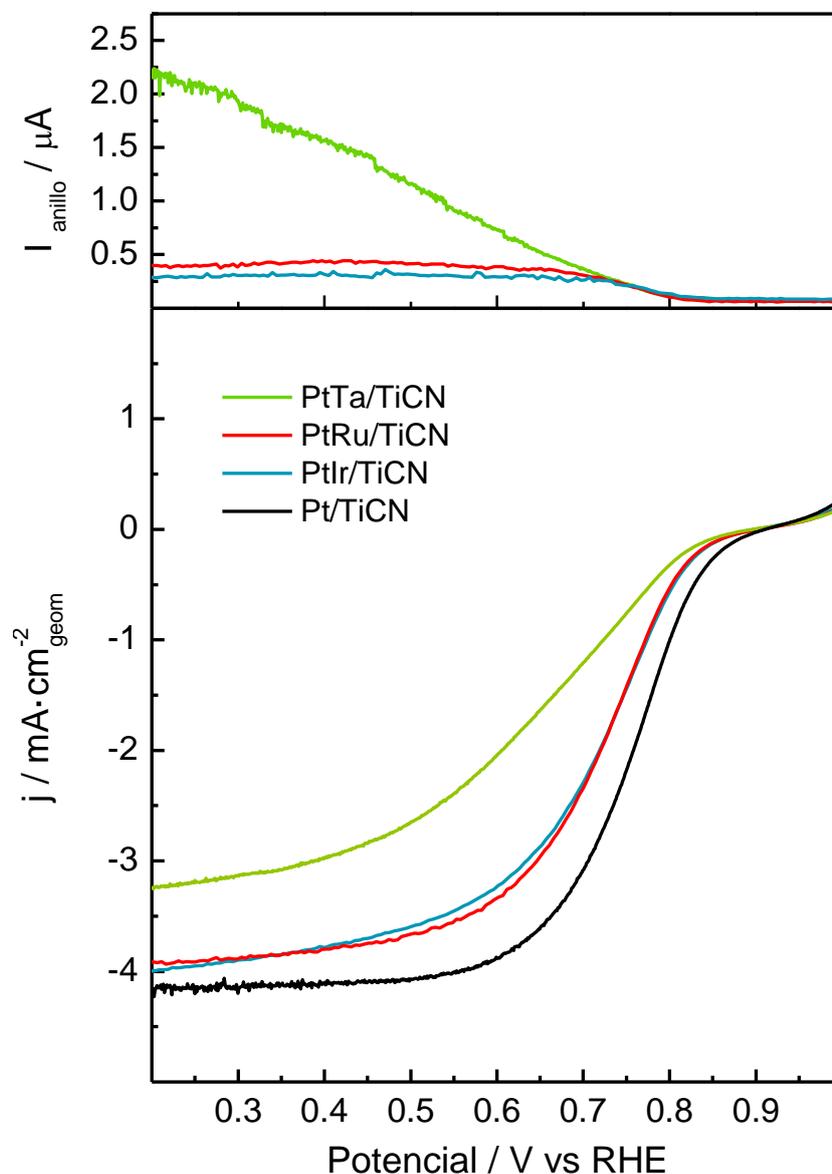


Figura 76. Actividad de los tres electrocatalizadores en la ORR en H_2SO_4 0.5 M. Panel inferior: corriente del disco durante la voltamperometría cíclica a $0.002 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y velocidad de rotación de 1600 rpm. Barrido catódico. Se incluye la medida del catalizador Pt/TiCN del capítulo 5 como referencia. Panel superior: señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a un potencial constante de 1.2 V.

En las señales obtenidas en el disco, se puede observar que **la incorporación de un segundo metal causa en todos los casos un descenso de la actividad catalítica** respecto al catalizador

Pt/TiCN, seguramente por la presencia de óxidos del segundo metal, que cubren centros activos de platino. Este descenso es parecido para el iridio y el rutenio, mientras que es muchísimo más acusado para el caso del tantalio. También en este caso, el experimento de ORR se realizó a diferentes velocidades de rotación. Esto permitió obtener las representaciones de Koutecky-Levich, que se presentan en la Figura 77. Se observa que la cinética de reacción se ve ligeramente afectada respecto al catalizador Pt/TiCN al incorporar los segundos metales rutenio e iridio, y mucho más cuando se incorpora el tantalio.

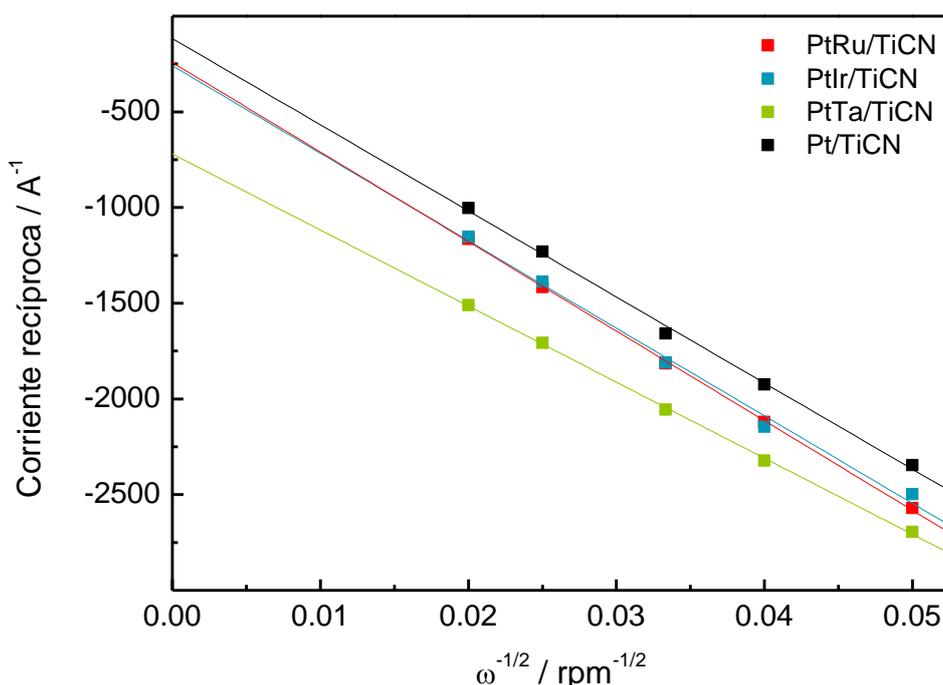


Figura 77. Representaciones de Koutecky-Levich obtenidas a partir de las corrientes a 0.2 V en las voltamperometrías lineales de la ORR a diferentes velocidades de rotación.

La cantidad de peróxido de hidrógeno detectada en el anillo (Figura 76) es también muy superior para el catalizador de tantalio que para los catalizadores PtRu/TiCN y PtIr/TiCN. Estos resultados hacen pensar que la presencia de óxido de tantalio dificulta considerablemente la completa reducción del oxígeno a agua, probablemente mediante el impedimento de la correcta difusión de reactivos y la readsorción del peróxido de hidrógeno para su posterior reducción a agua.

Las curvas para la reacción de evolución de oxígeno (OER) de los tres electrocatalizadores binarios se muestran en la Figura 78. De nuevo, se incluye el catalizador Pt/TiCN a modo de comparación. El panel inferior de la figura muestra las señales obtenidas en el disco durante

los experimentos de OER a 1600 rpm, mientras que el panel superior presenta la derivada de la corriente del anillo registrada a 0.4 V. Se observa que para la OER, las diferencias según el segundo metal añadido son mucho más significativas. En este caso, el potencial de inicio de la oxidación varía muy significativamente dependiendo del segundo metal incorporado. Para el catalizador de rutenio, la OER comienza a un potencial de 1.375 V, para PtIr/TiCN alrededor de 1.450 V y para PtTa/TiCN y Pt/TiCN es prácticamente inexistente en el rango de potenciales estudiado. Se puede observar que las señales del anillo de PtTa/TiCN y Pt/TiCN no se ven prácticamente alteradas en todo el rango de potencial, lo que indica que el incremento de corriente en el disco a partir de 1.5 V está relacionado con otros procesos anódicos diferentes a la OER.

Por lo que respecta a la actividad de los catalizadores de rutenio e iridio, **los potenciales de inicio de oxidación obtenidos coinciden con los reportados para depósitos y nanopartículas de iridio y óxido de rutenio** [151, 152]. En consecuencia, se puede concluir que **ni la presencia de platino ni la del soporte de TiCN parecen afectar negativamente la actividad** de las fases activas para la OER.

Destaca también que en la señal del catalizador PtRu/TiCN hay un punto de inflexión en la corriente del disco alrededor de 1.475 V. A partir de este potencial, la señal deja de subir de forma exponencial para incrementar de manera más bien lineal. Este punto de inflexión se observa también en el anillo. Al estar diferenciado, se detecta como un mínimo en la conductancia. Esta modificación de la actividad catalítica de PtRu/TiCN estaría relacionada con la **disolución del óxido de rutenio**. En este sentido, estudios de disolución mediante SFC-ICP-MS detectaron que la disolución masiva de RuO_2 empieza alrededor de 1.5 V [152]. Para nanopartículas de RuO_2 se ha reportado también que la disolución es completa, de manera que se pierde completamente la actividad catalítica a potenciales superiores a 1.5 V [151]. Sin embargo, no parece ser así para el catalizador PtRu/TiCN, ya que **la corriente sigue incrementando, aunque de forma más lenta**.

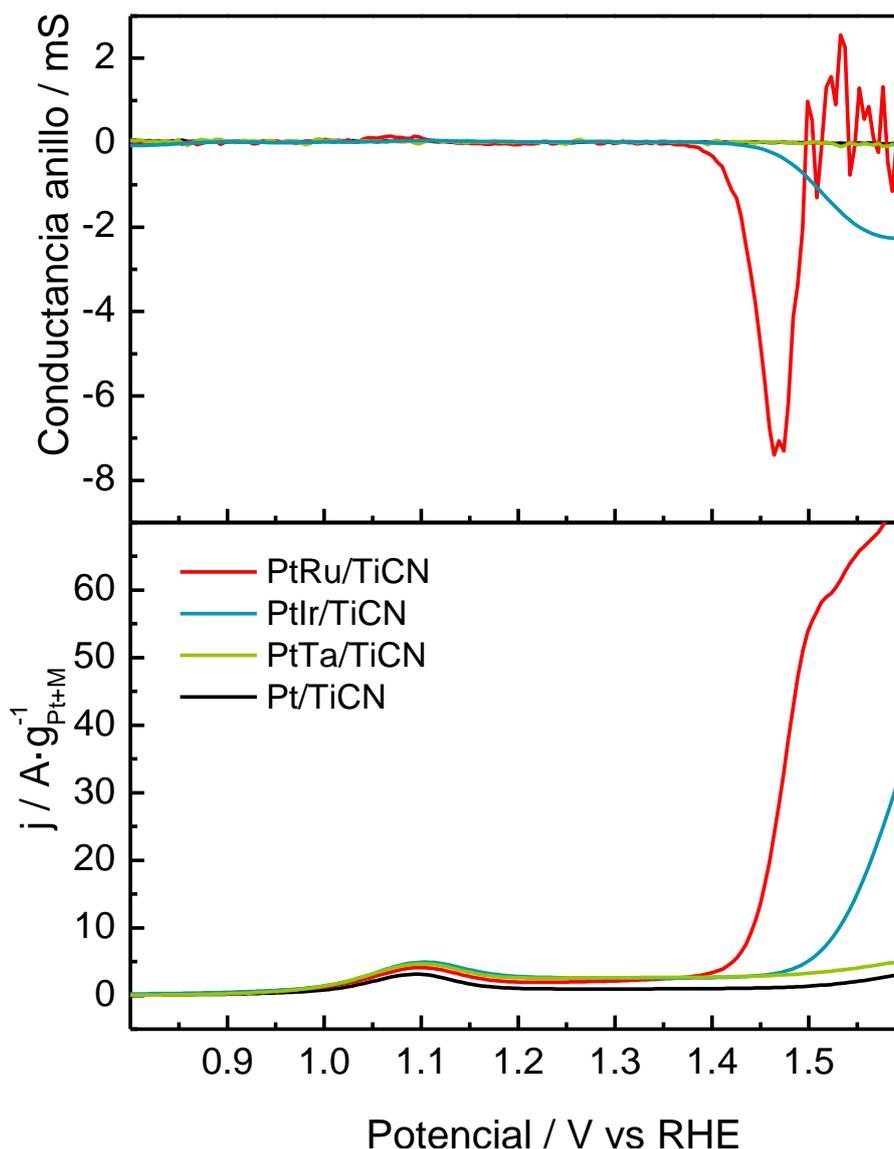


Figura 78. Actividad de los tres electrocatalizadores en la OER en H_2SO_4 0.5 M. Panel inferior: corriente del disco durante la voltamperometría lineal a $0.002 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y velocidad de rotación de 1600 rpm. Panel superior: derivada de la señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a potencial constante de 0.4 V.

Para estudiar este aspecto con un poco más de profundidad, la actividad de PtRu/TiCN se comparó con la de un catalizador comercial de RuO_2 nanoparticulado y sin soportar (Alfa Aesar) medido exactamente bajo las mismas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 79. Se comprueba que, efectivamente, **las nanopartículas de RuO_2 pierden completamente su actividad a altos sobrepotenciales, mientras que el catalizador PtRu/TiCN sigue evolucionando oxígeno.** Parece, entonces, que el soporte basado en titanio y/o la presencia de platino **estabilizan las fases de rutenio**, impidiendo su completa disolución. Destaca también la obtención de corrientes significativamente mayores para el

catalizador soportado en TiCN que para las nanopartículas de RuO₂ sin soportar. Esto indica que la presencia de un soporte catalítico ayuda a la correcta dispersión de la fase activa y a un mayor aprovechamiento del óxido del metal noble.

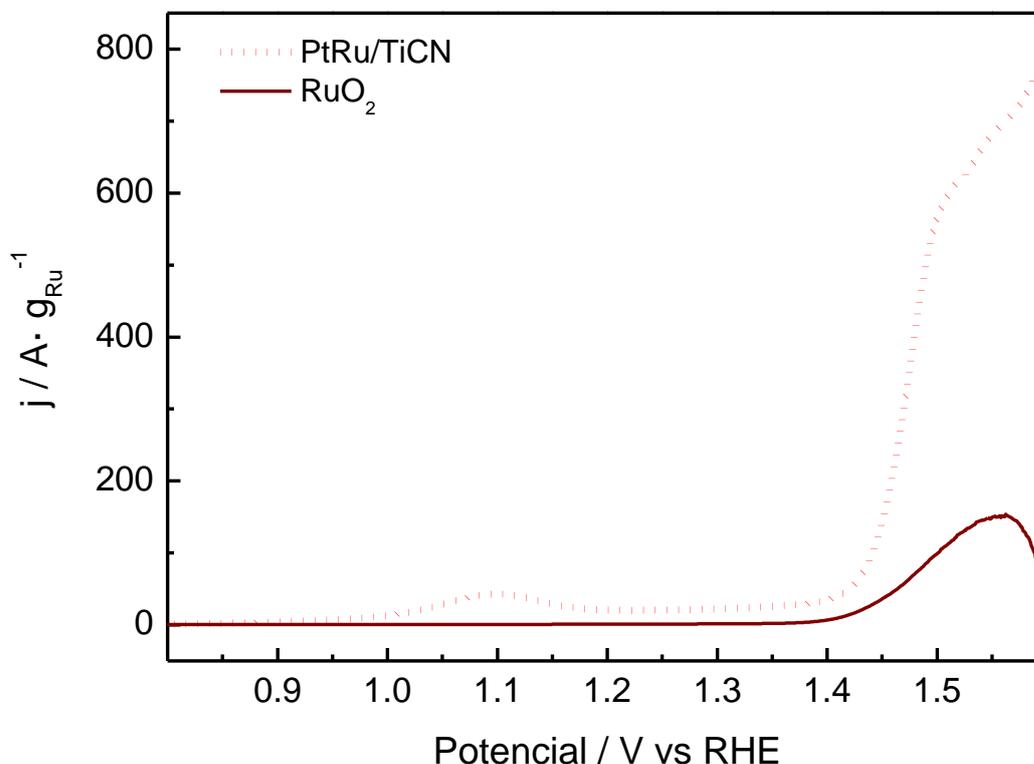


Figura 79. Actividad del catalizador PtRu/TiCN comparada con un catalizador comercial RuO₂ en la OER en H₂SO₄ 0.5 M. Voltamperometría lineal a 0.002 V·s⁻¹ y velocidad de rotación de 1600 rpm.

6.2.3 Estabilidad de los catalizadores sintetizados

Para estudiar la estabilidad, el catalizador PtRu/TiCN fue sometido al mismo test que los catalizadores de PtIr del apartado anterior. La Figura 80 muestra una comparación entre el catalizador PtIr/TiCN y PtRu/TiCN. Se representa el porcentaje de área inicial en cada uno de los pasos del test de estabilidad. De nuevo, el área fue calculada integrando el área completa del blanco, con lo que se tiene en cuenta el ancho de la doble capa capacitiva y, por lo tanto, la degradación del soporte y del iridio o rutenio. Se puede comprobar que **el comportamiento del catalizador de rutenio es muy parecido al del iridio**. Este resultado no concuerda con los obtenidos para catalizadores sin soportar, en los cuales el óxido de rutenio es mucho menos

estable que el iridio y sus óxidos [152, 155]. Por consiguiente, estos resultados parecerían estar en la línea con los obtenidos en la OER de PtRu/TiCN, donde se observó una estabilización de la fase de rutenio. De todas formas, con los resultados obtenidos no se puede discernir si la pérdida de área que sufren los catalizadores es debida a la disolución del platino, del iridio y del rutenio o está relacionada con la degradación del soporte y el consiguiente desprendimiento de nanopartículas. Es posible que la degradación sea debida, en ambos casos, mayoritariamente a la corrosión de TiCN.

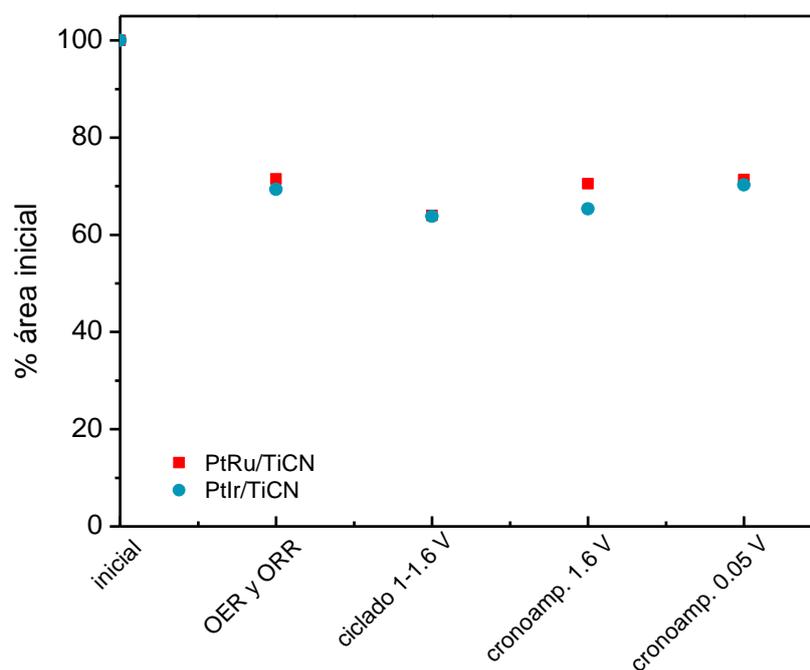


Figura 80. Pérdida de ECSA a lo largo del test de estabilidad.

Los catalizadores fueron analizados por TEM después de aplicar los test de estabilidad. Tanto para el catalizador PtIr/TiCN como para el PtRu/TiCN se observó un incremento del tamaño medio de nanopartícula de alrededor de 1 nm. Adicionalmente, se observó en algunas zonas la presencia de un **recubrimiento delgado alrededor de las nanopartículas metálicas**. Este recubrimiento, que no se observó en ningún punto en el catalizador fresco, presenta el mismo contraste que el soporte, lo que hace pensar que podrían ser óxidos o hidróxidos de titanio. En la Figura 81 se presentan algunas imágenes para el catalizador PtRu/TiCN. En la parte superior las imágenes corresponden al catalizador fresco, antes de las medidas electroquímicas. En las imágenes inferiores, que corresponden al catalizador usado, se pueden apreciar las zonas en las que se detectó este recubrimiento de las nanopartículas.

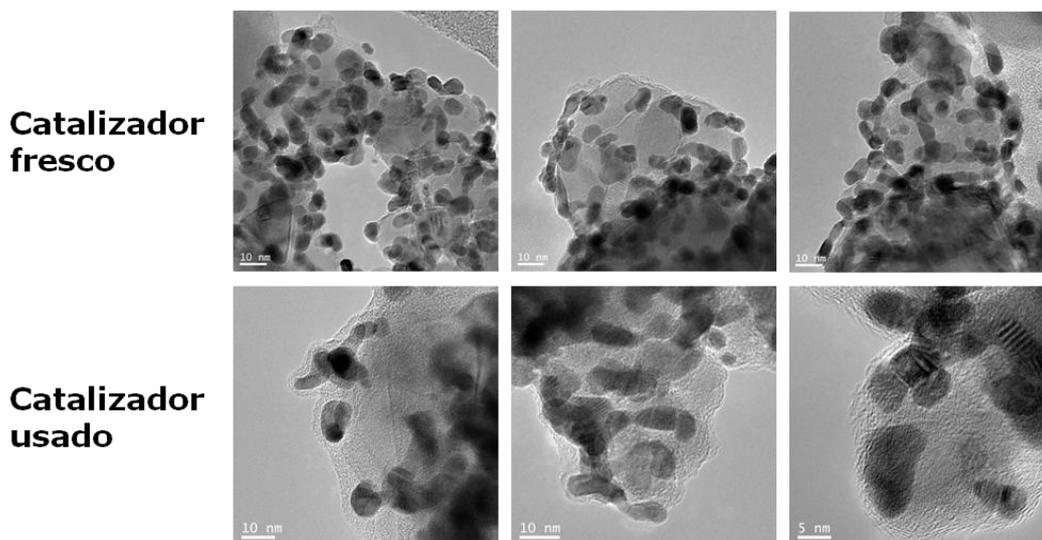


Figura 81. Imágenes TEM del catalizador PtRu/TiCN antes y después de las medidas de actividad y estabilidad.

6.3 Conclusiones

En este capítulo se ha abordado la utilización de los soportes basados en titanio para catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno, es decir, para la OER y la ORR. En la primera parte del capítulo se estudió el efecto de los tres soportes utilizados a lo largo de la tesis. Para ello se prepararon catalizadores bimetálicos de platino-iridio. Las medidas de ORR y OER mostraron que en ambos casos el catalizador más activo es el soportado en TiCN, seguido del PtIr/TiN. Teniendo en cuenta que la cantidad de peróxido de hidrógeno generada no es muy elevada para ninguno de los tres catalizadores, las diferencias de actividad tienen que ser debidas a problemas de difusión o a un impedimento cinético.

Los catalizadores fueron sometidos también a un pequeño test de estabilidad, que mostró que el catalizador soportado en TiN se degrada con mayor facilidad que el resto. Se observó también una recuperación significativa del área de los catalizadores PtIr/TiCN y PtIr/TiC después de una etapa de reducción.

Tanto los datos de actividad como de estabilidad llevan a concluir que el TiCN es el soporte más adecuado para su uso en catalizadores bifuncionales, ya que presenta el mejor compromiso entre actividad y estabilidad. Por este motivo, la segunda parte del capítulo, correspondiente a la evaluación del efecto del segundo metal, se realizó en catalizadores soportados en este material. En este apartado, se estudiaron catalizadores bimetálicos PtRu,

PtIr y PtTa soportados sobre el TiCN. Para la ORR se observó que la incorporación del segundo metal causa en los tres casos un detrimento de la actividad del platino. Las diferencias en actividad más notables se observaron para la OER, debido a que es en esta reacción donde las fases del segundo metal son activas. Los valores de potencial de inicio de la reacción obtenidos coinciden con los establecidos en bibliografía para los respectivos materiales en forma de depósitos delgados y nanopartículas. Esto último indica que la presencia de platino y del soporte no afecta a la actividad de estos materiales. Sin embargo, se observaron diferencias notables en cuanto a la estabilidad. Los test de estabilidad aplicados al PtRu/TiCN dieron desactivaciones parecidas a las del PtIr/TiCN. Por otro lado, el catalizador PtRu/TiCN demostró ser más resistente a la disolución del rutenio que las nanopartículas de rutenio y óxido de rutenio sin soportar, lo que indica que el soporte y la presencia de platino estabilizan este metal y/o sus óxidos.

7. Estabilidad electroquímica de Pt/TiCN

7 Estabilidad electroquímica de Pt/TiCN

Como ya se ha venido comentando a lo largo de la tesis, mediante cálculos teóricos se ha establecido que la interacción ente los soportes basados en carburos y nitruros de titanio y las nanopartículas de metales nobles no es debido a fuerzas de van der Waals como en el caso de nanopartículas de platino sobre carbón, sino que es mucho más fuerte. Se ha propuesto que se trata de un enlace covalente con un cierto desplazamiento de la nube electrónica hacia las nanopartículas de metales nobles [314]. De hecho, en los capítulos anteriores, se ha observado, mediante XPS, esta fuerte interacción entre los soportes basados en titanio y nanopartículas de platino, y se ha correlacionado con una mejora de la actividad catalítica de los catalizadores en diversas reacciones de oxidación. Sin embargo, queda por ver si esta fuerte interacción platino-soporte tiene también efectos en la estabilidad de los catalizadores, debido a un mejor anclaje de las nanopartículas en el soporte, por ejemplo. Por otro lado, aunque en bibliografía se suelen presentar los nitruros y carburos de metales de transición como materiales más estables que el carbón [166, 167], hay pocos estudios completos sobre la durabilidad de los carburos y nitruros de titanio en medios electroquímicos [221, 250, 255, 256].

Por este motivo, en este capítulo se estudia la estabilidad del catalizador monometálico Pt/TiCN y se compara con un catalizador Pt/C sintetizado siguiendo el mismo protocolo. Se decidió centrar el estudio en el catalizador soportado en TiCN debido a que este soporte es el que se ha venido utilizando en más ocasiones a lo largo de la tesis.

Para el estudio de estabilidad, se aplicaron varios test de degradación acelerados convencionales en una celda de tres electrodos y también se utilizaron las técnicas IL-STEM y SFC-ICP-MS para obtener más información del proceso, tanto de los mecanismos de degradación como de la extensión de la disolución de los metales. Las medidas fueron realizadas en el grupo del Dr. Mayrhofer en el Max-Planck-Institut für Eisenforschung durante una estancia de investigación de tres meses.

7.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.

Se sintetizaron dos electrocatalizadores con un 20% en peso nominal de platino soportados, respectivamente, en carbón Vulcan y TiCN. Estos catalizadores se caracterizaron por TEM, XPS, ICP-OES y XRD. Los resultados de la caracterización se resumen en la Tabla 18. En esta ocasión, la cantidad de platino incorporada en ambos catalizadores es prácticamente igual, lo que facilitará enormemente los estudios de disolución de platino. Por lo que respecta al tamaño de partícula y su dispersión calculados por TEM, así como el grado de aglomeración de las nanopartículas de platino, cabe destacar que se obtuvieron valores en la línea de los obtenidos hasta ahora, en donde el tamaño de partícula es ligeramente superior en el catalizador soportado en TiCN. La aglomeración inicial de las nanopartículas de platino también es superior en este catalizador. Por lo que respecta a las medidas de XPS, se observó de nuevo el desplazamiento del pico de Pt 4f en el catalizador Pt/TiCN, indicando el efecto SMSI y también, como en los capítulos anteriores, una ligera mayor proporción de Pt(0) en este catalizador. El estado de la superficie del soporte TiCN es también el habitual, con una proporción parecida de especie reducida y óxidos. Los difractogramas de rayos X obtenidos coinciden con los presentados en la Figura 32.

Tabla 18. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

		Pt/C	Pt/TiCN	
ICP-MS	Carga de platino (% másico)	18.6	18.8	
TEM	Tamaño de partícula (nm)	3.5 ± 1.1	4.2 ± 1.3	
XPS	Pt 4f _{7/2}	Pt (0)	71.3 eV (71%)	70.6 eV (78%)
		Pt (II)	72.8 eV (20%)	72.1 eV (16%)
		Pt (IV)	74.6 eV (9%)	73.6 eV (6%)
	Ti 2p _{3/2}	TiCN reducido	-	454.6 eV (47%)
		Oxcarburo/oxinitruro	-	456.3 eV (16%)
		TiO ₂	-	458.2 eV (37%)

7.2 Test de degradación acelerados

Para empezar el estudio de estabilidad, se decidió aplicar a los catalizadores test de degradación acelerados en una celda electroquímica de tres electrodos convencional. Estos test pretenden simular, en unas pocas horas, el funcionamiento de una pila de combustible a lo largo de su vida útil. Se ha reportado en bibliografía que la degradación sufrida por los catalizadores sometidos a estos protocolos es comparable a la sufrida por los mismos catalizadores en una pila de combustible y a largo plazo [286]. Por lo tanto, permiten predecir, en relativamente poco tiempo y de manera sencilla, el comportamiento de los electrocatalizadores a lo largo de toda su vida útil. Diferentes organismos internacionales como el US Department of Energy (US DoE) y la Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ) han establecido protocolos recomendados para el estudio de la degradación de los electrocatalizadores [286, 287]. En nuestro caso, partiendo de las recomendaciones de estos dos organismos y las características de los catalizadores a estudiar, se diseñaron tres protocolos de degradación acelerados diferentes, que serán utilizados a lo largo de todo el capítulo. Los test utilizados son:

- TDA 1: 10000 ciclos a $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ entre **0.05 y 1.0 V**. En este test no se sobrepasa los 1.0 V de potencial para no afectar de forma extensiva el soporte. Se ha determinado previamente que los ciclados entre estos límites de potencial son óptimos para estudiar los mecanismos de degradación que afectan principalmente a las nanopartículas de platino (movilidad, aglomeración, Ostwald Ripening, desplazamiento del soporte... apartado 1.3.3.1) [303, 339].

- TDA 2: 10000 ciclos a $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ entre **1.0 y 1.4 V**. Este protocolo pretende estudiar de forma exclusiva la degradación del soporte. A potenciales superiores a 1.0 V, la superficie del platino se encuentra pasivada por óxidos e hidróxidos, de manera que, en este caso, las nanopartículas de platino no estarán continuamente sometidas a oxidación-reducción sino que mantendrán una superficie estable. Por otro lado, en esta región de potencial, ambos soportes sufren procesos de degradación. El soporte de carbón Vulcan sufre corrosión de forma significativa a potenciales mayores de 1.2 V [244, 340] mientras que TiCN sufre, como se observó en el capítulo 4, un proceso de pasivación con el máximo de pico a 1.15 V y su posterior corrosión a potenciales mayores (apartado 1.3.3.2).

- TDA 3: 10000 ciclos a $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ entre **0.4 y 1.4 V**. Este protocolo abarca un rango mayor de potencial. En este caso se evalúa, entonces, tanto el efecto de la degradación del soporte

como de las nanopartículas de platino. Sin embargo, no es solo una combinación de los dos test anteriores, sino que es un protocolo mucho más agresivo y en el cual el mecanismo de degradación principal son el desprendimiento y disolución de las nanopartículas y la corrosión del soporte [303].

Para cada test de degradación, se fue calculando el ECSA después de diferentes números de ciclos. Se calculó el ECSA inicial y luego de 100, 1000, 2000, 3000, 5000, 7000, 10000. Finalmente, se aplicó una etapa de reducción consistente en dejar el electrodo a 0.05 V durante 20 minutos y después se calculó el ECSA por última vez. Para cada test y catalizador, se realizaron dos tipos de medidas, el primero calculando el ECSA en cada pausa de ciclado a partir de un voltamperograma cíclico registrado a baja velocidad de barrido (integración de la región de H₂ del blanco) y el segundo realizando un experimento de oxidación de CO_{ads} en cada pausa.

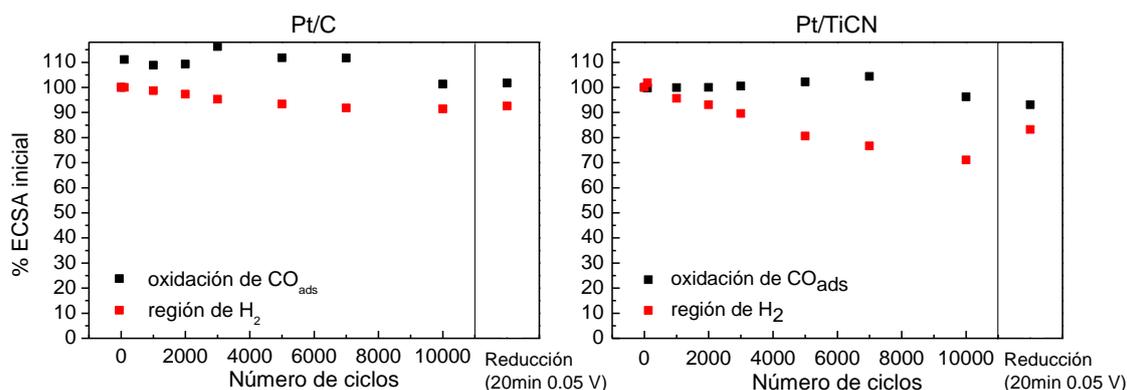


Figura 82. Resultados del test de degradación acelerado 1 de los dos catalizadores. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

La evolución del ECSA en función del número de ciclos de cada test aplicado se representa en la Figura 82, Figura 83 y Figura 84. En este caso, se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. En la Figura 82, se representan los valores para **el test de degradación acelerado 1**. Se observa que para ambos catalizadores **la pérdida de ECSA** después de 10000 ciclos es **mínima**, y que hay diferencias significativas dependiendo si el ECSA se calcula a partir de la integración de la región de hidrógeno del blanco o a partir de un experimento de oxidación de CO_{ads}. Esto se explica debido a que mientras para el cálculo del ECSA obtenido a partir de la integración de la región de hidrógeno de los blancos, el ciclado se interrumpe solo el tiempo de registrar 3 ciclos a 0.02 V·s⁻¹, para el cálculo del ECSA a partir de los experimentos de oxidación de CO_{ads}, el electrodo se somete a un total de 35 minutos a un

potencial de 0.1 V. De esta manera, se pueden dar proceso como la redeposición del platino disuelto durante los 35 minutos a 0.1 V o la recuperación del ECSA mediante otros mecanismos que se discutirán en más detalle a continuación. De todas formas, la diferencia entre los dos métodos de cálculo de ECSA es mayor en el catalizador Pt/TiCN que en Pt/C, y se recupera muy significativamente después de la etapa de reducción en el experimento con ECSA calculada a partir de los blancos, alcanzándose en este punto una diferencia ente los dos métodos parecida en ambos catalizadores. Esta gran recuperación del catalizador Pt/TiCN después de una etapa de reducción coincide con lo observado en el capítulo anterior (capítulo 6).

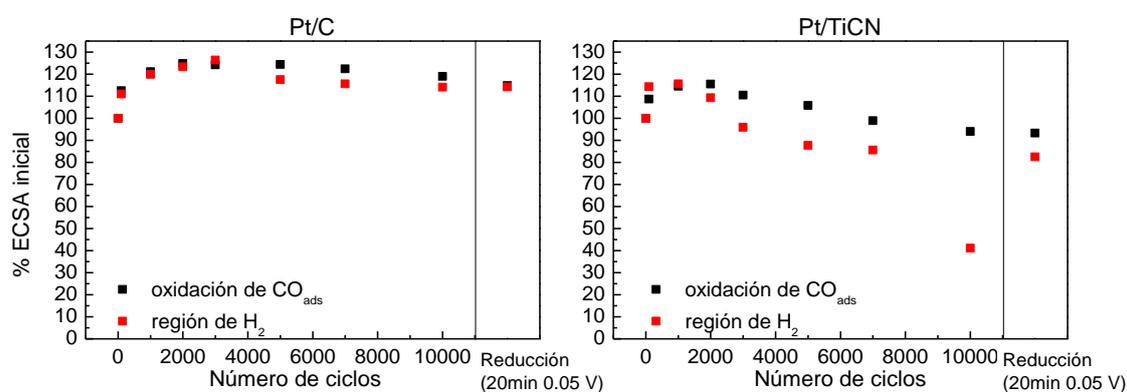


Figura 83. Resultados del test de degradación acelerado 2 de los dos catalizadores. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

Los resultados obtenidos con el test TDA 2 se muestran en la Figura 83. En este caso, la variación de área es incluso menor en el catalizador Pt/C, en donde el ECSA final es superior al inicial. La obtención de valores de ECSA superiores al inicial en ambos catalizadores se puede deber a varias causas y no demuestra que la desactivación de ambos catalizadores bajo este protocolo es mínima. Las posibles explicaciones de estos incrementos de ECSA pueden estar relacionadas con la eliminación de posibles restos de la síntesis o contaminación ambiental superficiales durante el ciclado. Otro efecto podría ser un incremento en la porosidad del platino debida al ciclado. Durante el ciclado, algunos átomos superficiales de platino se disuelven y al redepositarse durante el ciclado o el experimento de oxidación de CO_{ads} podrían causar la formación de estructuras con mayor área. También una ligera corrosión del soporte dejaría expuesta más superficie de las nanopartículas de platino, lo que podría aumentar el ECSA. Cabe destacar, también, que en los primeros puntos analizados y después de la etapa de reducción, se obtienen los mismos valores de ECSA independientemente del método de determinación utilizado, corroborando que la pérdida de platino es mínima y el ciclado y

degradación reproducibles. **Para el catalizador Pt/TiCN, la pérdida de área en este caso es mayor que para Pt/C.** En el experimento realizado a partir del cálculo con los blancos, la pérdida a 10000 ciclos es elevada. Sin embargo, se recupera una vez más hasta prácticamente el valor de 7000 ciclos después de la etapa de reducción.

Los resultados para el test TDA 3 se pueden observar en la Figura 84. Este test es mucho más agresivo, ya que **ambos catalizadores terminan por perder completamente todo el platino** cuando el análisis se hace a partir de los blancos. La diferencia recae que mientras **Pt/TiCN está prácticamente desactivado después de 5000 ciclos**, Pt/C necesita 10000. Sin embargo, en los primeros puntos del test, es el catalizador Pt/C el que sufre más desactivación. Mientras que la caída para Pt/C es exponencial, para Pt/TiCN es lineal hasta llegar al mínimo. Destacan también las diferencias observadas en ambos catalizadores según el método de cálculo de ECSA utilizado, indicando una vez más que las etapas de reducción a 0.1 V necesarias para la realización del experimento de oxidación CO_{ads} contribuyen en la recuperación de los catalizadores.

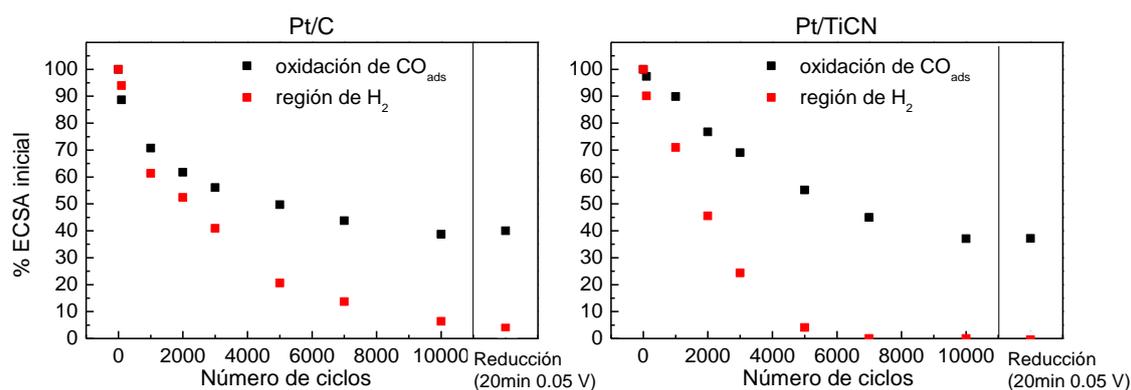


Figura 84. Resultados del test de degradación acelerado 3 de los dos catalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

Para determinar si la degradación observada con el TDA 3 afectó solo a las nanopartículas del platino o también al soporte, en la Figura 85 se muestra, para cada catalizador, el blanco inicial y el obtenido después de 10000 ciclos (antes de la etapa de reducción) durante el TDA con determinación de ECSA con la integración de la región de hidrógeno. Mientras que para Pt/C el ancho de la región capacitiva (0.3-0.8 V) no se ve prácticamente afectado, observándose solo un ligero incremento del pico quinona/hidroquinona (0.5-0.6 V), para Pt/TiCN la modificación de la doble capa es significativa, indicando que **el soporte se ha visto también fuertemente afectado.**

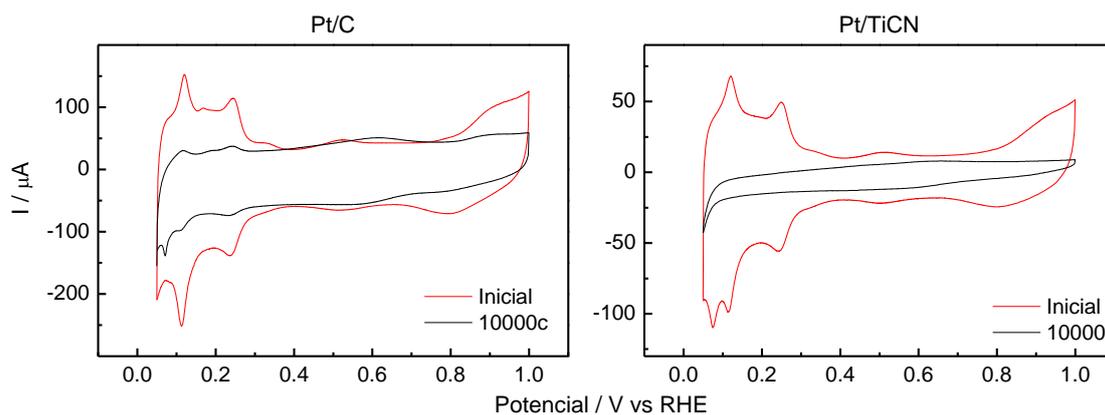


Figura 85. Blancos inicial y después de 10000 ciclos del TDA 3 en ambos catalizadores. Velocidad de barrido: $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

Una vez observadas estas diferencias en estabilidad entre ambos catalizadores, se utilizaron las técnicas IL-STEM y SFC-ICP-MS para intentar comprender los diferentes mecanismos de degradación y disolución que operan en cada uno de los catalizadores y analizar si el soporte está realizando algún efecto, positivo o negativo, en este aspecto.

7.2 Estudio de la degradación mediante IL-STEM

Para las medidas de STEM de localización idéntica, el catalizador se depositó en la rejilla numerada de TEM. Antes de aplicar los test de degradación acelerados, la rejilla se inspeccionó una primera vez mediante STEM para seleccionar los puntos a analizar. Se seleccionaron una quincena de puntos para cada catalizador y las imágenes obtenidas en esta etapa del estudio son las nombradas como “inicial” en las figuras 86-93. La rejilla se transfirió después a la celda electroquímica, en donde se aplicó el TDA correspondiente y posteriormente se analizó de nuevo por STEM, localizando exactamente los mismos sitios analizados anteriormente. En algunos casos, se aplicaron diferentes TDA o protocolos consecutivos.

Empezando primero con el catalizador Pt/C, en la Figura 86 se muestran tres imágenes, correspondientes al estado inicial del catalizador, su estado después de aplicar el protocolo 1 (TDA 1 durante 5000 ciclos) y su estado después de aplicar, subsecuentemente, otros 5000 ciclos del TDA 2.

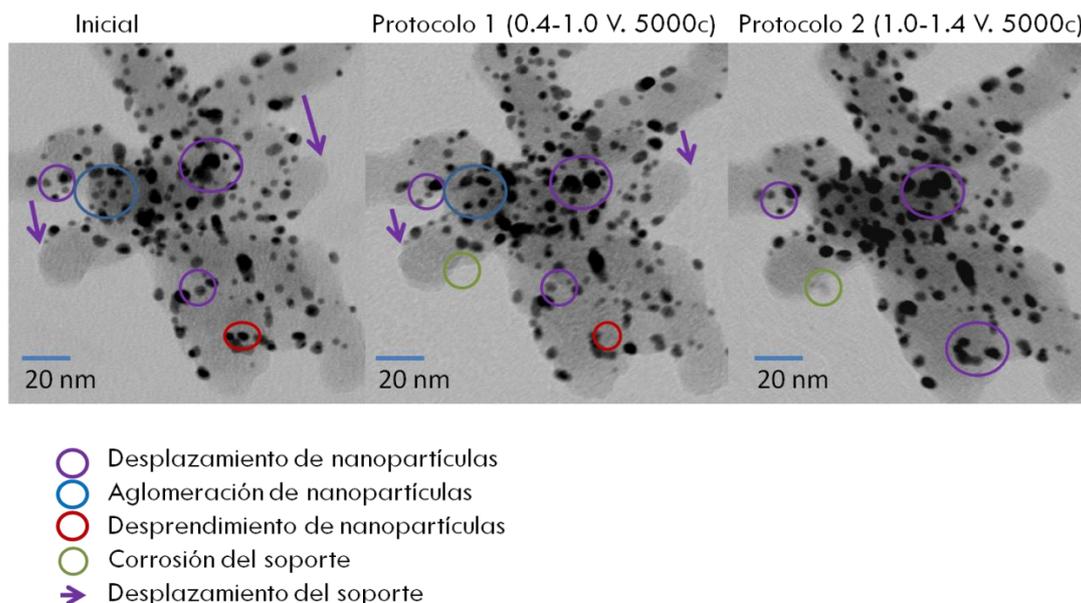


Figura 86. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/C inicial, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 1 y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 2. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

Aunque a primera vista las tres imágenes parecen muy parecidas, una inspección más detallada permite observar diferencias notables. Se han marcado con colores algunos ejemplos de cada uno de los mecanismos de degradación que operan para este catalizador, aunque existen muchos más ejemplos visibles sin marcar. Se puede comprobar que, en este caso, la **movilidad de las nanopartículas de platino es significativa**, especialmente después de aplicar el protocolo 1. Una inspección detallada demuestra que son muchas las nanopartículas que han sufrido desplazamientos, tendiendo, en la mayoría de los casos, a acercarse entre ellas. Cuando este acercamiento es total, da lugar a la **aglomeración**, representada en color azul en las imágenes. Con las imágenes obtenidas se hace difícil diferenciar el mecanismo de aglomeración y el de Ostwald Ripening, mecanismo secundario derivado de la disolución de platino [341], ya que ambos dan lugar a nanopartículas mayores. Sin embargo, en el mecanismo de Ostwald Ripening las nanopartículas más pequeñas se disuelven y el platino disuelto se redeposita en las mayores. Como ha sido reportado previamente en literatura para un catalizador Pt/C [339] y también se discutirá más adelante con la ayuda de las medidas de SFC-ICP-MS, este mecanismo no es el predominante en este caso, siendo la aglomeración la responsable de la aparición de nanopartículas mayores. En este sentido, **no se observa tampoco ningún indicio claro de disolución** significativa de platino, ya que en este caso se observarían nanopartículas con tamaño menor. Si se observa, aunque de forma aislada, algunos ejemplos de **desprendimiento de nanopartículas**. También en algunos casos se

detecta un **desplazamiento del soporte carbonoso**, que se ha indicado mediante flechas de color lila. Todos estos mecanismos de degradación se habían ya descrito anteriormente en bibliografía para catalizadores Pt/C parecidos [303, 339].

Al aplicar el protocolo 2, las diferencias observadas son menores. Se siguen detectando movilidad y aglomeración de las nanopartículas de platino, aunque de forma menos significativa que para el protocolo 1. En algunos casos se observa también **degradación del soporte**, en forma de pequeños pedazos desprendidos o regiones en donde falta una parte. Cabe destacar, en este sentido que tanto la movilidad superficial como el desprendimiento de nanopartículas son mecanismos de degradación secundarios, fruto de modificaciones de la estructura del soporte [339].

En la Figura 87 se muestra otro ejemplo de lo anteriormente expuesto, correspondiente a otra de las regiones estudiadas. Ee puede observar que los mecanismos de degradación detectados son los anteriormente descritos, siendo, en este caso, un poco más extensa la aglomeración.

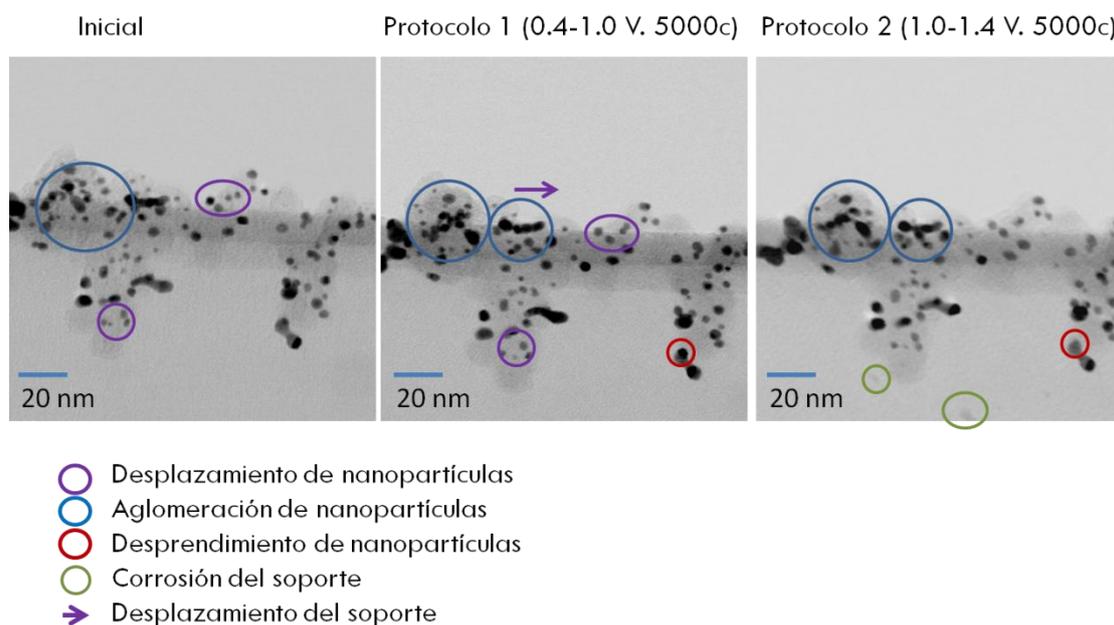


Figura 87. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/C inicial, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 1 y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 2. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

Como ya se observó en el cálculo de la pérdida de ECSA al aplicar los TDA, el protocolo número 3 es el más agresivo de todos, y da lugar a la pérdida de prácticamente la totalidad del platino después de unos miles de ciclos. La Figura 88 y la Figura 89 muestran el estado del catalizador

Pt/C antes y después de la aplicación de 5000 ciclos del TDA 3. Se puede observar que las diferencias son notables. La mayoría de las nanopartículas de platino han desaparecido, encontrándose muchas en las inmediatas de la zona estudiada por STEM (Figura 89), lo que hace pensar en **desprendimiento extensivo de las nanopartículas**. De las nanopartículas que quedan en el soporte, la mayoría se han desplazado significativamente y han sufrido episodios severos de **aglomeración**. Por otro lado, se observan ejemplos claros de **disolución de platino** en algunas nanopartículas aisladas, que aparecen con un tamaño considerablemente reducido después de aplicar el protocolo. La disolución total de las nanopartículas también explicaría la desaparición mayoritaria de éstas al terminar el protocolo 3. También se puede observar alguno que otro ejemplo de **corrosión del soporte**. A modo general, se puede indicar que la afectación del catalizador después del TDA 3 es extrema, lo que concuerda a la perfección con la pérdida de ECSA observada en el apartado anterior.

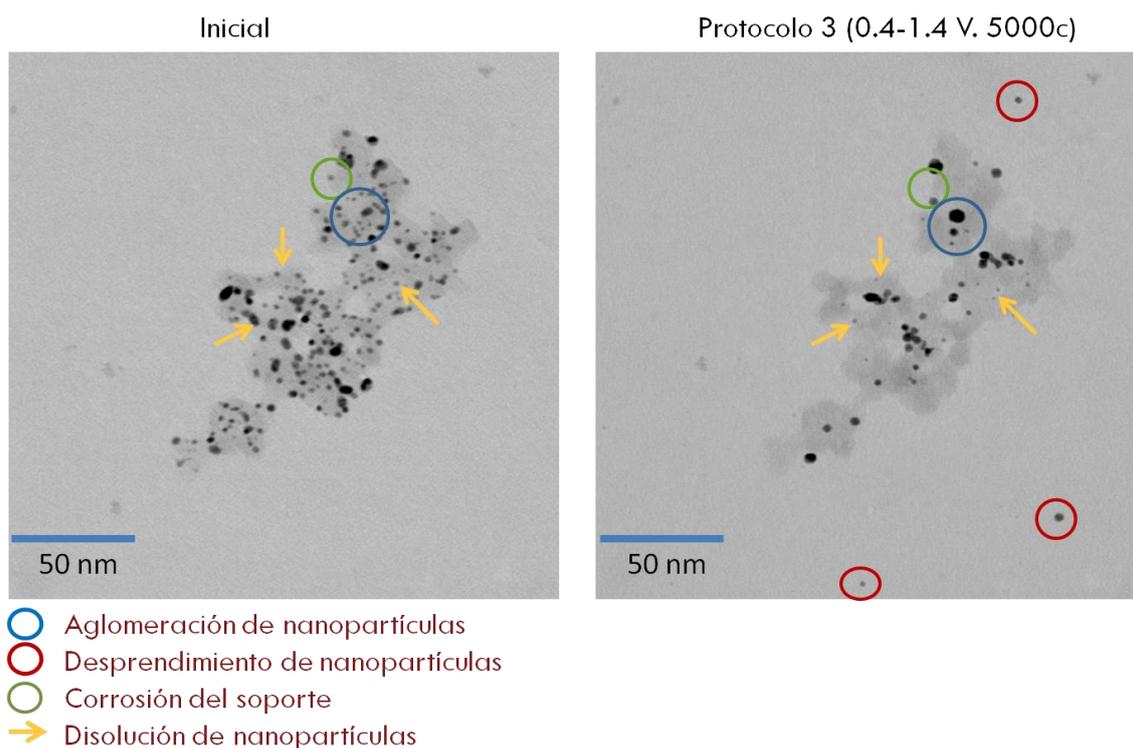


Figura 88. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/C inicial y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 3. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

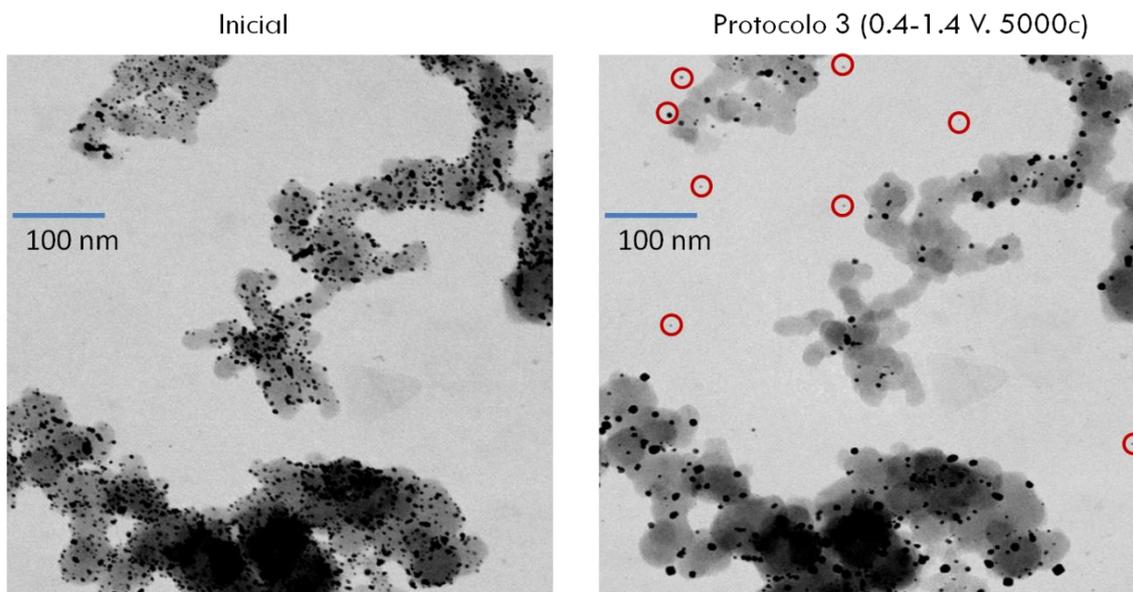


Figura 89. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/C inicial y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 3. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

Para resumir, se ha deducido que, para el catalizador de Pt/C, el TDA 1 tiene un efecto evidente en el catalizador que causa la movilidad y aglomeración de las nanopartículas de platino, así como algunos ejemplos aislados de desprendimiento de nanopartículas y movilidad y corrosión del soporte de carbón. El TDA 2 tiene un efecto en la misma línea pero de forma mucho menos marcada. Finalmente, el TDA 3 presenta las diferencias más evidentes. En este caso, la movilidad y aglomeración dejan de ser los mecanismos dominantes y se observa un desprendimiento y disolución de nanopartículas extensivo, así como corrosión del soporte. Todas estas observaciones se corresponden bien con los estudios previos en catalizadores comerciales [303-305, 339] y también con los resultados observados al analizar la pérdida de ECSA.

Por lo que respecta al catalizador Pt/TiCN, la Figura 90 muestra la evolución de una de las zonas estudiadas después de aplicar 5000 ciclos del TDA 1, otros 5000 del TDA 2 y finalmente, la etapa de reducción (20 min a 0.05 V). Para este catalizador, a diferencia de para Pt/C, **no se observa ninguna diferencia apreciable en las nanopartículas de platino**, ni después del TDA 1, ni del TDA 2 ni de la etapa de reducción. Se hace prácticamente imposible encontrar alguna nanopartícula que se haya desprendido o tan siquiera que haya sufrido un desplazamiento, también en el resto de puntos estudiados (pero que no se muestran). Esto parece indicar que **las nanopartículas de platino se encuentran mucho mejor ancladas en el soporte de TiCN** que en el de carbón, seguramente debido a la fuerte interacción metal-soporte del catalizador

Pt/TiCN. Sin embargo, en este catalizador se observan **modificaciones** bastante más significativas en lo que respecta al **soporte**. La más común de ellas son **cambios en el contraste** de algunas partículas de soporte y que no parecen tener relación con la modificación del brillo y el contraste del microscopio. Un ejemplo de ello se puede apreciar en la Figura 90, en donde en las tres primeras imágenes, la partícula cúbica tiene un mayor contraste que la más esférica de su derecha, mientras que en la cuarta imagen la partícula cúbica pasa a ser la más clara. También la partícula marcada con un círculo en esta misma figura cambia en las diferentes imágenes; mientras en la primera es clara, después del protocolo 1 pasa a ser oscura y desaparece después del protocolo 2.

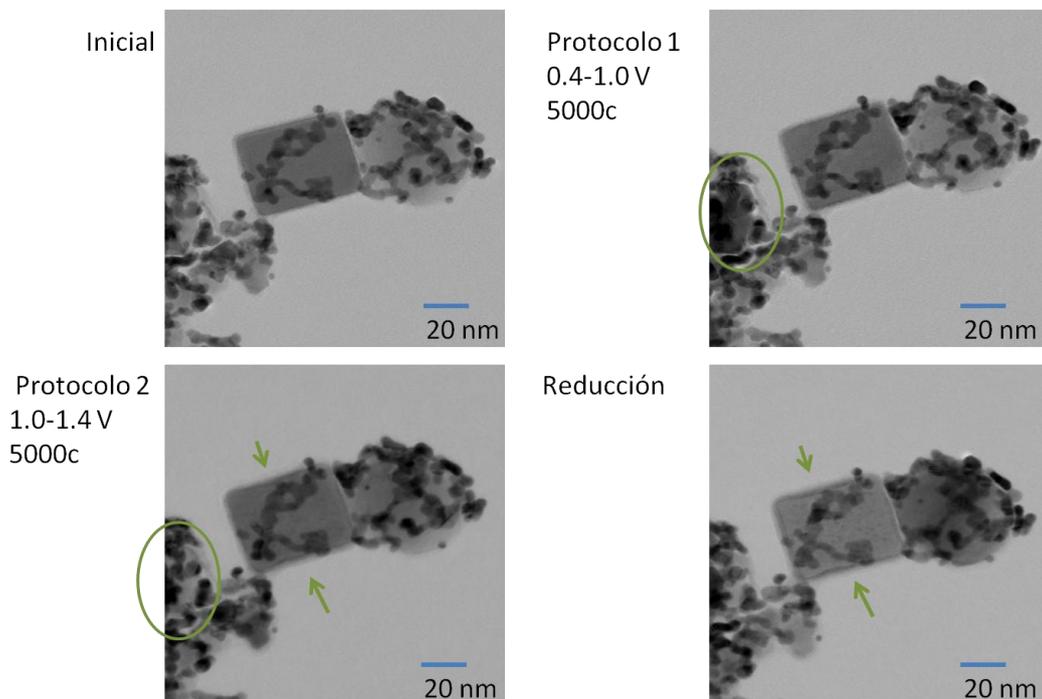


Figura 90. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/TiCN inicial, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 1, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 2 y después de aplicar una etapa de reducción a 0.05 V durante 20 minutos. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

Volviendo de nuevo a la partícula cúbica de soporte, se puede observar que después del protocolo 2, **su forma cambia** ligeramente, terminando por estar un poco abombada hacia dentro por el centro de las aristas. También en esta partícula se puede observar la formación de unos piquitos con mayor contraste que dan la sensación de un **cambio en la morfología** del soporte. El cambio de la forma y contraste de esta partícula parece indicar claramente que **el soporte se está disolviendo y/o corroyendo al ser ciclado a potenciales mayores de 1.0 V**. Por

otro lado, en una de las zonas estudiadas (Figura 91) se observó **la formación de una capa delgada recubriendo toda la partícula de catalizador**. Esta materia formada aparece con el mismo contraste que el soporte, lo que haría pensar que se trate de óxidos/hidróxidos/oxicarbonitruros superficiales

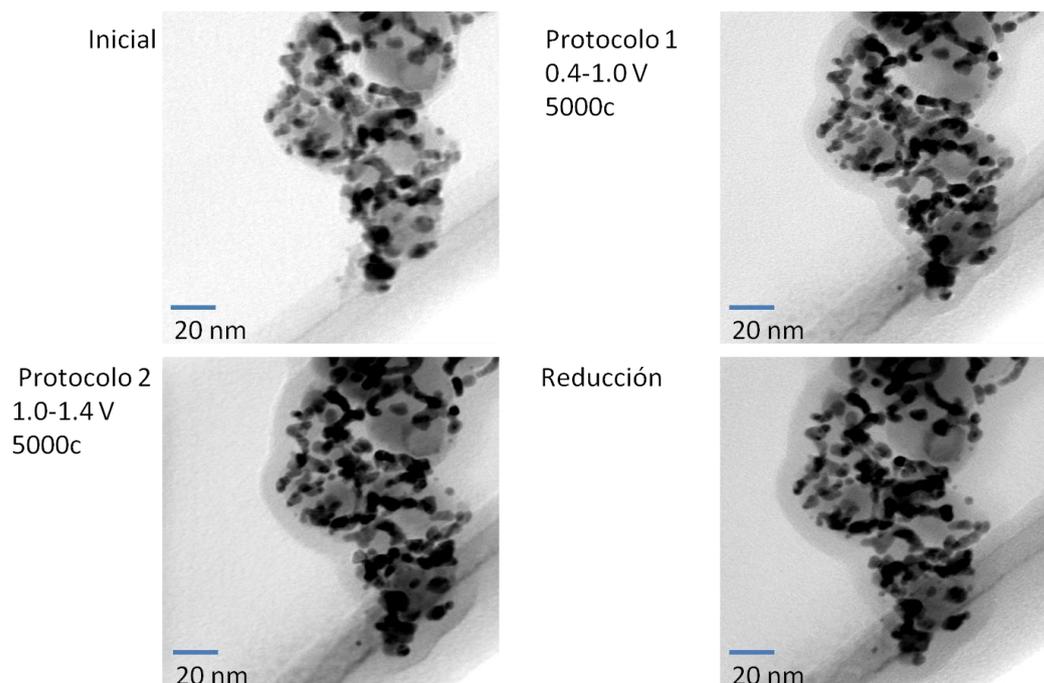


Figura 91. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/TiCN inicial, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 1, después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 2 y después de aplicar una etapa de reducción a 0.05 V durante 20 minutos. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M.

Por otro lado, después de aplicar el **TDA 3**, el **catalizador sufre una degradación prácticamente total**. En algunas zonas (Figura 92) se observa aún alguna nanopartícula de platino anclada en el soporte, pero lo habitual es encontrarse con zonas en donde el **soporte está totalmente desierto** (Figura 93). En esta última figura, se aprecia también claramente que no solo las nanopartículas de platino han desaparecido, sino que el propio **soporte** es mucho más delgado, indicando que ha habido **degradación masiva** del mismo.

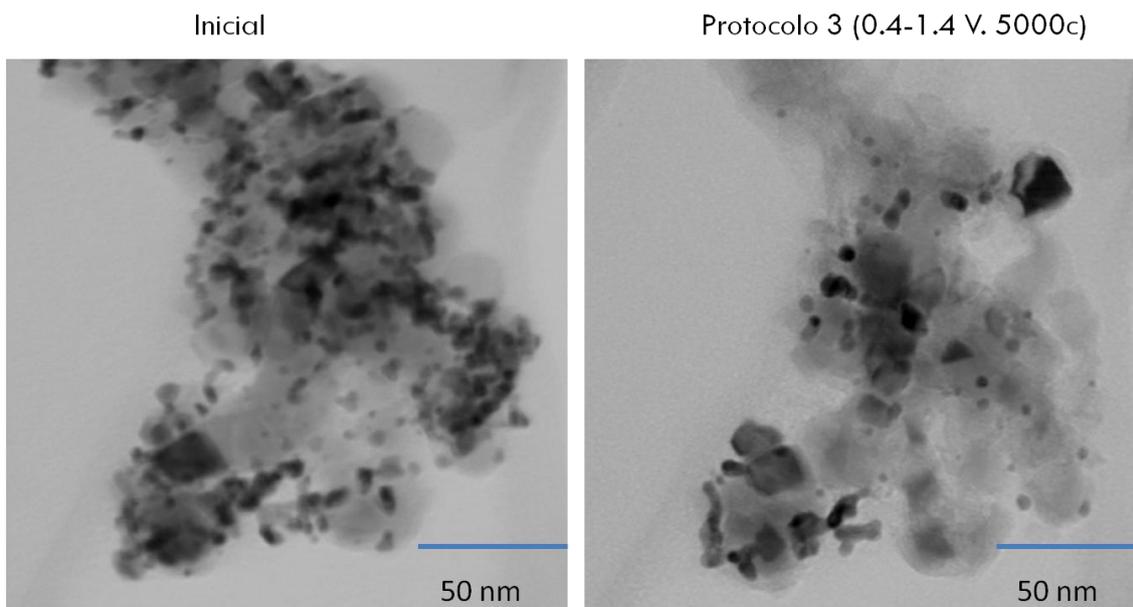


Figura 92. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/TiCN inicial y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 3. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

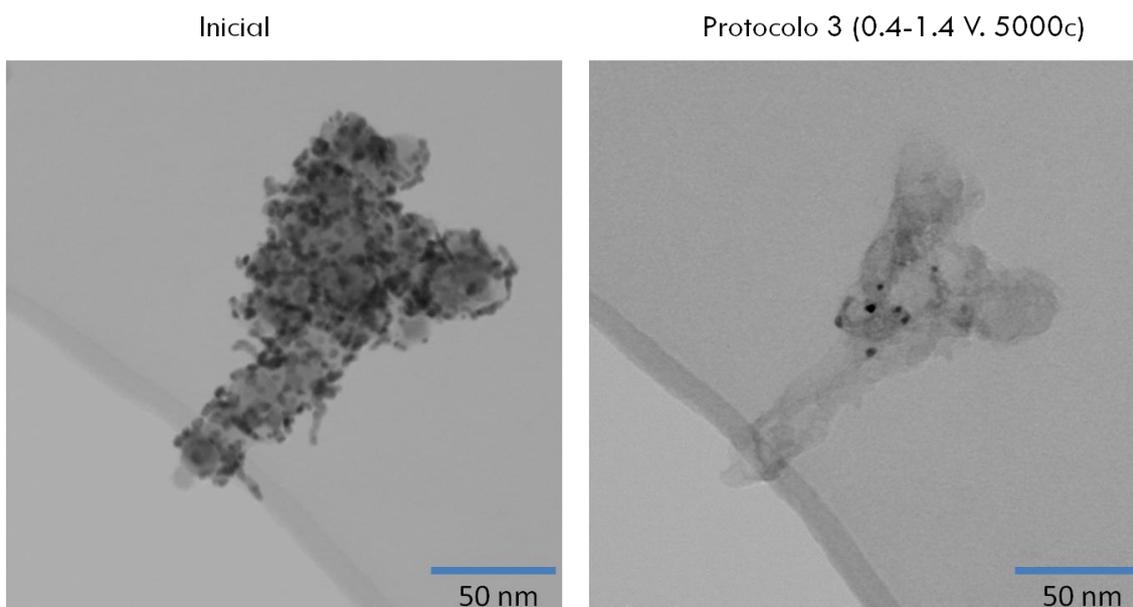


Figura 93. Imágenes de IL-STEM para una región del catalizador Pt/TiCN inicial y después de aplicar 5000 ciclos del protocolo 3. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M.

Resumidamente, para el catalizador Pt/TiCN se encontró que las nanopartículas de platino están ancladas más fuertemente en el soporte, evitándose así la movilidad superficial y aglomeración de las mismas. Esto supone una **estabilidad adicional del catalizador siempre y cuando no se sobrepasen los 1.0 V**. Al aplicar solo 5000 ciclados de potencial entre 0.4 y 1.4 V, la degradación del soporte conlleva la pérdida de prácticamente la totalidad de las

nanopartículas de platino. Se observó también la formación de una capa delgada recubriendo una de las zonas estudiadas a modo de core-shell, que parece estar relacionada con la formación de óxido/hidróxido/oxicarbonitruro de titanio. La formación de esta capa pasivante sea seguramente la responsable de la ligeramente superior pérdida de ECSA observada para Pt/TiCN que Pt/C.

7.4 Estudio de la disolución mediante SFC-ICP-MS

Para estudiar más detenidamente la disolución, tanto del platino como del titanio, se utilizó la novedosa técnica SFC-ICP-MS. En ella, se utiliza una microcelda de flujo con salida directa al equipo de ICP-MS que permite correlacionar el potencial aplicado con la cantidad de metales disueltos (ver apartado 3.3.3.3). Cada uno de los experimentos se ha realizado con catalizador nuevo. Los datos obtenidos se presentan en forma de concentración de metal disuelto frente al tiempo y correlacionado con el potencial del electrodo de trabajo frente al tiempo. El desfase entre el tiempo de salida del electrolito de la celda de flujo y el de analizado en el ICP-MS ha sido corregido, de manera que se puede correlacionar visualmente el potencial con la cantidad de metal detectada en el ICP-MS.

El primer experimento de disolución de metales que se realizó consiste en un ciclado de potencial a baja velocidad de barrido ($0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) entre 0.05 y 1.6 V, para determinar y analizar todos los procesos disolutivos que tienen lugar en el rango de trabajo de esta tesis. Primeramente se analizó el catalizador soportado en carbón Vulcan, pudiéndose observar el perfil obtenido en la Figura 94. Los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos previamente por el grupo de Düsseldorf tanto con láminas de platino como para un catalizador comercial Pt/C [247, 300]. Se observa primeramente un pequeño pico de disolución de platino al poner en contacto el electrodo de trabajo con el electrolito. Después, se deja estabilizar el electrodo a potencial de circuito abierto (OCP) hasta que la disolución de platino decae hasta 0. Seguidamente, se aplica un potencial de 0.05 V, se deja estabilizar y finalmente se arranca la voltamperometría cíclica. A bajos potenciales no hay disolución de platino y solo se observa un pequeño pico a aproximadamente 700 segundos para el primer ciclo, correspondiendo a aproximadamente 1.1 V. Esta disolución está relacionada con la formación de los óxidos de platino. La mayor disolución de platino, sin embargo, se da durante el barrido catódico (alrededor de 1000 s para el primer ciclo) y empezando alrededor de 1.0 V. Esto se

corresponde con la reducción de los óxidos de platino formados en el barrido hacia potenciales positivos. Después de la reducción de los óxidos, la disolución vuelve a 0 y no se vuelve a dar hasta el próximo ciclo de potencial. La disolución del platino se da, entonces, mayoritariamente durante las etapas de reducción y no las de oxidación, como ya se había demostrado previamente en bibliografía [322].

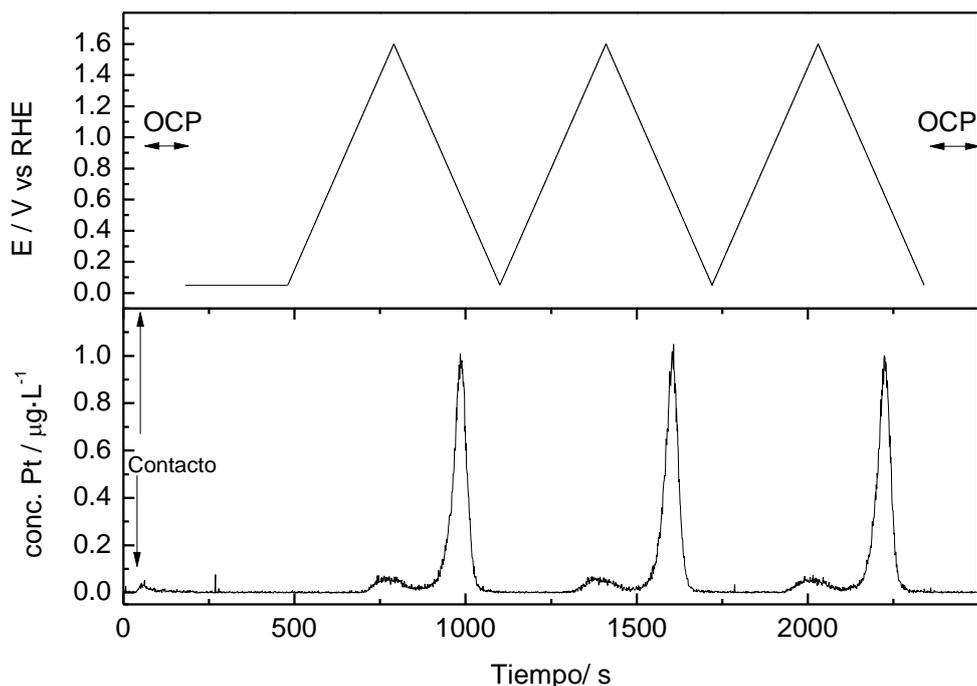


Figura 94. Perfil de disolución del catalizador Pt/C al aplicar tres ciclos de una voltamperometría cíclica a $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M.

El perfil de disolución del catalizador soportado en TiCN se presenta en la Figura 95. En este caso, además de la disolución del platino, también se representa la disolución del titanio. Se observa que hay bastante disolución de titanio al entrar en contacto el catalizador con el electrolito y al aplicar el potencial de 0.05 V. Después, **la mayor disolución tiene lugar coincidiendo con el máximo de potencial aplicado**. El inicio del pico de disolución del titanio se da a 1.3 V en el primer ciclo y un poco antes en los dos siguientes ciclos, e incrementa con el potencial. Destaca que la disolución de titanio no parece disminuir en el segundo y tercer ciclo, cosa que sí sucede con la corriente faradaica. Esto parece indicar que la **disolución es un proceso independiente a la formación de los óxidos pasivantes** y que seguramente se corresponda con la **corrosión del soporte a Ti (VI)**. Esta idea también se soporta en el hecho

que la disolución aumente exponencialmente con el potencial, coincidiendo el máximo de disolución en 1.6 V.

También se observa un pequeño pico de disolución de titanio coincidiendo con el potencial mínimo en el ciclado de vuelta, que se debe de corresponder con la lenta disolución de los óxidos/hidróxidos de titanio formados en el barrido de ida. La aparición de este pequeño pico demuestra, por lo tanto, que **los óxidos pasivantes no son completamente estables**.

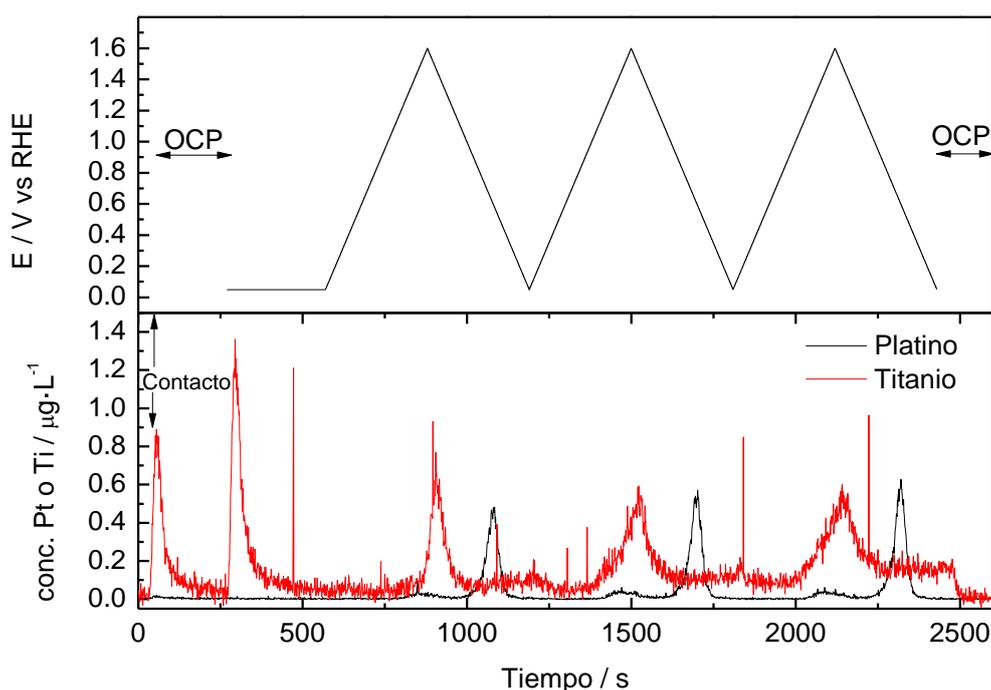


Figura 95. Perfil de disolución del catalizador Pt/TiCN al aplicar tres ciclos de una voltamperometría cíclica a $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M.

Por lo que respecta a la señal de disolución de platino, se observa que presenta un perfil muy parecido al del catalizador Pt/C. Para poder comparar mejor la disolución de las nanopartículas de platino en ambos catalizadores y determinar si hay o no un efecto del soporte en este proceso, las señales obtenidas en los dos catalizadores se presentan superpuestas en la Figura 96. Para una mejor comparación, las señales de disolución han sido normalizadas por el ECSA calculado a partir de la región de hidrógeno de los blancos obtenidos del propio ciclado de potencial. Como la disolución de platino es un proceso que depende del área superficial expuesta, al normalizar por el valor de ECSA calculado, y teniendo en cuenta que la carga de platino es prácticamente idéntica en ambos catalizadores, los valores obtenidos para los dos catalizadores serán comparables. En la Figura 96 se puede observar que las señales obtenidas

son prácticamente idénticas en ambos catalizadores, coincidiendo a la perfección tanto los potenciales de inicio de disolución como el máximo de los picos, tanto para el proceso de disolución anódica como catódica. Esto nos lleva a concluir que **el soporte TiCN no tiene ningún efecto en el proceso de disolución de las nanopartículas de platino**. Por lo tanto, aunque las nanopartículas de platino estén más fuertemente ancladas en el platino, su disolución no se ve afectada por el soporte.

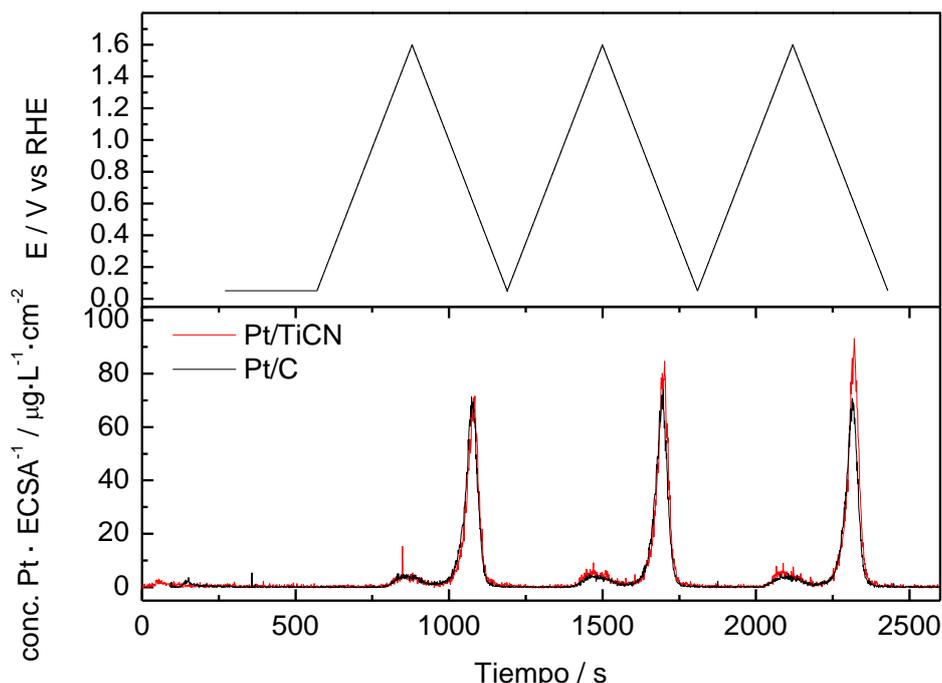


Figura 96. Perfil de disolución de platino normalizado por ECSA y comparado para los dos catalizadores al aplicar tres ciclos de una voltamperometría cíclica a $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M.

Una vez obtenido una primera idea de los procesos de disolución que tienen lugar en ambos catalizadores en todo el rango de potencial, se procedió a realizar experimentos para simular los TDA aplicados anteriormente. En la Figura 97 se aplicaron 50 ciclos del TDA 1 (0.05-1.0 V) y otros 50 del TDA 2 (1.0-1.4 V) para el catalizador Pt/TiCN, además de un voltamperograma blanco de tres ciclos al finalizar. Se puede observar que **durante el ciclado TDA 1**, en el cual no se sobrepasan los 1.0 V, **no hay ni disolución de platino ni de titanio**. Por lo tanto, la pérdida de ECSA del catalizador Pt/TiCN durante la aplicación del TDA 1 (Figura 82) no es debida a disolución sino a otros procesos, como muy probablemente al crecimiento de óxidos superficiales.

Durante el TDA, 2 sí se detecta disolución de ambos metales, y ambas se incrementan cuando la ventana de potencial se abre desde 1.0-1.4 V a 0.05-1.4 V, indicando de nuevo que la **disolución de los metales durante la reducción** es importante. Se deduce, también, que **mientras no se sobrepasan 1.0 V de potencial, el soporte de TiCN no sufre degradación**.

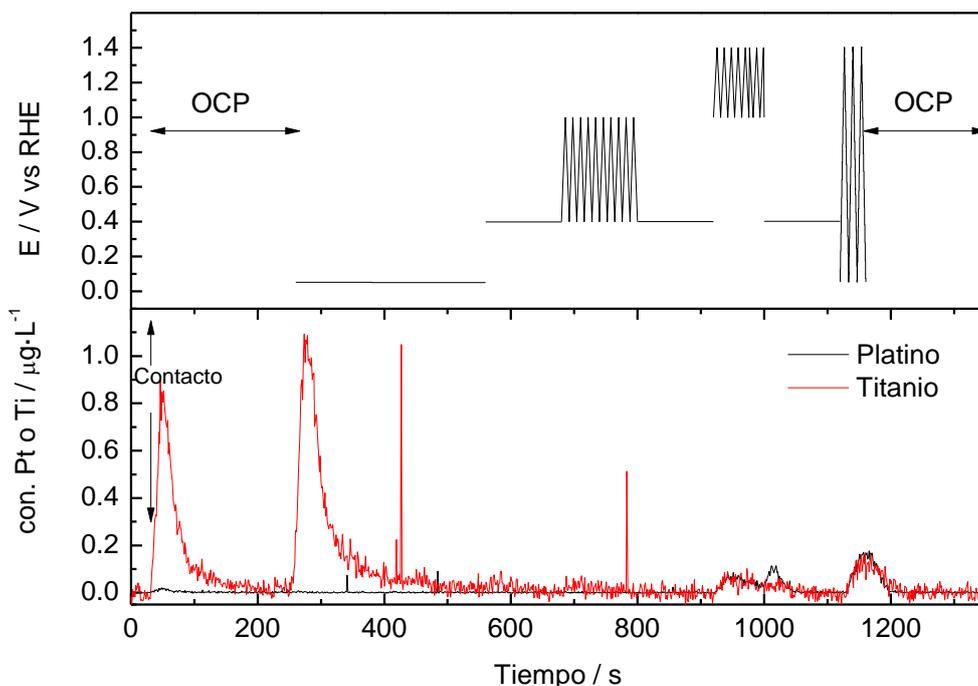


Figura 97. Perfil de disolución del catalizador Pt/TiCN al aplicar 50 ciclos de los protocolos de disolución 1 y 2 y 3 ciclos de un voltamperograma comprendiendo la región entera de potencial estudiada. Electrolito: H₂SO₄ 0.1 M.

La disolución de platino bajo estos protocolos se comparó también con la del catalizador Pt/C, mostrándose la superposición de ambas señales en la Figura 98. Se observa de nuevo que ambos catalizadores presentan un **perfil de disolución muy parecido**. Durante el ciclado entre 0.05-1.0 V no hay disolución de platino en ninguno de los dos, cosa que permite concluir que el incremento de tamaño de partícula observado mediante IL-STEM en el catalizador Pt/C durante el TDA 1 es debido a aglomeración y no a un proceso de Ostwald Ripening. Al pasar al ciclado 1.0-1.4 V, se detecta platino en ambos catalizadores de la misma manera. Esta disolución decrece con el tiempo. Sin embargo, cuando se salta a un potencial de 0.05 V vuelve a incrementarse, debido a la disolución catódica de los óxidos. Finalmente, durante el blanco en el rango 0.05-1.4 se observa una diferencia entre ambos catalizadores, siendo la disolución/desprendimiento de las nanopartículas de platino superior en Pt/TiCN. Esto es

probablemente debido a la mayor corrosión del soporte TiCN que C a elevados potenciales, como se observó gracias a las medidas de IL-STEM.

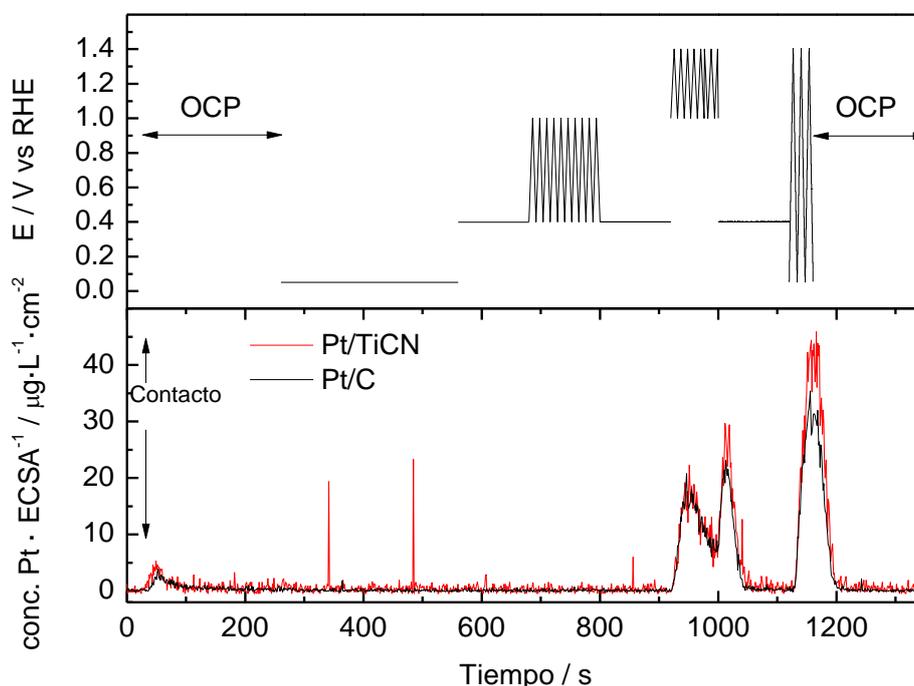


Figura 98. Perfil de disolución normalizado por ECSA y comparado para los dos catalizadores al aplicar 50 ciclos de los protocolos de disolución 1 y 2 a $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y 3 ciclos de un voltamperograma comprendiendo la región entera de potencial estudiada a $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrolyte: H_2SO_4 0.1 M.

El protocolo TDA 3 se aplicó en las medidas representadas en la Figura 99 y Figura 100. En este caso, se aplicaron 1000 ciclos a una velocidad de barrido de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, junto con un blanco antes y después del ciclado. Comparando la disolución de platino en ambos catalizadores (Figura 99) se observa de nuevo que el catalizador **Pt/TiCN presenta más disolución de platino** que el Pt/C, seguramente, como ya se ha comentado anteriormente, a que el soporte se corroe en mucho mayor grado y que, en consecuencia, la mayoría de nanopartículas de platino son desprendidas. Esta observación concuerda bien con lo observado para el TDA 3 en los cálculos de pérdida de ECSA y en las medidas de IL-STEM.

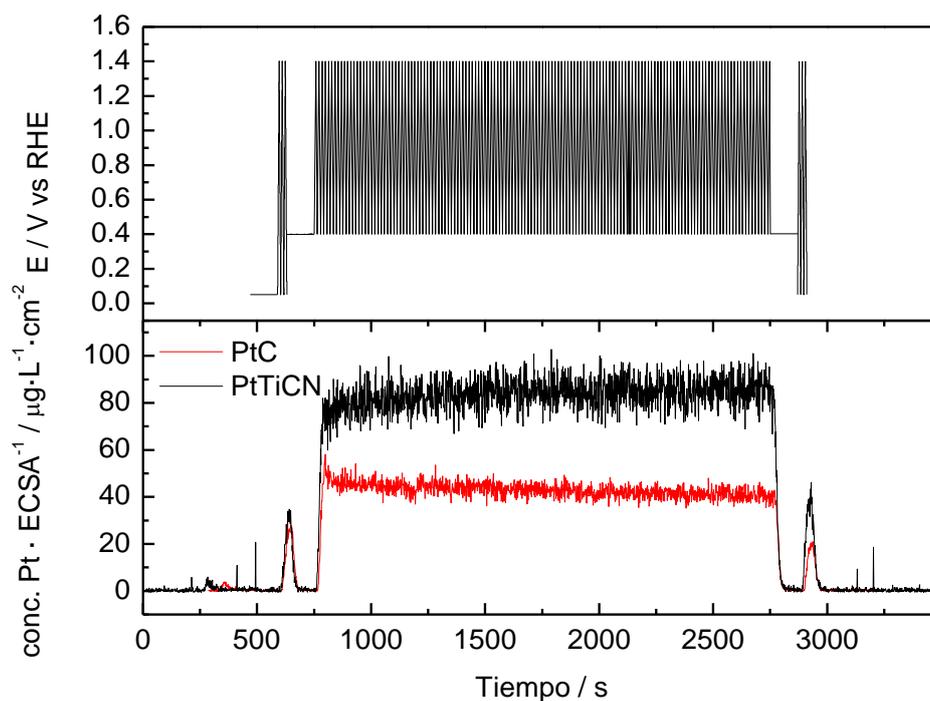


Figura 99. Perfil de disolución normalizado por ECSA y comparado para los dos catalizadores al aplicar 1000 ciclos del protocolo de disolución 3 a $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con 3 ciclos de un voltamperograma comprendiendo la región entera de potencial estudiada a $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ antes y después del protocolo. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M.

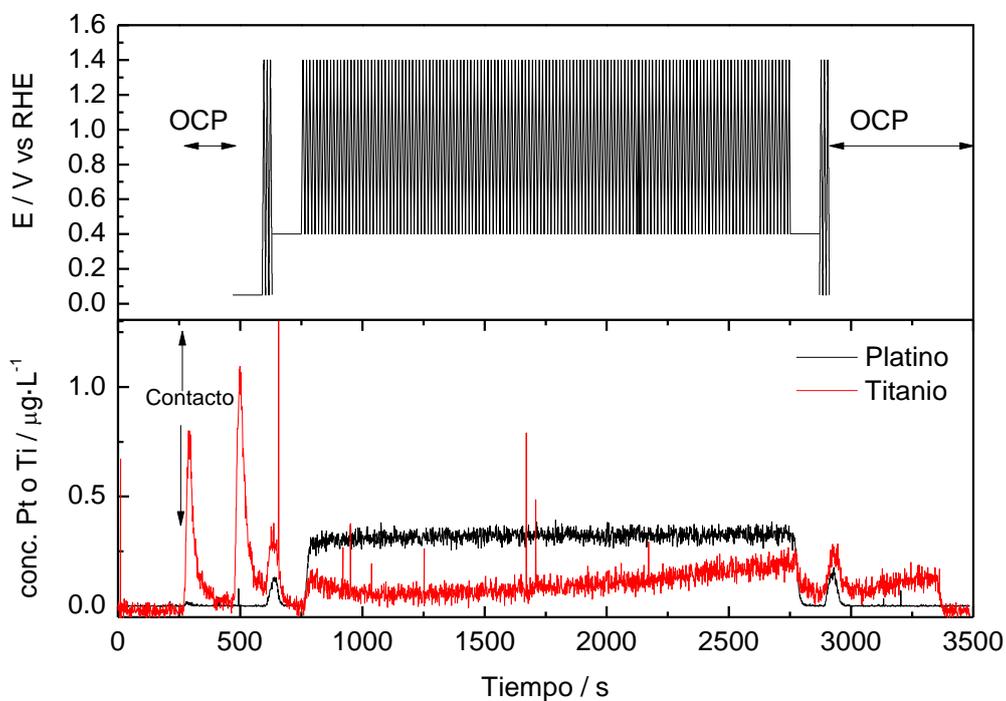


Figura 100. Perfil de disolución para el catalizador Pt/TiCN al aplicar 1000 ciclos del protocolo de disolución 3 a $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con 3 ciclos de un voltamperograma comprendiendo la región entera de potencial estudiada a $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ antes y después del protocolo. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M.

Por lo que respecta a la disolución de titanio durante el protocolo TDA 3 en el catalizador Pt/TiCN (Figura 100), se observa que no es tampoco muy elevada, estando por debajo de los valores de platino disuelto. Sin embargo, parece que **aumenta con el tiempo**, seguramente debido a que al perderse el platino del catalizador, la superficie del soporte queda mucho más expuesta. Destaca también que al terminar la medida, cuando el catalizador se deja a OCP, la disolución de titanio no es 0 como en el inicio, sino que es significativa. Esto último indica que el catalizador **Pt/TiCN ha sufrido una degradación extrema e irreversible y que ya no parece ser estable en el electrolito utilizado.**

Para finalizar, se realizó un último experimento con el catalizador Pt/TiCN para comprender mejor el mecanismo de pasivación/corrosión del soporte de titanio. Se realizaron diferentes cronoamperometrías alternando potenciales de 0.05 y 1.2 V. Se eligió un potencial superior de 1.2 V porque se corresponde aproximadamente con el máximo del pico de formación de óxidos observado en los blancos del soporte TiCN (Figura 29). En la Figura 101 se puede observar que bajo estas condiciones potencioestáticas, no existe prácticamente disolución de titanio ni de platino a 1.2 V, mientras que sí se da durante la reducción a 0.05 V. Esto indica que **durante la formación de los óxidos/hidróxidos pasivantes en el soporte de TiCN no hay prácticamente disolución de titanio.** Como se ha observado en la Figura 94, la disolución de titanio empieza a potenciales de 1.3 V, seguramente debido a la corrosión de la capa pasivante hasta Ti (VI). De la cronoamperometrías, también se puede deducir, una vez más, que **las especies oxigenadas de titanio formadas no son completamente estables**, pues existe disolución al aplicar potenciales de reducción. Estas observaciones no concuerdan muy bien con el mecanismo propuesto por Cowling y Hinterman para la oxidación de TiC [250, 251] y discutido en la introducción. Ellos propusieron que durante la oxidación del TiC, se disuelve titanio en forma de TiO^{2+} , que posteriormente pasa a formar óxido de titanio hidratado. Indicaron que la formación de $TiO_2 \cdot H_2O$ compite, entonces, con la disolución de TiO^{2+} . Esto no se ha observado para el catalizador Pt/TiCN, debido a que no se ha detectado disolución de titanio a bajos potenciales durante el barrido anódico ni tampoco en la cronoamperometría a 1.2 V, que es un potencial en donde se forman las especies pasivantes. Por otro lado, propusieron también que la superficie pasivada de TiC es estable y que la corrosión a Ti (VI) no empieza hasta 1.7 V. Sin embargo, con las medidas de SFC-ICP-MS se ha podido observar que los óxidos/hidróxidos de titanio pasivantes formados se disuelven lentamente a potenciales de 0.05 V, y que la corrosión del catalizador (probablemente dando lugar a Ti(VI)) empieza a potenciales de 1.3 V (Figura 94), siendo este valor considerablemente menor del propuesto en

bibliografía. Aunque el mecanismo propuesto por Cowling y Hinterman se refiere a TiC y aquí se ha estudiado Pt/TiCN, las medidas previas de FTIRS y blancos de los soportes parecían indicar que la oxidación de TiC, TiCN y Pt/TiCN no son muy distintas. Los resultados estarían más acorde con la propuesta de Chyou y colaboradores y Avasarala y colaboradores según la cual se formarían especies Ti(OH)_2^{2+} , Ti(OH)_2^+ , Ti(OH)^{2+} o $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ constituyendo un recubrimiento pasivante al interactuar con sulfatos y/o agua y que a mayores potenciales podrían descomponerse dando estas especies en forma soluble o bien Ti(VI) [255, 256]. Esto se ajustaría a la no observación de disolución de titanio al formarse las especies pasivantes (0.8-1.2 V) y a la disolución del mismo tanto a potenciales de 0.05 V como superiores a 1.3 V, en donde las especies pasivantes no serían estables.

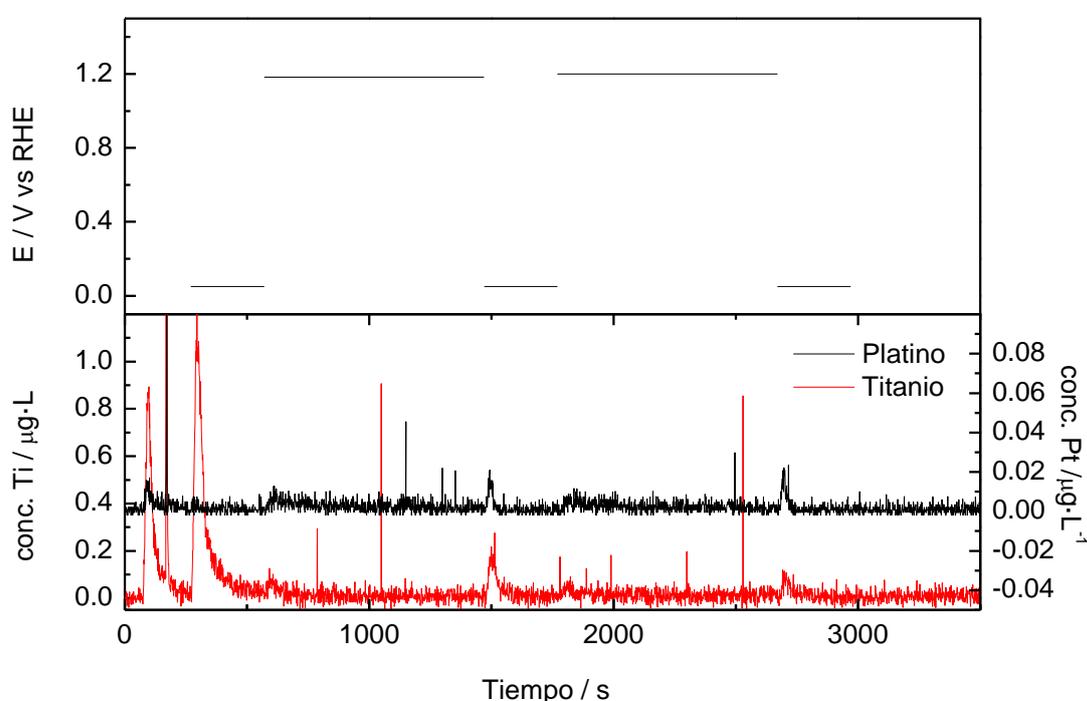


Figura 101. Perfil de disolución para el catalizador Pt/TiCN al aplicar una sucesión de cronoamperometrías con saltos entre 0.05 y 1.2 V. Electrolito: H_2SO_4 0.1 M

Por otro lado, **esta disolución de los óxidos pasivantes** observada, **explica** el porqué de la **reuperación del ECSA** durante las etapas de reducción (20 min a 0.05 V) en los test de degradación acelerados aplicados y también en el capítulo 6. Durante el ciclado de potencial, se formarían óxidos/hidróxidos superficiales de titanio, que en algunos casos crecerían tapando las nanopartículas de platino. Estos óxidos se disolverían lentamente durante las etapas de reducción aplicadas dejando de nuevo al descubierto el platino y, recuperándose así el ECSA. Sin embargo, las imágenes de IL-STEM (Figura 91) parecen indicar que no todo el

óxido formado se disuelve durante la reducción. De todas formas, esta pérdida de ECSA en el catalizador Pt/TiCN relacionada con el crecimiento de óxidos, no supone un grave problema, ya que está asociada a un incremento muy significativo de la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de CO y alcoholes (observada en los capítulos 4 y 5). En este sentido, se calculó una pérdida de 30 % de ECSA para Pt/TiCN bajo 10000 ciclos del TDA 1 frente a 10 % para Pt/C. A la vez, en el capítulo 4, el crecimiento de óxidos superficiales en el TiCN (durante solo 50 ciclos) se asoció con aumento de actividad hacia la oxidación de metanol de casi el doble de su valor inicial. Por lo tanto, a pesar de existir una pérdida de ECSA, la actividad del catalizador Pt/TiCN con el soporte oxidado sería aún mayor que la del inicial.

7.5 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la estabilidad del catalizador Pt/TiCN, comparándolo con Pt/C. El empleo complementario de las técnicas IL-STEM y SFC-IP-MS ha permitido obtener información detallada de varios procesos que tienen lugar en el catalizador de forma independiente. De esta manera, se ha podido discernir entre aglomeración y Ostwald Ripening en el catalizador de Pt/C o entre el efecto del soporte en el anclado de las nanopartículas y su disolución en Pt/TiCN.

Las medidas obtenidas con todas las técnicas utilizadas indican claramente que el catalizador Pt/TiCN no es estable a potenciales superiores a 1.2-1.3 V, dándose una gran pérdida de las nanopartículas de platino a elevados potenciales. Este proceso está relacionado con la degradación del soporte de TiCN, que es también significativa a estos potenciales, observándose una importante disolución de este metal a elevados potenciales. Por este motivo, su uso como soporte de catalizadores para la OER no parece adecuado, ya que en los potenciales de trabajo sufre una corrosión significativa. Tampoco está muy claro si este material sería adecuado para el cátodo de PEMFC y DAFC, ya que si bien en este electrodo no se sobrepasan los 1.2 V bajo condiciones de medida, los saltos de potencial debido a burbujas producidas durante el encendido y apagado de las pilas podrían dañar el TiCN irreversiblemente.

Sin embargo, se puede concluir que Pt/TiCN sí es estable cuando no se sobrepasa 1.0 V en el ciclado. En este último caso, se observa una estabilidad parecida a Pt/C con las diferencias de que las nanopartículas de platino están más ancladas en TiCN que en el carbón Vulcan. Esto

conlleva que la movilidad superficial y aglomeración del platino queda prácticamente anulado en Pt/TiCN, lo que supone una gran ventaja en estabilidad. De todas formas, se observó también en este caso una ligera disminución de ECSA, debida a la formación de una capa delgada pasivante observada por IL-TEM. Esta disminución de ECSA está sin embargo compensada con creces con el aumento de actividad observado durante la oxidación de CO y alcoholes en catalizadores con el soporte de TiCN superficialmente pasivado (capítulos 4 y 5). Por lo tanto, se puede concluir que el TiCN es adecuado para su uso como soporte para catalizadores para el ánodo de las DAFC.

Finalmente, se obtuvo también información que puede ser relevante para los mecanismos propuestos para la oxidación y corrosión de carburos y nitruros de titanio. Se observó que no se presenta un proceso de disolución significativo durante la pasivación del soporte de Pt/TiCN indicando que, al menos para este caso, no se forman especies solubles en grandes cantidades, como se había propuesto en bibliografía. Sin embargo, se observó una lenta disolución de las especies oxigenadas pasivantes a potenciales de 0.05 V, lo que indica que no son completamente estables. Por otro lado, se observó que la disolución del titanio, probablemente debida a la corrosión a Ti (VI), empieza a 1.3 V, y que aumenta a medida que la degradación del catalizador Pt/TiCN avanza.

8. Soportes de TiCN-grafeno para catalizadores de Pt para la oxidación de metanol

8 Soportes de TiCN-grafeno para catalizadores de Pt para la oxidación de metanol

Una vez analizados los efectos de los soportes basados en titanio en la actividad y estabilidad de los electrocatalizadores, en este último capítulo, se va a afrontar uno de los principales inconvenientes de estos materiales: su baja área superficial electroquímicamente activa (ECSA). En los anteriores capítulos dedicados a la actividad catalítica hacia la oxidación de CO_{ads} , metanol y etanol, la actividad de los catalizadores se analizó en forma de actividad específica, donde la corriente obtenida era normalizada por el ECSA. Sin embargo, para la aplicación en pilas de combustible, la actividad másica de los catalizadores es tan o más importante. En este aspecto, los catalizadores soportados en materiales basados en titanio presentan una de sus principales desventajas. Como los soportes estudiados tienen un área BET considerablemente inferior a la de los carbones comúnmente utilizados (Tabla 1), las nanopartículas metálicas depositadas en ellos terminan por ser mayores y estar más aglomeradas. Esto supone un peor aprovechamiento del platino y, en consecuencia, la obtención de menores valores de ECSA en los catalizadores. Esto conlleva, en la práctica, la obtención de actividades másicas inferiores. En consecuencia, es necesario buscar formas para poder incrementar el área BET de estos soportes, o bien conseguir una distribución máxima y eficiente del platino en su superficie.

En este último capítulo, se han preparado composites de TiCN y grafeno con la idea de utilizarlos como nuevos soportes del Pt e incrementar, así, los valores de ECSA. De esta manera, se espera poder disminuir el grado de aglomeración de las nanopartículas de platino. Este estudio se ha realizado en colaboración con la Hong Kong University of Science and Technology, donde han sido preparados estos composites. La incorporación de Pt y la caracterización físicoquímica y electroquímica de los catalizadores han sido realizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Se han utilizado dos composites diferentes, TiCN-EDA y TiCN-PEI. Ambos fueron preparados siguiendo el mismo protocolo sól-gel pero usando "linkers" diferentes: etilendiamina para TiCN-EDA y polietilenimina para TiCN-PEI. Se observó que la utilización de un "linker" era necesaria para favorecer la interacción entre el grafeno y el TiCN.

8.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes y los catalizadores

8.1.1 Soportes

En este primer apartado, se presentan los resultados de caracterización de los dos composites, además del TiCN, que se utiliza a lo largo de todo el capítulo a modo de comparación. Primeramente, se realizó un análisis de la composición química de los materiales, para estimar la cantidad de grafeno incorporada en los composites. La cantidad de titanio se determinó por ICP-MS, mientras que las cantidades de C, N y H se determinaron mediante el análisis de los gases de combustión. Los valores obtenidos para cada uno de estos elementos se muestran en la Tabla 19, donde se comparan con el valor estequiométrico del TiCN utilizado.

Tabla 19. Composición química de los soportes utilizados

		TiCN	TiCN-EDA	TiCN-PEI	TiC _{0.7} N _{0.3} estequiom.
Composición obtenida por análisis químico e ICP-MS	C (%)	14.00	17.74	17.76	13.89
	N (%)	6.95	7.03	6.89	6.95
	H (%)	0.24	0.26	0.30	-
	Ti (%)	78.9	74.2	66.9	79.2
Proporción elementos “composite” calculada	TiCN (%)	100.0	93.7	84.6	-
	Grafeno (%)	-	4.3	4.3	-
	Linker (%)	-	1.1	3.2	-

Se puede observar que los valores obtenidos para el TiCN son prácticamente idénticos a los esperados, indicando así que la cantidad de óxido de titanio u otros compuestos presentes es mínima. En los “composites”, como es de esperar, se observa un descenso de la cantidad de titanio y un incremento del porcentaje de carbón. La cantidad de nitrógeno se mantiene constante, indicando que la proporción de este elemento en el conjunto grafeno-“linker” es del orden de la cantidad que contiene el TiCN. Con los valores de composición obtenidos, se hizo un cálculo aproximado del porcentaje de TiCN, grafeno y “linker” en el composite. Se tuvo en cuenta la fórmula molecular de los “linkers” y se supuso que todo el exceso de C y N

respecto a la cantidad estequiométrica de TiCN provienen del grafeno y de los “linkers”. Teniendo en cuenta los valores calculados, se pueden observar valores consistentes para el TiCN-EDA, mientras que en el TiCN-PEI los datos no concuerdan al 100%, debido quizás a la presencia de algún otro elemento que no ha sido posible determinar, o a una acumulación de errores de medida. Hay que destacar que la cantidad de grafeno calculada coincide en ambos composites, mientras que el TiCN-PEI contiene menos TiCN.

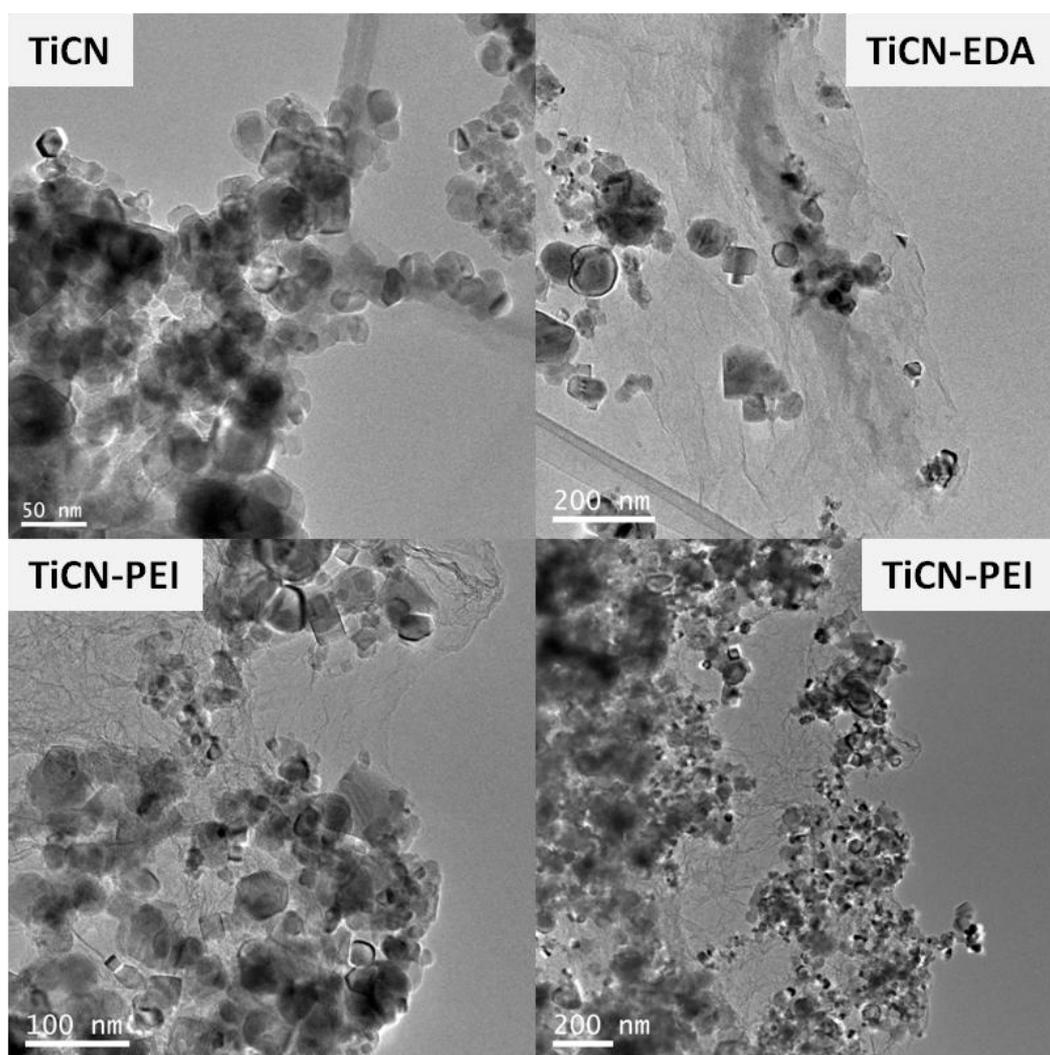


Figura 102. Imágenes TEM de los soportes TiCN y composites TiCN-grafeno recibidos.

La Figura 102 muestra algunas imágenes TEM de los tres materiales distintos estudiados en éste capítulo. Cabe destacar que estas imágenes no son completamente representativas de la muestra, ya que en el TiCN-EDA y el TiCN-PEI se detectaron dos morfologías diferentes. En estos dos materiales, muchos de los puntos de muestra analizados por TEM se observaron

como el TiCN, es decir, con la presencia de partículas aglomeradas y amontonadas y sin la observación de la presencia de grafeno. Sin embargo, en algún otro punto si se observó la presencia de este material. Esto es debido, a que estos “composites” solo presentan, aproximadamente, un 4.3 % de grafeno. La Figura 102 muestra, para TiCN-EDA y TiCN-PEI, algunas de estas zonas en las que se observa el grafeno. En estos casos, **el TiCN se encuentra disperso por la superficie del grafeno**, evitándose así las grandes aglomeraciones de este material. Se observa incluso, la presencia de partículas de TiCN aisladas y mucho más accesibles que para el soporte de TiCN. En la parte inferior derecha de la Figura 102, se muestra una imagen del catalizador TiCN-PEI con menos aumentos, donde se observa el TiCN asentado preferiblemente sobre ciertas zonas de las extensas láminas de grafeno.

Cabe destacar también la morfología del grafeno incorporado. Se observan grandes láminas de grafeno y con un bajísimo contraste, siendo incluso difíciles de visualizar. Esto es un indicativo de la calidad del grafeno utilizado.

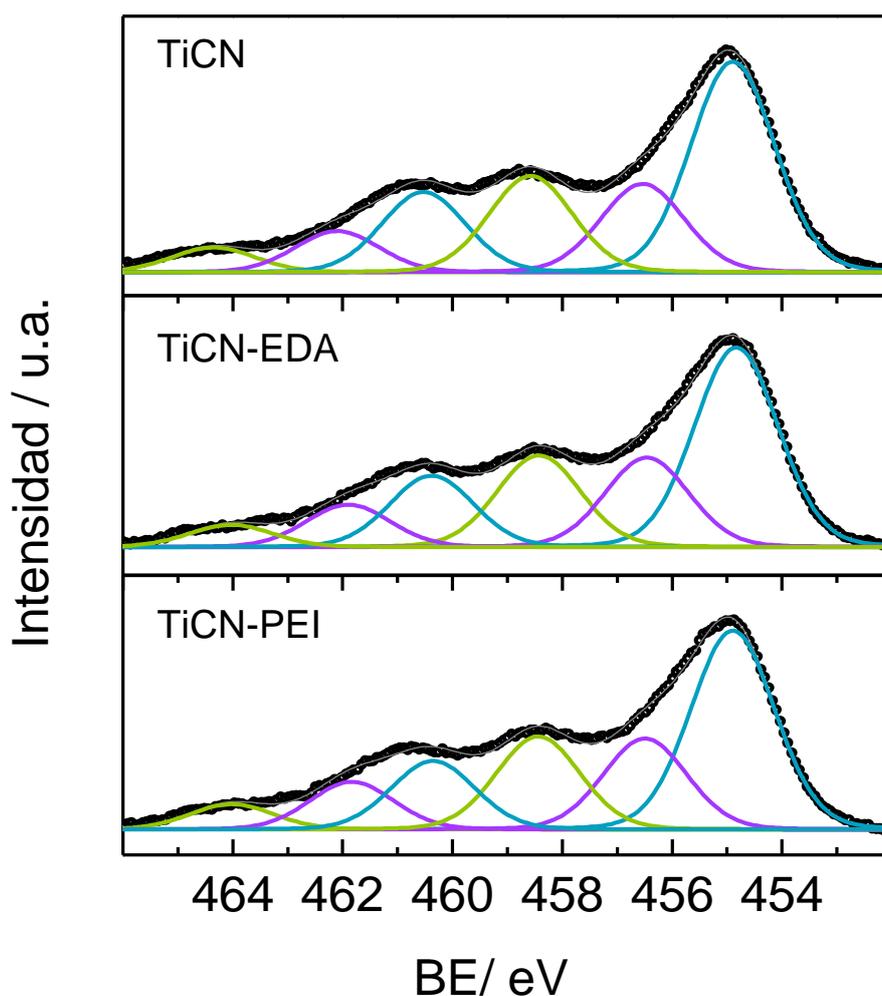


Figura 103. Espectros XPS de la región Ti 2p de los tres soportes utilizados.

Los tres soportes también se estudiaron mediante XPS. La región Ti 2p de cada material se puede observar en la Figura 103 y la proporción de cada una de las especies de titanio en el ajuste se resumen en la Tabla 20. Se observa que **el estado de oxidación** del titanio superficial **es prácticamente idéntico** en los tres materiales, indicando que el proceso de síntesis de los “composites” y la incorporación del grafeno y los “linkers” no afectan significativamente al estado de oxidación superficial de TiCN. Tampoco se observa ningún desplazamiento en las energías de ligadura, lo que parece indicar que no existe una fuerte interacción electrónica entre TiCN y grafeno.

La Tabla 20 también muestra los valores de área BET obtenidos en cada uno de los casos. Se observa que **la incorporación del grafeno incrementa significativamente el valor de área BET** obtenido, y muy especialmente en el caso de TiCN-EDA, en el cual el área obtenida es casi 2.5 veces superior a la del TiCN original.

Tabla 20. Área BET y composición superficial obtenida por XPS de los soportes utilizados.

		TiCN	TiCN-EDA	TiCN-PEI
Área BET (m²·g⁻¹)		19.8	48.8	33.8
XPS	TiCN reducido	454.9 eV (54%)	454.8 eV (52%)	454.9 eV (51%)
	oxicarburo/oxinitruro	456.5 eV (24%)	456.5 eV (26%)	456.5 eV (26%)
	TiO ₂	458.6 eV (22%)	458.4 eV (22%)	458.4 eV (23%)

La Figura 104 presenta los termogramas obtenidos para los tres soportes en atmósfera de oxígeno y una rampa de temperatura de 10 °C·min⁻¹. Se puede observar que el comportamiento de TiCN-EDA y TiCN-PEI es prácticamente idéntico entre ambos pero con algunas diferencias respecto al TiCN. El TiCN presenta una pequeña pérdida de masa inicial en el rango de 100-150 °C debida probablemente a la eliminación de restos de agua. A mayor temperatura, alrededor de 400 °C, se observa un aumento muy acusado de masa, correspondiente a la oxidación de TiCN a TiO₂. Para los “composites”, no se observa pérdida de masa alrededor de 100 °C, debido muy probablemente a que estos materiales fueron autoclavados para su secado después de terminar la síntesis sol-gel. También cabe destacar que para estos materiales, la oxidación de TiCN a TiO₂ comienza unos 10°C después, y se da más lentamente, debido a la menor pendiente observada. Esto indicaría que **TiCN es ligeramente más estable en los composites**. Finalmente, los “composites” presentan dos ligeras pérdidas de masa alrededor de 270-360 °C y 575-620 °C, que no se observan en el TiCN.

La primera, que corresponde a una pérdida del 0.4%, coincide con la reportada para la descomposición de la PEI en composites PEI-grafeno[342]. La pérdida de masa observada a temperaturas superiores corresponde con la pérdida aproximada de un 1% de masa inicial y coincide en rango de temperatura con la oxidación de láminas de grafeno de alta calidad reportadas en la literatura [343].

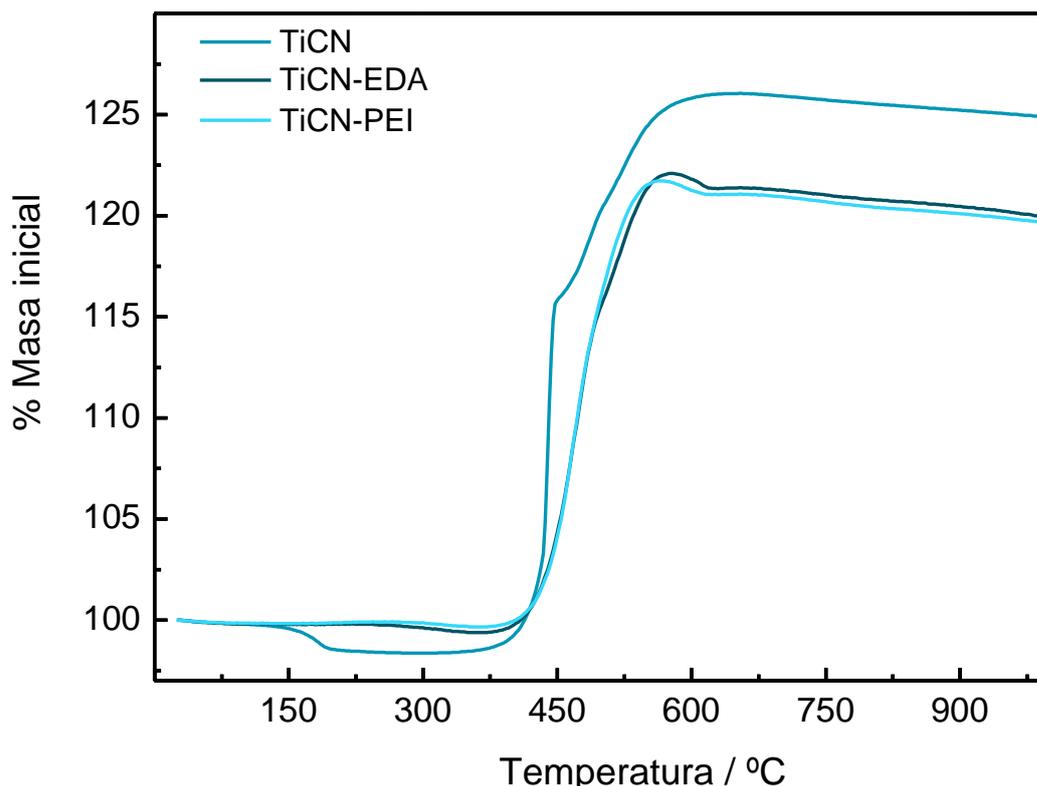


Figura 104. Termograma de los tres soportes utilizados obtenidos en atmósfera oxidante.

Los tres soportes se analizaron también mediante espectroscopía FTIR y Raman, para detectar la presencia de determinados grupos funcionales. En la Figura 105 se observan los espectros FTIR obtenidos para los dos “composites” y para el TiCN utilizando pastillas de KBr. Se observa que **los tres espectros son prácticamente idénticos** y que las únicas señales detectadas corresponden a las vibraciones del TiCN. El pico más intenso de los espectros, que aparece a 619 cm^{-1} corresponde al “bending” C-Ti-N. En la región $770\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas correspondientes a la vibración N-O de grupos nitro. A 970 y 998 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a la vibración C-N, mientras que las bandas que aparecen a 1378 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} corresponden con los “stretching” simétrico y asimétrico de grupos nitro, respectivamente. En la región $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ aparecen infinidad de pequeños picos

correspondientes a diferentes vibraciones de grupos nitrilo, nitro, oxima y enlaces C-O. Finalmente, las bandas en la región 2800-3000 cm^{-1} están relacionados con vibraciones C-H [309]. En ninguno de los casos se observa las vibraciones características de los grupos amino (3335, 2780, 1615 y 715 cm^{-1}). Estos grupos estaban presentes en los “linkers” utilizados, lo que puede indicar que, o bien han sufrido una descomposición durante la síntesis de los “composites”, o bien están presentes en muy pequeñas cantidades.

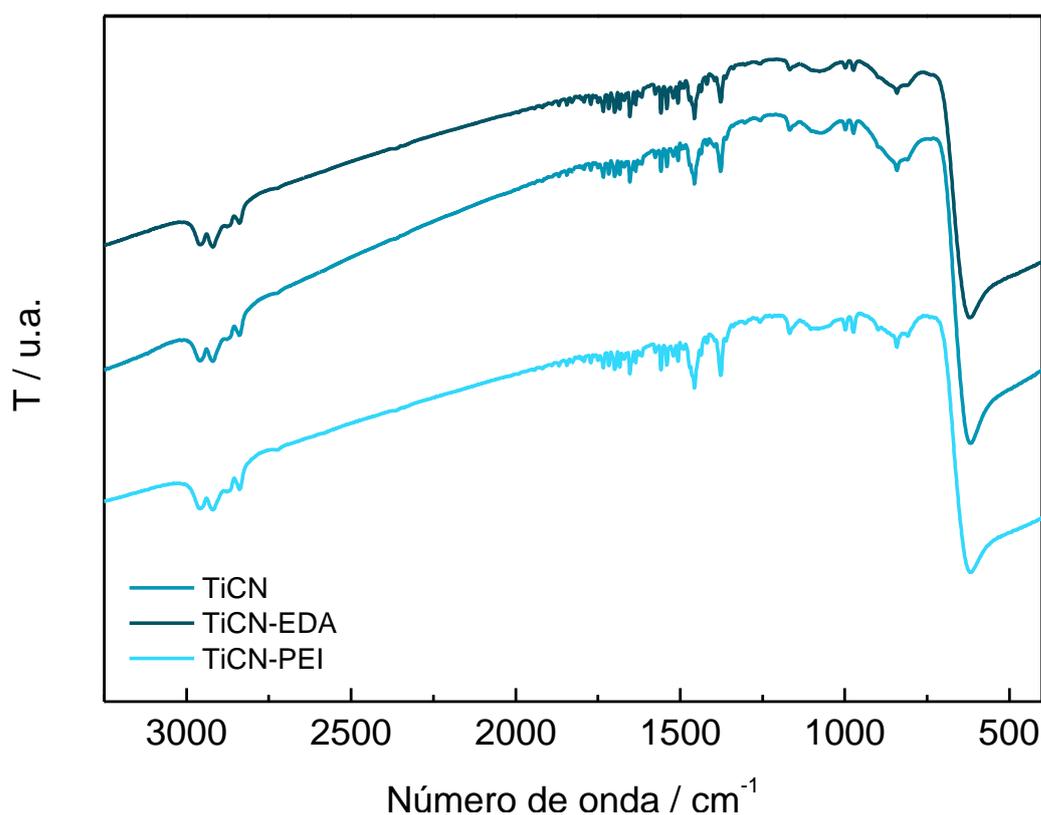


Figura 105. Espectros de FTIRS de los tres soportes utilizados.

Los espectros Raman obtenidos en los tres casos se presentan en la Figura 106. Todos presentan varios picos a desplazamientos Raman entre 100 y 700 cm^{-1} . El pico más intenso aparece a 159 cm^{-1} . Se observan otros dos picos con intensidad intermedia situados a 408 y 619 cm^{-1} y finalmente dos de menos intensos a 267 y 519 cm^{-1} . Todos estos picos coinciden con los observados para el TiO_2 en fase rutilo o anatasa [344, 345]. Sin embargo, también el TiCN presenta picos con desplazamientos que podrían coincidir con los picos observados de menor intensidad [346-348]. Cabe destacar que la intensidad relativa de los diferentes picos cambia dependiendo de la zona analizada y con el tiempo, indicando muy probablemente que el láser del equipo oxida la muestra durante el análisis. Por otro lado, los picos observados a 1349 y 1593 cm^{-1} , corresponden a las señales D y G del carbono [349]. La presencia de estos picos

incluso para la muestra sin grafeno, indica que el propio TiCN contiene una pequeña cantidad de carbono amorfo. Esto concuerda con datos presentados en la bibliografía para TiCN obtenido con diferentes morfologías y métodos de síntesis [346-348]. Estos picos D y G aparecen más intensos en el composite TiCN-PEI, algo esperable debido a la presencia del grafeno. La comparación de las intensidades relativas de los picos D y G se utiliza normalmente para caracterizar la calidad del grafeno, estando el pico D relacionado con la presencia de defectos. Otro pico que se utiliza normalmente para caracterizar la calidad del grafeno (monoatómico o multicapa) es el pico 2D, que aparece alrededor de 2700 cm^{-1} [349]. En este caso, este pico no tiene una señal significativa en ninguna de las muestras. Por lo tanto, parece que la presencia de carbono amorfo en el TiCN impide poder realizar este análisis.

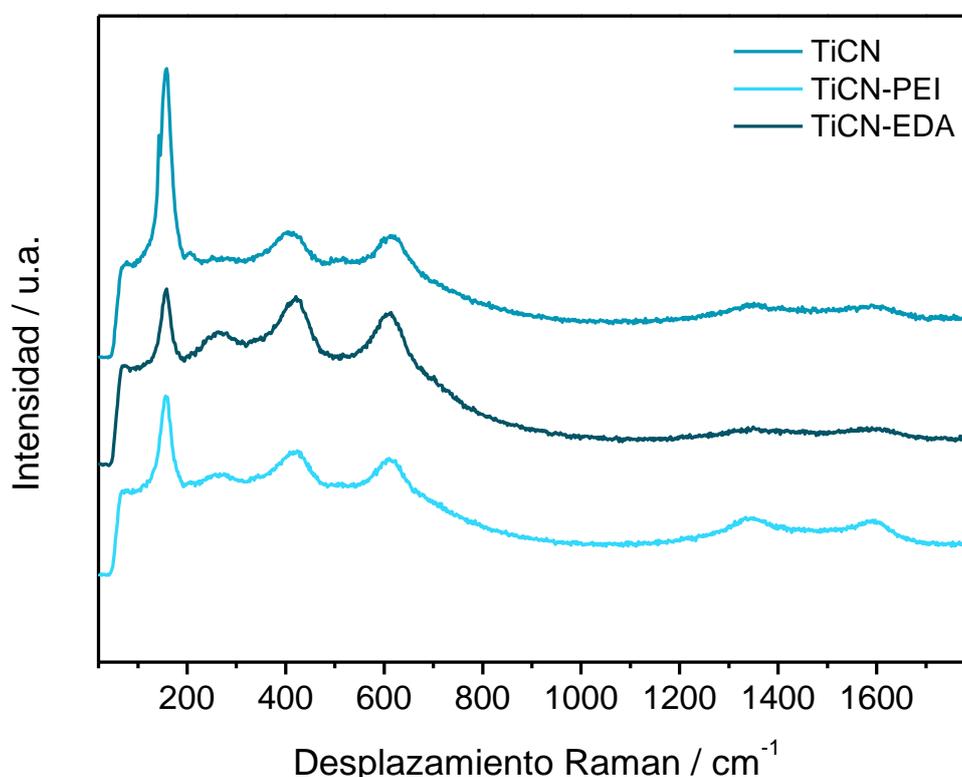


Figura 106. Espectros de espectroscopía Raman obtenidos para los tres soportes utilizados.

Finalmente, la conductividad eléctrica de los materiales fue determinada de manera cualitativa mediante el registro de voltamperometrías cíclicas del par reversible ferro/ferricianuro. Los voltamperogramas obtenidos, así como también la separación entre pico anódico y catódico calculada, se representan en la Figura 107. Se puede observar que **los “composites” presentan una conductividad ligeramente más baja que el soporte TiCN**. Lo último es debido, muy

probablemente, a la presencia de la EDA y la PEI, que al tratarse de una molécula y un polímero orgánico, respectivamente, pueden afectar negativamente a la conductividad eléctrica. Destaca también que la conductividad eléctrica parece verse más afectada por la presencia de EDA que de PEI.

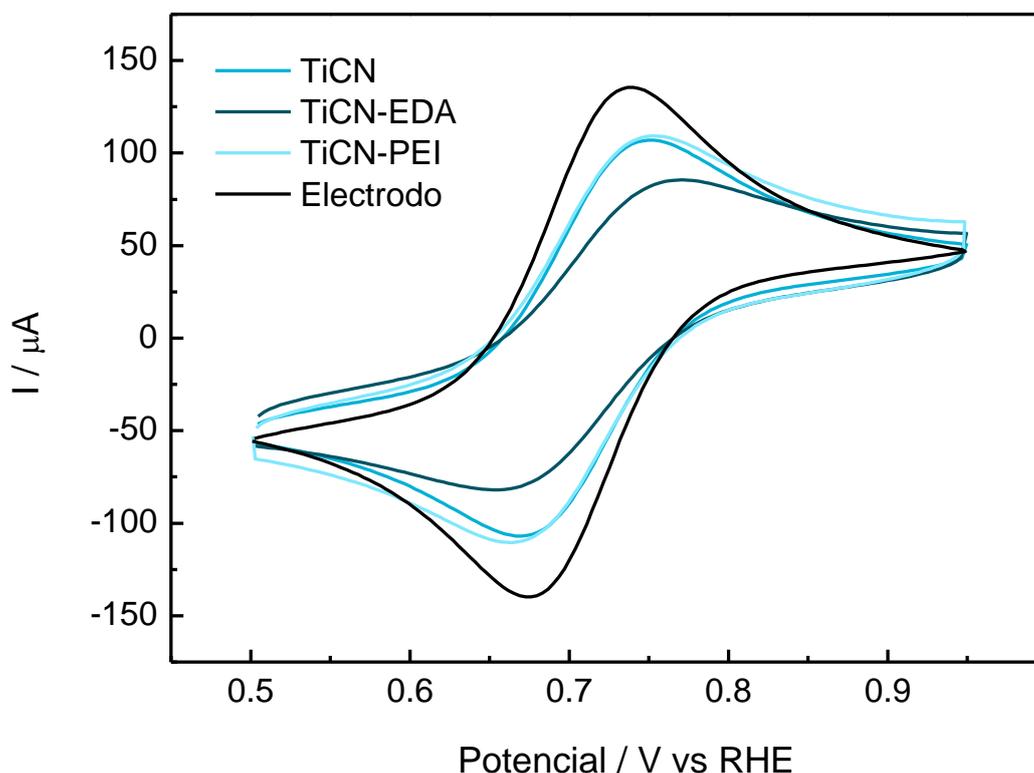


Figura 107. Voltamperometrías cíclicas del par reversible ferro/ferricianuro en los cuatro materiales utilizados como soporte. En negro se representa el perfil del electrodo de carbono vítreo utilizado. Los valores indican la separación entre pico anódico y catódico. Electrolito: H_2SO_4 0,5 M + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Velocidad de barrido $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 21. Separación entre pico anódico y catódico de los voltamperogramas de la Figura 107.

	Electrodo	TiCN	TiCN-EDA	TiCN-PEI
$E_a - E_c$ (V)	0.064	0.080	0.106	0.088

En resumen, la caracterización de los soportes utilizados indica que la preparación de los “composites” TiCN-grafeno supone pocas modificaciones en sus propiedades fisicoquímicas con respecto al TiCN. La más significativa de todas es el incremento de área BET. Cabe destacar también la detección de un ligero impedimento en la oxidación a TiO_2 de los “composites”, así

como una pequeña pérdida de conductividad eléctrica. En el resto de técnicas de caracterización químicas, no se observan diferencias significativas. En este sentido, no se detectó la presencia de ningún grupo vibracional adicional ni tampoco una modificación del estado de oxidación superficial del TiCN.

8.1.2 Catalizadores

Una vez caracterizados los “composites” recibidos, se procedió a la incorporación del platino mediante el mismo método de síntesis utilizado a lo largo de toda la tesis. En la Figura 108 se observa una imagen TEM para cada uno de los tres catalizadores sintetizados. De nuevo, para Pt/TiCN-EDA y Pt/TiCN-PEI, se presentan imágenes en donde se observa grafeno, mientras que se obtuvieron muchas otras en donde no se observaba ninguna diferencia entre ellos y el catalizador Pt/TiCN. Lo más destacable de las imágenes obtenidas es que **las nanopartículas de platino se depositan preferentemente sobre el TiCN** que sobre el grafeno. Esto último estaría relacionado con la fuerte interacción Pt-TiCN frente a las interacciones de Van der Waals que forman las nanopartículas con el carbón, lo que parece favorecer la estabilización del platino en el TiCN. El hecho de que las nanopartículas de platino prácticamente no se depositen sobre el grafeno es de vital importancia ya que, como se observó en los capítulos anteriores, el TiCN ejerce un efecto promotor en la actividad y a la vez ancla más fuertemente las nanopartículas. Por lo tanto, se espera que los catalizadores soportados en los “composites” puedan, así, beneficiarse de estas propiedades. Por lo que respecta a la aglomeración de los catalizadores, los soportados en “composites” parecen estar ligeramente menos aglomerados.

Las imágenes de TEM obtenidas se utilizaron también para determinar el tamaño de las nanopartículas de platino. El valor medio calculado se resume en la Tabla 22. Se puede comprobar que **los tamaños de nanopartícula obtenidos son parecidos** en los tres catalizadores, indicando que la presencia de grafeno no tiene efecto en este parámetro.

La Tabla 22 resume también el porcentaje de platino en masa incorporado a cada catalizador. Se observa que es un poco menor para los catalizadores soportados en “composites”. La misma tabla muestra también los valores de proporción de fases superficiales obtenidas por XPS. Destaca la **alta similitud** entre los tres catalizadores, que tanto para la región Ti 2p como para la Pt 4f, presenta las mismas especies y en un porcentaje muy parecido. La única diferencia apreciable es que el TiCN en los “composites” parece estar ligeramente más reducido. Esto estaría en la línea de las observaciones realizadas en las medidas de TGA, en

donde se observó que los “composites” son ligeramente más resistentes a la oxidación que el TiCN. Los espectros con sus respectivos ajustes se muestran en la Figura 109 y la Figura 110.

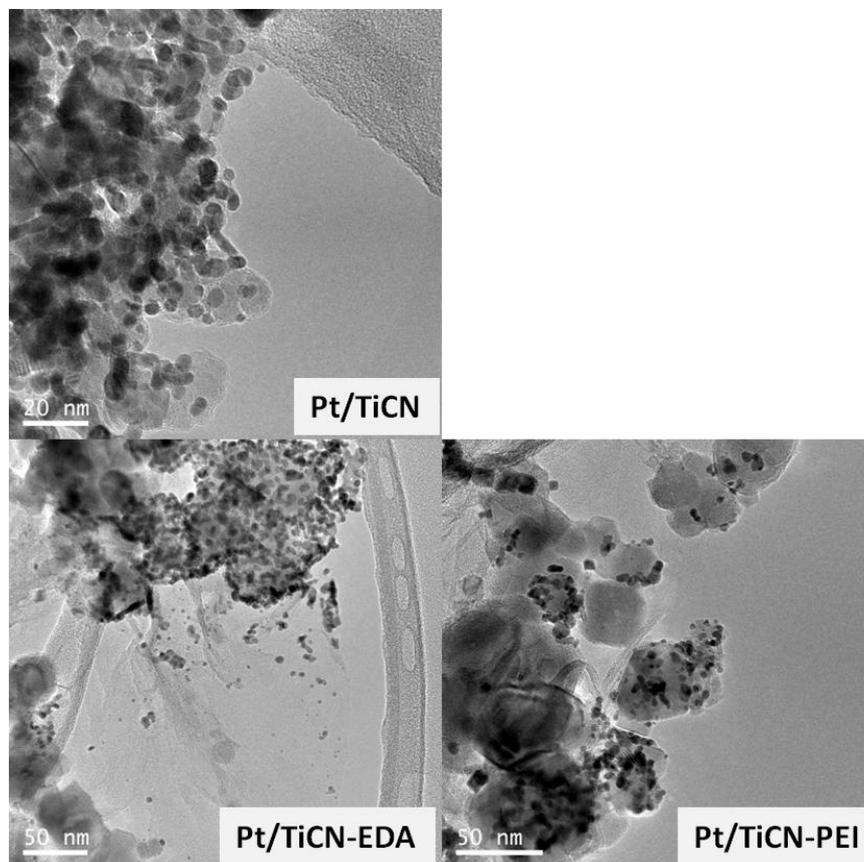


Figura 108. Imágenes TEM de los tres catalizadores sintetizados.

Tabla 22. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

		Pt/TiCN	Pt/TiCN-EDA	Pt/TiCN-PEI
ICP-MS	Carga de platino (% másico)	19.3	17.0	16.1
TEM	Tamaño de partícula (nm)	4.2±1.0	4.3±1.4	4.4±1.3
XPS	Pt (0)	71.2 eV (63%)	71.2 eV (64%)	71.1 eV (64%)
	Pt (II)	72.8 eV (26%)	72.8 eV (26%)	72.7 eV (26%)
	Pt (IV)	74.4 eV (11%)	74.6 eV (10%)	74.6 eV (10%)
	TiCN reducido	455.2 eV (32%)	455.2 eV (39%)	455.1 eV (41%)
	Oxcarburo/oxinitruro	456.8 eV (20%)	456.8 eV (18%)	456.9 eV (18%)
	TiO ₂	458.5 eV (48%)	458.4 eV (43%)	458.4 eV (41%)

Destaca también que, en este caso, no existe ningún desplazamiento químico del pico Pt 4f de los catalizadores. Esto indica que la fuerte interacción metal-soporte (efecto SMSI) observada para el catalizador Pt/TiCN (capítulo 4) se da también en los catalizadores soportados en “composites”. Por lo tanto, **la adición del grafeno parece no haber tenido un efecto significativo en la estructura electrónica de las nanopartículas de platino.**

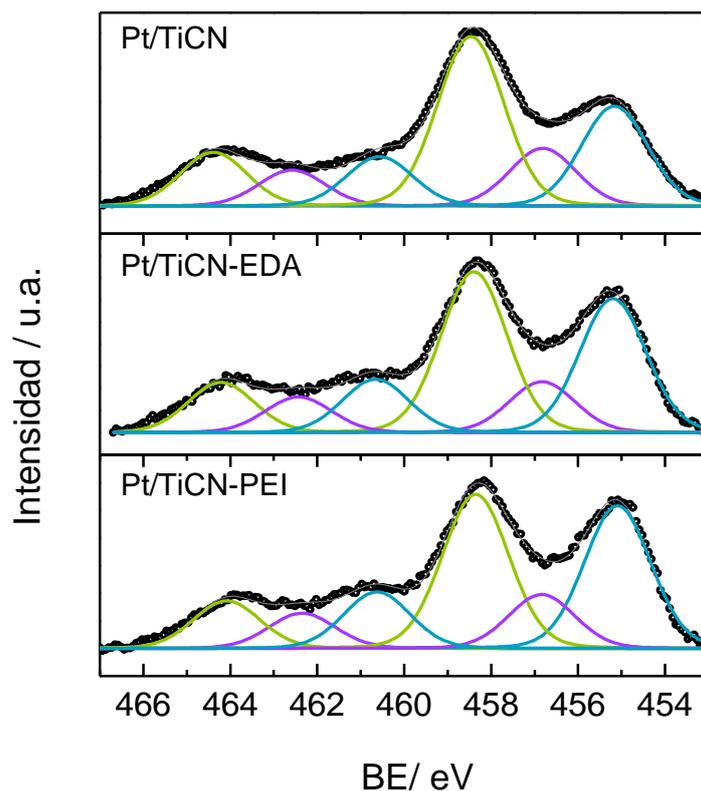


Figura 109. Espectros de XPS en la región Ti 2p de los tres catalizadores sintetizados.

Por último, la Figura 111 presenta los difractogramas de rayos X de los catalizadores. En los tres casos, los picos obtenidos son prácticamente idénticos. Esto indica que las fases cristalinas son análogas, además de que confirma que el tamaño de las nanopartículas de platino es muy parecido para los tres casos.

En definitiva, la caracterización de los catalizadores sintetizados indica que los tres materiales preparados tienen unas propiedades morfológicas, químicas y electrónicas muy parecidas. Destaca, sobretodo, la similitud de los espectros XPS obtenidos, que indican que los tres catalizadores presentan un fuerte efecto SMSI.

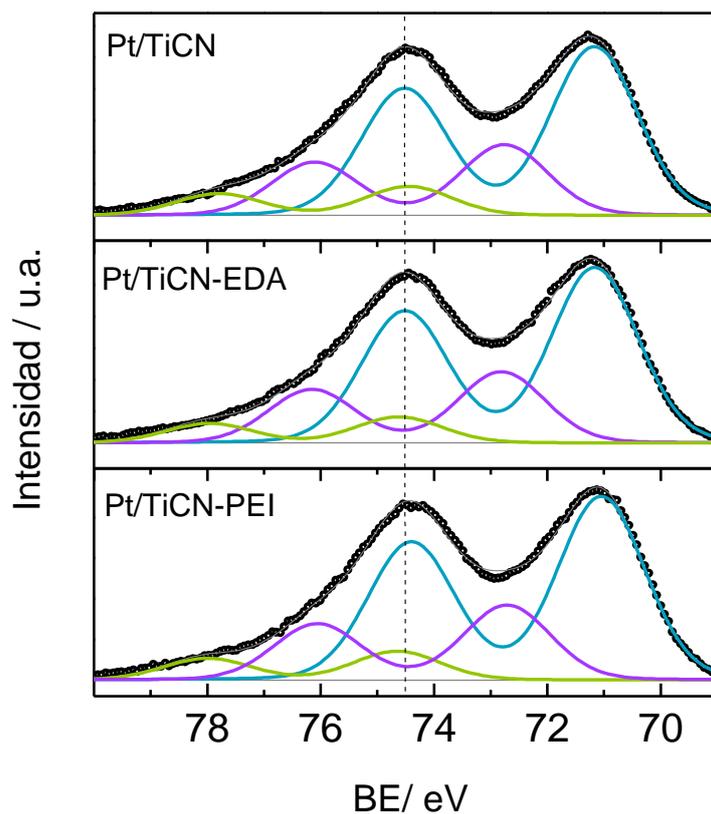


Figura 110. Espectros de XPS en la región Pt 4f de los tres catalizadores sintetizados.

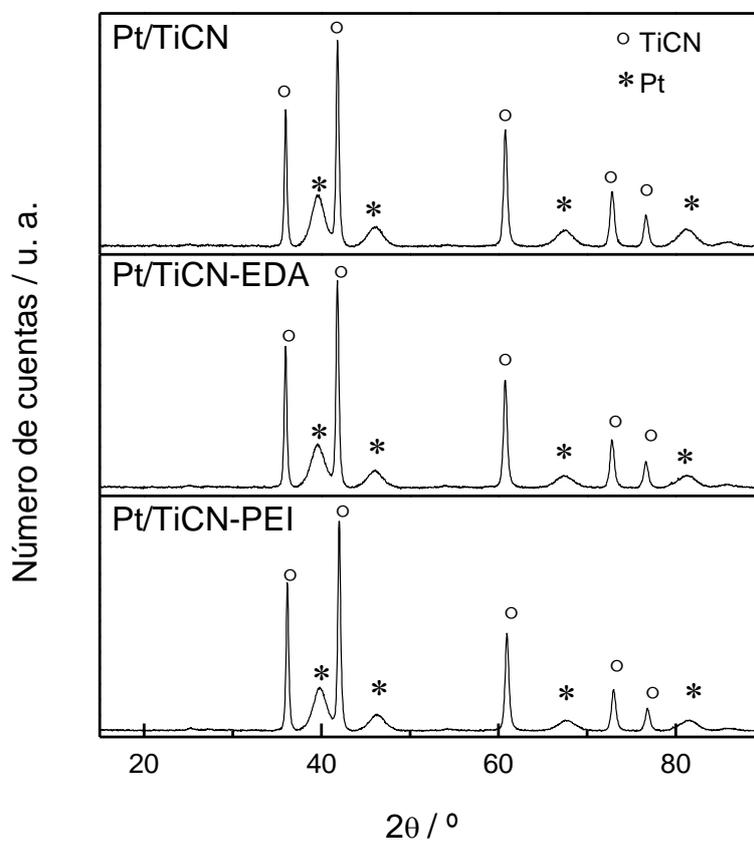


Figura 111. Difractogramas de rayos X de los tres catalizadores sintetizados.

8.2 Oxidación de CO_{ads} y metanol

Una vez caracterizados los catalizadores, se procedió a estudiar su actividad hacia las oxidaciones de CO_{ads} y metanol. Los resultados obtenidos durante la oxidación de una monocapa de CO adsorbido se muestran en rojo en la Figura 112. Como ya viene siendo habitual, se presenta también el voltamperograma posterior en color negro. La actividad hacia la oxidación de CO_{ads} es parecida en los tres catalizadores, ya que todos presentan un perfil con las dos contribuciones principales discutidas ya en los capítulos precedentes (capítulos 4 y 5). Sin embargo, se observa un ligero cambio en la intensidad relativa de las dos contribuciones según el soporte catalítico. Esta diferencia se correlaciona bien con el grado de oxidación superficial del TiCN detectada por XPS. Según los datos de XPS, el TiCN del soporte está ligeramente más oxidado en el catalizador Pt/TiCN y este catalizador es el que presenta la contribución a menor potencial más intensa. Como se discutió en el capítulo 4, esta contribución parece estar estrechamente relacionada con la presencia de óxidos y/o hidróxidos en la superficie del soporte de TiCN. En este mismo sentido, Pt/TiCN-PEI es el catalizador con el soporte más reducido (Tabla 22 y Figura 109) y también el que presenta una contribución a 0.77 V menos intensa. Las diferencias, sin embargo, son considerablemente menores que cuando el catalizador se cicla hasta 1.0 V para generar especies oxigenadas en la superficie del soporte (capítulo 4).

Por otro lado, se observa un desplazamiento de los máximos de los picos de oxidación hacia potenciales mayores en el catalizador Pt/TiCN-EDA. Una posible causa de este efecto puede ser la menor conductividad eléctrica del soporte TiCN-EDA, que genera un aumento del sobrepotencial, o sea, un desplazamiento de los picos anódicos a mayor potencial y los catódicos hacia menor potencial. En este mismo sentido, se puede observar que, en el voltamperograma blanco (color negro), los picos de adsorción/desorción de hidrógeno también se encuentran más separados que en el resto de catalizadores. Esto supone, a la práctica, una menor tolerancia al CO.

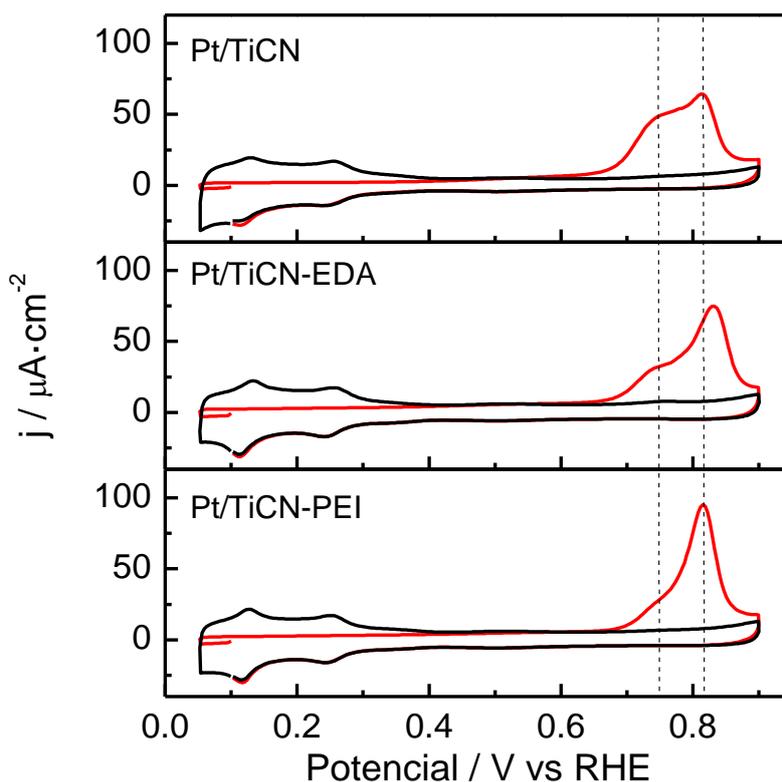


Figura 112. Oxidación de CO adsorbido y posterior blanco de los tres catalizadores estudiados. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido: $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. E_{ads} : 0.1 V.

Los voltamperogramas de oxidación de metanol se presentan en la Figura 113. En este caso se observa que los tres catalizadores presentan una **actividad muy parecida**, especialmente en el ciclado de ida (hacia mayores potenciales). Vemos que el potencial de inicio de reacción es exactamente el mismo para los tres casos y que la corriente se mantiene idéntica hasta los 0.65 V. A partir de este potencial Pt/TiCN-EDA tiene una actividad ligeramente inferior, debido seguramente a su menor tolerancia al CO.

Las mismas pequeñas diferencias en actividad se observan para el caso de las cronoamperometrías (Figura 114), en donde Pt/TiCN-EDA presenta una densidad de corriente ligeramente inferior que los otros dos catalizadores.

La obtención de densidades de corriente tan parecidas en los tres catalizadores, indican que **la incorporación del grafeno en el soporte no tiene un efecto muy significativo en tanto a la actividad electrocatalítica específica**. Estos resultados, junto a los obtenidos por XPS, parecen indicar que **el efecto promotor del TiCN permanece** aún presente en los catalizadores soportados en los “composites”.

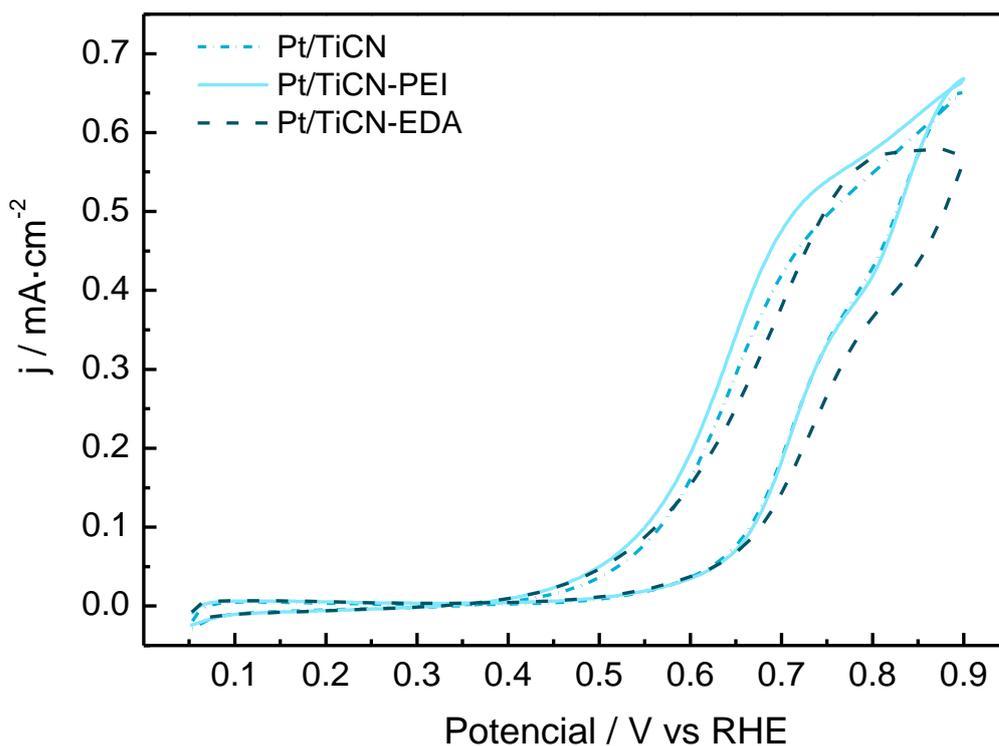


Figura 113. Oxidación de metanol en los electrocatalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. Velocidad de barrido: $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

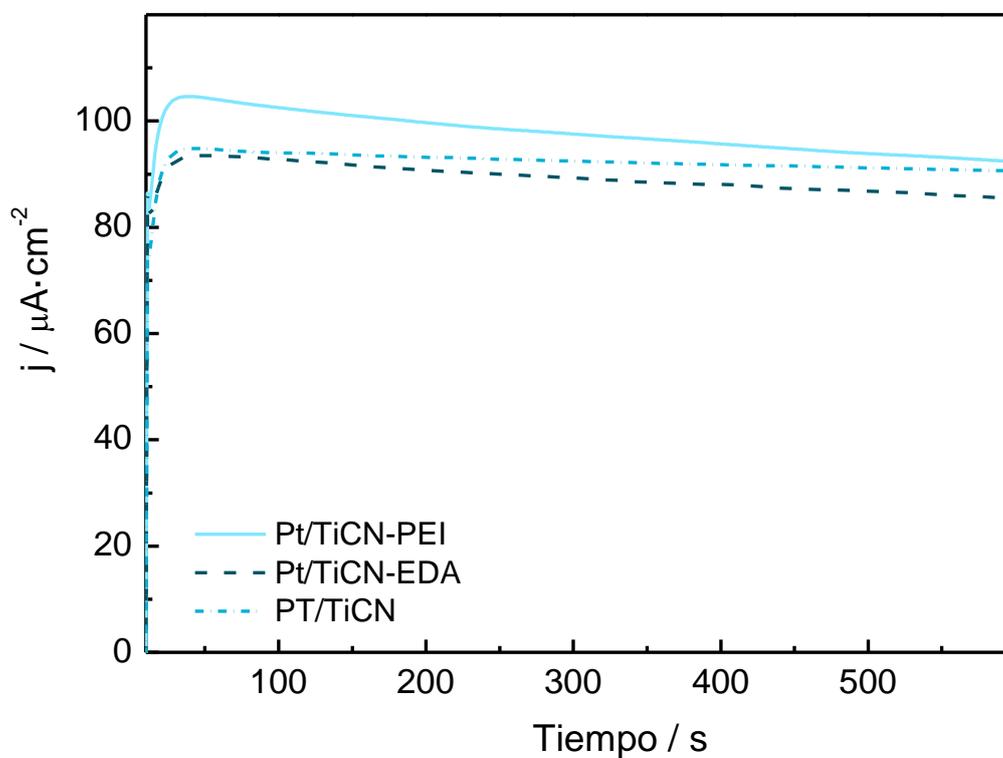


Figura 114. Cronoamperometrías de oxidación de metanol para los cuatro catalizadores. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. $E_0=0.05 \text{ V}$. $E_{\text{final}}=0.65 \text{ V}$.

Sin embargo, hasta el momento, los resultados presentados aparecen normalizados por el ECSA, o sea que no se ha tenido en cuenta el aprovechamiento del platino incorporado. Los valores de ECSA obtenidos en los tres catalizadores estudiados se resumen en la Tabla 23. Se puede comprobar que **la incorporación de grafeno en el soporte supone un gran aumento de los valores de ECSA**. Este aumento del ECSA es más o menos proporcional al incremento del valor de área BET del soporte (Tabla 20), siendo el catalizador soportado en el “composite” con EDA el que presenta una mayor ECSA y también una mayor área BET del soporte. Estos resultados parecen indicar, entonces, que el efecto de la incorporación del grafeno es principalmente morfológico, de manera que ayuda a evitar la aglomeración del TiCN y permite también, en consecuencia, que el platino quede mejor distribuido.

Tabla 23. Valores de ECSA de los tres catalizadores.

	Pt/TiCN	Pt/TiCN-EDA	Pt/TiCN-PEI
ECSA (cm ² de platino)	1.9	5.3	3.3

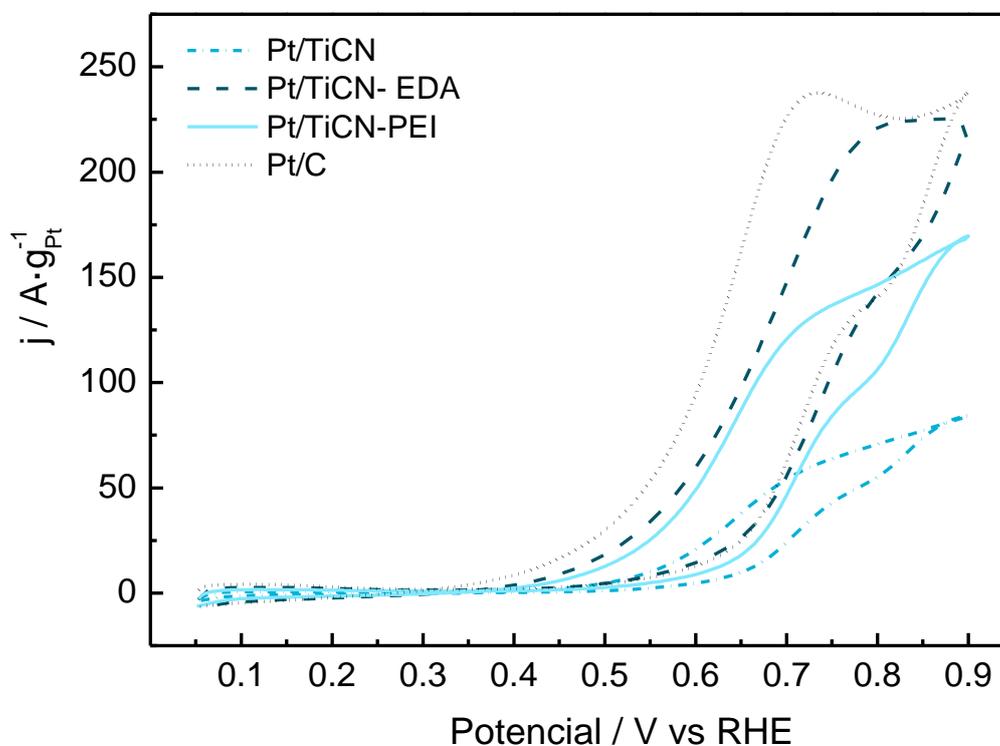


Figura 115. Corrientes de oxidación de metanol normalizadas por masa de platino. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M + MeOH 2 M. Velocidad de barrido: 0.02 V·s⁻¹.

En la Figura 115 se presentan de nuevo los voltamperogramas de oxidación de metanol, pero esta vez normalizados por la masa de platino en lugar de su ECSA. Por lo tanto, se trata de actividades másicas. Para su comparación, se ha incluido también en este caso la actividad de un catalizador comercial Pt/C al 20 % de la casa Alfa Aesar. Se puede observar que las **actividades másica de los catalizadores soportados en “composites” son considerablemente superiores a Pt/TiCN**, debido al efecto del grafeno en el ECSA. Para el catalizador Pt/TiCN-EDA, esta densidad de corriente másica **alcanza prácticamente los valores obtenidos para el catalizador comercial Pt/C**. Sin embargo, el ECSA de este último es aún considerablemente mayor (8.1 cm^2), lo que indica que el efecto promotor del soporte compensa el peor aprovechamiento del platino.

En el caso de las cronoamperometrías (Figura 116) se observa un efecto similar. En este caso la densidad de corriente obtenida para Pt/TiCN-EDA queda aún un poco lejos de la del catalizador comercial (Pt/C). Cabe destacar, en este sentido, que en ningún caso se han sobrepasado los 0.9 V de potencial, con lo que no se ha tenido en cuenta la formación significativa de especies oxigenadas promotoras en la superficie del TiCN, que haría incrementar muy significativamente la actividad.

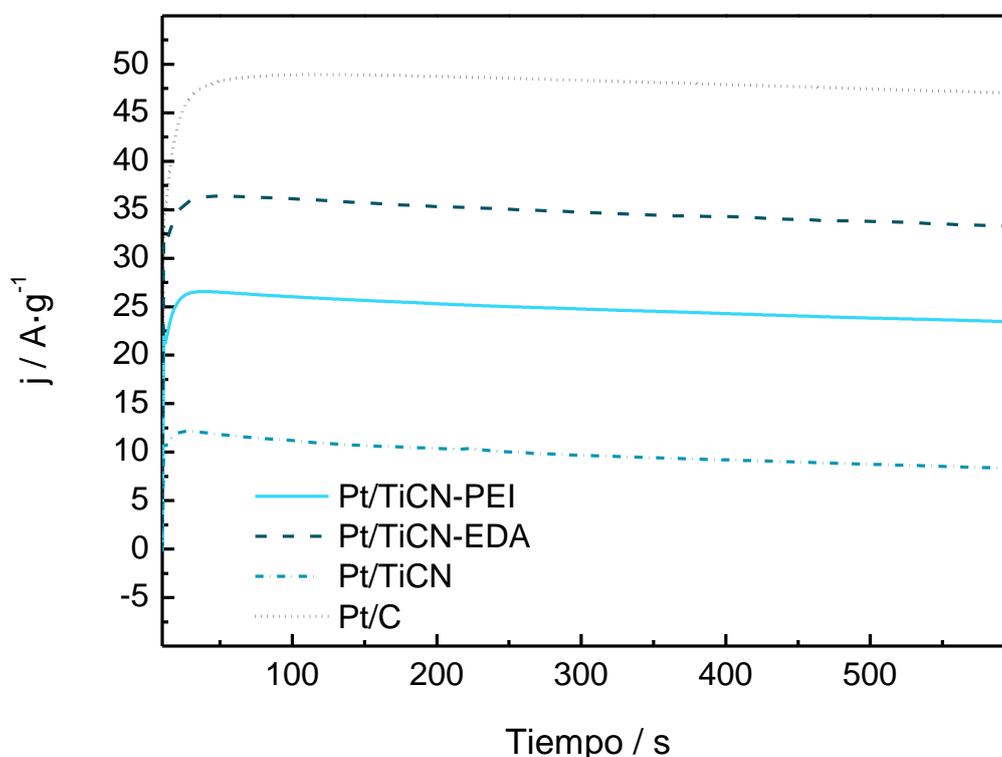


Figura 116. Cronoamperometrías de oxidación de metanol normalizadas por masa. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M + MeOH 2 M. $E_o=0.05 \text{ V}$. $E_{\text{final}}=0.65 \text{ V}$.

De todas formas, se observa claramente que la incorporación del grafeno al soporte de TiCN es muy beneficiosa. Con la incorporación de menos de un 5% de grafeno en el soporte de TiCN, se han conseguido “composites” que permiten obtener actividades másicas de hasta más de tres veces superiores a la de Pt/TiCN y muy cercanas a las de un catalizador comercial Pt/C. De esta forma, se demuestra que la preparación de “composites” con grafeno es una estrategia adecuada por tal de mejorar las propiedades de los soportes de carburo, nitruro y carbonitruro de titanio. Una incorporación de una mayor proporción de grafeno en el “composite” y la elección de otros “linkers” que no afecten tanto la conductividad eléctrica como el EDA, serían posibles formas de mejorar aún más la actividad catalítica másica de estos materiales.

8.3 Conclusiones

En este último capítulo, se ha enfocado uno de los principales inconvenientes que presentan los carburos y nitruros de metales nobles como soportes electrocatalíticos: su baja área superficial. Esta baja área supone un problema en la dispersión de las nanopartículas metálicas, que quedan más aglomeradas. Por lo tanto su aprovechamiento es menor, y en consecuencia, también lo es la actividad catalítica másica. Para abordar este problema, en este capítulo se ha estudiado el empleo de “composites” TiCN-grafeno como soportes electrocatalíticos.

Se han estudiado dos “composites” diferentes, con un porcentaje de grafeno parecido pero con la diferencia que se contienen “linkers” diferentes; EDA y PEI. La actividad de los catalizadores monometálicos de platino soportados en estos materiales se ha comparado con la de un catalizador Pt/TiCN. Los resultados indican que la incorporación del grafeno tiene, principalmente, un efecto morfológico, aumentando significativamente el área BET y ayudando a la mejor dispersión y accesibilidad de las partículas de TiCN. Sin embargo, no se observaron efectos electrónicos significativos ni la presencia de grupos funcionales en cantidades apreciables. La presencia de los “linkers” parece afectar negativamente a la conductividad eléctrica, especialmente la EDA.

Por lo que respecta a la actividad electrocatalítica, se pudo comprobar que los “composites” ejercen un efecto promotor prácticamente idéntico a la de TiCN en las reacciones de oxidación de CO_{ads} y metanol. Sin embargo, el área superficial de platino es muy diferente en los tres catalizadores, incrementando en las nanopartículas soportadas en “composites” y también

presentando una relación directa con el área BET de los soportes. De esta manera, se consiguió aumentar hasta más de tres veces el área másica del catalizador soportado en TiCN sin prescindir de su efecto promotor. La actividad másica de Pt/TiCN-EDA hacia la oxidación de metanol resultó cercana a la de un catalizador comercial Pt/C, aún siendo su ECSA significativamente inferior (5.3 frente a 8.1 cm²). Por lo tanto, se demuestra que la preparación de “composites” con grafeno, permite minimizar el problema de la obtención de ECSAs bajas en los catalizadores Pt/TiCN pero sin modificar significativamente su estructura electrónica ni prescindir del efecto promotor del soporte de TiCN.

9. Conclusiones generales

9 Conclusiones generales

- Se han sintetizado, mediante el método del etilenglicol, diferentes catalizadores de platino y PtM (M=Ir, Ru, Sn, Ta) soportados en TiC, TiCN, TiN y carbón Vulcan. En todos los casos, se ha observado que las nanopartículas obtenidas en los soportes cristalinos basados en titanio son ligeramente más grandes y se encuentran más aglomeradas que cuando el soporte es el carbón. Se observó también, mediante XPS, una importante interacción entre estos soportes y las nanopartículas de platino, en forma de transferencia electrónica desde el soporte hacia las nanopartículas.
- Los catalizadores de platino soportados en TiC, TiCN y TiN son más activos hacia la oxidación de CO_{ads} y metanol que el Pt/C, tanto en medio ácido como en medio alcalino, y siendo mayor la actividad cuanto más nitrógeno hay en la estructura del soporte. Sin embargo, también sufren un mayor envenenamiento durante la oxidación de metanol en los dos medios. El efecto promotor de estos materiales se relacionó con cambios en la morfología de las nanopartículas, un efecto electrónico del soporte y un efecto bifuncional.
- Se observó un elevado aumento de la actividad catalítica de los catalizadores Pt/TiC y Pt/TiCN en las reacciones de oxidación de CO_{ads} , metanol y etanol (en este caso solo se estudió el Pt/TiCN) después de oxidar controladamente la superficie del soporte. Se propuso, entonces, que las especies oxidadas generadas en la superficie del soporte ejercen un efecto bifuncional proporcionando los grupos oxigenados a bajos sobrepotenciales. La actividad de los catalizadores con soportes oxidados superficialmente resultó ser del orden de los catalizadores PtRu/C, pero sin la necesidad de añadir un segundo metal noble.
- Para la reacción de oxidación de etanol, la oxidación superficial del soporte no es suficiente para alcanzar la actividad de un catalizador de platino-estaño. Sin embargo, se observó un aumento del valor de la pendiente de Tafel al oxidar la superficie del soporte de Pt/TiCN, lo que corrobora la presencia de un mecanismo bifuncional.
- El soporte de TiCN ejerce un efecto promotor en la reacción de oxidación de etanol en catalizadores bimetalicos PtSn. La utilización de este soporte modifica la selectividad

- de productos de reacción, inhibiendo la formación de ácido acético y facilitando la oxidación del CO adsorbido. De esta manera, la superficie del catalizador parece estar más libre de intermedios fuertemente adsorbidos que en el caso de PtSn/C, y se obtiene, entonces, una mayor densidad de corriente.
- El soporte de TiCN presenta un mejor compromiso entre actividad y estabilidad que TiC y TiN en catalizadores bimetalicos PtIr utilizados para el electrodo de oxígeno (ORR y OER). El catalizador PtRu/TiCN presentó una mejor actividad hacia la OER que PtIr/TiCN, a pesar del bajo contenido en rutenio. Las fases de RuO₂ parecen estar más estabilizadas que en catalizadores nanoparticulados de RuO₂ sin soportar.
 - El catalizador Pt/TiCN presenta una estabilidad parecida a Pt/C cuando no se sobrepasan los 1.0 V. En este rango de potencial, no se observa disolución significativa ni de platino ni de titanio. Además, las nanopartículas de platino no presentan movilidad superficial ni aglomeración cuando están ancladas sobre TiCN, a diferencia de cuando están soportadas en el carbón Vulcan. Sin embargo, cuando se sobrepasan los 1.2 V de potencial, se detecta disolución de titanio y desprendimiento masivo de las nanopartículas de platino. Se detectó también una lenta disolución de los óxidos de titanio generados durante la etapa de pasivación.
 - La utilización de composites de TiCN-grafeno como soportes, ayuda a la obtención de catalizadores con un mayor aprovechamiento del platino. Se detectó que el platino se deposita preferentemente sobre el TiCN, de manera que se mantiene el efecto promotor de este soporte. Sin embargo, las actividades másicas obtenidas en los catalizadores soportados en composites son considerablemente superiores.

10. General conclusions

10 General Conclusions

- Different platinum and PtM (M=Ir, Ru, Sn, Ta) catalysts supported on TiC, TiCN, TiN and carbon Vulcan have been synthesized following the ethylene glycol method. Slightly larger and more agglomerated nanoparticles were obtained in all catalysts supported on titanium based materials. Also, an important interaction between these supports and the platinum nanoparticles, by means of an electronic transfer from the support to the nanoparticles, was detected by XPS.
- The catalysts supported on TiC, TiCN and TiN are more active toward CO_{ads} and methanol electrooxidations than Pt/C, both in acidic and alkaline media. The activity appeared to be higher as much nitride contains the support. However, these materials suffer higher poisoning effects during methanol oxidation. The promoting effect detected was correlated with morphological modifications of the nanoparticles induced by the titanium based supports, electronic effects and a bifunctional effect.
- A high increase of the catalytic activity toward CO_{ads}, methanol and ethanol on Pt/TiC and Pt/TiCN was detected after a controlled oxidation of the surface of these supports. It was, therefore, proposed that oxidized species generated in these supports surface are responsible for a bifunctional effect, providing oxygenated species at lower overpotentials. The activity achieved by the catalysts with oxidized support surfaces was higher than that of a PtRu/C catalyst, without adding a second noble metal.
- For the ethanol oxidation reaction, the surface oxidation of the support is not enough in order to achieve activities similar of those of platinum-tin catalysts. However, an increase on the Tafel slope value was detected, which bears out the hypothesis of the bifunctional mechanism of the support.
- TiCN promotes the ethanol oxidation reaction on PtSn bimetallic catalysts. This support modifies the product selectivity of the reaction, by means of an inhibition of the acetic acid formation and an increased CO tolerance. As a consequence, the surface of the catalysts appears to be less poisoned than for PtSn/C, and a higher current density is achieved.

- For the oxygen electrode (ORR and OER), the PtIr catalysts supported on TiCN appears to have an improved activity and stability, if we compare with PtIr/TiC and PtIr/TiN. The PtRu/TiCN, even though the low ruthenium amount, presented a higher activity than PtIr/TiCN. In this case, RuO₂ phases appeared to be more stable compared to unsupported RuO₂ nanoparticles.
- The Pt/TiCN catalyst is as stable as Pt/C when potential does not overcome 1.0 V. in this potential range, no significant dissolution of platinum or titanium was detected. Furthermore, the platinum nanoparticles do not agglomerate or diffuse onto the TiCN support, in contrast to those supported on carbon. However, when 1.2 V are reached, platinum and titanium dissolutions and massive platinum nanoparticles detachment are detected. Sluggish titanium dissolution was also detected during the reduction of the oxides generated.
- Platinum catalysts with an improved platinum surface area were obtained when a TiCN-graphene composite was employed as catalytic support. A preferential deposition of the platinum nanoparticles on top of TiCN was detected. As a consequence, the promoting effect of TiCN toward methanol oxidation reaction was maintained, while the mass activity was significantly increased.

11. Bibliografía

11 Bibliografía

1. Ministerio de Industria, E.y.T., *La Energía en España*. 2014.
2. Vielstich, W., A. Lamm, and H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* 2003: Wiley.
3. Alonso-Vante, N., *Electroquímica y Electrocatálisis* 2003: e-libros.net.
4. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel Cells – Fundamentals and Applications*. Fuel Cells, 2001. **1**(1): p. 5-39.
5. Aricò, A.S., S. Srinivasan, and V. Antonucci, *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*. Fuel Cells, 2001. **1**(2): p. 133-161.
6. Spendelow, J.S. and A. Wieckowski, *Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media*. Phys Chem Chem Phys, 2007. **9**(21): p. 2654-75.
7. Gabbasa, M., et al., *A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(31): p. 17765-17778.
8. Pettersson, J., B. Ramsey, and D. Harrison, *A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 28-34.
9. Park, S., et al., *Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(11): p. 9331.
10. Lee, J., B. Jeong, and J.D. Ocon, *Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies*. Current Applied Physics, 2013. **13**(2): p. 309-321.
11. Koper, M.T.M., *Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **660**(2): p. 254-260.
12. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* 2001: John Wiley & Sons, Inc.
13. Calle-Vallejo, F. and M.T.M. Koper, *First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges*. Electrochimica Acta, 2012. **84**: p. 3-11.
14. Laursen, A.B., et al., *The Sabatier Principle Illustrated by Catalytic H₂O₂ Decomposition on Metal Surfaces*. Journal of Chemical Education, 2011. **88**(12): p. 1711-1715.
15. Garcia, G. and M.T. Koper, *Carbon monoxide oxidation on Pt single crystal electrodes: understanding the catalysis for low temperature fuel cells*. Chemphyschem, 2011. **12**(11): p. 2064-72.
16. Gilman, S., *The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The "Reactant-Pair" Mechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol* 1. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(1): p. 70-80.
17. Lebedeva, N.P., et al., *Cooxidation on stepped Pt[n(111)×(111)] electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000. **487**(1): p. 37-44.
18. Lebedeva, N.P., et al., *Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(50): p. 12938-12947.
19. Farias, M.J.S., E. Herrero, and J.M. Feliu, *Site Selectivity for CO Adsorption and Stripping on Stepped and Kinked Platinum Surfaces in Alkaline Medium*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(6): p. 2903-2913.

20. Kodama, K., et al., *The role of non-covalent interactions on CO bulk oxidation on Pt single crystal electrodes in alkaline electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2015. **152**: p. 38-43.
21. Arenz, M., et al., *The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts*. *J Am Chem Soc*, 2005. **127**(18): p. 6819-6829.
22. Rodriguez, P., et al., *New insights into the catalytic activity of gold nanoparticles for CO oxidation in electrochemical media*. *Journal of Catalysis*, 2014. **311**: p. 182-189.
23. Beden, B., et al., *The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(4): p. 691-704.
24. Strmcnik, D.S., et al., *Unique Activity of Platinum Adislands in the CO Electrooxidation Reaction*. *J Am Chem Soc*, 2008. **130**(46): p. 15332-15339.
25. Garcia, G. and M.T. Koper, *Mechanism of electro-oxidation of carbon monoxide on stepped platinum electrodes in alkaline media: a chronoamperometric and kinetic modeling study*. *Phys Chem Chem Phys*, 2009. **11**(48): p. 11437-46.
26. Koper, M.T., *Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis*. *Nanoscale*, 2011. **3**(5): p. 2054-73.
27. Vidal-Iglesias, F.J., et al., *CO monolayer oxidation on stepped Pt(S) [(n - 1)(1 0 0) × (1 1 0)] surfaces*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(19): p. 4459-4466.
28. Lee, S.W., et al., *Roles of Surface Steps on Pt Nanoparticles in Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol*. *J Am Chem Soc*, 2009. **131**(43): p. 15669-15677.
29. Maillard, F., S. Pronkin, and E. Savinova, *Size Effects in Electrocatalysis of Fuel Cell Reactions on Supported Metal Nanoparticles*, in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Editor 2009, John Wiley & Sons, Inc.
30. López-Cudero, A., et al., *CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. **644**(2): p. 117-126.
31. García, G. and M.T.M. Koper, *Dual Reactivity of Step-Bound Carbon Monoxide during Oxidation on a Stepped Platinum Electrode in Alkaline Media*. *J Am Chem Soc*, 2009. **131**(15): p. 5384-5385.
32. Herrero, E., et al., *Effects of the surface mobility on the oxidation of adsorbed CO on platinum electrodes in alkaline media. The role of the adlayer and surface defects*. *Phys Chem Chem Phys*, 2011. **13**(37): p. 16762-71.
33. Watanabe, M. and S. Motoo, *Electrocatalysis by ad-atoms*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975. **60**(3): p. 275-283.
34. Koper, M.T.M., S.C. Lai, and E. Herrero, *Mechanisms of the Oxidation of Carbon Monoxide and Small Organic Molecules at Metal Electrodes*, in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Editor 2009, John Wiley & Sons, Inc.
35. Iwasita, T., *Electrocatalysis of methanol oxidation*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**(22-23): p. 3663-3674.
36. Bagotzky, V.S., Y.B. Vassiliev, and O.A. Khazova, *Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977. **81**(2): p. 229-238.
37. Lopes, M.I.S., et al., *An EMIRS study*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1991. **313**(1): p. 323-339.
38. Batista, E.A., et al., *New mechanistic aspects of methanol oxidation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **571**(2): p. 273-282.
39. Abd-El-Latif, A.A. and H. Baltruschat, *Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: The mechanism*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. **662**(1): p. 204-212.

40. Abd-El-Latif, A.A., et al., *Insights into electrochemical reactions by differential electrochemical mass spectrometry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015. **70**: p. 4-13.
41. Grozovski, V., et al., *The role of the surface structure in the oxidation mechanism of methanol*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **662**(1): p. 43-51.
42. Tripković, A.V. and K.D. Popović, *Oxidation of methanol on platinum single crystal stepped electrodes from [110] zone in acid solution*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(15): p. 2385-2394.
43. Morallón, E., et al., *Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt(hkl) in alkaline media*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **391**(1-2): p. 149-157.
44. Nishihara, C. and T. Okada, *Note on the oxidation of methanol at Pt(1 1 1) and Pt(3 3 2) electrodes in alkaline solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **577**(2): p. 355-359.
45. Housmans, T.H.M., A.H. Wonders, and M.T.M. Koper, *Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation Pathways on Platinum: An On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(20): p. 10021-10031.
46. Cuesta, A., *At Least Three Contiguous Atoms Are Necessary for CO Formation during Methanol Electrooxidation on Platinum*. J Am Chem Soc, 2006. **128**(41): p. 13332-13333.
47. Solla-Gullon, J., et al., *Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles*. Phys Chem Chem Phys, 2008. **10**(25): p. 3689-98.
48. Tripković, A.V., et al., *Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(111) surface in alkaline media*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. **418**(1-2): p. 9-20.
49. Tripković, A.V., et al., *Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media1*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **448**(2): p. 173-181.
50. Tripković, A.V., et al., *Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(6-7): p. 1135-1145.
51. Iwasita, T. and E. Pastor, *A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(4): p. 531-537.
52. Xia, X.H., H.D. Liess, and T. Iwasita, *Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **437**(1-2): p. 233-240.
53. Abd-El-Latif, A.A., et al., *Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(27): p. 7951-7960.
54. Flórez-Montaño, J., et al., *Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up*. Electrochimica Acta, 2016. **209**: p. 121-131.
55. Guillén-Villafuerte, O., et al., *New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration*. Electrochemistry Communications, 2016. **63**: p. 48-51.
56. Lai, S.C.S. and M.T.M. Koper, *Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes*. Faraday Discussions, 2009. **140**(0): p. 399-416.
57. Lai, S.C.S., et al., *Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(48): p. 19080-19087.

58. Camara, G.A. and T. Iwasita, *Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **578**(2): p. 315-321.
59. Colmati, F., et al., *Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes*. Faraday Discussions, 2009. **140**(0): p. 379-397.
60. Shin, J., et al., *Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes*. Surface Science, 1996. **364**(2): p. 122-130.
61. Colmati, F., et al., *The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(40): p. 9114-9123.
62. Lai, S.C.S. and M.T.M. Koper, *The Influence of Surface Structure on Selectivity in the Ethanol Electro-oxidation Reaction on Platinum*. J Phys Chem Lett, 2010. **1**(7): p. 1122-1125.
63. Sheng, T., W.-F. Lin, and S.-G. Sun, *Elucidation of the surface structure-selectivity relationship in ethanol electro-oxidation over platinum by density functional theory*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016.
64. Viswanathan, V., et al., *Unifying the 2e⁻ and 4e⁻ Reduction of Oxygen on Metal Surfaces*. J Phys Chem Lett, 2012. **3**(20): p. 2948-2951.
65. Shao, M.-h., P. Liu, and R.R. Adzic, *Superoxide Anion is the Intermediate in the Oxygen Reduction Reaction on Platinum Electrodes*. J Am Chem Soc, 2006. **128**(23): p. 7408-7409.
66. Katsounaros, I., et al., *The impact of spectator species on the interaction of H₂O₂ with platinum - implications for the oxygen reduction reaction pathways*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(21): p. 8058-8068.
67. Wang, Y. and P.B. Balbuena, *Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Oxygen Reduction Reaction on a Pt(111) Surface in the Presence of Hydrated Hydronium (H₃O⁺)(H₂O)₂: Direct or Series Pathway?* The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(31): p. 14896-14907.
68. Gottesfeld, S., *Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics*, in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Editor 2009, John Wiley & Sons, Inc.
69. Katsounaros, I., et al., *Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(1): p. 102-21.
70. Marković, N.M., et al., *Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **467**(1-2): p. 157-163.
71. Wang, J.X., N.S. Marinković, and R.R. Adžić, *Structure of Br adlayers in the course of electrocatalytic reactions O₂ reduction of Pt(111) and Au(100)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **134**(1-2): p. 165-171.
72. Perez-Alonso, F.J., et al., *The effect of size on the oxygen electroreduction activity of mass-selected platinum nanoparticles*. Angew Chem Int Ed Engl, 2012. **51**(19): p. 4641-3.
73. Nesselberger, M., et al., *The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters*. Nat Mater, 2013. **12**(10): p. 919-924.
74. Fuhrmann, J., et al., *The Role of Reactive Reaction Intermediates in Two-Step Heterogeneous Electrocatalytic Reactions: A Model Study*. Fuel Cells, 2011. **11**(4): p. 501-510.
75. Li, Y., et al., *Electrochemically shape-controlled synthesis of trapezohedral platinum nanocrystals with high electrocatalytic activity*. Chem Commun (Camb), 2012. **48**(76): p. 9531-3.

76. Gong, X., et al., *Controlled synthesis of Pt nanoparticles via seeding growth and their shape-dependent catalytic activity*. J Colloid Interface Sci, 2010. **352**(2): p. 379-85.
77. Arán-Ais, R.M., et al., *Elemental Anisotropic Growth and Atomic-Scale Structure of Shape-Controlled Octahedral Pt–Ni–Co Alloy Nanocatalysts*. Nano Letters, 2015. **15**(11): p. 7473-7480.
78. Roth, C., et al., *A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **581**(1): p. 79-85.
79. Bligaard, T. and J.K. Nørskov, *Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(18): p. 5512-5516.
80. Exner, K.S., et al., *Ligand Effects and Their Impact on Electrocatalytic Processes Exemplified with the Oxygen Evolution Reaction (OER) on RuO₂(110)*. ChemElectroChem, 2015. **2**(5): p. 707-713.
81. Escudero-Escribano, M., et al., *Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction*. Science, 2016. **352**(6281): p. 73-76.
82. Zhang, J., et al., *Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates*. Angew Chem Int Ed Engl, 2005. **44**(14): p. 2132-5.
83. Kibler, L.A., et al., *Tuning Reaction Rates by Lateral Strain in a Palladium Monolayer*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(14): p. 2080-2084.
84. Hammer, B. and J.K. Nørskov, *Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*, in *Advances in Catalysis 2000*, Academic Press. p. 71-129.
85. Yan, K., et al., *The Influence of Elastic Strain on Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction*. Angewandte Chemie International Edition, 2016: p. n/a-n/a.
86. Strasser, P., et al., *Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts*. Nat Chem, 2010. **2**(6): p. 454-460.
87. Xie, J., et al., *Ruthenium–platinum core–shell nanocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards methanol oxidation*. Nano Energy, 2016. **21**: p. 247-257.
88. Wang, H., Z. Jusys, and R.J. Behm, *Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 351-359.
89. Velázquez-Palenzuela, A., et al., *Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition*. Journal of Power Sources, 2013. **225**: p. 163-171.
90. Li, H., et al., *Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): p. 6622-6629.
91. Garcia, G., et al., *Investigation of Pt–Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **11**(9): p. 1229-1238.
92. Zhao, X., et al., *Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(8): p. 2736.
93. Frelink, T., W. Visscher, and J.A.R. van Veen, *On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt*. Surface Science, 1995. **335**: p. 353-360.
94. Garrick, T.R., et al., *The Effect of the Surface Composition of Ru-Pt Bimetallic Catalysts for Methanol Oxidation*. Electrochimica Acta, 2016. **195**: p. 106-111.
95. López-Suárez, F.E., et al., *Platinum–tin/carbon catalysts for ethanol oxidation: Influence of Sn content on the electroactivity and structural characteristics*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(37): p. 12674-12686.
96. Herranz, T., et al., *Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt_xSn electrodes. Effect of crystal structure*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 7109-7118.

97. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *A simple model to assess the contribution of alloyed and non-alloyed platinum and tin to the ethanol oxidation reaction on Pt–Sn/C catalysts: Application to direct ethanol fuel cell performance*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(22): p. 6485-6490.
98. Wang, X., et al., *Colloidal synthesis and structural control of PtSn bimetallic nanoparticles*. *Langmuir*, 2011. **27**(17): p. 11052-61.
99. Mostafa, E., et al., *Quantitative DEMS study of ethanol oxidation: effect of surface structure and Sn surface modification*. *Phys Chem Chem Phys*, 2012. **14**(46): p. 16115-29.
100. Antolini, E., *Effect of the structural characteristics of binary Pt-Ru and ternary Pt-Ru-M fuel cell catalysts on the activity of ethanol electrooxidation in acid medium*. *ChemSusChem*, 2013. **6**(6): p. 966-73.
101. Li, M., P. Liu, and R.R. Adzic, *Platinum Monolayer Electrocatalysts for Anodic Oxidation of Alcohols*. *J Phys Chem Lett*, 2012. **3**(23): p. 3480-5.
102. Kakati, N., et al., *Anode catalysts for direct methanol fuel cells in acidic media: do we have any alternative for Pt or Pt-Ru?* *Chem Rev*, 2014. **114**(24): p. 12397-429.
103. Petrii, O.A., *Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008. **12**(5): p. 609-642.
104. Gasteiger, H.A., et al., *Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994. **141**(7): p. 1795-1803.
105. Massong, H., et al., *The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(5): p. 701-707.
106. Dubau, L., et al., *On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. **554–555**: p. 407-415.
107. Gómez de la Fuente, J.L., et al., *Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **88**(3-4): p. 505-514.
108. Alia, S.M., et al., *Platinum Nickel Nanowires as Methanol Oxidation Electrocatalysts*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015. **162**(12): p. F1299-F1304.
109. Liu, H., S. Wang, and F. Jia, *Conversion of commercial Pt/C to “clean” Pt-Cu/C catalyst with high activity toward methanol oxidation*. *Electrochimica Acta*, 2015. **184**: p. 331-337.
110. Chen, D., et al., *Star-like PtCu nanoparticles supported on graphene with superior activity for methanol electro-oxidation*. *Electrochimica Acta*, 2015. **177**: p. 86-92.
111. Tsiouvaras, N., et al., *CO tolerant PtRu–MoOx nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2009. **186**(2): p. 299-304.
112. Tsiouvaras, N., et al., *PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(20): p. 11478-11488.
113. Scofield, M.E., et al., *Tailoring the composition of ultrathin, ternary alloy PtRuFe nanowires for the methanol oxidation reaction and formic acid oxidation reaction*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(1): p. 350-363.
114. Baranova, E.A., A. Tavasoli, and T. Amir, *Particle Size Effect of Unsupported Pt/SnO_x Nanoparticles for Ethanol Electro-Oxidation*. *Electrocatalysis*, 2011. **2**(2): p. 89-95.
115. Jiang, L., et al., *Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(1): p. 365-372.
116. Vigier, F., et al., *On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **563**(1): p. 81-89.

117. Dupont, C., Y. Jugnet, and D. Loffreda, *Theoretical Evidence of PtSn Alloy Efficiency for CO Oxidation*. J Am Chem Soc, 2006. **128**(28): p. 9129-9136.
118. Radmilovic, V., et al., *Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization*. Journal of Catalysis, 2005. **232**(1): p. 199-209.
119. Jiang, L., et al., *Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 377-389.
120. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium*. Catalysis Today, 2011. **160**(1): p. 28-38.
121. Zignani, S.C., et al., *Investigation of a Pt₃Sn/C Electro-Catalyst in a Direct Ethanol Fuel Cell Operating at Low Temperatures for Portable Applications*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**: p. 3155 - 3166.
122. Godoi, D.R.M., J. Perez, and H.M. Villullas, *Alloys and oxides on carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3394-3401.
123. García-Rodríguez, S., et al., *Controlled synthesis of carbon-supported Pt₃Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(17): p. 5564-5572.
124. Jiang, L., et al., *Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(27): p. 5384-5389.
125. Kowal, A., et al., *Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂*. Nat Mater, 2009. **8**(4): p. 325-330.
126. Li, M., et al., *The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂*. Electrochimica Acta, 2013. **104**: p. 454-461.
127. Li, M., et al., *Ternary electrocatalysts for oxidizing ethanol to carbon dioxide: making it capable of splitting C-C bond*. J Am Chem Soc, 2013. **135**(1): p. 132-41.
128. Almeida, T.S., et al., *Combinatorial PtSnM (M = Fe, Ni, Ru and Pd) nanoparticle catalyst library toward ethanol electrooxidation*. Journal of Power Sources, 2015. **284**: p. 623-630.
129. Anjos, D.M.d., et al., *Ethanol electrooxidation on Pt–Sn and Pt–Sn–W bulk alloys*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**: p. 795-802.
130. Erini, N., et al., *Exceptional Activity of a Pt–Rh–Ni Ternary Nanostructured Catalyst for the Electrochemical Oxidation of Ethanol*. ChemElectroChem, 2015. **2**(6): p. 903-908.
131. García, G., et al., *Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 7131-7140.
132. Antolini, E., F. Colmati, and E.R. Gonzalez, *Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(2): p. 555-561.
133. Antolini, E., F. Colmati, and E.R. Gonzalez, *Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(3): p. 398-404.
134. Murawska, M., J.A. Cox, and K. Miecznikowski, *PtIr–WO nanostructured alloy for electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and ethanol*. J Solid State Electrochem, 2014. **18**(11): p. 3003-3010.
135. Zignani, S.C., et al., *Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives*. Electrochimica Acta, 2016. **191**: p. 183-191.
136. Stephens, I.E.L., et al., *Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 6744-6762.

137. Nørskov, J.K., et al., *Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(46): p. 17886-17892.
138. Stamenkovic, V.R., et al., *Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 241-7.
139. Stamenković, V., et al., *Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(46): p. 11970-11979.
140. Hasché, F., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Activity and Structure of Dealloyed PtNi₃ Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEMFC*. ECS Transactions, 2011. **41**(1): p. 1079-1088.
141. Srivastava, R., et al., *Efficient Oxygen Reduction Fuel Cell Electrocatalysis on Voltammetrically Dealloyed Pt–Cu–Co Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(47): p. 8988-8991.
142. Rabis, A., P. Rodriguez, and T.J. Schmidt, *Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges*. ACS Catalysis, 2012. **2**(5): p. 864-890.
143. Greeley, J., et al., *Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts*. Nat Chem, 2009. **1**(7): p. 552-556.
144. Adzic, R.R., et al., *Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts*. Topics in Catalysis, 2007. **46**(3-4): p. 249-262.
145. Zhang, Y., et al., *Hollow core supported Pt monolayer catalysts for oxygen reduction*. Catalysis Today, 2013. **202**: p. 50-54.
146. Chen, C., et al., *Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces*. Science, 2014. **343**(6177): p. 1339-43.
147. Stephens, I.E.L., et al., *Tuning the Activity of Pt(111) for Oxygen Electroreduction by Subsurface Alloying*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(14): p. 5485-5491.
148. Lee, Y., et al., *Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions*. J Phys Chem Lett, 2012. **3**(3): p. 399-404.
149. Reier, T., et al., *Electrocatalytic Oxygen Evolution on Iridium Oxide: Uncovering Catalyst-Substrate Interactions and Active Iridium Oxide Species*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(9): p. F876-F882.
150. Ma, L., S. Sui, and Y. Zhai, *Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 470-477.
151. Reier, T., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials*. ACS Catalysis, 2012. **2**(8): p. 1765-1772.
152. Cherevko, S., et al., *Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability*. Catalysis Today, 2016. **262**: p. 170-180.
153. Zeradjanin, A.R., et al., *Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution - enhancing the performance for catalytic water oxidation*. RSC Advances, 2014. **4**(19): p. 9579-9587.
154. Trasatti, S., *Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine*. Electrochimica Acta, 1984. **29**(11): p. 1503-1512.
155. Danilovic, N., et al., *Activity-Stability Trends for the Oxygen Evolution Reaction on Monometallic Oxides in Acidic Environments*. J Phys Chem Lett, 2014. **5**(14): p. 2474-8.
156. Ardizzone, S. and S. Trasatti, *Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry*. Advances in Colloid and Interface Science, 1996. **64**: p. 173-251.
157. Danilovic, N., et al., *Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(51): p. 14016-21.

158. Di Blasi, A., et al., *Preparation and evaluation of RuO₂-IrO₂, IrO₂-Pt and IrO₂-Ta₂O₅ catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer*. Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **39**(2): p. 191-196.
159. Näslund, L.-Å., et al., *The Role of TiO₂ Doping on RuO₂-Coated Electrodes for the Water Oxidation Reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(12): p. 6126-6135.
160. Li, B.-s., A. Lin, and F.-x. Gan, *Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. **16**(5): p. 1193-1199.
161. Morales, L.S. and A.M. Fernández, *Unsupported Pt_xRu_yIr_z and Pt_xIr_y as Bi-functional Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions in Acid Media, for Unitized Regenerative Fuel Cell*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**: p. 12692 - 12706.
162. Kong, F.-D., et al., *Preparation of Pt/Ir_x(IrO₂)_{10-x} bifunctional oxygen catalyst for unitized regenerative fuel cell*. Journal of Power Sources, 2012. **210**: p. 321-326.
163. Cruz, J.C., et al., *Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(7): p. 5508-5517.
164. Jörissen, L., *Bifunctional oxygen/air electrodes*. Journal of Power Sources, 2006. **155**(1): p. 23-32.
165. Chen, G., et al., *Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction — water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells*. Catalysis Today, 2001. **67**(4): p. 341-355.
166. Wang, Y.J., D.P. Wilkinson, and J. Zhang, *Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts*. Chem Rev, 2011. **111**(12): p. 7625-51.
167. Liu, Y., et al., *Metal Carbides as Alternative Electrocatalyst Supports*. ACS Catalysis, 2013. **3**(6): p. 1184-1194.
168. Sharma, S. and B.G. Pollet, *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 96-119.
169. Shahgaldi, S. and J. Hamelin, *Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review*. Carbon, 2015. **94**: p. 705-728.
170. Sebastián, D., et al., *The effect of carbon nanofiber properties as support for PtRu nanoparticles on the electrooxidation of alcohols*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **132-133**: p. 13-21.
171. Alegre, C., et al., *Oxygen-Functionalized Highly Mesoporous Carbon Xerogel Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Anodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(25): p. 13045-13058.
172. Calvillo, L., et al., *Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation*. Electrochimica Acta, 2013. **102**: p. 19-27.
173. Celorrio, V., et al., *Carbon nanocoils as catalysts support for methanol electrooxidation: A Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) study*. Journal of Power Sources, 2013. **239**: p. 72-80.
174. Bang, J.H., *Hollow graphitic carbon spheres for Pt electrocatalyst support in direct methanol fuel cell*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(24): p. 8674-8679.
175. Baldizzone, C., et al., *Confined-space alloying of nanoparticles for the synthesis of efficient PtNi fuel-cell catalysts*. Angew Chem Int Ed Engl, 2014. **53**(51): p. 14250-4.
176. Liu, M., R. Zhang, and W. Chen, *Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications*. Chem Rev, 2014. **114**(10): p. 5117-5160.
177. Liu, Z.-T., et al., *A comparison of physically and chemically defective graphene nanosheets as catalyst supports for cubic Pd nanoparticles in an alkaline oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, 2015. **186**: p. 552-561.

178. Castanheira, L., et al., *Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere*. ACS Catalysis, 2015. **5**(4): p. 2184-2194.
179. Dubau, L., et al., *A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 2014. **3**(6): p. 540-560.
180. Meier, J.C., et al., *Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(11): p. 9319.
181. Antolini, E. and E.R. Gonzalez, *Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts*. Solid State Ionics, 2009. **180**(9-10): p. 746-763.
182. Lewera, A., et al., *Metal-Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(41): p. 20153-20159.
183. Timperman, L., et al., *Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(26): p. 7558-7563.
184. Dhanasekaran, P., S. Vinod Selvaganesh, and S.D. Bhat, *Nitrogen and carbon doped titanium oxide as an alternative and durable electrocatalyst support in polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2016. **304**: p. 360-372.
185. Lee, K.-S., et al., *Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells*. Journal of Catalysis, 2008. **258**(1): p. 143-152.
186. Li, M., et al., *Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(14): p. 4331-4338.
187. Santos, A.L., D. Profeti, and P. Olivi, *Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(13): p. 2615-2621.
188. Okanishi, T., et al., *Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide*. Applied Catalysis A: General, 2006. **298**: p. 181-187.
189. Wang, H. and Q. Ma, *WO₃-N-doped Carbon Supported PtSn Nanoparticles for Improved Ethanol Oxidation*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(12): p. F1202-F1207.
190. Jayaraman, S., et al., *Synthesis and Characterization of Pt-WO₃ as Methanol Oxidation Catalysts for Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22958-22966.
191. Kim, I.-T., et al., *Characterization of methanol-tolerant Pd-WO₃ and Pd-SnO₂ electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. **19**(3): p. 813-818.
192. Liu, Y., S. Shrestha, and W.E. Mustain, *Synthesis of Nanosize Tungsten Oxide and Its Evaluation as an Electrocatalyst Support for Oxygen Reduction in Acid Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**(3): p. 456-463.
193. Huang, S.-Y., et al., *Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*. J Am Chem Soc, 2009. **131**(39): p. 13898-13899.
194. An, H., et al., *Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on TiO₂-MWCNTs for methanol, ethanol, and isopropanol in alkaline media*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **741**: p. 56-63.
195. Wu, Q.-m., et al., *Magneli phase titanium sub-oxide conductive ceramic Ti_nO_{2n-1} as support for electrocatalyst toward oxygen reduction reaction with high activity and stability*. Journal of Central South University, 2015. **22**(4): p. 1212-1219.
196. Ioroi, T., et al., *Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(2): p. 183-188.

197. Martínez-Huerta, M.V., et al., *Novel Synthesis Method of CO-Tolerant PtRu–MoOx Nanoparticles: Structural Characteristics and Performance for Methanol Electrooxidation*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(13): p. 4249-4259.
198. Wesselmark, M., et al., *Electrochemical performance and stability of thin film electrodes with metal oxides in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(26): p. 7590-7596.
199. Liu, Y., et al., *Zirconium Oxide for PEFC Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(8): p. A400-A402.
200. García, G., et al., *Electrocatalysis on metal carbide materials*. International Journal of Hydrogen Energy.
201. Ham, D.J. and J.S. Lee, *Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells*. Energies, 2009. **2**(4): p. 873-899.
202. Lori, O. and L. Elbaz *Advances in Ceramic Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Catalysts, 2015. **5**(3): p. 1445-1464.
203. Kakinuma, K., et al., *Preparation of titanium nitride-supported platinum catalysts with well controlled morphology and their properties relevant to polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2012. **77**: p. 279-284.
204. *Selecting Electrical Properties*, in *CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition* 2000, CRC Press.
205. Rodriguez, J.A. and F. Illas, *Activation of noble metals on metal-carbide surfaces: novel catalysts for CO oxidation, desulfurization and hydrogenation reactions*. Phys Chem Chem Phys, 2012. **14**(2): p. 427-38.
206. Ohgi, Y., et al., *Catalytic Activity of Partially Oxidized Transition-metal Carbide–Nitride for Oxygen Reduction Reaction in Sulfuric Acid*. Chemistry Letters, 2008. **37**(6): p. 608-609.
207. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* 1974: National Association of Corrosion Engineers.
208. Chen, W.F., et al., *Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(3): p. 943.
209. Avasarala, B. and P. Haldar, *Durability and degradation mechanism of titanium nitride based electrocatalysts for PEM (proton exchange membrane) fuel cell applications*. Energy, 2013. **57**: p. 545-553.
210. Lee, K., et al., *Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC + Ta catalyst*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(21): p. 3479-3485.
211. Yan, Z., J. Xie, and P.K. Shen, *Hollow molybdenum carbide sphere promoted Pt electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reaction*. Journal of Power Sources, 2015. **286**: p. 239-246.
212. Xiong, L., et al., *Tungsten Carbide Microspheres with High Surface Area as Platinum Catalyst Supports for Enhanced Electrocatalytic Activity*. Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(4): p. F468-F473.
213. Xiao, Y., et al., *Titanium cobalt nitride supported platinum catalyst with high activity and stability for oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources, 2015. **284**: p. 296-304.
214. Stamatin, S.N. and E.M. Skou, *Pt/NbC-N Electrocatalyst for Use in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. ECS Transactions, 2013. **58**(1): p. 1267-1276.
215. Cui, G., et al., *Tungsten carbide as supports for Pt electrocatalysts with improved CO tolerance in methanol oxidation*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6125-6130.
216. Guillén-Villafuerte, O., et al., *Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 7171-7179.

217. Guillén-Villafuerte, O., et al., *Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO₃/C (X = Mo₂C, MoO₂, MoO) electrodes at different temperatures*. Journal of Power Sources, 2013. **231**: p. 163-172.
218. Hu, Z., et al., *Oxygen reduction electrocatalysis enhanced by nanosized cubic vanadium carbide*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(8): p. 763-765.
219. Blackmore, K.J., et al., *High Surface Area Molybdenum Nitride Support for Fuel Cell Electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(10): p. B1255-B1259.
220. Seifitokaldani, A. and O. Savadogo, *Electrochemically Stable Titanium Oxy-Nitride Support for Platinum Electro-Catalyst for PEM Fuel Cell Applications*. Electrochimica Acta, 2015. **167**: p. 237-245.
221. Calvillo, L., et al., *Electrochemical Behavior of TiO_xC_y as Catalyst Support for Direct Ethanol Fuel Cells at Intermediate Temperature: From Planar Systems to Powders*. ACS Appl Mater Interfaces, 2016. **8**(1): p. 716-25.
222. Rüdiger, C., et al., *Ethanol Oxidation on TiO_xC_y-Supported Pt Nanoparticles*. ChemCatChem, 2013. **5**(11): p. 3219-3223.
223. Tian, X., et al., *Transition Metal Nitride Coated with Atomic Layers of Pt as a Low-Cost, Highly Stable Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction*. J Am Chem Soc, 2016. **138**(5): p. 1575-1583.
224. Jalan, V. and D.G. Frost, *Fuel Cell Electrocatalyst Support Comprising an Ultra-Fine Chainy-Structured Titanium Carbide*
- U.S. Patents, Editor 1989, Electric Power Research Institute: USA.
225. Ou, Y., et al., *Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(5): p. 1365-1369.
226. Chiwata, M., et al., *Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide*. Catalysts, 2015. **5**(2): p. 966.
227. Yang, L., et al., *Effect of pretreatment atmosphere on the particle size and oxygen reduction activity of low-loading platinum impregnated titanium carbide powder electrocatalysts*. Journal of Power Sources, 2015. **287**: p. 196-202.
228. Ignaszak, A., et al., *Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, 2012. **69**: p. 397-405.
229. Musthafa, O.T.M. and S. Sampath, *High performance platinumized titanium nitride catalyst for methanol oxidation*. Chem. Commun., 2008(1): p. 67-69.
230. Avasarala, B., et al., *Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(13): p. 1803.
231. Yang, S., et al., *Electronic structure modification of platinum on titanium nitride resulting in enhanced catalytic activity and durability for oxygen reduction and formic acid oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **174-175**: p. 35-42.
232. Yang, S., et al., *Single-Atom Catalyst of Platinum Supported on Titanium Nitride for Selective Electrochemical Reactions*. Angew Chem Int Ed Engl, 2016. **55**(6): p. 2058-62.
233. Lee, J.-M., et al., *Methanol electrooxidation of Pt catalyst on titanium nitride nanostructured support*. Applied Catalysis A: General, 2010. **375**(1): p. 149-155.
234. Ottakam Thotiyl, M.M., T. Ravikumar, and S. Sampath, *Platinum particles supported on titanium nitride: an efficient electrode material for the oxidation of methanol in alkaline media*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(47): p. 10643.
235. Xiao, Y., et al., *Robust non-carbon titanium nitride nanotubes supported Pt catalyst with enhanced catalytic activity and durability for methanol oxidation reaction*. Electrochimica Acta, 2014. **141**: p. 279-285.
236. Shin, H., et al., *Scaffold-Like Titanium Nitride Nanotubes with a Highly Conductive Porous Architecture as a Nanoparticle Catalyst Support for Oxygen Reduction*. ACS Catalysis, 2016: p. 3914-3920.

237. Thotiyil, M.M.O. and S. Sampath, *Electrochemical oxidation of ethanol in acid media on titanium nitride supported fuel cell catalysts*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(10): p. 3549-3554.
238. Peng, Y., H. Miao, and Z. Peng, *Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013. **39**: p. 78-89.
239. Ajikumar, P.K., et al., *Oxidation behavior of TiC_xN_{1-x} coatings as a function of C/N ratio*. *Ceramics International*, 2014. **40**(7): p. 10523-10529.
240. Jin, Z., P. Li, and D. Xiao, *Enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction via active interfaces of layer-by-layered titanium nitride/titanium carbonitride structures*. *Sci Rep*, 2014. **4**: p. 6712.
241. Dam, D.T., et al., *Partially oxidized titanium carbonitride as a non-noble catalyst for oxygen reduction reactions*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(20): p. 15135-15139.
242. Anju, V.G., et al., *Primary and rechargeable zinc-air batteries using ceramic and highly stable TiCN as an oxygen reduction reaction electrocatalyst*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(14): p. 5258-5264.
243. Durst, J., et al., *Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. **138-139**: p. 416-426.
244. Zana, A., et al., *Investigating the corrosion of high surface area carbons during start/stop fuel cell conditions: A Raman study*. *Electrochimica Acta*, 2013. **114**: p. 455-461.
245. Hara, M., et al., *Electrochemical and Raman spectroscopic evaluation of Pt/graphitized carbon black catalyst durability for the start/stop operating condition of polymer electrolyte fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2012. **70**: p. 171-181.
246. Topalov, A.A., et al., *Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media*. *Chem. Sci.*, 2014. **5**(2): p. 631-638.
247. Cherevko, S., et al., *Dissolution of Platinum in the Operational Range of Fuel Cells*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(10): p. 1471-1478.
248. Carlton, C.E., et al., *Sub-Nanometer-Resolution Elemental Mapping of "Pt₃Co" Nanoparticle Catalyst Degradation in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*. *J Phys Chem Lett*, 2012. **3**(2): p. 161-166.
249. Meier, J.C., et al., *Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts*. *Beilstein J Nanotechnol*, 2014. **5**: p. 44-67.
250. Cowling, R.D. and H.E. Hintermann, *The Corrosion of Titanium Carbide*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1970. **117**(11): p. 1447-1449.
251. Cowling, R.D. and H.E. Hintermann, *The Anodic Oxidation of Titanium Carbide*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971. **118**(12): p. 1912-1916.
252. Milošv, I., et al., *Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS*. *Surface and Interface Analysis*, 1995. **23**(7-8): p. 529-539.
253. Massiani, Y., et al., *Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering*. *Thin Solid Films*, 1990. **191**(2): p. 305-316.
254. Avasarala, B. and P. Haldar, *Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(28): p. 9024-9034.
255. Avasarala, B. and P. Haldar, *On the stability of TiN-based electrocatalysts for fuel cell applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(6): p. 3965-3974.
256. Chyou, S.D., H.C. Shih, and T.T. Chen, *Advances in Corrosion and Protection On the corrosion characterization of titanium nitride in sulfuric acid solution*. *Corrosion Science*, 1993. **35**(1): p. 337-347.

257. Xia, Y., et al., *Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?* *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009. **48**(1): p. 60-103.
258. Schrader, I., et al., *Surface Chemistry of "Unprotected" Nanoparticles: A Spectroscopic Investigation on Colloidal Particles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(31): p. 17655-17661.
259. Bock, C., et al., *Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism*. *J Am Chem Soc*, 2004. **126**(25): p. 8028-8037.
260. Fievet, F., et al., *Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles*. *Solid State Ionics*, 1989. **32**: p. 198-205.
261. Wang, Y., et al., *Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(6): p. 1622-1627.
262. Aoun, N., et al., *Effect of the OH-/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts*. *Electrocatalysis*, 2015. **7**(1): p. 13-21.
263. Dou, J., et al., *Carbon supported Pt9Sn1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **180**: p. 78-85.
264. Speder, J., A. Zana, and M. Arenz, *The colloidal tool-box approach for fuel cell catalysts: Systematic study of perfluorosulfonate-ionomer impregnation and Pt loading*. *Catalysis Today*, 2016. **262**: p. 82-89.
265. Faraldos, M. and S. Pérez, *Difracción de Rayos X*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.
266. Jenkins, R. and R.L. Snyder, *Diffraction Theory*, in *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* 1996, John Wiley & Sons, Inc.
267. Díaz, I. and L. Pascual, *Microscopía Electrónica de Materiales*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid
268. Goldstein, J.I., et al., *he SEM and Its Modes of Operation*, in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 2003, Springer US: Boston.
269. Matyi, R.J., L.H. Schwartz, and J.B. Butt, *Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts*. *Catalysis Reviews*, 1987. **29**(1): p. 41-99.
270. Wagner, C.D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* 1979: Perkin-Elmer Corporation.
271. Campos, J.M., *Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS)*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.
272. Wagner, C.D., et al., *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*. *Surface and Interface Analysis*, 1981. **3**(5): p. 211-225.
273. Faraldos, M., *Análisis químico: Espectroscopía de absorción y emisión atómica. Preparación de muestras. Análisis elemental*, in *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.
274. Bañares, M.A., *Espectroscopía Raman*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.
275. Sastre, E., *Análisis Térmico*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.
276. Yates, M., *Área Superficial, Textura y Distribución Porosa*, in *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, Editors. 2011, CSIC: Madrid.

277. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J Am Chem Soc, 1938. **60**(2): p. 309-319.
278. Schmickler, W. and E. Santos, *Interfacial Electrochemistry* 2010: Springer.
279. Fletcher, S., *Tafel slopes from first principles*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **13**(4): p. 537-549.
280. Paulus, U.A., et al., *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **495**(2): p. 134-145.
281. Mayrhofer, K.J.J., et al., *An Electrochemical Cell Configuration Incorporating an Ion Conducting Membrane Separator between Reference and Working Electrode*. International Journal of Electrochemical Science, 2008. **4**: p. 1-8.
282. Souto, R.M., *Electronic configurations in potentiostats for the correction of ohmic losses*. Electroanalysis, 1994. **6**(7): p. 531-542.
283. Nicholson, R.S., *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*. Analytical Chemistry, 1965. **37**(11): p. 1351-1355.
284. Rüdiger, C., et al., *Surface analytical study of carbothermally reduced titania films for electrocatalysis application*. Electrochimica Acta, 2012. **71**: p. 1-9.
285. Trasatti, S. and O.A. Petrii, *Real Surface Area Measurements in Electrochemistry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **327**(1): p. 353-376.
286. Ohma, A., et al., *Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG*. 2011: p. 775-784.
287. Yuan, X.-Z., et al., *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(22): p. 9107-9116.
288. Hansen, W.N., et al., *Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interface The use of fourier transform infrared spectroscopy for in situ recording of species in the electrode-electrolyte solution interphase*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1983. **150**(1): p. 495-504.
289. Pons, S., et al., *Field-induced infrared absorption in metal surface spectroscopy: the electrochemical Stark effect*. The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(11): p. 2297-2298.
290. Lambert, D.K., *Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(5): p. 623-630.
291. Iwasita, T. and F.C. Nart, *In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces*. Progress in Surface Science, 1997. **55**(4): p. 271-340.
292. Davidson, T., et al., *Vibrational Spectroscopy of the Electrode/Electrolyte Interface. Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **125**: p. 237-241.
293. Li, J.-T., et al., *In-Situ Infrared Spectroscopic Studies of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. Accounts of Chemical Research, 2012. **45**(4): p. 485-494.
294. Pons, S., T. Davidson, and A. Bewick, *Vibrational spectroscopy of the electrode-electrolyte interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984. **160**(1): p. 63-71.
295. Jusys, Z. and R.J. Behm, *Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid Adsorption/Oxidation on a Carbon-Supported Pt Nanoparticle Fuel Cell Catalyst: A Comparative Quantitative DEMS Study*, in *Fuel Cell Catalysis. A Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Editor 2009, John Wiley & Sons, Inc.
296. Ashton, S.J., *Differential Electrochemical Mass Spectrometry, in Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS)* 2012, Springer.
297. Wolter, O. and J. Heitbaum, *Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) — a New Method for the Study of Electrode Processes*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1984. **88**(1): p. 2-6.

298. Baltruschat, H., *Differential electrochemical mass spectrometry*. J Am Soc Mass Spectrom, 2004. **15**(12): p. 1693-706.
299. Klemm, S.O., et al., *Coupling of a high throughput microelectrochemical cell with online multielemental trace analysis by ICP-MS*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(12): p. 1533-1535.
300. Cherevko, S., et al., *Dissolution of Noble Metals during Oxygen Evolution in Acidic Media*. ChemCatChem, 2014. **6**(8): p. 2219-2223.
301. Cherevko, S., et al., *A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(12): p. H822-H830.
302. Klemm, J., et al., *Multi-element-resolved electrochemical corrosion analysis. Part I. Dissolution behavior and passivity of amorphous Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆*. Corrosion Science, 2014. **89**: p. 59-68.
303. Mayrhofer, K.J.J., et al., *Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 734-739.
304. Mayrhofer, K.J.J., et al., *Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(8): p. 1144-1147.
305. Perez-Alonso, F.J., et al., *Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6085-6091.
306. Stoerzinger, K.A., et al., *Role of Strain and Conductivity in Oxygen Electrocatalysis on LaCoO₃ Thin Films*. J Phys Chem Lett, 2015. **6**(3): p. 487-492.
307. Wang, C.-H., et al., *High methanol oxidation activity of electrocatalysts supported by directly grown nitrogen-containing carbon nanotubes on carbon cloth*. Electrochimica Acta, 2006. **52**(4): p. 1612-1617.
308. Andreas, H.A. and B.E. Conway, *Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(28): p. 6510-6520.
309. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* 2004: Wiley.
310. London, J.W. and A.T. Bell, *Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide*. Journal of Catalysis, 1973. **31**(1): p. 32-40.
311. Stein, N.M.S.D.C.S.E., *Infrared Spectra*, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Editors., National Institute of Standards and Technology.
312. Corcoran, C.J., et al., *Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): p. 7856-7879.
313. Gomez, T., et al., *Reactivity of Transition Metals (Pd, Pt, Cu, Ag, Au) toward Molecular Hydrogen Dissociation: Extended Surfaces versus Particles Supported on TiC(001) or Small Is Not Always Better and Large Is Not Always Bad*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(23): p. 11666-11672.
314. Rodriguez, J.A., et al., *Adsorption of gold on TiC(001): Au-C interactions and charge polarization*. J Chem Phys, 2007. **127**(21): p. 211102.
315. Chen, B.H. and J.M. White, *Properties of platinum supported on oxides of titanium*. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(18): p. 3534-3541.
316. Solla-Gullón, J., et al., *CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(1): p. 189-194.
317. Brimaud, S., et al., *New findings on CO electrooxidation at platinum nanoparticle surfaces*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(11): p. 1703-1707.

318. Urchaga, P., et al., *Electro-oxidation of CO(chem) on Pt nanosurfaces: solution of the peak multiplicity puzzle*. *Langmuir*, 2012. **28**(7): p. 3658-63.
319. Garcia, G. and M.T. Koper, *Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution*. *Phys Chem Chem Phys*, 2008. **10**(25): p. 3802-11.
320. Horsley, J.A., *A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide*. *J Am Chem Soc*, 1979. **101**(11): p. 2870-2874.
321. Roberts, F.S., et al., *Oxygen activation and CO oxidation over size-selected Pt_n/alumina/Re(0001) model catalysts: correlations with valence electronic structure, physical structure, and binding sites*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(48): p. 26443-26457.
322. Topalov, A.A., et al., *Dissolution of platinum: limits for the deployment of electrochemical energy conversion?* *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012. **51**(50): p. 12613-5.
323. Tsiakaras, P.E., *PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance*. *Journal of Power Sources*, 2007. **171**(1): p. 107-112.
324. Morgan, D.J., *Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials*. *Surface and Interface Analysis*, 2015. **47**(11): p. 1072-1079.
325. Waszczuk, P., et al., *Methanol Electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticle Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2001. **203**(1): p. 1-6.
326. Stevanović, S., et al., *Insight into the Effect of Sn on CO and Formic Acid Oxidation at PtSn Catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(1): p. 278-289.
327. Gutiérrez, C., J.A. Caram, and B. Beden, *In-situ spectroscopic study of the adsorption of carbon monoxide on a polycrystalline ruthenium electrode by EMIRS and PMRS*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1991. **305**(2): p. 289-299.
328. Rodríguez, P., et al., *Effect of the Surface Structure of Pt(100) and Pt(110) on the Oxidation of Carbon Monoxide in Alkaline Solution: an FTIR and Electrochemical Study*. *Electrocatalysis*, 2011. **2**(3): p. 242-253.
329. Rasch, B. and T. Iwasita, *The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution—A sniftirs study*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(6): p. 989-993.
330. Farias, M.J.S., et al., *Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. **600**(2): p. 236-242.
331. Altmann, S., T. Kaz, and K.A. Friedrich, *Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(11): p. 4287-4293.
332. Fujiwara, N., et al., *Reversible air electrodes integrated with an anion-exchange membrane for secondary air batteries*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(2): p. 808-813.
333. Nikolova, V., et al., *Electrocatalysts for bifunctional oxygen/air electrodes*. *Journal of Power Sources*, 2008. **185**(2): p. 727-733.
334. Garsany, Y., et al., *Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*. *Analytical Chemistry*, 2010. **82**(15): p. 6321-6328.
335. Cruz, J.C., et al., *Preparation and Characterization of RuO₂ Catalysts for Oxygen Evolution in a Solid Polymer Electrolyte*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011. **6**: p. 6607 - 6619.
336. Tunold, R., et al., *Materials for Electrocatalysis of Oxygen Evolution Process in PEM Water Electrolysis Cells*. *ECS Transactions*, 2010. **25**(23): p. 103-117.
337. Matsuzawa, K., et al., *Oxygen Evolution Reaction for Ta Compound Films Prepared by Reaction Sputtering with Resintering*. *ECS Transactions*, 2013. **53**(9): p. 3-9.

338. Hammer, C., et al., *Oscillating oxygen evolution at Ta anodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(9): p. 1885-1891.
339. Meier, J.C., et al., *Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start–Stop Conditions*. ACS Catalysis, 2012. **2**(5): p. 832-843.
340. Borup, R., et al., *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. Chem Rev, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.
341. Yu, K., et al., *Degradation Mechanisms of Platinum Nanoparticle Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: The Role of Particle Size*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(19): p. 5540-5548.
342. Ren, T., et al., *Engineered polyethylenimine/graphene oxide nanocomposite for nuclear localized gene delivery*. Polymer Chemistry, 2012. **3**(9): p. 2561-2569.
343. Shang, N.G., et al., *Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding*. Chemical Communications, 2012. **48**(13): p. 1877-1879.
344. Franck, M., J.-P. Celis, and J.R. Roos, *Microprobe Raman spectroscopy of TiN coatings oxidized by solar beam heat treatment*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(01): p. 119-125.
345. Leong, K.H., et al., *Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity*. Beilstein J Nanotechnol, 2015. **6**: p. 428-437.
346. Grigoletto, S., *Synthesis and characterization of titanium carbon nitride films by High Power Impulse Magnetron Sputtering*, in *Dipartimento di Fisica e Astronomia-Galileo Galilei 2014*, Università degli studi di Padova.
347. Sánchez-López, J.C., et al., *Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag-TiCN bioactive coatings*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(8–9): p. 2192-2198.
348. Escobar-Alarcón, L., et al., *TiCN thin films grown by reactive crossed beam pulsed laser deposition*. Applied Physics A, 2010. **101**(4): p. 771-775.
349. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5–6): p. 51-87.

Anexo

Anexo

Publicaciones directamente relacionadas con la tesis

- 1 G. García, **M. Roca-Ayats**, A. Lillo, J.L. Galante, M.A. Peña y M.V. Martínez-Huerta. Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells. *Catalysis Today* . 2013. 210, 67-74.
- 2 **M. Roca-Ayats**, G. García, J. L. Galante, M. A, Peña y M. V. Martínez-Huerta. TiC, TiCN, and TiN Supported Pt Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Acidic and Alkaline Media. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. 117, 20769-20777.
- 3 **M. Roca-Ayats**, G. García, J. L. Galante, M. A. Peña y M. V. Martínez-Huerta. Electrocatalytic stability of Ti based-supported Pt₃Ir nanoparticles for unitized regenerative fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* . 2014. 39, 5477-5484.
- 4 **M. Roca-Ayats**, G. Garcia, M. A. Peña y M. V. Martinez-Huerta. Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt-Ti interface properties by electrochemical potential cycling. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. 2, 18786-18790.
- 5 **M. Roca-Ayats**, G. García, M. Soler-Vicedo, E. Pastor, M.J. Lázaro y M.V. Martínez-Huerta. The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electrooxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*.2015. 40, 14519-14528.
- 6 **M. Roca-Ayats**, E. Herreros, G. García, M.A. Peña y M.V. Martínez-Huerta. Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride. *Applied Catalysis B: Environmental* . 2016. 183, 53-60.
- 7 **M. Roca-Ayats**, G. García, M. Soler-Vicedo, M. J. Lázaro y M.V. Martínez-Huerta. PtSn nanoparticles supported on titanium carbonitride as an efficient electrocatalyst for the ethanol oxidation reaction. *En preparación*.
- 8 **M. Roca-Ayats**, E. Pizzutilo, S. Geiger, G. García, M. V. Martínez-Huerta y K. J. J. Mayrhofer. On the Electrochemical Stability of Titanium Carbonitride Supported Platinum Catalysts. *En preparación*.

-
- 9 **M. Roca-Ayats**, W. Chen, R. Deng, M. Hernández-Caricol, J. L. G. Fierro, M. J. Lázaro, K. L. Yeung y M. V. Martínez-Huerta. Titanium Carbonitride-Graphene Composites as Electrocatalytic Supports for Methanol Oxidation Reaction. *En preparación*.

Otras publicaciones

- 10 G. García, A. González-Orive, **M. Roca-Ayats**, O. Guillén-Villafuerte, G.A. Planes, M.V. Martínez-Huerta, A. Hernández-Creus y E. Pastor. Platinum border atoms as dominant active site during the carbon monoxide electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Aceptado
- 11 **M. Roca-Ayats**, M. D. Roca-Moreno y M. V. Martínez-Huerta. Optimization of alkaline catalytic inks for three-electrode electrochemical half-cell measurements. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. En revisión