



# Aplicaciones de la espectroscopia FTIR para la electroxidación de etanol. Efectos del pH y de la naturaleza del catalizador

*Memoria para aspirar al grado de*

**DOCTOR**

*Por*

**Jorge Francisco Torrero Cámara**

**Grupo de Energía y Química Sostenibles  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP)  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**

**Madrid, 2019**





# Jorge Francisco Torrero Cámara

Aplicaciones de la espectroscopia FTIR para la electrooxidación de etanol. Efectos del pH y de la naturaleza del catalizador

*Memoria para aspirar al grado de*

**DOCTOR**

*Supervisado por los directores*

**Miguel Antonio Peña Jiménez**

**Sergio Rojas Muñoz**

Grupo de Energía y Química Sostenibles  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP)  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología  
Departamento de Química Física Aplicada  
Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid

**Madrid, 2019**



## Resumen

Uno de los mayores problemas que ha de afrontar con urgencia la sociedad actual es el cambio climático. En su mayor parte, este cambio se debe al modelo de progreso económico y tecnológico de la sociedad, sostenido principalmente por el uso de combustibles fósiles como fuente de energía. El actual modelo energético está basado en la combustión de dichos combustibles fósiles, es decir el carbón, el petróleo y el gas natural, lo que conlleva la emisión de gases de efecto invernadero además de otros contaminantes nocivos (óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, partículas, etc). Este tipo de fuentes de energía, además de ser contaminantes, tienen un problema añadido y es que son finitas, es decir, eventualmente se agotarán. Esto genera y generará conflictos geopolíticos con el fin de asegurar el suministro de estas fuentes de energía. Es por ello que la transformación de este modelo despierta un gran interés social hoy en día. Dicha transformación pasa por una decarbonización de la economía, apoyada en la implantación de las energías renovables y limpias (sin emisiones de gases de efecto invernadero) capaz de garantizar el nivel de servicios que necesita la sociedad para su desarrollo. Se espera que a medio plazo las energías renovables puedan ser dominantes en ciertos sectores como el del transporte por carretera, uno de los mayores emisores de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Tanto la UE, como diversas agencias energéticas a nivel mundial, han identificado las tecnologías electroquímicas como las tecnologías con mayor potencial para lograr la decarbonización del sector energético mediante la electrificación del mismo. Entre las tecnologías electroquímicas de interés se encuentran las baterías, los electrolizadores y las pilas de combustible. Las pilas de combustible son dispositivos que generan trabajo eléctrico a partir de la diferencia de potencial generada al enfrentar dos reacciones, una de oxidación y una de reducción. El etanol es un combustible ideal para las pilas de combustible ya que tiene una alta densidad energética, no es tóxico, es fácilmente almacenable y transportable, y puede ser obtenido a partir de residuos lignocelulósicos o de residuos sólidos urbanos, lo que le convierte en un combustible de segunda generación. En una pila de combustible alimentada por etanol (DEFC de sus siglas en inglés *Direct Ethanol Fuel Cell*), el etanol se oxida en el ánodo en presencia de un electrocatalizador generando diversas especies oxidadas y liberando hasta 12 electrones por molécula de etanol. En este contexto, los estudios sobre la reacción de

electrooxidación del etanol y el diseño de electrocatalizadores altamente activos y eficientes para la misma son de gran relevancia en la actualidad.

En la actualidad, los catalizadores más activos para la electrooxidación del etanol y, por tanto, los empleados como ánodos en DEFCs están basados en nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono. Como consecuencia, y debido a su elevado precio, alrededor de la mitad del coste de una celda de combustible se debe al uso del catalizador. Sin embargo, aunque el Pt sea el electrocatalizador más activo para la reacción de electrooxidación del etanol, no existe aún un catalizador óptimo para dicha reacción, lo que impide una mayor implantación de las pilas de alimentación directa de etanol (o de alcoholes en general). Por una parte, la electrooxidación completa del etanol está impedida incluso usando Pt como catalizador ya que la ruptura del enlace C-C no es la ruta más favorecida en las condiciones típicas de reacción. Esto hace que la eficiencia de las pilas de etanol directo sea mucho menor que la eficiencia máxima teórica. Además, el catalizador se envenena fácilmente por la presencia de especies adsorbidas, típicamente C1, lo que conlleva la generación de sobrepotenciales de reacción y, por tanto, menores eficiencias. Con objeto de evitar, o al menos minimizar dichos efectos, es necesario diseñar catalizadores más eficientes para la EOR. Para ello es imprescindible conocer y comprender el mecanismo de reacción de la EOR, así como la naturaleza de los intermedios y los productos de reacción, así como su evolución con el potencial. Con este propósito, en los últimos años se han realizado estudios de la electrooxidación del etanol usando técnicas espectro-electroquímicas *in situ* que permiten monitorizar la evolución de los productos y de la superficie del catalizador durante la reacción de electrooxidación del etanol en función del potencial de trabajo y de la naturaleza del electrocatalizador. De entre dichas técnicas, las más desarrolladas son la espectroscopia infrarroja *in situ* por transformada de Fourier acoplada a una celda electroquímica (EC-FTIR) y la espectrometría electroquímica diferencial de masas (DEMS).

Así, dichos estudios han detectado que durante la EOR en medio ácido el mecanismo de reacción pasa por diferentes rutas, dando lugar a intermedios y productos C1 (generados a partir de la ruptura del enlace C-C) y C2 resultantes de la oxidación parcial del etanol. Algunos de estos intermedios envenenan la superficie del Pt, ocupando los sitios activos e impidiendo la oxidación de nuevas moléculas de etanol. El intermedio de reacción más reconocido y que actúa como veneno para el Pt es el CO adsorbido

(CO<sub>ads</sub>), que sólo puede ser oxidado a potenciales altos, lo que genera un elevado sobrepotencial durante la EOR disminuyendo la eficiencia de la reacción. Existe cierta controversia en la literatura sobre la naturaleza de las especies intermedias formadas durante la EOR en medio ácido con el Pt como catalizador. Pese a que en general se reconoce que los productos mayoritarios de la EOR son el acetaldehído (AAL), el ácido acético (AA) y en menor medida el CO<sub>2</sub>, el mecanismo de reacción no está claro. La mayor parte de trabajos relativos a la electrooxidación del etanol sugieren que la ruptura del enlace C-C ocurre a potenciales altos tras la formación de especies acetilo. Sin embargo, recientemente, algunos autores (entre ellos los autores de las publicaciones que han dado lugar a la presente tesis doctoral) han propuesto, a partir de evidencias espectroscópicas, que la ruptura del enlace C-C ocurre directamente sobre la superficie del Pt a potenciales bajos. Con el fin de mejorar la selectividad hacia la formación de especies C1 durante la EOR, aumentar la resistencia al envenenamiento y por ende aumentar la eficiencia de las pilas alimentadas por etanol y lograr que sean económicamente competitivos, es necesario diseñar catalizadores con una baja carga de Pt (o metales nobles). La estrategia generalmente empleada para lograr dicho objetivo es el uso de catalizadores bimetalicos PtM (M=Ru, Sn, Ni Mo, Co, Au...) o bien reemplazar directamente el Pt por otros metales como el Pd. Estas aproximaciones se han sido objeto de estudio a lo largo de la presente tesis, y los resultados más relevantes se discuten en la misma.

Esta tesis se centra en el estudio de la electrooxidación del etanol, utilizando para tal propósito diferentes catalizadores basados en nanopartículas de Pt (mono y bimetalicas) y de Pd soportadas en carbono (se han estudiado también otros soportes, pero los resultados no se han incluido en la presente tesis) tanto comerciales, como sintetizados en el laboratorio. Para conocer la estructura y morfología de los catalizadores utilizados y sintetizados en esta tesis se han utilizado diversas técnicas de caracterización tales como la difracción de rayos X (DRX) en polvo, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS), el análisis térmico gravimétrico (TGA), las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la energía dispersiva de rayos X (EDX) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La combinación de dichas técnicas ha permitido determinar la estructura, morfología y composición de los catalizadores, tanto a nivel másico como a nivel superficial.

Una gran parte de la presente tesis se ha centrado en la identificación de la naturaleza de las especies formadas durante la EOR (adsorbatos del etanol) en la superficie de los diferentes catalizadores y en los diferentes electrolitos (ácido, neutro y alcalino) estudiados, así como los intermedios de reacción y los productos finales de la misma. Para ello, se han utilizado diferentes técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica (CV) o la cronoamperometría, a las que se ha acoplado la espectroscopia infrarroja *in situ* por transformada de Fourier. Además, una de las novedades que presenta la tesis respecto a esta técnica, es la combinación de experimentos realizados en electrolitos con H<sub>2</sub>O y con D<sub>2</sub>O concluyendo que la correcta interpretación de los resultados es posible sólo tras realizar los experimentos en ambos electrolitos. El uso de electrolitos basados en agua deuterada (D<sub>2</sub>O) ha permitido eliminar la presencia de las fuertes bandas de vibración del H<sub>2</sub>O que aparecen en los espectros IR alrededor de 3500 cm<sup>-1</sup> y 1600 cm<sup>-1</sup>, solapándose con las bandas características de especies intermedias objeto del estudio. El uso de D<sub>2</sub>O en el electrolito hace que la posición de dichas bandas se desplace hacia menores números de onda lo que si bien evita el solapamiento con algunas bandas, genera al problema del solapamiento con otras bandas como las correspondientes a las especies CO adsorbidas y al CO<sub>2</sub> en disolución. Estas bandas pueden apreciarse claramente en los espectros IR recogidos en H<sub>2</sub>O, por lo que es necesario recoger los espectros de IR en ambos electrolitos.

En la primera etapa de la presente tesis doctoral, se han estudiado las reacciones de electroxidación de etanol y de acetaldehído en Pt/C en electrolitos ácidos HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O y HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O. Con objeto de identificar con precisión las especies formadas durante ambas reacciones, estas se han estudiado mediante el uso de espectroscopia FTIR *in situ*. Los resultados mostrados revelan que el etanol se adsorbe en Pt a bajos potenciales en una serie de pasos de deshidrogenación que conducen a la formación de una especie η<sup>2</sup>-acetaldehído previa a la ruptura de su enlace C-C, que tiene lugar a potenciales superiores a 150 mV. A potenciales de aproximadamente 220 mV, el Pt está cubierto superficialmente por especies de C1 (CO<sub>ads</sub> y CH<sub>x,ads</sub>), lo que impide la adsorción de nuevas moléculas de etanol. A potenciales más altos, cuando la superficie del Pt nuclea especies OH<sub>ads</sub>, el CO<sub>ads</sub> se oxida a CO<sub>2</sub>, lo que libera sitios Pt para la adsorción y oxidación de etanol. Sin embargo, debido a la presencia de especies de OH<sub>ads</sub>, a estos potenciales la oxidación del etanol a ácido acético es el camino de reacción más



favorecido. Por el contrario, durante la electrooxidación de acetaldehído (AOR), el enlace C-C de esta molécula se rompe a potenciales tan bajos como 50 mV, lo que conduce a la formación de una capa completa de especies adsorbidas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{CH}_{\text{x,ads}}$  en la superficie de Pt. Por último, los espectros IR recogidos en electrolito ácido que contiene  $\text{D}_2\text{O}$  no muestran ninguna banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , banda típicamente asociada a la formación de especies acetilo y por lo tanto generalmente propuesta como especie intermedia de la ruptura del enlace C-C. Sin embargo, esta banda es también característica del  $\text{H}_2\text{O}$  del electrolito lo que genera incertidumbre en su asignación. La no observación de dicha banda en los experimentos llevados a cabo en esta tesis doctoral durante la electrooxidación del etanol en  $\text{D}_2\text{O}$  cuestiona la propuesta de la participación de las especies acetilo en la ruptura del enlace C-C y la propia existencia de dichas especies.

Existe otro tipo de pilas de combustible de alimentación directa de etanol que son las pilas de combustible alcalinas (AFC) o pilas de combustible de intercambio aniónico (AEFC) en las que iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) son los responsables de la conductividad iónica. De esto se desprende que dichas pilas funcionan a altos valores de pH, y que por tanto la reacción de electrooxidación de etanol tiene lugar a dichos valores de pH. Uno de los principales motivos de desarrollo de estas pilas es el hecho de que la cinética de las reacciones de electrooxidación de etanol (y de reducción de oxígeno) es más rápida en medio alcalino (en realidad este efecto no es del todo cierto, lo que ocurre es que en medio alcalino existen más metales capaces de catalizar dichas reacciones con una cinética comparable a la del Pt, que es el metal de referencia en medio ácido). Como desventaja las AFC presentan como requisito imprescindible una membrana de intercambio de hidróxido con una alta conductividad de  $\text{OH}^-$ . Sin embargo, dichas membranas son, al menos hasta la fecha, química y mecánicamente más inestable que sus homólogas de intercambio protónico. Aun así, este tipo de pilas es objeto de estudio y cada vez cobra más importancia en la literatura. Sin embargo, los estudios dirigidos a identificar las especies de la EOR en medio alcalino son muy escasos en la actualidad y la mayor parte de ellos se basa en los resultados obtenidos en medio ácido.

En la presente tesis, se ha estudiado la electrooxidación del etanol en electrolitos alcalinos espectroscopia infrarroja acoplada electroquímica usando diversos electrocatalizadores, generalmente Pt y partículas bimetalicas PtM donde M son metales oxofílicos ( $\text{M} = \text{Ru}$  y  $\text{Sn}$ ), en concreto PtRu/C y Pt<sub>3</sub>Sn. Para identificar la evolución de

las especies formadas durante la EOR, se han recogido espectros infrarrojos en electrolitos KOH/H<sub>2</sub>O y KOD/D<sub>2</sub>O. Mientras que los estudios electroquímicos muestran un rendimiento catalítico diferente para la EOR sobre los tres catalizadores en términos de potencial de inicio ( $E_{\text{onset}}$ ) y densidad de corriente, especialmente a bajos potenciales, los espectros de IR muestran que la adsorción de etanol en la superficie de los catalizadores Pt/C, PtRu/C y Pt<sub>3</sub>Sn tiene lugar a potenciales bajos. En concreto, los espectros de IR realizados en D<sub>2</sub>O muestran que, a potenciales altos, las especies C2 son resultado de la oxidación parcial de etanol a acetatos, siendo la principal especie detectada con todos los catalizadores, con bandas características a 1410 cm<sup>-1</sup> y 1550 cm<sup>-1</sup>. Además, y contrariamente a la mayor parte de la bibliografía existente en este tema, los resultados presentados en esta tesis revelan que la ruptura del enlace C-C ocurre a potenciales muy bajos de 20 mV. Pese a tratarse de un electrolito alcalino, a medida que transcurre la reacción, el entorno del catalizador se acidifica y se observan acetaldehído y ácido acético (especies C2 típicamente formadas durante el EOR en electrolito ácido).

En el contexto de las DEFC en medio alcalino y con el objetivo de reducir la cantidad de Pt usado en el ánodo, se abren nuevas posibilidades usando otros metales de transición como catalizador. En concreto, los catalizadores basados en Pd están atrayendo mucha atención como catalizadores alternativos para la electrooxidación de etanol en medios alcalinos y, en consecuencia, se han publicado recientemente estudios que utilizan Pd como electrodo anódico en DEFC, donde algunos autores incluso proponen que el Pd/C es más activo que el Pt/C para la EOR en electrolitos alcalinos. Si bien es verdad que de manera similar al Pt, el Pd también se encuentra a niveles extremadamente bajos en la corteza terrestre, tener un nuevo metal de características similares al Pt, y de similar actividad como electrocatalizador, podría ayudar a cubrir la demanda, disminuyendo el coste de los electrodos y, por lo tanto, el coste total de los dispositivos DEFC. Como ya ocurre con el Pt, cobra importancia de manera crucial optimizar el rendimiento del Pd como electrocatalizador para EOR. Los estudios de EOR con Pd son más escasos que con Pt, y la mayor parte de la bibliografía existente acerca de nanopartículas de Pd soportadas sobre carbono, sugiere que la EOR en electrolito alcalino sigue una vía de reacción similar a la del ácido, produciendo acetatos junto con una fracción menor de CO<sub>2</sub> (formando carbonatos al tratarse de un medio alcalino).

En esta tesis, se propone la síntesis de nanopartículas de Pd variando su morfología, consiguiendo una estructura de Pd *nanosheets* en 2D, con el objetivo de aumentar el área electroactiva del catalizador, mejorando así su actividad en la EOR. Los Pd *nanosheets* se sintetizan mediante un método químico simple y se consiguen nanopartículas de Pd con un tamaño lateral de 5 nm, exhibiendo una morfología 2D en la que los átomos de Pd se exponen preferentemente en la superficie del catalizador, preferencialmente en las caras 111. Como resultado, las nanopartículas de Pd exhiben una actividad catalítica muy alta para la electrooxidación de etanol en electrolitos alcalinos, superior a la de las nanopartículas comerciales de Pd. Los estudios electroquímicos revelan que el área electroactiva (o ECSA de las siglas en inglés de *ElectroChemical Surface Area*) de catalizador, calculada por la carga del pico de reducción de óxidos, puede variar según el potencial de inversión al que se lleven las CV. Para asegurar que el ECSA recogida es correcta, y por comparación de áreas por análisis de técnicas físico químicas, se determina que el potencial de inversión óptimo al que el área electroactiva calculada por carga dada por la capa de óxidos de Pd, es 1400 mV. Una vez escogida la ventana de potencial, los estudios de espectroscopia infrarroja *in situ* realizados durante la EOR para este catalizador revelan que la ruptura del enlace C-C del etanol tiene lugar en la superficie de las nanopartículas de Pd a bajos potenciales (30 mV) ya que se observa la formación de una banda a  $1392\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que se forman carbonatos en la superficie al potencial de referencia. Sin embargo, a potenciales más altos, la formación de especies parcialmente oxidadas, típicamente acetatos, con sus bandas características a  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , es el camino de reacción preferida.

Por tanto, con los resultados de buena actividad obtenidos a partir del catalizador de Pd y los catalizadores bimetalicos de Pt en medio alcalino, en este trabajo se lleva a cabo un método fácil de síntesis de nanopartículas de Pd, PdRu y PdNi soportadas en carbono, y un estudio comparativo de su comportamiento catalítico para la EOR en medio alcalino. La adición de metales como Ru o Ni aumenta la oxofilicidad de la superficie de Pd, resultado que se puede observar en el desplazamiento de los picos de reducción de óxido de Pd. Como consecuencia, el  $E_{\text{onset}}$  de la EOR se desplaza a valores menos positivos en los catalizadores bimetalicos. La naturaleza y evolución de las especies formadas durante la reacción sobre los catalizadores en estudio ha sido una vez más estudiada usando espectroscopia infrarroja *in situ* en electrolitos  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$ . Los

resultados presentados en este trabajo demuestran que la escisión del enlace C-C de etanol tiene lugar en la superficie de Pd/C y PdRu/C y PdNi/C a potenciales de 30 mV. Sin embargo, a potenciales superiores a  $E \geq 400$  mV, una vez más los acetatos son las principales especies formadas durante la electrooxidación de etanol.

Tradicionalmente, las reacciones electroquímicas se han estudiado en medio acuoso usando una (relativamente) elevada concentración de electrolito, bien protones o bien grupos hidroxilo. Esta idea general es aún más relevante en el estudio de las reacciones de electrooxidación de alcoholes. Como se ha visto a lo largo de esta memoria, esto se debe principalmente a la posibilidad de usar el etanol como combustible en pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) o aniónico (AFC), que son las más desarrolladas en la actualidad. El progreso creciente en los microdispositivos hace que las micropilas de combustible sean atractivas en términos de operación, ya que pueden trabajar siempre que el combustible sea suministrado. Por lo tanto, se espera que las micropilas encuentren un nicho de aplicación en dispositivos electrónicos portátiles (ordenadores y teléfonos móviles). Si bien los estudios para el camino de reacción de la EOR mediante técnicas de espectroscopia *in situ* en medio neutro son prácticamente inexistentes, recientemente se han publicado estudios sobre pilas de combustible que trabajan en medio neutro para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) con catalizadores de Pt.

Es por esto que, en el ámbito de esta tesis, se ha prestado interés en realizar estudios para la EOR en medio neutro, de la cual apenas existen datos. A lo largo del desarrollo de este trabajo, y como novedad, destaca el uso de electrolito en D<sub>2</sub>O para estudios infrarrojo *in situ*, aplicación que merece una mención especial. En este trabajo se han realizado estudios electroquímicos y de FTIR *in situ* de electrooxidación de CO<sub>ads</sub> y acetaldehído en medio neutro, como posibles intermedios de la EOR sobre Pt/C y estudios de EOR en medio neutro sobre Pt/C y PtRu/C. Los resultados obtenidos muestran cómo el Pt/C es activo para la electrooxidación de CO<sub>ads</sub> y AOR, y cómo ambos catalizadores son activos para la EOR. Además, los estudios de FTIR muestran cómo el CO se adsorbe sobre la superficie del catalizador y se oxida a CO<sub>2</sub> a partir de los 500 mV, potenciales un poco más positivos que en ácido ( $E \geq 400$  mV) o alcalino ( $E \geq 300$  mV), lo que indica que la nucleación de especies OH<sup>-</sup> es más tardía. El AAL en Pt/C es oxidado en su mayor parte a ácido acético, pero también rompe el enlace C-C, dando

lugar a  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . En este caso, no lo hace a potenciales tan bajos como 50 mV, como ocurre en medio ácido. Por último, la EOR en Pt/C rompe el enlace C-C formando  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y, a potenciales relativamente bajos, también especies acetilo, las cuales no se apreciaban en medio ácido. A potenciales comprendidos entre 400 mV y 800 mV el Pt/C forma AAL y, a potenciales  $E \geq 800$  mV, el producto mayoritario es AA. En PtRu/C la EOR a potenciales bajos (por debajo de los 300 mV) presenta la ruptura del enlace C-C, formando carbonatos a  $E \leq 300$  mV,  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$ . Por encima de este potencial (300 mV) y para potenciales  $E \geq 700$  mV, el producto principal es AAL.

A partir de los trabajos realizados en la tesis se concluye que los catalizadores basados en Pt, tales como Pt/C, PtRu/C y  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  son muy activos para la electrooxidación de etanol en medios ácido, alcalino y neutro. Por otra parte, se ha comprobado que los catalizadores basados en Pd poseen una actividad comparable a la de los catalizadores de Pt en medio alcalino. La reacción de electrooxidación de etanol no sólo está controlada por el catalizador, sino también por el electrolito. Así, parámetros como el potencial de inicio de la reacción ( $E_{\text{onset}}$ ) y la naturaleza de las especies formadas durante la misma dependen del pH de trabajo. En cualquier caso, e independientemente del pH del electrolito, la presencia de metales oxofílicos en el catalizador favorece la vía de la oxidación parcial del etanol hacia productos de dos átomos de carbono, principalmente ácido acético (acetatos). Por otra parte, la ruptura del enlace C-C se produce sobre superficies metálicas reducidas a cualquier pH estudiado. La presencia de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  adsorbidos favorece la vía C2 (oxidación parcial etanol); sin embargo, la presencia de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  en la capa externa (no específicamente adsorbidos) no afecta al camino de reacción. Es decir, si la superficie del catalizador está reducida (bajos potenciales), se produce la ruptura del enlace C-C.

Por otra parte, los resultados de esta tesis demuestran claramente que es necesario combinar estudios IR en electrolitos con  $\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{D}_2\text{O}$  para determinar correctamente la naturaleza y evolución de las especies formadas durante la EOR. Por otra parte, los resultados de esta tesis demuestran claramente que es necesario combinar estudios IR en electrolitos con  $\text{H}_2\text{O}$  y con  $\text{D}_2\text{O}$  para determinar correctamente la naturaleza y evolución de las especies formadas durante la EOR.



## Abstract

One of the biggest problems the current society has to urgently face is climate change. This change is mostly due to the economic and technological progress model of society, which is mainly maintained by the use of fossil fuels as energy sources. The current energetic model is based on these fossil fuels (that is, coal, petrol and natural gas), which leads to the emission of greenhouse gases and other toxic pollutants. Apart from being contaminating, this sort of energy sources have an added problem: they are finite and, so that, we are running out of them. This fact undoubtedly generates and will generate geopolitical conflicts with the aim of ensuring the supply of the before-mentioned energy sources. At this point, the transformation of the current energetic model becomes a topic of great social interest nowadays. It is our mission to transform the economy into the one based on renewable energies, which permit both the generation of clean energy (without greenhouse gases emissions) and the decarbonisation of society. It is expected that renewable energies are dominant in the medium term in certain sectors, such as road transport, one of the leading emitters of CO<sub>2</sub> to the atmosphere. Both the EU and diverse worldwide energetic agencies have identified electrochemical technologies as the ones with more potential to achieve the decarbonisation of the energetic sector through its electrification. Between the electrochemical technologies of interest we found batteries, electrolysers and fuel cells. The latter are devices that generates electric work facing two reactions, one of oxidation and one of reduction. Ethanol is ideal for fuel cells because of its high energetic density. It is not toxic, it is easily storable and transportable, and it can be obtained from lignocellulosic residues, which makes ethanol a fuel of second generation. In a fuel cell fed by ethanol (DEFC), ethanol oxidizes in the anode in the presence of an electrocatalyst. In this context, the studies about ethanol electrooxidation reaction and the design of catalysts highly active and effective are of great relevancy currently.

Nowadays, the most active catalysts for ethanol electrooxidation and, therefore, the ones which are used as anodes in DEFCs are based in Pt nanoparticles supported on carbon. As a consequence, and due to its high price, around half of the price of a fuel cell is due to the use of the catalyst. However, although Pt is the most active electrocatalyst for ethanol electrooxidation reaction, it presents serious inconveniences. On one side, the complete electrooxidation of ethanol is impeded even when using Pt as a catalyst because

the C-C bond scission is not the most favourable route in the standard conditions of the reaction. This makes that the efficiency of the DEFC is much lower than their theoretical maximum efficiency. In addition, the catalyst is easily poisoned because of the presence of adsorbed species, typically C1 species, which entails the generation of high reaction overpotentials and, therefore, lower efficiencies. In order to avoid, or at least minimise such effects, it is necessary to design more efficient catalyst for the EOR. For that purpose, it is essential to know and comprehend the EOR reaction mechanism as well as the nature of its intermediates and products. Hence, different *in situ* spectroscopy techniques has been developed in the last few years, which allows monitoring the electrochemical reaction in function of the working potential. Among the before-mentioned techniques, the most developed ones are *in situ* Fourier-transform infrared spectroscopy coupled to an electrochemical cell (EC-FTIR) and the differential electrochemical mass spectrometry (DEMS). Recent spectroscopic studies have detected that, during the EOR in acid medium, the reaction mechanism passes through different routes, conducing to C1 (if C-C bond scission) and C2 species, which are resultant from ethanol partial oxidation. Some of these intermediates poison the Pt surface, occupying the active places and impeding the oxidation of new ethanol molecules. The most well-known of all poison intermediates for Pt is adsorbed carbon monoxide ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), the one that can only be oxidized at high potentials, which forces to increase the overpotential of this sort of cells and, therefore, its efficiency diminishes. In this context, it seems there is certain controversy about intermediate species formed during the EOR in acid medium with Pt as a catalyst. Although in general it is recognised that the majority of EOR products are acetaldehyde (AAL), acetic acid (AA) and  $\text{CO}_2$  to a lesser extent, the reaction mechanism is not clear. Recently, some authors have proposed that the C-C bond scission occurs at high potentials after the transformation of acetyl species. With the aim of improving the selectivity to C1 species during the EOR, increasing the resistance to poison and, furthermore, obtaining direct feeding ethanol fuel cell devices highly competitive, it is essential to diminish Pt charge in the anode. For this purpose, the use of bimetallic catalysts such as PtM type or the use of other metals of similar characteristics become crucial, as of Pd.

The present thesis focuses on the EOR study by the use of different catalysts based in Pt and Pd nanoparticles supported on carbon, both commercial and synthetized in



laboratory, with the purpose of improving its activity for this sort of reaction. In order to know the structure and morphology of the catalysts that have been used, diverse characterization techniques have been employed, such as: X-ray powder diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning (SEM) and Transmission (TEM) Electron Microscopes, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS). The combination of the before-mentioned techniques allows knowing the structure, morphology and composition of the catalyst, both at bulk and superficial levels.

An attempt has been made to identify the nature of the ethanol adsorbates on the surface of the different catalysts during the EOR, as well as the reaction intermediates and the final products. Aligned to this intention, diverse electrochemical techniques have been used, such as cyclic voltammetry (CV) or chronoamperometry, to which the *in situ* Fourier-transform infrared spectroscopy has been coupled. Moreover, one of the novelties that the present thesis presents regarding this technique is the combination of the experiments in electrolytes with H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O. The use of electrolytes based on deuterated water (D<sub>2</sub>O) has allowed to eliminate the presence of H<sub>2</sub>O strong vibration bands which occupy wide spectrum ranges of around 3500 cm<sup>-1</sup> and 1600 cm<sup>-1</sup>, overlapping with the characteristic bands of the intermediate species that are subject matter. The use of D<sub>2</sub>O in the electrolyte makes the strong bands displace and release the former overlapped regions, enabling the obtaining of more complex spectra.

During the first stages of this thesis, the electrooxidation of ethanol and acetaldehyde in Pt/C on HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O acid electrolytes was object of study. With the aim of accurately identifying the formed species during the electrooxidation reactions, they have been studied through the use of *in situ* FTIR spectroscopy. The results displayed reveal that ethanol is adsorbed in Pt at low potentials in a series of dehydrogenation steps which leads to a η<sup>2</sup>-acetaldehyde specie previous to the C-C bond scission that has place at upper potentials of 150 mV. At potentials of around 220 mV, Pt is superficially covered by C1 species (CO<sub>ads</sub> and CH<sub>x,ads</sub>), which impedes the adsorption of ethanol molecules. At higher potentials, when Pt surface nucleates OH<sub>ads</sub> species, CO<sub>ads</sub> oxidizes to CO<sub>2</sub>, which empties Pt places for the adsorption and oxidation of ethanol. However, due to the presence of OH<sub>ads</sub> species, at

these potentials the ethanol oxidation to acetic acid is the most favourable way for the reaction. On the contrary, during the acetaldehyde electrooxidation reaction (AOR), the C-C bond of this molecule is broken at potentials as low as 50 mV, which conducts to the formation of a complete layer of  $\text{CO}_{\text{ads}}$  and  $\text{CH}_{\text{x,ads}}$  adsorbed species on Pt surface. Lastly, IR spectra collected in acid electrolyte that contains  $\text{D}_2\text{O}$  do not show any band at  $1630\text{ cm}^{-1}$ , characteristic band of acetyl species, so that, it does not exist any evidences about the formation prior the C-C bond scission.

On the other hand, a variant of PEMFC are alkaline fuel cells (AFC), in which the membrane through which  $\text{OH}^-$  ions are exchanged instead of  $\text{H}^+$  varies. In those cases the cell potential remains the same. As a drawback, the AFCs present a viable hydroxide exchange membrane as an essential requisite, which nowadays are chemical and mechanically more unstable than their homologues of proton exchange. Even so, this type of cells is a subject matter and it gains greater and greater importance because, according to bibliography, reactions kinetics is faster and the range of metals with good activity for EOR in alkaline medium seems to be wider. So that, EOR with Pt/C in alkaline electrolytes has been studied by using coupled infrared electrochemical spectroscopy. Besides that, with the objective of improving the catalysts resistance to the poisoning by intermediates through a bifunctional mechanism, PtM bimetallic catalysts are under study, where M are oxophilic metals ( $\text{M} = \text{Ru}$  and  $\text{Sn}$ ), more concretely PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . In order to identify the evolution of the formed species during the EOR, infrared spectra in  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$  electrolytes have been collected. Whereas electrochemical studies show a different catalytic output for the EOR on the three catalysts in terms of initial potential ( $E_{\text{onset}}$ ) and stream density, especially at low potentials, IR spectra show that ethanol adsorption on Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  catalysts surface takes place at low potentials. Concretely, IR spectra performed in  $\text{D}_2\text{O}$  show that, at high potentials, C2 species are the result of ethanol partial oxidation to acetates, being these the main specie detected with all catalysts, with characteristics bands at  $1410\text{ cm}^{-1}$  and  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Moreover, and opposite to the vast majority of the existing bibliography about this topic, the results disclosed in the present thesis reveal that the C-C bond scission occurs at very low potentials of 20 mV. Despite the fact that it is an alkaline electrolyte, as the reaction goes by, the catalyst environment acidifies itself and both

acetaldehyde and acetic acid are observed (C2 species typically formed during EOR in acid electrolyte).

In the context of DEFC in alkaline medium and with the aim of reducing Pt quantity used in the anode, new possibilities arise by using other transition metals as catalysts. In particular, catalysts based on Pd are attracting great attention as alternative catalysts for ethanol electrooxidation in alkaline media and, as a consequence, numerous studies which use Pd as anodic electrode in DEFC have been recently published. Some authors even propose that Pd/C is more active than the Pt/C for EOR in alkaline electrolytes. Although it is true that similarly to Pt, Pd is also found at extremely low levels on Earth's crust, having a new metal of its characteristics and of similar activity as catalyst could help us cover the demand. Given that, the cost of electrodes would diminish and so the total cost of DEFC devices. As it happens right now with Pt catalyst, the optimization of Pd performance as electrocatalyst gains importance for EOR. The studies on EOR with Pd are scarcer than those with Pt and the major part of the existing bibliography about Pd nanoparticles supported on carbon suggests that EOR in alkaline electrolyte follows a reaction path similar to the one of the acid, producing acetates along with a minor fraction of CO<sub>2</sub> (building carbonates, given an alkaline medium).

The present thesis proposes an innovative approach for the synthesis of Pd nanoparticles in 2D structure as, to our knowledge, the effect of Pd morphology for the EOR in alkaline electrolyte has not been profoundly explored to date. With the aim of increasing the catalyst electroactive area and improving its activity in the EOR, Pd *nanosheets* are synthesized by a simple chemical method and Pd nanoparticles of 5nm lateral size are obtained, showing a 2D morphology in which Pd atoms are preferably exposed on the catalyst surface, orientated to 111 faces. As a result, Pd nanoparticles exhibit a very high catalytic activity for ethanol electrooxidation in alkaline electrolytes, superior to the one of Pd commercial nanoparticles. Electrochemical studies reveal that the catalyst electroactive area (AEA), calculated according to the Pd oxide reduction peak loading, can vary in function of the inversion potential to which CV are carried. In order to ensure that collected AEA is real, through the analysis of physical-chemical techniques, the optimal potential calculated through electrochemistry by Pd oxide loading is determined at 1400 mV. Once the potential window is selected, *in situ* infrared spectroscopy studies carried out during the EOR for this catalyst reveal that ethanol C-C

bond scission takes place on Pd nanoparticles surface at low potentials (30 mV) due to the formation of  $1392\text{ cm}^{-1}$  band, which indicates that carbonates are formed on the surface at the reference potential. However, at higher potentials, the formation of partial-oxidized species, typically acetates, with their characteristic bands at  $1410\text{ cm}^{-1}$  and  $1550\text{ cm}^{-1}$ , is the preferable reaction path.

Given the results of good activity obtained from Pd catalyst and Pt bimetallic catalysts in alkaline medium, the present project carries out a simple synthesis method of Pd, PdRu and PdNi nanoparticles supported on carbon and it develops a comparative study of their analytics behaviour for EOR in alkaline medium. The addition of metals such as Ru and Ni increases the oxophilicity of Pd surface, result that can be observed in the movement of Pd oxide reduction peaks. Subsequently, the  $E_{\text{onset}}$  of EOR moves to less positive figures on bimetallic catalysts. The nature and evolution of the species formed during the reaction on the catalysts under study has been studied once again by the use of *in situ* infrared spectroscopy in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  electrolytes. The result presented in this thesis show that ethanol C-C bond scission takes place on Pd/C, PdRu/C and PdNi/C surfaces at potentials of 30 mV; whereas, at higher potentials to  $E \geq 400\text{ mV}$ , acetates are the main specie formed during ethanol electrooxidation.

Traditionally, electrochemical reactions have been studied in aqueous medium using a (relatively) high concentration of electrolyte, either protons or hydroxyl groups. This general idea is even more relevant in the study of alcohol electrooxidation reactions. As seen throughout this report, this is mainly due to the possibility of using ethanol as fuel in proton-exchange (PEMFC) or anionic (AFC) fuel cells, which are the most developed ones nowadays. The increasing progress in microdevices makes the fuel microcells attractive in operative terms, since they can work whenever the fuel is provided. Therefore, microcells are expected to find a niche of application in portable electronic devices (computers and mobile phones). Although the studies about EOR reaction path through *in situ* spectroscopy techniques in neutral medium are almost non-existent, some works have been recently published about fuel cells which perform in neutral medium for hydrogen evolution reaction (HER) with Pt catalysts.

Hereby, within the scope of this thesis, special attention has been given to carry out studies for the EOR in neutral environment, of which there is scarce data about. Along the development of the present work, and as a novelty, the use of electrolyte in  $\text{D}_2\text{O}$  for

*in situ* infrared studies stands out, a remarkable application. In this thesis, electrochemical and *in situ* FTIR studies have been executed for the electrooxidation of  $\text{CO}_{\text{ads}}$  and electrooxidation of acetaldehyde in neutral medium, both as possible intermediates species during the EOR on Pt/C, and for EOR studies in neutral medium on Pt/C and PtRu/C. The results obtained show how Pt/C is an active catalyst for the electrooxidation of  $\text{CO}_{\text{ads}}$  and for the AOR, and how both catalysts are active for the EOR in neutral medium. In addition, FTIR studies show how CO is adsorbed on the catalyst surface and it is oxidized to  $\text{CO}_2$  from 500 mV, slightly lower potentials than in acid medium ( $E \geq 400$  mV) or alkaline ( $E \geq 300$  mV), which indicates that  $\text{OH}^-$  species present a delayed nucleation. The AAL in Pt/C is mostly oxidized to acetic acid, but also breaks the C-C bond, which results in  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . In this case, it does not occur at potentials as low as 50 mV, as it happens in acid medium. Finally, the EOR in Pt/C allows the C-C scission bond form  $\text{CO}_{\text{ads}}$  and, at relatively low potentials, it also forms acetyl species, which were not appreciated in acid medium. At potentials between 400 mV and 800 mV the Pt/C forms AAL and, at potentials  $E \geq 800$  mV, the main product is AA. In PtRu/C the EOR at low potentials (below 300 mV) presents C-C bond scission, forming carbonates at  $E \leq 300$  mV,  $\text{CO}_L$  and  $\text{CO}_B$ . Over this potential (300 mV) and for  $E \geq 700$  mV, the main product is AAL.

From the studies developed in the present thesis, we can conclude that the catalyst based on Pt, such as Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  are very active for ethanol electrooxidation in acid, alkaline and neutral media. On the other hand, catalysts based on Pd possess a similar activity in comparison to Pt catalysts in alkaline medium. Ethanol electrooxidation reaction is not only controlled by the catalyst, but also by the electrolyte. Thus, parameters like the initial reaction potential ( $E_{\text{onset}}$ ) and the nature of the species formed during the reaction depend on the working pH. In any case, and independent of the pH of the electrolyte, the presence of oxophilic metals in the catalyst assists the ethanol partial oxidation path to products of two-carbon atoms, mainly acetic acid (acetates). On the other side, the C-C bond scission takes place on metallic surfaces reduced to any pH studied. The presence of adsorbed  $\text{OH}_{\text{ads}}$  benefits the C2 path (ethanol partial oxidation); however, the presence of  $\text{OH}_{\text{ads}}$  on the external layer (not specifically adsorbed) does not affect the reaction path. In other words, if the catalyst surface is reduced (low potentials), the C-C bond scission occurs.

To sum up, the results of the present thesis undoubtedly demonstrate that it is necessary to combine IR studies with H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in order to correctly determine both the nature and the evolution of the species formed during the EOR.

# Índice

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Energía y Medio Ambiente .....	3
1.2 Pilas de combustible .....	8
1.2.1 Termodinámica electroquímica.....	10
1.2.2 Pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) .....	11
1.2.3 Pilas de combustible de alimentación directa de etanol (DEFC) .....	12
1.3 Etanol .....	15
1.4 Electrocatálisis .....	15
1.4.1 Cinética electroquímica .....	19
1.5 Reacción de electrooxidación de etanol (EOR) .....	23
1.5.1 Envenenamiento por CO <sub>ads</sub> .....	25
1.5.2 Mecanismo para la electrooxidación de CO <sub>ads</sub> .....	27
1.5.2.1 Mecanismo bifuncional y efecto ligando .....	29
1.5.3 Electrooxidación de etanol. Electrocatalizadores .....	30
1.5.4 Mecanismo de reacción de la EOR. Productos C1 o C2 .....	32
1.5.5 Catalizadores para la electrooxidación de etanol .....	35
1.5.5.1 Platino .....	35
1.5.5.2 Catalizadores bimetálicos PtM. Efecto bifuncional .....	38
1.5.5.3 Pd como catalizador alternativo para la EOR en medio alcalino ....	40
1.6 Técnicas de espectroscopia acopladas a una celda electroquímica .....	42
1.6.1. Estudios in situ por espectroscopia FTIR acoplada a una celda electroquímica (EC-FTIR) .....	43
1.7. Objetivos .....	47
1.8. Bibliografía .....	48
2. MÉTODOS EXPERIMENTALES .....	65
2.1 Síntesis de catalizadores .....	67

2.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	69
2.3 Espectroscopia infrarroja .....	71
2.3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS) .....	76
2.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	77
2.5 Microscopia electrónica .....	78
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	79
2.5.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	80
2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	83
2.7 Medidas electroquímicas .....	85
2.7.1 Voltametría cíclica (CV) .....	86
2.7.2 <i>Stripping</i> de CO .....	90
2.7.3 Cronoamperometría .....	92
2.7.4 Reacción de oxidación de etanol (EOR) .....	93
2.7.5 Espectroscopia infrarroja FTIR <i>in situ</i> acoplada a celda electroquímica .....	98
2.8 Referencias .....	97
3. PUBLICACIONES .....	101
3.1 In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte .....	105
3.2 Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt <sub>3</sub> Sn .....	123
3.3 Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the C-C scission at low potentials .....	137
3.4 Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte .....	149
4. ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL A pH NEUTRO. EFECTO DEL pH EN LA ELECTROOXIDACIÓN .....	167



4.1 Pilas de combustible en medio neutro .....	169
4.2 Aplicaciones de la EOR en medio neutro .....	171
4.3 Reacciones de electrooxidación en medio neutro .....	171
4.3.1 Electrooxidación de CO <sub>ads</sub> ( <i>CO stripping</i> ) .....	172
4.3.2 Reacción de oxidación de Etanol (EOR) .....	177
4.3.3 Reacción de oxidación de Acetaldehído (AOR) .....	182
4.4 Conclusiones .....	185
4.5 Referencias .....	186
5. CONCLUSIONES GENERALES .....	191



APLICACIONES DE LA  
ESPECTROSCOPIA FTIR PARA LA  
ELECTROXIDACIÓN DE ETANOL.  
EFECTOS DEL pH Y DE LA  
NATURALEZA DEL CATALIZADOR



# **Capítulo 1.**

## **INTRODUCCIÓN**



## 1.1 Energía y Medio Ambiente

Es bien conocido que en el siglo XXI, este que estamos viviendo, el modelo energético se basa en el uso (combustión) de fuentes fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural. Aunque este modelo ha llevado al progreso económico y tecnológico, ya no es posible mantener un desarrollo de la sociedad basado en este modelo está cambiando y tomando un nuevo rumbo principalmente por dos razones:

- los combustibles fósiles son finitos, y eventualmente serán prohibitivamente caros o ya no estarán disponibles, lo que resultará en serios problemas geopolíticos.
- con mayor importancia a corto plazo, el modelo actual de uso de combustibles fósiles está dando lugar a un aumento severo de las emisiones de gases de efecto invernadero, lo que hace que la temperatura promedio de la Tierra aumente continuamente, lo que conlleva directamente: desertización de la tierra, cambios drásticos en el clima (lo que afecta a ecosistemas enteros) o la subida del nivel del mar (Indonesia ha tenido que cambiar la ubicación de su capital Yakarta en 2019, debido a que esta se hunde entre 1 y 15 cm anualmente). Además, la contaminación del aire relacionada con la energía continúa causando millones de muertes prematuras cada año debido a contaminantes locales [1].

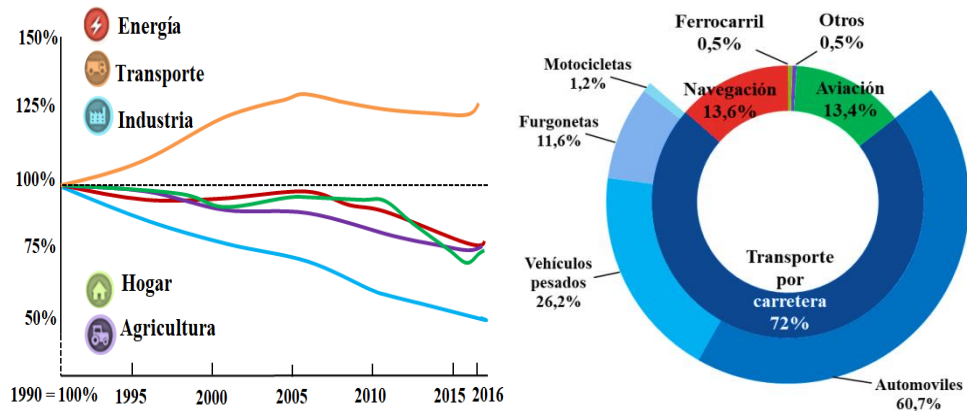
Afortunadamente, hoy en día la preocupación sobre las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por el uso de combustibles fósiles, especialmente del sector energético, se tienen cada vez más en cuenta a nivel social y político, no sólo a nivel científico, lo que conlleva un alto apoyo para el interés de esta comunidad. En nuestros días, de continuar con el modelo energético actual y sin acciones más drásticas dirigidas hacia la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, nos dirigimos a un cambio climático severo con consecuencias drásticas en la sostenibilidad de la vida [2]. Es por ello que cobran tremenda importancia las distintas regulaciones y medidas que se están tomando en los últimos años por parte de diferentes organismos para cambiar el modelo energético actual.

La Agencia Internacional de Energía informó sobre un nuevo acuerdo global para limitar las emisiones de gases de efecto invernadero que se alcanzó en la 21ª Conferencia de las Partes (COP) de la United Nations Climate Change Conference (UNFCCC) en París en Diciembre de 2015. El objetivo acordado por los gobiernos fue limitar el

calentamiento global a un promedio que no supere el aumento de 2°C en relación a los niveles pre-industriales. Sin embargo, en las mediciones de 2017, las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del sector energético (combustión de combustibles fósiles, incluido el transporte) representaron el 79% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> en la UE, lo que supuso un aumento del 1,6 % del CO<sub>2</sub> global relacionado con la energía. Los primeros datos sugieren un crecimiento continuo en 2018, lejos de una trayectoria decreciente consistente con los objetivos climáticos [3], por lo que en el WEO (World Energy Outlook) 2018, se estudiaron distintos posibles escenarios, aprobándose un escenario de nuevas políticas (NPS). Este nuevo escenario tiene como objetivo proporcionar una idea de las posibles rutas de evolución del sector energético, incorporando a las políticas y medidas ya implementadas por los gobiernos, efectos probables de las políticas anunciadas. Entre ellas se incluyen las contribuciones determinadas a nivel nacional hechas para el acuerdo de París. En concreto, dentro del modelo energético, el sector del transporte es el mayor emisor de CO<sub>2</sub> (Figura 1.1a). Las emisiones del transporte por carretera han aumentado porque la demanda de movilidad creció durante toda la década de 1990 y hoy día representa aproximadamente el 25 % de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, de las cuales más del 70 % provienen del transporte por carretera, en el año 2017 (Figura 1.1b) [4].

Además del CO<sub>2</sub>, se emiten otros gases de efecto invernadero (GEI), que también afectan al cambio climático, siendo en 2017, las emisiones de estos gases un 0,6 % mayores que en 2016. De acuerdo con los datos preliminares, este incremento tuvo su origen principalmente en el sector del transporte y en la industria. Tras algunos años de descensos (posiblemente debidos a la crisis económica mundial), las emisiones del transporte han vuelto a aumentar desde 2014. La UE ha establecido objetivos de lucha para reducir las emisiones de GEI hasta un 40% para 2030 y aproximadamente hasta 80 - 95% para 2050 en comparación con los niveles de 1990. Para alcanzar estos ambiciosos objetivos, debe aumentarse el uso de energías renovables, según lo dispuesto por la UE en virtud de la directiva (UE) 2018/2001 sobre la promoción del uso de energía procedente de fuentes renovables [5]. Por lo tanto, la UE ha establecido un objetivo ambicioso y vinculante de un aumento del 32% para las fuentes de energía renovables en la combinación energética de la UE para 2030 [6].

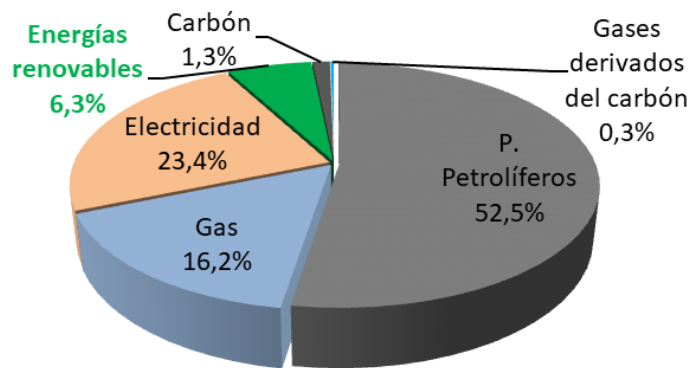




**Figura 1.1.** a) Evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la UE por sector (1900 -2016) y b) Emisiones de CO<sub>2</sub> originadas por el sector transporte en la UE (1900 - 2016) [7].

Mandatos similares han sido aprobados por países de la UE, como en España a través del Plan de Energías Renovables 2011-2020 [8]. En nuestro país, el transporte se convierte en el sector con mayor peso en las emisiones de GEI de 2018, (27 %), seguido de la industria (19 %) [MINECO]. Sin embargo el sector transporte tiene un problema añadido, ya que las emisiones de CO<sub>2</sub> (y otros gases) no pueden atraparse por tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, como en principio si podría ser en las centrales térmicas. Además la UE no permite el uso de biocombustibles, ya que estos, aunque no de manera neta, son emisores de CO<sub>2</sub> (contaminando ciudades), además de emitir otros contaminantes como óxidos de nitrógeno y partículas. Por todo esto surge la necesidad de electrificar el sector transporte, solución que no parece tener fácil implantación en un horizonte de tiempo a medio plazo en los sectores de aviación, ni de transporte marítimo, pero sí se vuelve una buena alternativa para el transporte en carretera. La transformación del sector energético ha de focalizarse en el uso de fuentes de energía renovables para la generación de energía con objeto de lograr una profunda una descarbonización del 95% del sector del transporte por carretera [9].

Entre las principales fuentes de energía renovable encontramos la energía eólica, la energía solar, la energía hidráulica, la energía geotérmica o la biomasa. Actualmente, el consumo de energías renovables es bajo en España, supuso menos de un 10% de la energía total consumida durante el año 2016 (Figura 1.2) [10].



**Figura 1.2.** Consumo energético primario en España durante 2016. Consumo de energías renovables (verde).

La producción de energía renovable a partir de energía solar y eólica, especialmente la segunda, son las energías renovables con la tasa de crecimiento potencial más alta en toda la UE. Por lo general las fuentes renovables no permiten la producción homogénea de energía ya que son intermitentes en el tiempo, es decir, la energía eólica sólo se puede obtener con la adecuada fuerza del viento o la energía fotovoltaica se consigue durante días soleados. De esta forma, se vuelve imprescindible disponer de buenos sistemas de almacenamiento energético que permitan acumular el excedente de energía obtenida durante las horas de máxima producción para ser consumida en otro momento en que las fuentes renovables, debido a su intermitencia, no estén produciendo la cantidad de energía demandada. Entre los sistemas de almacenamiento eléctrico con mayor potencial la UE ha identificado las tecnologías electroquímicas (electrolizadores, baterías y pilas de combustible) como las tecnologías centrales para electrificar el sector energético, lo que permite cumplir los objetivos de emisiones de GEI y descarbonizar la sociedad. Las tecnologías electroquímicas pueden facilitar la electrificación de sectores clave como el transporte, la vivienda y la industria, debido a su capacidad para acumular y desplegar grandes cantidades de energía renovable en forma de electricidad o hidrógeno [11-13]. El hidrógeno, cuando se produce a partir de energías renovables, se considera un vector energético, o portador de energía.

En este sentido, el uso de hidrógeno pasaría a formar parte del nuevo modelo energético que junto con las tecnologías electroquímicas están en la cima de las

tecnologías de registro para una economía circular, disponiendo de este modo de un producto portador de energía con un gran potencial de energía limpia, lo que reduce la dependencia del petróleo, las emisiones de GEI y la contaminación del aire. Sin embargo, el beneficio de usar  $H_2$  en términos de emisiones de GEI, solo es evidente cuando se obtienen fuentes descarbonizadas de  $H_2$  [11]. La electrólisis del agua es la tecnología ideal para acumular el excedente de electricidad de la energía renovable en hidrógeno en un proceso que se conoce como *Power to  $H_2$*  [14, 15].

Es en este momento donde se crea el interés en la pila de combustible, que es el dispositivo más eficiente para extraer la energía (renovable) acumulada por el hidrógeno como electricidad. Por tanto, los vehículos con pila de combustible de hidrógeno pueden significar un punto importante en la descarbonización del sector del transporte por carretera.

El concepto de usar hidrógeno como combustible para vehículos ha atraído el interés de las industrias, el gobierno y el público desde la década de 1960. El primer vehículo eléctrico de pila de combustible (EV) fue el GM Electrovan, que fue desarrollado por General Motors en 1966, basado en una pila de combustible alcalina alimentada por hidrógeno como combustible y oxígeno criogénico [16]. En los últimos 20 años, se ha reactivado el desarrollo de celdas de combustible de hidrógeno por parte asociaciones globales público - privadas. Esto se refleja en recientes lanzamientos comerciales, como por ejemplo, en 2016 el Toyota Mirai por parte de la empresa japonesa, el primer automóvil de celda de combustible de hidrógeno disponible comercialmente, u otras empresas como Hyundai con su vehículo Hyundai Tucson Fuel Cell, disponible para alquiler desde mediados de 2014 y Honda ha lanzado el Honda Clarity Fuel Cell, cuya previsión era estar disponible para 2016 [5, 17] y finalmente fue puesto a la venta en 2018 . Una ventaja potencial considerable de los vehículos alimentados con hidrógeno respecto a los EV es que el tiempo de recarga es más rápido el tiempo de carga de una batería y además, tienen una mayor autonomía [18]. Si el hidrógeno se produce a partir de fuentes bajas en carbono, los beneficios ofrecidos respecto a las emisiones de  $CO_2$  son comparables a los de los vehículos eléctricos [5]. Al comparar la tecnología de estos vehículos con los EV puros, se estima que la tecnología actual estos segundos requiere un peso cercano a 840 kg para el almacenamiento

completo de energía utilizando baterías avanzadas de iones de litio, mientras que el sistema de tanque para un vehículo alimentado con hidrógeno (70 MPa de hidrógeno gas comprimido) tendría un peso de unos 125 kg. Además, la recarga completa de una batería de 100 kW, aún con carga rápida lleva 2 horas, proporcionando 500 km de media de operación, y por el contrario, la carga de un vehículo que contiene 5 kg de hidrógeno (200 kW h de energía química), se puede reabastecer en 5 minutos. Se calcula que la producción de tanque de acumulación de hidrógeno de alto volumen comprimido a 70 MPa cuesta aproximadamente 2800 €. En comparación, los costes de producción, un vehículo eléctrico de con batería ion - Litio varía entre los 27.000 y los 45.000 € [19]. El precio de la producción descentralizada de  $H_2$  es de 45 € /  $GJH_2$ , por lo que reabastecer un vehículo de combustible sería de unos 30 € / tanque [20].

Por lo tanto, el uso de vehículos con pila de combustible abastecida con hidrógeno es una alternativa real para reemplazar la flota de vehículos debido a sus ventajas en términos de rango de operación, producción y reabastecimiento de combustible. Además, las pilas de combustible también pueden utilizarse en aplicaciones portátiles como ordenadores portátiles, radios, sonotones, etc.

### 1.2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible o celdas de combustible son dispositivos electroquímicos, capaces de convertir directamente la energía química en energía eléctrica por generación de una diferencia de potencial al enfrentar dos reacciones químicas. Esta transformación electroquímica (sin combustión) no está limitada por el rendimiento de ciclo de Carnot, lo que permite conseguir rendimientos relativamente altos (en la práctica en el entorno del 40 o 50%) [21] y además puede producir trabajo eléctrico de forma continua mientras se suministran los reactivos por lo que se presentan como dispositivos con un enorme potencial de aplicación. La pila de combustible fue inventada por William Robert Grove en 1839, quien fue capaz de aumentar el voltaje producido mediante la unión de varios de estos dispositivos en serie, aunque los denominó “batería de gas”. En 1889, L. Mond y C. Langer usaron el término *fuel cell* para designar el invento de Grove e intentaron construir un dispositivo de aplicación práctica utilizando aire y gas de carbón industrial [22, 23]. A finales del siglo XIX, el desarrollo de los motores de combustión interna y el uso de combustibles fósiles dejaron

el desarrollo de la pila de combustible a un lado. En 1932 el Dr. Francis Thomas Bacon, de la Universidad de Cambridge (Inglaterra), retomó la idea de la pila de combustible desarrollada en 1889 y la mejoró hasta su aplicación práctica, que se llevó a cabo en 1968, cuando la NASA las utilizó para las expediciones aeroespaciales Gemini y Apollo, que además de generar energía, tenían como ventaja añadida el hecho de que fuesen capaces de generar agua potable para el consumo de la tripulación y para la humidificación del aire de la nave. [14, 21, 24].

Entre las ventajas generales que ofrecen las pilas de combustible, cabe destacar:

- Buen rendimiento, en torno al 40 o 50% y con posibilidades de mejora.
- Alta eficiencia energética, debido a que no existen las limitaciones termodinámicas del Ciclo de Carnot [22, 25].
- Son silenciosas, no producen vibraciones, y por ello requieren poco mantenimiento [25].
- El único subproducto puede ser el agua, es decir, no emiten gases de efecto invernadero, por lo que son considerados como fuentes de energía renovable que contribuye al medio ambiente.

**Tabla 1.1.** Tipos de pilas de combustible según intercambio iónico y temperatura de trabajo.

Tipo de pila de combustible	Cargas en movimiento	Temperaturas de operación
PEMFC	$H^+$	60 – 80 °C
AFC	$OH^-$	50 – 250 °C
PAFC	$H^+$	150 – 220 °C
MCFC	$CO_3^{2-}$	600 – 700 °C
SOFC	$O^{2-}$	600 – 1000 °C

Las pilas de combustible se clasifican normalmente atendiendo al electrolito que utilizan. Entre las de baja temperatura están las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), siendo a día de hoy las pilas que levantan más expectativas en el sector transporte y en los dispositivos portátiles. Hay otras pilas de combustible: pilas de ácido fosfórico (PAFC), pilas de carbonatos fundidos (MCFC) y pilas de óxido sólido (SOFC). Existe una variante de PEMFC, las pilas de alcohol directo

(DAFC), que presenta ciertas ventajas al usar alcoholes como combustible en vez de  $H_2$ , solventando el inconveniente de almacenaje y transporte que presenta el hidrógeno. Los diferentes tipos de pila trabajan a diferentes temperaturas.

### 1.2.1 Termodinámica electroquímica

El potencial de trabajo de una pila de combustible está relacionado con la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), considerada como la cantidad máxima de trabajo de no expansión que se puede extraer de un sistema cerrado termodinámicamente (que puede intercambiar calor y trabajo con su entorno, pero no materia) y que solo se puede alcanzar en un proceso completamente reversible [26]. En las pilas de combustible la mayoría de la energía química se transforma en electricidad y por tanto el trabajo es eléctrico ( $W_{elec}$ ), que se debe al movimiento de una carga  $Q$  medida en Coulombios, a través de una diferencia de potencial  $E$ , medida en voltios [27]:

$$\Delta G = -\Delta W_{elec} = -QE = -nFE \quad (1.1)$$

En una pila de combustible, al transcurrir una reacción química a presión y temperatura constantes, el trabajo está referido a la variación de la energía libre estándar de las moléculas involucradas en el proceso, y al estar relacionado con  $Q$ , que agrupa la proporción entre las concentraciones de reactivos y productos (presiones parciales en el caso de reacciones en fase gas), es posible obtener la ecuación de Nerst:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.2)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (1.3)$$

Por lo que combinado las ecuaciones 1.2 y 1.3, se obtiene el potencial estándar para una pila de combustible:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (1.4)$$

La energía libre de Gibbs determina el voltaje reversible para una reacción electroquímica. Por ejemplo, la reacción más común para una pila de combustible de hidrógeno y oxígeno (Ec. 1.2) tiene un  $\Delta G = -237,1 \text{ kJmol}^{-1}$  en condiciones estándar para agua líquida como producto.

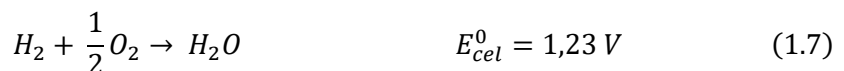
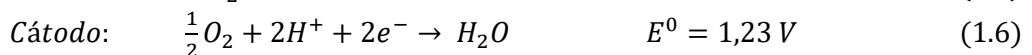


Considerando la reacción general para la formación de una molécula de  $H_2O_{(l)}$  en condiciones estándar, en la que hay un intercambio de 2 electrones, el voltaje estándar de PEMFC es  $E^0 = 1,23 \text{ V}$ .

$$E^0_{cel} = -\Delta G^0/nF = 1,23 \text{ V} \quad (1.4)$$

### 1.2.2 Pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC)

Fundamentalmente una pila de combustible tipo PEMFC es un apilamiento (con conexiones internas en serie) de monoceldas o celdas individuales (Figura 1.3). Cada una de estas celdas está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo) donde se producen respectivamente la oxidación del hidrógeno (Ec. 1.5) y la reducción del oxígeno (Ec. 1.6). Su principal característica es que usan un electrolito sólido (membrana polimérica) que separa los electrodos y es capaz de transportar iones. El electrolito sólido puede transportar protones (medio ácido) o iones hidroxilo (medio alcalino). Las primeras, son las más avanzadas desde el punto de vista comercial, siendo las membranas basadas en un se caracteriza por un esqueleto perfluorosulfonado tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato [28] (típicamente conocidas como membranas de Nafion®) las membranas de referencia a nivel comercial. Estas membranas funcionan adecuadamente con un alto nivel de hidratación, por lo que la temperatura óptima de operación de las pilas que usan membranas poliméricas está limitada por la temperatura a la que el agua es líquida.



Una variable de las PEMFC son las pilas de combustible de alcalinas (AFC), en las que los iones hidroxilo son los responsables del transporte iónico y por lo tanto las membranas poliméricas (electrolito) son de intercambio de iones  $OH^-$  en lugar de  $H^+$ , pero el potencial de la pila es el mismo. En las AFC, un requisito imprescindible es

disponer de membranas de intercambio de hidróxido viable, pero hoy en día, este tipo de membranas son química y mecánicamente más inestables que sus homólogas de intercambio protónico [29]. Además, existen dudas sobre el rendimiento de las AEM debido a la menor conductividad de los iones hidróxido frente a la conductividad de protones. Sin embargo, este tipo de pilas es objeto de estudio y cada vez cobra más importancia, ya que según la bibliografía, la cinética de las reacciones de oxidación y de reducción de oxígeno es más rápida a altos valores de pH [30].

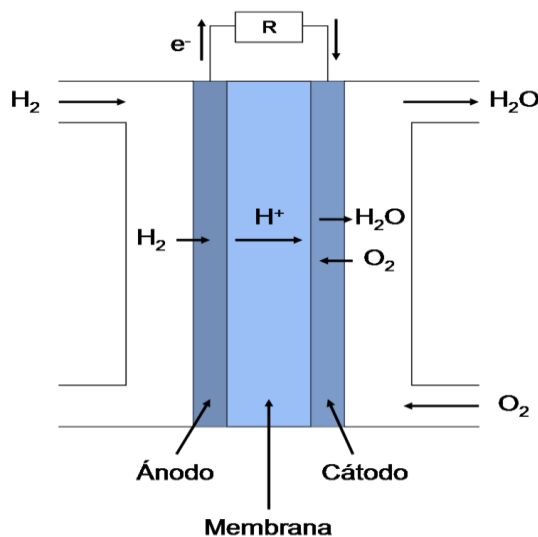
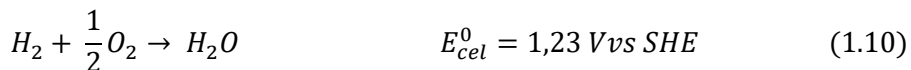


Figura 1.3. Esquema celda de combustible tipo PEMFC.

### 1.2.3 Pilas de combustible de alimentación directa de etanol (DEFC)

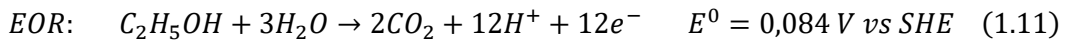
Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC) son una variante de PEMFC en las que un alcohol es usado directamente como combustible [31]. La mayor ventaja de esta alternativa es que el combustible es líquido a presión y temperatura ambiente, lo que facilita su transporte, almacenamiento y uso comparado con el uso de H<sub>2</sub> como combustible.



**Tabla 1.2.** Datos termodinámicos asociados con la oxidación total de algunos combustibles en condiciones estándar [32].

Fuel	$\Delta G^0$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	We (kW·h·Kg <sup>-1</sup> )	$E^0_{cel}$ (V)	$\epsilon_{rev}$
H <sub>2</sub>	-237	-285	32,9	1,229	0,832
H <sub>2</sub> (1.5 wt%)			0,49		
CH <sub>3</sub> OH	-702	-726	6,09	1,213	0,967
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-1325	-1367	8,00	1,145	0,969

La mayoría de los estudios sobre este tipo de celdas de combustible se han llevado a cabo utilizando metanol como combustible, dando lugar a las llamadas celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Sin embargo, el uso de etanol como combustible en pilas de combustible de etanol directo (DEFC), atrae mucha atención de la comunidad científica. Esto se debe a que el etanol puede obtenerse de fuentes renovables, en cuyo caso podría producir energía sin emisiones netas de CO<sub>2</sub>. Además, el etanol es menos tóxico y menos corrosivo que el metanol, su densidad de energía es un 30% más alta que la del metanol y presenta una logística de distribución más conveniente [33-35].

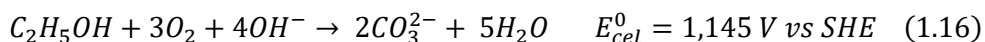
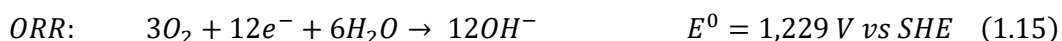
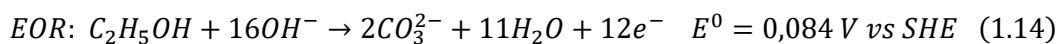


Las reacciones que tienen lugar en una DEFC son la oxidación (total) de etanol (EOR) (Ec. 1.11) que se da en el ánodo, y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que se da en el cátodo (al igual que en las pilas de alimentación de H<sub>2</sub> o de metanol) (Ec. 1.12). El voltaje estándar de DEFC es  $E^0 = 1,145 \text{ V}$  [31].

En contraste con estos datos termodinámicos prometedores de sobrepotenciales anódicos bajos, es decir, conseguir altas actividades en la electrooxidación de etanol a potenciales lo más bajo posibles, la cinética de la oxidación del etanol es lenta. Esto genera la aparición de sobrepotenciales anódicos altos. Para otros alcoholes, la cinética de oxidación es mucho más lenta, de modo que se obtienen sobrepotenciales aún más

altos a densidades de corriente más bajas. Generalmente, esto es resultado de mecanismos de reacción complejos que implican transferencias múltiples de electrones. Una solución para aumentar la cinética de las reacciones, y disminuir el sobrepotencial de la reacción, es aumentar la temperatura de trabajo; sin embargo, las membranas de Nafion® habituales no pueden funcionar por encima de 120 – 140°C, por lo que se deben encontrar y desarrollar nuevas membranas. Otra estrategia para disminuir el sobrepotencial de la reacción de oxidación del etanol, de la que se ocupa esta Tesis Doctoral, es el diseño de electrocatalizadores avanzados con alta actividad para la reacción de oxidación del etanol, por ejemplo catalizadores bimetálicos basados en platino. Para ello es necesario determinar con precisión la naturaleza de las especies adsorbidas en el catalizador, de los productos intermedios, de los caminos de reacción y sus constantes de velocidad, y de la etapa limitante de la reacción.

Otra opción son las DEFC basadas en electrolito alcalino. Como se ha comentado anteriormente, la mayor desventaja de este tipo de pilas de combustible es el menor desarrollo de las membranas de intercambio de iones hidroxilo. Sin embargo, en el campo de las DEFC, este tipo de pilas cobra cada vez más importancia. Esto es debido a que el rango de metales que actúan como catalizadores estables y activos en los electrodos de las DEFC en medio alcalino es más amplio, de modo que facilita el hecho de utilizar electrocatalizadores más económicos y resistentes [24, 36]. Por ejemplo el Ni o el Pd son dos metales activos para la EOR en medio alcalino, mientras que no lo son tanto en medio ácido [37]. En las DEFC alcalinas, la EOR (Ec. 1.14) y ORR (Ec. 1.15) son similares a las llevadas a cabo en medio ácido, con un intercambio de 12 e<sup>-</sup>, pero cabe destacar como mayor diferencia que los iones que se producen son hidroxilos (OH<sup>-</sup>) en vez de H<sup>+</sup>, que estos se consumen en la reacción y que en lugar de producir CO<sub>2</sub> se producen carbonatos:



### 1.3 Etanol

Las fuentes de energía renovable son el camino más corto hacia una economía sostenible [38]. El etanol o alcohol etílico es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. También se produce a partir de rutas petroquímicas, a través de la hidratación del etileno. El proceso más económico depende de los precios vigentes de las reservas de petróleo y cereales, pero si el etanol se obtiene de fuentes renovables (biomasa) compite en precio con la gasolina, y su uso en motores de combustión con combustibles E85 (85% etanol y 15% gasolina) es una realidad en Brasil y Estados Unidos.

Entendiéndose como biocombustibles cualquier combustible (material que al arder libera energía) cuya producción se desarrolla a través del tratamiento químico o físico de desechos orgánicos o de plantas, es escasa la incidencia de los biocombustibles de segunda generación, partir de materias primas lignocelulósica, no alimentarias o de desechos industriales. Esto hace crecer el interés por biocombustibles de primera generación provenientes de la biomasa, especialmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, y un claro ejemplo es el crecimiento del sector de bioetanol en los últimos cinco años, con una producción a nivel mundial de 17,3 millones de litros en 2018, donde EE.UU. es el mayor productor con algo más del 55 % [39].

El uso de bioetanol en motores de combustión interno es el método convencional de aprovechamiento energético del etanol, pero está sujeto a emisiones relacionadas con los procesos de combustión ( $\text{NO}_x$ , inquemados...). Sin embargo, la opción más adecuada en términos medioambientales es usar el etanol directamente como combustible en vehículos equipados con DEFC [31]. La energía obtenida por estas pilas podría generar emisiones netas de  $\text{CO}_2$  cero, pero sin emisiones de  $\text{NO}_x$  y otras partículas.

### 1.4 Electrocatálisis

La catálisis en química general se define típicamente como el aumento en la velocidad de reacciones químicas, obteniendo productos selectivamente, llevada a cabo por sustancias que no muestran cambio químico. La palabra catálisis, utilizada por

primera vez en el sentido químico por Berzelius en 1835, deriva del griego *kata* (abajo) y *lyein* (resolver), lo que resulta en "resolver abajo", o de otra forma, "facilitar" [40].

La catálisis puede ocurrir como resultado de aditivos homogéneos o heterogéneos, y pronto se reconoció que este último podría extenderse a la superficie heterogénea que representa el electrodo en reacciones electroquímicas.

Bowden y Rideal en 1928 hablan del efecto de catalizadores en electrodos y la repercusión que tienen para las corrientes generadas en diferentes electrodos bajo mismas condiciones de potencial. De estas observaciones surge una nueva palabra, "electrocatalisis", que se define como el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas que involucran especies reactivas y productoras que transfieren electrones a través de una interfase electrodo/electrolito [41].

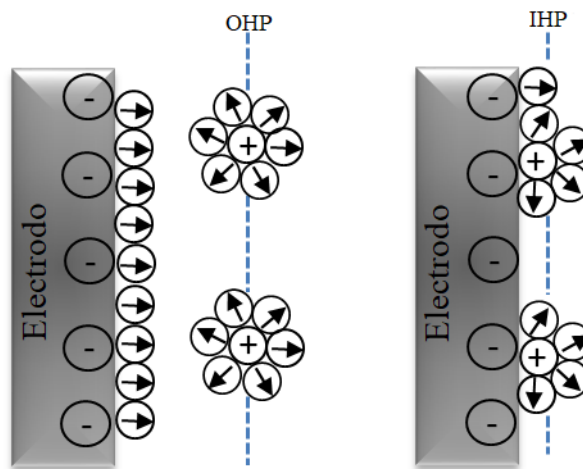
Por lo general, la cinética de las reacciones que tienen lugar en las pilas de combustible a baja temperatura, es lenta. Para que las pilas de combustible operen a un rendimiento óptimo, necesitan de la presencia de un catalizador. Un catalizador químico es una sustancia que modifica (acelera) la velocidad de la reacción química sin consumirse o generarse durante el proceso. En la catálisis heterogénea, el catalizador actúa como un lugar de encuentro para los reactivos y promueve su unión. El electrodo actúa como sustrato para la reacción electroquímica y actúa como catalizador de las reacciones de transferencia de carga, aportando sitios para la adsorción de intermediarios. El papel de la superficie es el de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción.

En electrocatalisis, y en concreto las reacciones dadas en las pilas de combustible, las reacciones tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito, y son de carácter complejo, ya que en muchos casos suponen la interacción de compuestos en tres estados físicos diferentes. Por lo general, el electrocatalizador es un material sólido, mientras que el electrolito es líquido (medio acuoso u orgánico), y los reactivos e intermedios pueden estar en diversos estados: líquido, como el etanol, y gaseoso como el CO, el H<sub>2</sub> o el O<sub>2</sub>. El primer modelo que especula sobre la distribución de especies alrededor de un electrodo lo plantea Helmholtz en el último cuarto del siglo XIX, y lo plantea como un modelo de doble capa. Dependiendo del tipo de adsorción en la interfase electrodo /

electrolito, Helmholtz plantea una capa interna (IHP: Inner Helmholtz Plane) y una capa externa (OHP: Outer Helmholtz Plane) (Figura 1.4). Existen, por tanto, dos tipos de procesos a considerar en electrocatálisis: Reacciones de esfera externa y de esfera interna. En general las reacciones que se dan en pilas de combustible son reacciones de esfera interna. Las reacciones de esfera interna implican la adsorción de especies involucradas en la reacción en el electrodo (electrocatalizador), produciéndose una interacción “fuerte” entre reactivos, intermedios o productos y el electrodo. En reacciones de esfera interna, el electrodo es el catalizador, por lo que en el proceso influyen su naturaleza química y sobre todo el estado de su superficie. En las reacciones de esfera interna, los reactivos e intermedios de reacción se encuentran adsorbidos específicamente en el IHP (ver estructura de la doble-capa) [42]. Sin embargo, las reacciones de esfera externa se dan en el OHP, en las que se forma una capa de electrolito entre electrodo y reactivos, por lo que la adsorción no es tan fuerte como en las reacciones de esfera interna. Otra complejidad que marcan las reacciones en electrocatálisis es que presentan diferentes caminos de reacción con variedad de intermedios. A veces es posible estimular condiciones que promuevan un proceso electroódico que, aun presentando la misma reacción general, ocurre por un camino diferente, tal que posee un paso determinante con una energía de activación menor. De este modo, una reacción electrocatalítica puede ser directa al producto deseado, o desarrollarse por un camino de reacción diferente, en ocasiones de varias etapas, generando intermedios de reacción que a su vez pueden ser activos para seguir reaccionando en el catalizador o un nuevo producto final.

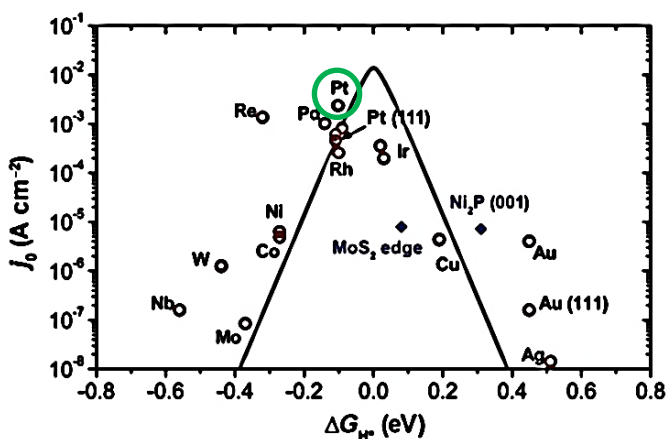
La actividad catalítica de un electrodo está relacionada con su naturaleza química, así como con su estructura electrónica. Por tanto, el estudio de su estructura electrónica, puede predecir si un catalizador será óptimo para la actividad electrolítica a partir de estudios del ancho de la banda electrónica  $d$  [43] y de este modo, se hace posible diseñar electrocatalizadores optimizados. Las curvas de volcans (Figura 1.5), que siguen el principio de Sabatier (límite de velocidad catalítica que puede ofrecer un catalizador) [44], se obtienen al representar la actividad catalítica de diferentes electrocatalizadores frente a una propiedad de un intermedio adsorbido, por ejemplo, la energía de adsorción. 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 [43].



**Figura 1.4.** OHP e IHP según modelo de doble capa de Helmholtz.

En un caso ideal, siendo una reacción (aparentemente) sencilla con intercambio de dos electrones y dos protones y un solo intermedio de reacción, como lo son las reacciones de oxidación y evolución de hidrógeno, es termodinámicamente posible encontrar un material que adsorba el intermedio, de forma que se consigue un catalizador para la reacción directa y para la inversa sin que por ello tenga que existir un sobrepotencial de reacción [45].



**Figura 1.5.** Representación de una curva de volcanso para la HOR en diferentes superficies metálicas frente a la adsorción de H<sub>2</sub>. El Pt es la superficie más activa.

Sin embargo, para reacciones más complejas donde hay más intermedios 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 sí [43-45].

### 1.4.1 Cinética electroquímica

Las reacciones electroquímicas son procesos heterogéneos que ocurren en la interfase entre un electrodo y un electrolito, a través de las cuales ocurre la transferencia de carga y la corriente producida es proporcional al área de la interfase. En este caso, la densidad de corriente ( $j$ ), permite la comparación entre las actividades electroquímicas de diferentes superficies.

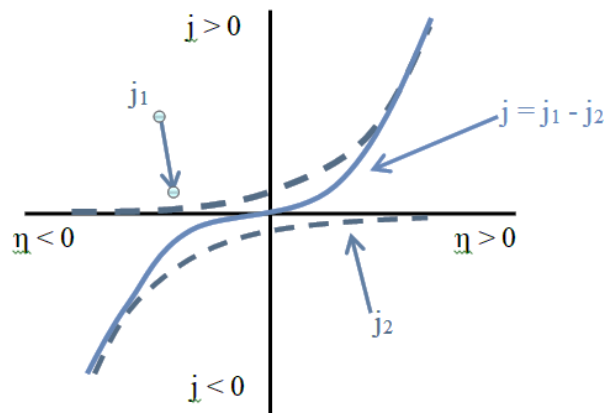
En una reacción electroquímica, el rango de conversión de reactivos a productos depende de la facilidad con la que los reactivos alcanzan su estado de activación. La energía requerida para alcanzar este estado determina la velocidad de reacción del proceso. En el equilibrio termodinámico, las densidades de corriente directa e inversa son las mismas (Ec 1.17), lo que implica que no hay densidad de corriente neta en la reacción electroquímica. Sin embargo, la velocidad de estas reacciones no es nula, y a esta velocidad se le conoce como densidad de corriente de intercambio  $j_0$ . Por lo tanto, en el equilibrio,  $j_{dir} = -j_{rev} = j_0$ .

$$j = j_{dir} - j_{inv} \quad (1.17)$$

Al separarse del equilibrio termodinámico, Tafel observó una variación exponencial de la velocidad de reacción con el potencial. Así, las densidades de corriente (o velocidad de reacción) para las reacciones directa e inversa están dadas por la densidad de corriente de intercambio de la reacción,  $j_0$ , y por el sobrepotencial. Por lo tanto, la corriente neta (a un sobrepotencial) viene definida por la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 1.18), suponiendo que la concentración del reactivo y de producto en el electrodo no se ven afectadas por la velocidad de la reacción neta:

$$j = j_0 \left( e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right) \quad (1.18)$$

donde  $\eta$  es la pérdida de voltaje para superar la energía de activación, denominada sobrepotencial;  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción;  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio; y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia, expresado como el cambio de potencial eléctrico a través de la interfase de la reacción, cambia los valores de la barrera de activación directa frente a la inversa y tiene siempre un valor entre 0 y 1.



**Figura 1.6.** Relación entre  $\eta$  y  $j$  según la Ecuación de Butler - Volmer.

El comportamiento predicho por Butler-Volmer (Ec. 1.18) se representa en la figura 1.6, enfrentando la densidad de corriente  $j$  frente a  $nF\eta/RT$ , para  $n = 1$ . Se observa que la  $j$  y el  $\eta$ , dependerán de  $j_0$ , de  $\alpha$ , y de la temperatura absoluta,  $T$ . La densidad de corriente total real  $j$  (curva sólida), que es la suma de los componentes  $j_{dir}$  y  $j_{inv}$ , que se muestran como líneas discontinuas. Para sobrepotenciales muy negativos, el componente anódico es insignificante, por lo tanto, la curva de densidad de corriente total se fusiona con la de  $j_{inv}$ . En altos sobrepotenciales positivos, el componente catódico es insignificante, y la densidad de corriente total es esencialmente la misma que  $j_{dir}$ .

La ecuación de Butler-Volmer expresa la cinética de las reacciones electroquímicas. Para simplificar esta expresión para las pilas de combustible, se aplica la aproximación correspondiente a reacciones irreversibles, en las que la reacción directa es dominante y el sobrepotencial de activación es superior a  $\sim 100$  mV, dando la ecuación:

$$j_1 = j_0 e^{(\alpha_1 n F \eta) / RT} \quad (1.19)$$

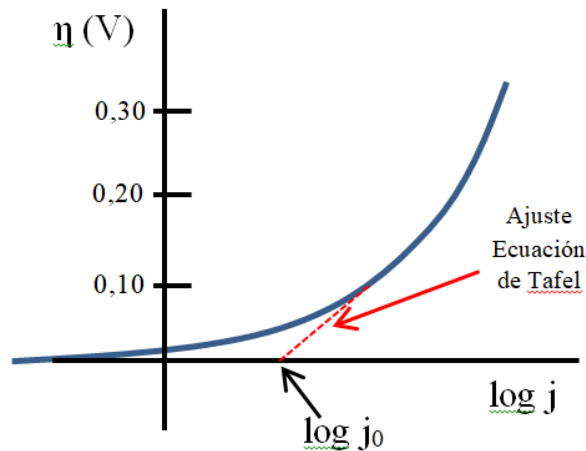
Despejando  $\eta$  de la ecuación:



$$\eta = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln j \quad (1.20)$$

que se resume como la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (1.21)$$



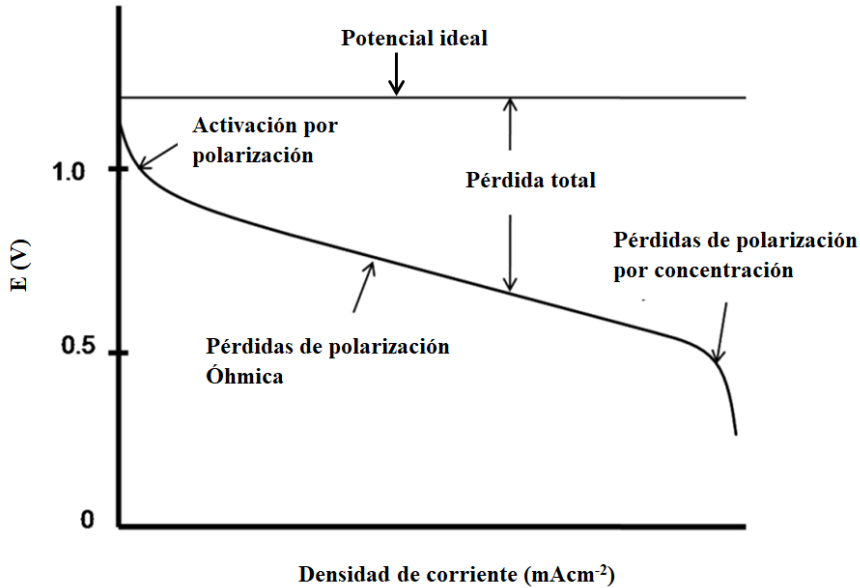
**Figura 1. 7.** Representación  $\log j - \eta$ . Determinación de  $\alpha$  y  $j_0$  por regresión lineal, a altos potenciales.

La relación de la ecuación 1.21 se conoce como la ecuación de Tafel y la cinética de las reacciones de la pila de combustible se puede evaluar a partir de la representación su representación gráfica (Figura 1.7). A partir de una gráfica de Tafel, una gráfica de  $\eta$  en función de  $\log j$ , obtenemos los dos parámetros de la ecuación cinética,  $\alpha$  y  $j_0$ . A partir de la pendiente de la ecuación (b), se obtiene el valor de  $\alpha$ , y  $j_0$  a partir de la ordenada en el origen (a).

Por otro lado, en una reacción redox típica, el estado de equilibrio se rige por la ecuación de Nernst. Recordando la ecuación 1.4, que relaciona la energía libre de Gibbs y el potencial de equilibrio ( $E_{cel}$ ), podemos añadir las concentraciones de especies reducidas y oxidadas en la siguiente ecuación:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \Rightarrow E_{cel} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_O}{C_R} \right) \quad (1.22)$$

donde  $E_{cel}$  es el potencial de equilibrio,  $R$  es la constante de gases ideales,  $F$  es la constante de Faraday,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $C_R$  es la concentración de especies reducidas y  $C_O$  es la concentración de especies oxidadas.



**Figura 1.8.** Curva  $j - V$  de una PEMFC [46].

Pero para calcular el  $E_{cel}$ , hay que tener en cuenta que la pila tiene pérdidas respecto al potencial estándar, debido a resistencias y pérdidas por sobrepotencial en los diferentes componentes. Al estar  $\eta$  y  $j$  directamente relacionados, cuando se recoge corriente de la pila de combustible,  $E_{cel}$  disminuye al aumentar  $j$ :

$$E_{cel} = E^0 - iR_{\Omega} - \eta_{an} - \eta_{cat} - \eta_{tx} \quad (1.23)$$

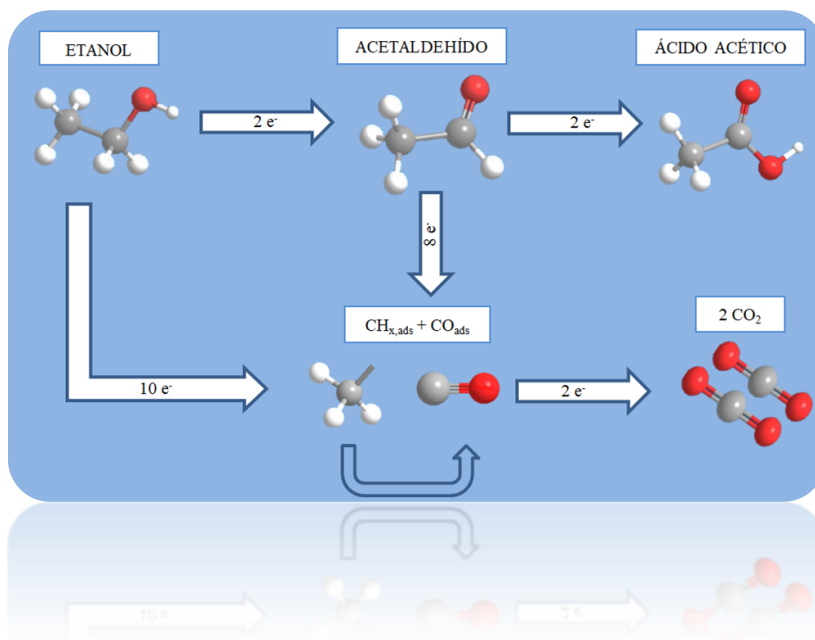
donde  $R_{\Omega}$  se refiere a las pérdidas óhmicas debidas a la resistencia de conducción de iones y las pérdidas de resistencia de contacto.  $\eta_{an}$  y  $\eta_{cat}$  son las pérdidas cinéticas dependientes de la corriente en el ánodo y el cátodo, respectivamente, cuyos efectos se observan a bajas densidades de corriente, como se muestra en la Figura 1.8.

Para reacciones electroquímicas que se dan a sobrepotenciales bajos, entre 50 a 100 mV, la pérdida de voltaje puede expresarse de acuerdo con la ecuación de Tafel (Ec. 1.20). A altas densidades de corriente, la pérdida de voltaje ( $\eta_{tx}$ ), está dominada por la polarización de la concentración debido a las resistencias de transporte de materia.

## 1.5 Reacción de electrooxidación de etanol (EOR)

La electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas, como el CO, el metanol y el ácido fórmico han sido tradicionalmente un tema de gran interés para la comunidad científica desde la década del 1900. En este sentido, y especialmente en los últimos años, la electrooxidación del metanol y del etanol ha generado un gran interés por su capacidad para ser empleados como combustibles en pilas de combustible de alimentación directa de alcoholes. Estas reacciones de electrooxidación tienen lugar en presencia de un electrocatalizador. Los trabajos pioneros de Parsons, Griffith y otros [47, 48] establecieron que la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas en electrodos de Pt en medio ácido transcurre a través de un paso de adsorción, generalmente una reacción de deshidrogenación, produciendo intermedios parcialmente oxidados (adsorbatos) que en una serie de pasos de oxidación consecutivos conducen a la formación de especies con un solo carbono (C1), en concreto, de CO adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ). Mientras que en un principio se existía una gran cantidad de trabajos sobre la electrooxidación de metanol y  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , la electrooxidación de etanol apenas se estudió hasta unos años más tarde. Se podía especular que al tratarse de procesos que comparten similitudes, la electrooxidación de etanol procedía de una manera similar a la del metanol, y que ambos procesos están limitados por la formación/eliminación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , que una vez formado permanece adsorbido en la superficie del catalizador envenenándolo. Según Watanabe y Motoo [49], la eliminación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  transcurre mediante un proceso de oxidación en presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, H-L). Dichas especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  se nuclean a partir del  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie del catalizador a potenciales altos, mayores de 650 mV en Pt, lo que da lugar a elevados sobrepotenciales de reacción, impracticables para su uso en DAFCs. Es posible disminuir el potencial de nucleación de  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , y por tanto de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , aleando el Pt con metales oxofílicos como el Ru o el Sn. Si bien el problema del envenenamiento por  $\text{CO}_{\text{ads}}$  está sin duda presente durante la electrooxidación de etanol, la principal barrera, y diferencia entre la oxidación del etanol y del metanol, reside en que la presencia de un enlace C-C en la molécula de etanol, que es muy difícil de activar a temperatura ambiente. Los primeros estudios de la EOR identificaron el acetaldehído (AAL) y el ácido acético (AA) como los únicos productos de la electrooxidación de etanol en medio ácido con una producción minoritaria de  $\text{CO}_2$  [50]. Durante la oxidación total del etanol en medio acuoso se liberan 12 electrones y dos

moléculas de  $\text{CO}_2$  por cada molécula de etanol. Sin embargo, a temperatura ambiente y en medio ácido, la oxidación parcial de etanol parece ser la ruta más favorecida, conduciendo a la formación de especies con dos átomos de carbono, acetaldehído (AAL) y ácido acético (AA) liberando 2 y 4 electrones respectivamente [51, 52]. El esquema de los productos formados durante la reacción de etanol en medio ácido se muestra en la Figura 1.9. En consecuencia, la rotura del enlace C-C es fundamental para conseguir la máxima eficiencia en las pilas de alimentación directa de etanol, paso en el que los estudios de la EOR parecen estar atascados. La energía del enlace C-C es no es muy alta ( $347,4 \text{ kJmol}^{-1}$ ), por lo tanto, romper la molécula de etanol no debería ser difícil.



**Figura 1.9.** Esquema productos durante la EOR en medio ácido.

Sin embargo, debido a la disposición geométrica de la molécula, que ofrece resistencia a este paso, esta etapa resulta ser una de las más lentas del mecanismo de reacción. Por este motivo, en enlace no se rompe con facilidad, y los productos principales de reacción son el acetaldehído y el ácido acético [53, 54]. Esto reduce la eficiencia de la reacción, y resulta en la obtención de grandes cantidades de ácido acético, lo que supone un problema adicional, ya que como el  $\text{CO}$ , el ácido acético actúa como veneno para la actividad catalítica del platino [52], por lo que habría que eliminar ambos de la superficie del catalizador para poder seguir oxidando nuevas moléculas de

etanol. Pero además, a diferencia del  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , el ácido acético es un producto final, es decir, no se puede oxidarse más y transformarse en  $\text{CO}_2$  [55]. Además, la naturaleza de los adsorbatos del etanol y de las especies intermedias adsorbidas durante la EOR, en especial los intermedios que conducen a la ruptura del enlace C–C no han sido identificados aun inequívocamente. Algunos autores proponen que la rotura del enlace puede ocurrir directamente del etanol, mientras que otros afirman que las especies de acetaldehído (o acetilo) se forman antes de romper el C–C.

A lo largo del tiempo, se han publicado un gran número de trabajos sobre la EOR. Estos trabajos, con la mejora de las tecnologías han pasado a no solo ser estudios electroquímicos, si no que durante los últimos, han surgido poderosos métodos analíticos de difracción (XRD), de análisis químico (MS) y espectroscópicos (Raman, FTIR) *in situ* que, acoplados a técnicas electroquímicas, han supuesto un salto de calidad en el entendimiento de las reacciones de oxidación de alcoholes (y de otras reacciones), ayudando a identificar y cuantificar las especies formadas durante la reacción, su evolución con el potencial, los intermedios de reacción adsorbidos y la naturaleza de la superficie del electrocatalizador.

### 1.5.1 Envenenamiento por $\text{CO}_{\text{ads}}$

El platino es el metal más estudiado como electrocatalizador para la electrooxidación de hidrógeno (HOR) en pilas de combustible, ya que dada su alta actividad da lugar a muy bajos sobrepotenciales para dicha reacción. Además de su alta actividad, es muy estable en medio ácido, por lo que es el metal elegido para uso como catalizador en el ánodo en PEMFC. A priori, el Pt también es el metal más activo en la electrooxidación de etanol. Sin embargo, el Pt presenta un problema muy relevante para la electrooxidación de alcoholes en general, el envenenamiento por  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . La energía de adsorción del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en Pt es muy alta, mucho mayor que la del H. Por tanto, una vez adsorbido, el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es muy difícil de desplazar de la superficie del Pt, lo que hace que ésta quede bloqueada para la adsorción de nuevas moléculas (alcoholes) y por tanto se detenga su oxidación una vez la superficie está saturada por  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Durante la oxidación de alcoholes, tanto del metanol como del etanol, se produce  $\text{CO}_{\text{ads}}$  como intermedio, lo que inevitablemente lleva al envenenamiento del catalizador.

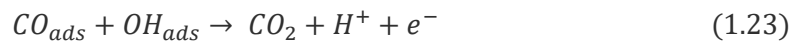
La superficie de nanopartículas de platino está compuesta por diferentes tipos de defectos que provocan una coordinación atómica menor que la que posee su estructura cristalina [56]. A menor número de coordinación atómica superficial de un sitio activo, mayor es la fuerza con la que se adsorben los grupos OH que provienen del agua, y por tanto, como la eliminación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  transcurre mediante un proceso de oxidación H-L en el que es necesaria la presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , aumenta la actividad en esta reacción. Por este motivo, los sitios más activos dentro de la superficie son los defectos, esquinas e islas superficiales [57], seguidos de los escalones y finalmente, las terrazas [58, 59]. De forma general, a menor tamaño de las nanopartículas de platino, menos activo será el catalizador para la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , ya que al tener las partículas un tamaño de nanómetros, forman una estructura cristalina más ordenada, lo que desemboca en la falta de defectos superficiales [15, 60, 61]. También influyen en la oxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  la distancia entre partículas del catalizador y su grado de aglomeración. Una mayor aglomeración puede favorecer la oxidación debido a las reacciones entre partículas [62].

Además de la superficie, la influencia del electrolito también forma parte a la hora de medir la actividad para la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Aunque el comportamiento de la reacción de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en soluciones ácidas y alcalinas tiene características muy distintas, la única diferencia significativa en el mecanismo de reacción es la baja movilidad de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en la superficie del electrodo en medio alcalino. En medio ácido, nos encontramos una difusión bastante rápida de forma que el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  difunde por el electrolito rápidamente y llega a los sitios más activos para la disociación del agua. Por el contrario, en medio alcalino, debido a la polarización negativa del electrodo, junto a la existencia de carbonatos adsorbidos en la superficie que se generan durante la reacción, la difusión superficial de los grupos  $\text{CO}_{\text{ads}}$  está menos favorecida [63-65]. La ser una difusión lenta, las moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se oxidan principalmente en los sitios activos en los que hayan sido adsorbidas. Esto provoca que al analizar un voltograma de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  por lo general lo que veremos es la presencia de múltiples picos de oxidación (mientras que en ácido se obtiene solo uno), que correspondan a sitios activos diferentes [56]. A parte de esto, la reacción de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  sigue un mecanismo común en ambos medios [59, 62].

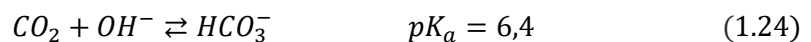
### 1.5.2 Mecanismo para la electrooxidación de $\text{CO}_{\text{ads}}$

La reacción de electrooxidación de CO es una de las más importantes y más estudiadas 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  $\text{CO}_2$ , es también una molécula que presenta una adsorción y oxidación muy sensibles a la estructura superficial del electrocatalizador. Esto otorga al  $\text{CO}_{\text{ads}}$  la característica de ser utilizado como molécula sonda que permite establecer el área superficial electroquímica (ECSA) de algunos electrocatalizadores y la posibilidad de identificar la naturaleza del (composición y morfología) del sitio (superficial) donde se ha adsorbido. Es por tanto, una potente herramienta de caracterización y cuantificación de la superficie del catalizador.

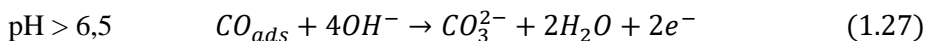
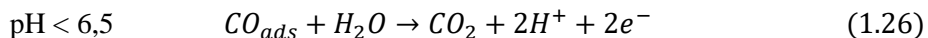
Como desventaja, el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  que se forma durante la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas es también un fuerte inhibidor catalítico para muchas superficies electrocatalíticas, ya que necesita altos sobrepotenciales para ser oxidado [63]. Como consecuencia, existen múltiples estudios sobre la oxidación de CO adsorbido durante los últimos cincuenta años [60, 66-72], la mayoría de ellos centrados en la electrooxidación de esta molécula sobre platino como electrocatalizador, ya que este metal es uno de los materiales más activos para esta reacción. La electrooxidación de CO adsorbido sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [63, 66], lo que implica que es necesaria la adsorción de una especie reactiva en un sitio vecino al que se encuentra adsorbido el CO. La especie adsorbida es una especie que contiene oxígeno, típicamente el grupo  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , que se nuclea del propio electrolito acuoso en el que se lleva a cabo la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . La reacción general para la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es [67]:



Teniendo en cuenta que a pH elevados (medio alcalino) el  $\text{CO}_2$  se encuentra en forma de carbonato según el siguiente equilibrio:



por tanto, las reacciones globales dependerán del pH, siendo el pH de equilibrio al que se realice la electrooxidación dependiendo así si el CO<sub>2</sub> se quedará en forma gaseosa o se disolverá en forma de carbonato a un pH = 6,5 en medio acuoso, de modo que



Cinéticamente, las etapas más desfavorecidas son las correspondientes a la adsorción del CO o de los OH, siendo una u otra la etapa limitante de la reacción según el pH, el electrolito, el recubrimiento de CO<sub>ads</sub> y el tipo de superficie electrocatalítica [73]. La alta sensibilidad superficial de la electrooxidación del CO viene dada, en gran parte, por la capacidad del centro activo (metal) para nuclear OH<sub>ads</sub> a partir del agua. Además, la movilidad superficial de los grupos CO<sub>ads</sub> y OH<sub>ads</sub> y su velocidad de recombinación también influyen en la velocidad de la reacción.

Según las reacciones (Ec. 1.26) o (Ec. 1.27) la electrooxidación de CO conlleva una transferencia de dos electrones en la que participan dos intermedios de reacción (OH<sub>ads</sub> y CO<sub>ads</sub>). Es por eso que la mejor forma de minimizar termodinámicamente el sobrepotencial de la reacción pasa por hacer que las energías de adsorción de ambos intermedios sean independientes [74]. Una forma de conseguirlo, es a partir de catalizadores capaces de ejercer un mecanismo bifuncional, es decir, catalizadores en los cuales los diferentes intermedios se adsorban y estabilicen en diferentes sitios activos. El camino más fácil para conseguir esto es, por ejemplo, mediante la incorporación de dos metales diferentes en la superficie del catalizador [75]. Esta estrategia, además, ofrece la posibilidad de usar metales con diferentes propiedades y actividad para la nucleación de OH<sub>ads</sub>. Por ejemplo, usando metales más oxofílicos que el Pt, tales como el Ru, el Sn o el Mo, es posible nuclear OH<sub>ads</sub> a partir del H<sub>2</sub>O a potenciales menos positivos que sobre el Pt. De esta manera es posible disminuir el sobrepotencial de la reacción global de oxidación de CO<sub>ads</sub> (y por ende de la electrooxidación de alcoholes) evitando además la competencia entre el CO<sub>ads</sub> y las moléculas de OH<sub>ads</sub> por el mismo sitio activo, con lo que la reacción también se ve altamente favorecida.

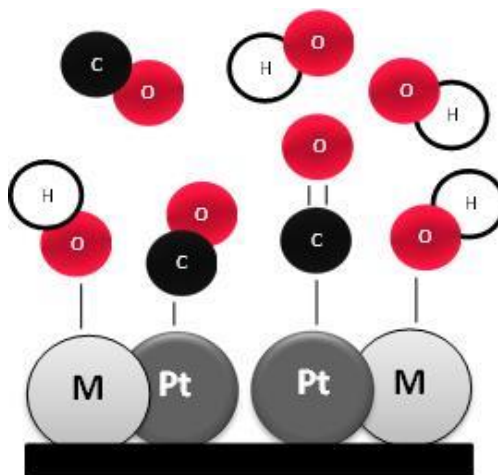


### 1.5.2.1 Mecanismo bifuncional y efecto ligando

La presencia de dos (o más) metales en la estructura de un catalizador puede alterar su comportamiento catalítico mediante dos efectos que son el efecto ligando y el efecto geométrico.

El mecanismo bifuncional se describe como un proceso por el cual un segundo metal permite obtener uno de los reactivos o intermedios de reacción a menor sobrepotencial que los ofrecidos por los sitios activos del metal principal [75, 76]. Al añadir un segundo sitio activo que es capaz de proporcionar el intermedio limitante de la reacción a sobrepotenciales significativamente menores, el sobrepotencial total de la reacción disminuye y la reacción se ve favorecida. Un ejemplo de este tipo de mecanismos es la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en catalizadores bimetalicos platino - metal (PtM), donde M es un metal más oxofílico (Figura 1.10) [77]. Cuando se añade a un electrocatalizador de platino un metal capaz de disociar el agua a sobrepotenciales menos positivos, se generan especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  en sitios vecinos al  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a menores sobrepotenciales que en Pt, disminuyendo por tanto el sobrepotencial de oxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Además, al tener diferentes sitios activos, no hay competencia entre el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y el  $\text{OH}_{\text{ads}}$  para ser adsorbidos por el mismo sitio activo, ya que cada uno estará adsorbido sobre un metal diferente [74].

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 [78, 79]. 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 bimetalicos, lo que conlleva que muchas veces sea complicado diferenciar este efecto del resto de fenómenos que tienen lugar. Las técnicas espectroscópicas como el EC-FTIR permiten discriminar/identificar el efecto ligando por ejemplo a partir de la frecuencia de vibración del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en el catalizador, ya que ésta dependerá de la densidad electrónica que el metal sea capaz de retrodonar al nivel  $\pi^*$  de la molécula de CO



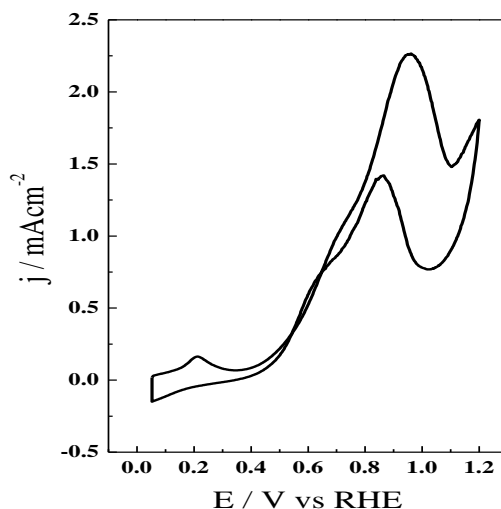
**Figura 1.10. Representación mecanismo de adsorción CO sobre un catalizador bimetalítico PtM.**

### 1.5.3 Electrooxidación de etanol. Electrocatalizadores

El voltagrama típico de la EOR, es decir, la representación de la densidad de corriente frente al potencial recogido durante una voltametría cíclica (CV) en medio ácido usando Pt como electrocatalizador se muestra en la Figura 1.11. El voltagrama es el típico de un proceso irreversible en el que sólo se observan picos de oxidación (corrientes positivas). Como se puede observar el voltagrama presenta dos máximos en el barrido positivo (anódico) pero solo uno en el ciclo inverso (catódico). El potencial del pico del barrido catódico se desplaza a potenciales más negativos y muestra una densidad de corriente más alta que los picos del barrido anódico. Otra observación interesante de estos voltagramas es que los picos característicos típicas de la región de hidrógeno en Pt en medio ácido no se observan en presencia de etanol, lo que indica que el etanol está adsorbido sobre el Pt en el rango de potenciales correspondientes a la  $H_{upd}$  (0,0 - 0,4 V vs SHE).

Los primeros estudios sobre la electrooxidación de etanol sobre Pt llevados a cabo por Righthire et al. [80] detectaron el acetaldehído como el producto mayoritario de la reacción con pequeñas cantidades de ácido acético a un potencial de 0,75 V. Los autores dedujeron que la formación de ácido acético y acetaldehído ocurre en presencia de especies de  $OH_{ads}$ , disponibles en superficies de Pt solo a potenciales superiores a 0,5 V [80, 81]. También se observa la formación de productos hidrogenados como metano y

etano a potenciales donde está presente hidrógeno adsorbido [82]. La mayoría de los estudios coinciden en que se forma un intermedio fuertemente unido en Pt al entrar el catalizador en contacto con etanol, pero su naturaleza real sigue siendo principalmente especulativa [82-84]. En esta línea, Frumkin et al. hipotizó que la electrooxidación de etanol en una superficie de Pt es diferente de la que ocurre en condiciones de estado estacionario, y al poco tiempo, dicho Pt se envenena debido a la acumulación de grandes cantidades de sustancias adsorbidas [81]. De hecho, es notable que durante barrido positivo del primer ciclo de electrooxidación de etanol en Pt/C o Pt policristalino en medio ácido, aparece un pico de oxidación aproximadamente a 0,3 V [85] que no se observa en los ciclos posteriores. Junto con la desaparición de este pico, la electrooxidación de etanol se desplaza a potenciales más positivos en el segundo ciclo y en los posteriores.



**Figura 1.11.** Voltagrama típico E vs j durante EOR de 0,5 M EtOH en 0,1 M HClO<sub>4</sub> sobre Pt/C.

Se observó cierta similitud entre los voltagramas de la oxidación del etanol y otras moléculas como el CO, formaldehído y ácido fórmico, los primeros estudios conducen a la conclusión de que algunas de estas especies, particularmente CO<sub>ads</sub>, parecen ser los intermedios obtenidos durante la electrooxidación del etanol. En esta línea, del análisis de los voltagramas cíclicos de la electrooxidación de etanol también se desprende que el

ácido acético está fuertemente adsorbido (quimisorbido) sobre Pt en el rango de potencial de la región de hidrógeno en medio ácido [86].

La distribución de los productos y la naturaleza y abundancia de los diferentes adsorbatos durante la EOR en Pt en medio ácido varían dependiendo de características tales como la superficie de Pt expuesta o la presencia de otros metales (catalizadores bimetálicos), la concentración de etanol, el programa de potencial aplicado, la temperatura y el electrolito. A continuación, se discutirá la importancia de estos aspectos durante la electroxidación de etanol.

La forma de los perfiles de los voltogramas cíclicos recogidos durante la electroxidación de etanol es diferente en función de la naturaleza de la superficie expuesta del Pt, lo que indica que la EOR es una reacción fuertemente sensible a la estructura, es decir, la velocidad de la reacción depende de la superficie expuesta [56]. La superficie de Pt (100) registra las densidades de corriente más altas para la reacción de electroxidación de etanol, siendo la superficie Pt (111) la que registra el potencial de inicio ( $E_{\text{onset}}$ ) más bajo (es decir, el menor sobrepotencial) para la electroxidación del etanol. Por otro lado, la producción de ácido acético es mayor en Pt (111) mientras que en Pt (100) y (110) predomina la producción de acetaldehído [87]. Sin embargo, la densidad de corriente alcanzada por la superficie de Pt (111) durante la electroxidación de etanol es la más baja de la de los tres planos basales de Pt. Esto se debe a la baja capacidad de esta superficie para la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , lo que confirma que el CO adsorbido actúa como una especie de envenenamiento en Pt.

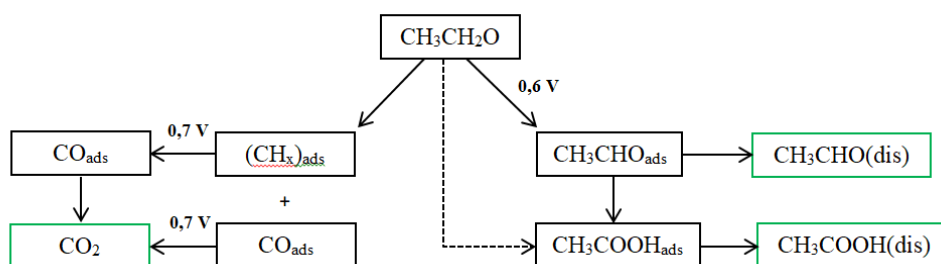
Es por tanto difícil comprender el mecanismo de reacción durante la EOR, aunque la inmensa cantidad de trabajos realizados para esta reacción sobre Pt en medio ácido, empiezan a tener caminos de reacción que parecen ser óptimos.

### 1.5.4 Mecanismo de reacción de la EOR. Productos C1 o C2

La Figura 1.12 muestra un esquema de una propuesta de mecanismo de reacción para la EOR en estas condiciones [88].

La molécula de etanol tiene dos átomos de carbono, uno de ellos en un grupo metilo ( $\text{CH}_3-$ ) que está unido al carbono de un grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), que está unido al oxígeno de un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ). La energía de los enlaces C-C es de  $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

mientras que la energía de los enlaces C–H es de  $413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estos valores sugieren que, termodinámicamente, la ruptura de ambos enlaces está igualmente favorecida. Los estudios de UHV a baja temperatura sugieren que la adsorción de etanol en Pt (111) tiene lugar a través del átomo de O de una manera no disociativa [89]. Sin embargo, en medio acuoso, la adsorción de etanol en Pt se produce a través de una etapa disociativa, ya sea a través del  $C_\alpha$  (entre 0,4 y 0,8 V) o a través del átomo de O a potenciales más altos [53]. Estudios teóricos de DFT han demostrado que la ruta de deshidrogenación a través del  $H_\alpha$ , es la preferida en las superficies Pt y  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  [90, 91].



**Figura 1.12.** Mecanismo propuesto para EOR en medio ácido sobre Pt [55].

Después de una serie de procesos de deshidrogenación adicionales se forma como intermedio acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), que puede ser desorbido en el electrolito o deshidrogenado una vez más, conduciendo a la formación de una especie de acetilo ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ). Esta especie de acetilo ha sido propuesta por varios grupos e identificada por una banda FTIR a  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [85, 92]. Según los cálculos teóricos [53], la distribución de los productos de reacción la electrooxidación del etanol, depende de si hay presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  en las proximidades de la especie acetil, dando lugar a la formación de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), es decir, sigue el camino de reacción por especies C2. Además, el adsorbato  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-Pt}$  es un intermedio que se oxida hasta formar acetaldehído, a potenciales superiores a  $0,4 \text{ V}$ . El acetaldehído no permanece adsorbido en la superficie, si no que se pierde en la disolución, de forma que acaba como producto principal de la reacción a medios potenciales. Por otro lado, si la superficie de Pt no está cubierta por las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , la barrera energética para la ruptura del enlace C–C no es tan alta y es posible la formación de especies C1, típicamente  $\text{CH}_{x,\text{ads}}$  y  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

La competencia entre la ruptura directa del enlace C–C y la de la participación de  $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , no está clara y determina la selectividad entre  $\text{CO}_2$  y ácido acético

como producto final de la EOR. Se asume por estudios teóricos, que las especies de acetilo se pueden oxidar a ácido acético (en presencia de  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) o deshidrogenarse para formar  $\text{CH}_2\text{CO}$  siendo el paso previo a la formación de fragmentos C1 [93]. Sin embargo, otros grupos sugieren que el acetilo no es la especie intermedia que conducen al ácido acético [94] ni a tales fragmentos de C1 [95].

Como hemos visto, la ruptura del enlace C–C se ve favorecida sobre superficies metálicas, es decir, en las que el Pt no está recubierto por  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , es decir, está favorecido a potenciales menos positivos que los necesarios para nuclear  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Este es el verdadero cuello de botella de la OER. Con objeto de romper el enlace C–C se ha de trabajar a bajos potenciales, generando por tanto especies C1 ( $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ , y  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ). Sin embargo, estas especies permanecen fuertemente adsorbidas sobre la superficie del catalizador y sólo se eliminan a potenciales suficientemente altos para nuclear  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (ver apartado 1.5.1). De hecho, experimentos realizados con etanol marcado isotópicamente, concluyen que las especies C1 se oxidan a  $\text{CO}_2$  [96] si se alcanzan potenciales suficientemente altos, por encima de 500 mV en Pt, en los que ya hay presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . En ese rango de potenciales, como acabamos de ver, la ruptura del enlace C–C no está favorecida, y la reacción de electrooxidación de etanol procede vía la formación de especies C2, concretamente ácido acético.

Algunos autores también han sugerido la disociación directa del enlace C–C sin la formación de las especies intermedias de acetilo, ya que las especie C1 aparecen a potenciales bajos  $E < 0,3 \text{ V}$ , pero no registran corrientes de oxidación de etanol significativas [96]. Finalmente, aunque se tiene el ácido acético como producto final, algunos autores sugieren que su oxidación a  $\text{CO}_2$  es posible mediante catalizadores ternarios [97].

Este mecanismo de reacción, más específicamente, la alta barrera de energía necesaria para romper el enlace C–C en las superficies de Pt con presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  explica la baja capacidad de Pt para la total oxidación del etanol y también justifica la formación predominante de ácido acético.

También existen estudios sobre 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 [98]. 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 [99].

La reacción de oxidación de etanol es también muy sensible a la estructura del catalizador [56, 100]. Diversos autores han reportado que las superficies de platino escalonadas son significativamente más activas que las terrazas [101, 102]. En cuanto a la selectividad de productos según el electrolito, en ácido sulfúrico se ha reportado que un aumento del número de escalones en la estructura del platino aumenta la selectividad hacia  $\text{CO}_2$ , mientras que en ácido perclórico esto no sucede, lo que indica que los aniones fuertemente adsorbidos pueden tener un rol importante en el mecanismo de la electrooxidación del etanol [103]. La oxidación de etanol también es una reacción estudiada por cálculos teóricos de DFT. Hay estudios que proponen que los escalones y terrazas con orientación (110) rompen el enlace C-C con mayor facilidad y son, por lo tanto, más selectivas a  $\text{CO}_2$  [104].

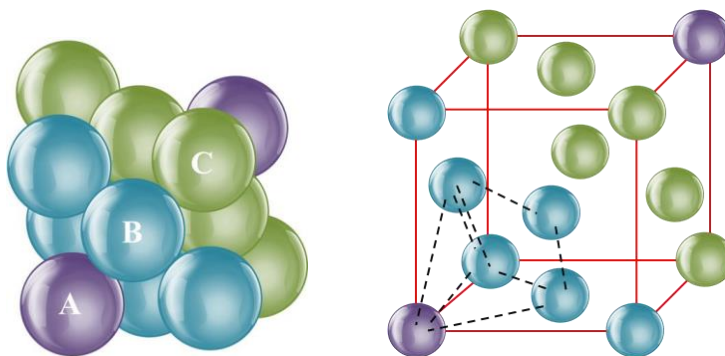
## **1.5.5 Catalizadores para la electrooxidación de etanol**

### **1.5.5.1 Platino**

El platino es un elemento químico de número atómico 78, situado en el grupo 10 de la tabla periódica. Su masa atómica es de 195,08 u y su símbolo es el Pt. Se trata de un metal de transición de aspecto lanco grisáceo metálico. Se trata de un metal precioso, y como propiedades físicas destaca que es dúctil y maleable. Su punto de fusión es de  $1769^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición es de  $3825^\circ\text{C}$ . El platino, que es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), tiene un empaquetamiento cúbico compacto, y su superficie es una combinación de terrazas y escalones con las tres orientaciones basales de los cristales con estructura fcc, siendo la (111) la más compacta, seguida de la (100) y la (110) [105, 106] (Figura 1.13).

Hoy día el Pt es, por defecto, el metal que se usa como electrocatalizador para la electrooxidación de hidrógeno en pilas de combustible de membrana polimérica, ya que se caracteriza por ser capaz de oxidar hidrógeno a bajos sobrepotenciales, y por su alta estabilidad en medio ácido. A priori, igual que para las PEMFC, el Pt también es el metal

más activo en la electrooxidación de alcoholes, sin embargo, por sí solo no es suficientemente activo para ser usado en las DAFC comerciales, ya que pierde eficiencia como catalizador al envenenarse por especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$  fuertemente adsorbidas que se generan durante la oxidación de alcoholes. La principal desventaja logística que presenta este material es que es excesivamente caro, sobre todo debido a su baja abundancia y su desigual distribución en la corteza terrestre (más del 70% de las reservas mundiales se encuentran en Sudáfrica), lo que incrementa el precio de los dispositivos que usen este metal y limita su desarrollo.



**Figura 1.13.** Empaquetamiento compacto FCC del platino.

Este motivo conduce a la comunidad científica a desarrollar estrategias para un máximo aprovechamiento de estos materiales. La primera estrategia es, teniendo en cuenta que las reacciones electrocatalíticas son procesos de superficie, el uso de nanopartículas metálicas como catalizadores, que permite maximizar el número de átomos en la superficie del catalizador de modo que para un mismo material, se obtienen actividades significativamente superiores al tener mayor superficie o área específica. El empleo de nanopartículas presenta algunos inconvenientes importantes como son su tendencia a aglomerarse y su dificultad para ser recuperadas tras la reacción para volver a ser utilizadas [107]. Las elevadas actividades y grandes superficies que presentan las nanopartículas son las responsables de su inestabilidad, que las lleva a formar esas aglomeraciones [108]. Para evitar los problemas ocasionados por la aglomeración de las nanopartículas, éstas se estabilizan sobre diferentes tipos de soportes tales como el carbón, grafito, óxidos metálicos, etc. [109]. Además, hay que tener en cuenta que la



estabilidad y la actividad de las nanopartículas están a menudo intrínsecamente relacionadas, y que este es precisamente uno de los principales inconvenientes que presentan estos materiales para ser usados como catalizadores, ya que frecuentemente se observa como las partículas que son capaces de permanecer estables bajo condiciones severas de reacción, no son catalíticamente activas [110]. Combinando las características de las nanopartículas con las propiedades asociadas a los soportes heterogéneos, se pueden mejorar las conversiones, selectividades y rendimientos de las reacciones catalíticas, aumentando al mismo tiempo su estabilidad, además de mejorar la recuperación y reutilización del electrocatalizador. Existen también diversos estudios sobre el efecto de diferentes soportes para nanopartículas metálicas, pero el soporte más común para diferentes electrocatalizadores usados en pilas de combustible es el carbón VULCAN® XC 72R, que actúa de soporte catalítico permitiendo una máxima exposición de estas nanopartículas evitando su aglomeración.

Otra opción para disminuir la cantidad de platino utilizado en dispositivos como las pilas de combustible de alimentación directa de etanol, es añadir a los electrocatalizadores basados en Pt, otros metales nobles de precio más bajo. Estos estudios han demostrado, que además de reducir el coste total, son una forma satisfactoria de mejorar la actividad mediante la combinación de varios metales u óxidos metálicos a modo de aleaciones o estructuras binarias [49, 75, 111].

Otra de las opciones para disminuir la cantidad de Pt necesaria a la hora de desarrollar pilas de combustible de alimentación directa de etanol es utilizar otros metales que actúen como electrocatalizadores para la electrooxidación de etanol con actividades iguales o mejores al Pt. En este aspecto, el paladio, a modo de nanopartículas soportadas, o con diferentes estructuras o geometrías que mejoren su actividad, parece ser una buena alternativa, si bien la ventaja económica no está clara, ya que ambos metales son escasos y, por tanto, relativamente caros. De hecho sus precios se han equiparado, bajando de los 40 a los 26 €/g de Pt y subiendo de 15 a 45 €/g de Pd en los últimos 10 años.

### 1.5.5.2 Catalizadores bimetálicos PtM. Efecto bifuncional

Las sucesivas etapas de desprotonación del etanol durante la EOR dan lugar a una serie de intermedios de reacción tales como el  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ , acetil...) que pueden permanecer fuertemente adsorbidos sobre la superficie del platino, por lo que la adsorción de nuevas moléculas de etanol queda inhibida, y de esta forma disminuye la eficiencia del catalizador. Estas especies intermedias son difíciles de eliminar en condiciones ambiente, pero es un proceso que se puede llevar a cabo por aumento de la temperatura. El problema de esta alternativa, es que degrada la membrana polimérica de la pila de combustible, lo que favorece la permeabilidad del etanol hacia el cátodo (*crossover*), lo que provoca un aumento en su sobrepotencial. Tal y como se ha comentado en la sección (1.5.2.1) la estrategia más extendida para mitigar el envenenamiento por especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$  adsorbidas es promover la nucleación de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  a potenciales menos positivos que sobre el Pt mediante la adición de metales oxofílicos tales como el Ru, Sn, Mo...[112, 113] y/o que, mediante el efecto ligando, modifiquen la fortaleza del enlace CO-Pt. Es por tanto posible, y deseable, conseguir catalizadores bimetálicos que mejoren la actividad y durabilidad del Pt como catalizador para la reacción de electrooxidación de etanol.

Está ampliamente aceptado que los catalizadores bimetálicos PtRu son los más idóneos para la reacción de electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [114, 115]. La relación atómica entre el Pt y Ru de 1:1 es la óptima a temperaturas relativamente elevadas para esta reacción. Diversos estudios indican que se puede reducir la cantidad de rutenio para menores temperaturas de operación [116] indicando mayores actividades para catalizadores con una proporción de rutenio de un 10% PtRu [114, 117]. Sin embargo, no está del todo clara cuál es la relación ni la estructura morfológica óptima. Aunque de algún modo se tiende a formar aleaciones entre ambos metales, también se ha visto como catalizadores de platino decorados con átomos de rutenio y viceversa son altamente tolerantes al CO [118]. Otros autores reportan que lo mejor son las estructuras tipo *core@shell* [119]. Por último, existen catalizadores basados en mezclas de nanopartículas de rutenio con nanopartículas de platino [120] así como existen trabajos que muestran altas actividades para catalizadores aleados que cuentan con presencia de óxidos de rutenio, que parecen favorecer la conductividad protónica [116, 121, 122].

Para la electrooxidación de etanol, el mejor cocatalizador es el estaño [111, 123, 124]. En este caso, también operan conjuntamente el mecanismo bifuncional y el efecto ligando, y se sigue debatiendo cuál es el dominante [125]. Además, otra de las dudas acerca de este metal como cocatalizador es si el estaño debe encontrarse en forma de óxidos o reducido y aleado con el platino, en forma de la fase estable  $Pt_3Sn$  [126-130]. Esta incertidumbre es provocada porque mientras que los óxidos de estaño proporcionan grupos OH a bajo potencial y ejercen un efecto promotor a través del mecanismo bifuncional, el estaño metálico aleado al platino, aunque proporcione  $OH_{ads}$  [131], es responsable en mayor medida del efecto ligando [126]. Para la amplia mayoría de métodos de síntesis, los catalizadores obtenidos contienen una mezcla de las diferentes fases [126]. 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 [132, 133], aunque también hay en bibliografía trabajos que indican lo contrario [134].

Wang [135] determinó por espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS) que de los intermedios generados durante la EOR, la relación de ácido acético/acetaldéhidó es mayor en  $Pt_3Sn/C$  que en  $PtRu/C$ , pero el rendimiento de conversión a  $CO_2$  es similar para  $Pt/C$ ,  $PtRu/C$  y  $Pt_3Sn/C$ , concluyendo que aunque los catalizadores bimetalicos mejoran la electrooxidación de etanol a potenciales bajos, solo el  $Pt/C$  es capaz de romper en enlace C-C a potenciales altos. Por otro lado Colmati [136] encuentra una secuencia a la hora de oxidar  $CO_{ads}$  de estos mismos tres catalizadores, que es:  $Pt_3Sn/C > PtRu/C > Pt/C$ ; así como para la oxidación de etanol:  $PtRu/C > Pt_3Sn/C > Pt/C$ , explicando que la diferencia de secuencia a la hora de oxidar estas dos especies difiere en la energía de activación a la hora de oxidar el etanol, que es mayor cuando la EOR se lleva a cabo sobre el  $Pt_3Sn$  que sobre el  $PtRu$  cuando la medida se realiza entre 0 y 1 V, de lo que deduce que tienen diferentes caminos de reacción, es decir, que el Ru favorece la oxidación de CO y otros adsorbatos a bajos potenciales, pero el Sn aleado al Pt favorece la ruptura del enlace C-C a altos potenciales.

Aunque el  $Pt_3Sn$  está definido como el catalizador más activo para la EOR en medio ácido, aún quedan muchas incógnitas que resolver acerca del camino de reacción y sus

intermedios. Además, en contra a la cantidad de estudios realizados para EOR sobre este catalizador, comparado con otros buenos catalizadores para la EOR en medio ácido, en medio alcalino son muchos más escasos.

### 1.5.5.3 Pd como catalizador alternativo para la EOR en medio alcalino

El paladio es un elemento químico, de símbolo Pd, número atómico 46 y peso atómico 106,4 u. Es un metal blanco y muy dúctil semejante al platino. Tiene un punto de fusión de 1552°C y un punto de ebullición de 3980°C. El paladio soportado sobre carbono o alúmina se emplea como catalizador en ciertos procesos químicos en que intervienen reacciones de hidrogenación en fase líquida y gaseosa y destaca el número de metales con que forma aleaciones y generalmente produce soluciones sólidas dúctiles. Es un metal blando y dúctil y puede fabricarse como alambres finos y placas delgadas. Calentado a temperaturas superiores a 80°C, se forma un óxido opaco, PdO, ligero y adherente, que no tiende a descarapelarse ni a desprenderse. Por encima de los 800°C, el óxido se disocia y se obtiene el metal brillante si se enfría rápidamente a la temperatura ambiente. El hidrógeno es absorbido fácilmente por el paladio y se difunde a una velocidad relativamente rápida cuando se calienta. Esta propiedad se aprovecha en los purificadores de hidrógeno, que dejan pasar este gas, pero no otros. A temperatura ambiente, es resistente a los ácidos. Es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

El reciente desarrollo de membranas de intercambio aniónico allana el camino para llevar a cabo la electroxidación de etanol en electrolitos alcalinos [29]. Es ampliamente aceptado que las reacciones de electroxidación tienen una cinética más rápida en electrolitos alcalinos que en ácidos [30]. Dentro de este contexto, los catalizadores basados en Pd están atrayendo mucha atención como catalizadores alternativos para la electroxidación de etanol en medios alcalinos y en consecuencia, se han publicado recientemente numerosos estudios que utilizan Pd como electrodo anódico en DEFC [137-142]. Así, Ma. et al. proponen que el Pd/C es más activo que el Pt/C para la EOR en electrolitos alcalinos [143]. Si bien es verdad que de manera similar al Pt, el Pd también se encuentra a niveles extremadamente bajos en la corteza terrestre, tener un nuevo metal de características similares al Pt, y similar actividad como electrocatalizador, podría

ayudar a cubrir la demanda de ambos, disminuyendo el coste de los electrodos y, por lo tanto, el coste total de los dispositivos DEFC. Cobra importancia de manera crucial optimizar el rendimiento del Pd como electrocatalizador para EOR. Los estudios de EOR con Pd son bastantes más escasos que aquellos realizados con Pt. La mayoría de los estudios que existen en bibliografía se han llevado a cabo con nanopartículas de Pd soportadas sobre carbono, y sugieren que el EOR en electrolito alcalino sigue una vía de reacción similar a la del ácido, produciendo acetatos junto con una fracción menor de CO<sub>2</sub> (formando carbonatos al tratarse de un medio alcalino) [143-145].

Del mismo modo que con el Pt, el Pd se puede alea con diferentes metales a modo de catalizador bimetalico PdM, con el fin de mejorar la actividad del electrocatalizador para la EOR reduciendo la cantidad de Pd, lo que abaratará aún más la producción de DEFC. Bianchini y Shen publicaron un estudio de electrocatalizadores basados en Pd para la oxidación de alcoholes en 2009 [141] que recoge los electrodos basados en Pd y PdM soportados principalmente en diversos materiales de carbono más representativos para la oxidación de metanol, etanol y 2-propanol en medio alcalino. Se señala que tanto la presencia de cocatalizadores como el material de soporte pueden afectar el rendimiento catalítico en términos de actividad electroquímica y estabilidad. Desde entonces, hay un número creciente de estudios sobre los medios alcalinos de oxidación del alcohol que utilizan catalizadores basados en Pd [146]. Hay catalizadores bimetalicos con Ag [147], Au [148], Co [149], Cu [150, 151], Ni [152] y Sn [153] entre otros, que se han utilizado para estudiar la reacción de oxidación del etanol. El rutenio también es un buen promotor para la oxidación del alcohol en medios alcalinos y, análogamente al PtRu, los catalizadores bimetalicos de PdRu también muestran una alta actividad hacia la oxidación del alcohol. Recientemente, este sistema bimetalico ha atraído la atención de varios grupos de investigación y hay estudios de sistemas PdRu apoyados en varios materiales carbonosos y preparados utilizando diferentes rutas sintéticas [154-156], aunque los estudios que contienen medidas de celdas de combustible son raros.

Además, una estrategia muy interesante para mejorar la actividad del Pd consiste en optimizar la geometría y la morfología de las partículas de Pd [157-160]. Por ello, se han sintetizado nanocristales de Pd con formas muy diversas, incluyendo nanoesferas [161], nanocubos [162], *nanowires* [163], nanotubos [164] y *nanosheets* [165, 166]. Sin

embargo, hasta donde se conoce, no se ha explorado ampliamente el efecto de la morfología de Pd para la EOR en electrolitos alcalinos. Una idea es la formación de nanopartículas que no tengan forma típica esférica, buscando el aumento de área electroactiva y por tanto una mejora en la actividad. La formación de nanopartículas de paladio 2D mediante un enfoque químico simple parece una estrategia prometedora en este sentido. Los resultados de la caracterización revelan la formación de nanoestructuras en solo dos dimensiones dan como resultado una alta fracción átomos de Pd superficiales lo que conlleva un aumento en la actividad específica de los catalizadores.

### 1.6 Técnicas de espectroscopia acopladas a una celda electroquímica

Como hemos ido viendo en el desarrollo de los diferentes apartados, la identificación precisa de los adsorbatos del etanol es bastante difícil, si no imposible, de conseguir solo mediante el uso de técnicas electroquímicas. Afortunadamente, el tremendo desarrollo de técnicas espectroscópicas *in situ* en electroquímica ha permitido una determinación precisa de la naturaleza de la superficie del electrodo y la identificación de especies adsorbidas y productos de reacción con alto grado de precisión. En particular, se han utilizado con éxito diferentes técnicas de espectroscopia IR *in situ* (EC-FTIR) y espectrometría electroquímica de masa diferencial (DEMS) para la identificación tanto de los adsorbatos de etanol como de productos de oxidación durante la EOR.

En la EC-FTIR, dependiendo de la forma en que los espectrómetros FTIR se acoplan a la celda electroquímica y de la forma en que se registra la señal y se trata matemáticamente, los espectros obtenidos se identifican con diferentes nomenclaturas, siendo los más comunes: IRRAS (Espectroscopia de absorción de reflexión infrarroja), SPAIRS (espectroscopia de infrarrojos de alteración de potencial único) y SNIFTIRS (espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier interfacial normalizada sustractiva). Durante esta tesis, todas estas técnicas generalmente se denominarán FTIR acopladas electroquímicamente. Aunque la relevancia de las técnicas EC-FTIR para la comprensión de la reacción de electrooxidación de etanol y para la identificación de las especies intermedias, finales y adsorbidas es indiscutible, existen varios inconvenientes inherentes a estas técnicas. Por ejemplo, la superposición de las bandas activas los intermedios de reacción en el electrolito y las propias especies del electrolito puede

dificultar la identificación y cuantificación de las especies adsorbidas en el electrodo. Mediante el uso de luz polarizada p y el tratamiento de datos adecuado, es posible minimizar este problema. Recientemente, la aplicación de espectroscopias ATR-FTIR y BB-SFG al estudio de reacciones electroquímicas podría eludir estas características, aunque la aplicabilidad de estas técnicas para el estudio de electrodos reales basados en Pt nanométricos con soporte de carbono no es sencilla.

Mediante estudios DEMS, Wilsau et al., excluyeron la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  durante la electrooxidación de etanol sobre Pt en medio ácido [167] y atribuyeron la similitud entre los voltagramas registrados durante la oxidación de las moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , C1 y C2 al hecho de que los adsorbatos generados durante estas reacciones necesitan un átomo de oxígeno extra para formar  $\text{CO}_2$ .

### **1.6.1 Estudios *in situ* por espectroscopia FTIR acoplada a una celda electroquímica (EC-FTIR)**

En este método la celda donde se realiza el espectro infrarrojo acoplado a una celda electroquímica dispone de una ventana transparente entre la celda y el espectrofotómetro infrarrojo, por lo general un prisma de fluoruro cálcico ( $\text{CaF}_2$ ), a través de las cuales se transmite la radiación. Entre las dos ventanas se introduce un disco de oro o platino que permite reflejar parte de la radiación y que va a actuar de electrodo de trabajo, sobre el que se deposita el electrocatalizador.

En la celda electroquímica se introduce el electrolito y se trabaja como en una celda de tres electrodos estándar. El electrodo de trabajo se coloca presionado sobre el prisma, por lo que se forma una capa de electrolito de espesor muy pequeño (5 – 10  $\mu\text{m}$ ) que permite el equilibrio electroquímico y por tanto el análisis de especies disueltas en éste, así como adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Esta técnica permite recoger espectros infrarrojos de moléculas orgánicas que participan en distintos procesos redox, y como varían sus concentraciones con el cambio de potencial durante reacciones electroquímicas.

Este tipo de estudio ha tomado mucha importancia desde hace años, y coge fuerza en la última década en los estudios de oxidación de pequeñas moléculas orgánicas, y sobre todo en la EOR para Pt en medio ácido, ya que permite detectar por espectroscopia

IR los intermedios y productos de la reacción, ya estén disueltos en el electrolito o adsorbidos sobre la superficie del catalizador.

El enorme número de trabajos realizados por grupos como Iwasita et al., Lamy y Legèr et al. y Weaver et al. en el estudio de la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas, entre ellas el etanol, mediante técnicas EC-FTIR reveló sin lugar a dudas que la adsorción de etanol en medio ácido en los electrodos de Pt tiene como resultado la formación de CO adsorbido [168]. Esta observación en electrodos de Pt también se aplica a la adsorción y oxidación de metanol y ácido fórmico [169]. La presencia de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , no se detecta a potenciales por debajo de 0,05 V, pero se convierte en la especie predominante en la superficie de Pt a potenciales mayores y alcanza su máximo a 400 mV. Otros adsorbatos de etanol que contienen enlaces C–O y C–H coexisten junto con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en la superficie del catalizador. A partir de diferentes técnicas espectro-electroquímica, Weaver y al. confirmaron que la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es una reacción sensible a la estructura del catalizador [170].

También permitió a Iwasita [98, 171] observar que junto a la presencia de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se daba la electrooxidación de acetaldehído adsorbido como un intermedio y la formación de ácido acético y  $\text{CO}_2$  como productos disueltos de la electrooxidación de etanol. También se dieron cuenta de la necesidad de átomos de oxígeno adicionales para la formación de ácido acético y  $\text{CO}_2$ . La presencia de acetaldehído y ácido acético durante la electrooxidación de etanol ha sido confirmada por otros grupos que usan EC-FTIR y DEMS [170], sin embargo, pese a las constantes mejoras de esta técnica, la formación de otras especies no está clara. Por ejemplo, si el acetilo se encuentra entre los adsorbatos de etanol y acetaldehído en Pt en medio ácido sigue siendo un debate en la comunidad científica. Recientemente, se ha estudiado la electrooxidación de etanol en películas delgadas de Pt por medio de ATR-FTIR [172]. De acuerdo con los resultados obtenidos en Pt policristalino, el primer ciclo de oxidación de etanol muestra un pico de oxidación relativamente pequeño a unos 0,35 V (apartado 1.5.3). Los espectros FTIR registrados durante el primer ciclo del voltograma señalan que a este potencial ya se ha dado la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , lo que parece indicar que el enlace C–C está disociado a bajos potenciales en las superficies de Pt. Existen estudios sobre la integración de la evolución



de los picos FTIR de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y ácido acético que indican que el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es la única especie adsorbida a potenciales por debajo de 0,8 V en el barrido positivo.

Sin embargo, pese al crecimiento constante de los estudios de la EOR por EC-FTIR, esta técnica presenta ciertos problemas. Su principal desventaja es que al tratarse de una técnica en la que se analiza el electrolito, presenta bandas de IR pertenecientes a las especies en dicho electrolito, y al tratarse este de un medio acuoso, estas especies están presentes en gran cantidad en la interfase electrolito/electrodo. Esto conlleva que especies activas para FTIR, como son los iones hidroxilo, presenten bandas muy fuertes, que pueden solapar en cierta medida regiones del espectro de IR donde aparecen o deberían aparecer las bandas pertenecientes en este caso a los intermedios o productos formados durante la EOR. Un ejemplo claro es la asignación precisa de la banda de acetilo, especie cuya presencia durante la EOR está bajo debate, y que aparece en el IR a una longitud de onda de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las bandas asignadas a las vibraciones de deformación del agua, que son bandas fuertes y anchas, aparecen a unos  $1600\text{ cm}^{-1}$ , es decir, en la misma región del espectro, por lo que su existencia es muy controvertida.

Más recientemente, una solución para mitigar el problema que supone la presencia de las bandas de IR del  $\text{H}_2\text{O}$ , es la utilizada por grupos como Kutz et al. [172], que han estudiado la electrooxidación de etanol en electrolitos en los que sustituyen agua por agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), que al estar marcada isotópicamente, no tiene bandas fuertes en la región de  $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ . Pese a ello, no encontraron bandas en la región de  $1600 - 1670\text{ cm}^{-1}$ , donde el acetilo adsorbido debería ser activo, por lo que defienden la teoría de que esta especie no es un intermedio de la EOR en medio ácido.

Como ya está ocurriendo con el crecimiento de trabajos sobre la EOR estudiados por FTIR en medio ácido, comprender el camino de reacción de la EOR en medio alcalino, así como la naturaleza del etanol, sus adsorbatos, los intermedios de reacción y los productos finales, parece ser un tema al que poco a poco se va prestando más atención, pero que está lejos de la cantidad de estudios realizados en medio ácido para esta técnica. En este aspecto, la mayoría de estudios determinan que las especies acetato son el producto principal de la EOR en medio alcalino, reconocidas por dos bandas características a  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes con las vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo carbonilo del acetato. De esta manera, la mayor parte de la

bibliografía indica que la EOR tiene lugar vía C2, sin evidencias de que exista disociación del enlace C–C [173]. Sin embargo, algunos autores determinan que sí se produce la ruptura del enlace C–C con catalizadores de Pd, por lo que la EOR sigue también el camino de reacción vía C1, con la formación de carbonatos. Lamentablemente, la banda de IR característica de carbonatos a  $1390\text{ cm}^{-1}$  se solapa por una de las bandas del acetato, razón por la que las dos bandas de esta última especie no son simétricas [141, 174].

Pese a la dificultad en la asignación de las bandas características de especies intermedias y productos formados durante la EOR en medio alcalino con diferentes catalizadores, el uso de electrolitos deuterados para estudios de FTIR en este medio es bastante escaso, por lo que la propuesta de usar  $\text{D}_2\text{O}$  en medio alcalino, con Pt u otros catalizadores como el Pd tiene un alto interés científico.

Finalmente, si bien los estudios de la electroxidación de etanol mediante técnicas de espectroscopia *in situ* en medio ácido son bastante comunes, y en medio básico, aunque más escasos parecen ser cada vez más reconocidos, dichos estudios en medio neutro son prácticamente inexistentes. Los electrocatalizadores basados en platino utilizados como ánodo o cátodo en sistemas de pilas de combustible que funcionan a un pH neutro, pueden aplicarse en el desarrollo de dispositivos como celdas de biocombustible, o micropilas de combustible. Recientemente existen estudios para pilas de combustible que trabajan en medio neutro para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) con catalizadores de Pt [175, 176]. Por lo tanto, es un tema de interés actual en el estado del arte, que podría presentar grandes novedades respecto al interés de la comunidad científica en el entendimiento de los mecanismos de reacción de la EOR, el estudio de esta reacción por EC-FTIR en medio neutro.

## 1.7 Objetivos

El objetivo general de la tesis es el estudio de la reacción de electrooxidación de etanol (EOR) utilizando electrocatalizadores basados en diferentes tipos de metales, formando nanopartículas metálicas y aleaciones como electrocatalizadores para esta reacción, llevada a cabo en diferentes medios: electrolito ácido, electrolito alcalino y electrolito neutro. El estudio de la EOR en este trabajo consiste en la aplicación de técnicas electroquímicas para oxidar etanol, acompañadas de espectroscopia infrarroja *in situ* que permita analizar la variación de los intermedios y productos generados con el cambio de potencial. En concreto, los objetivos específicos son:

- Comprender el camino de reacción de electrooxidación de etanol en Pt/C en medio ácido, determinando las condiciones óptimas para la ruptura del enlace C–C.
- Identificar la presencia, o no, de especies acetilo durante la EOR con los diferentes catalizadores usados y a diferentes valores de pH.
- Identificar el efecto del pH para la reacción de electrooxidación de etanol.
- Estudiar el efecto de la naturaleza metálica, tanto en partículas monometálicas como bimetalicas, así como optimizar la morfología de dichas partículas para la EOR.
- Aproximar un mecanismo de reacción en la EOR realizada en electrolito neutro, con el fin de determinar catalizadores activos en este medio para posibles futuras aplicaciones en DEFC que no puedan operar en medio ácido ni alcalino.

### 1.8 Referencias

- [1] I.E. Agency, CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion, in: IEA (Ed.), 2019.
- [2] J. Andrews, B. Shabani, The role of hydrogen in a global sustainable energy strategy, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 3 (2014) 474-489.
- [3] EUROSTAT, Greenhouse gas emission statistics - emission inventories, in: UE (Ed.), 2019.
- [4] I.E. Agency, World Energy Outlook 2018.
- [5] I.E. Agency, Energy and Climate Change, World Energy Outlook Special Report, (2015).
- [6] E. Commission, Clean energy for all Europeans package, 2019.
- [7] P. Europeo, Emisiones de CO<sub>2</sub> de los coches: hechos y cifras (infografía), 2019.
- [8] IDAE, PLAN DE ACCIÓN NACIONAL DE ENERGÍAS RENOVABLES DE ESPAÑA (PANER) 2011 - 2020, in: MINECO (Ed.), 2010.
- [9] M.S. Thorum, J.M. Hankett, A.A. Gewirth, Poisoning the Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Supported Fe and Cu Electrocatalysts: Evidence for Metal-Centered Activity, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2 (2011) 295-298.
- [10] T.y.A.D.G.d.E. Ministerio de Energía, La Energía en España, (2016).
- [11] IRENA, Hydrogen: A renewable energy perspective, 2019.
- [12] IRENA, Electrification with Renewables, 2019.
- [13] IRENA, Transforming the energy system, 2019.
- [14] U.S.D.o.E.O.o.F.E.N.E.T. Laboratory, Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc. , Morgantown, West Virginia 26507-0880, 2004.
- [15] A.W. Marc Koper, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, Wiley 2009.
- [16] N.B. Ulrich Eberle, Volker Formanski, Uwe Dieter Grebe, Roland Matthé, Hydrogen & Batteries for Automotive Applications. Two Competing or Two Complementary Technologies?, Ulrich Eberle, International Energy Agency HIA Expert Meeting. Heidelberg, 2012.
- [17] U. Eberle, B. Müller, R. von Helmolt, Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 8780-8798.
- [18] H.A.G. Frederick T. Wagner, Rohit Makharia, Kenneth C. Neyerlin, Eric L. Thompson, Susan G. Yan, Catalyst Development Needs and Pathways for Automotive PEM Fuel Cells, ECS Transactions, 3 (2006) 19-29.

- [19] D.U. Eberle, D.R. von Helmolt, Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 689-699.
- [20] I.E. Agency, *Hydrogen Production and Distribution*, (2007).
- [21] A.L. Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley 2003.
- [22] S.G. Kordesh K, *Fuel cells and Their Applications*, VHC Publishers, Inc., New York, 1996.
- [23] C.D. Ginley D, *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, Cambridge University Press, New York, 2012.
- [24] N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, El Cid Editor 2003.
- [25] F. Alcaide, P.-L. Cabot, E. Brillas, Fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47-60.
- [26] M.A. Matthews, *A to Z of Thermodynamics* By Pierre Perrot (Université des sciences et technologies de Lille). Oxford University Press: Oxford, New York, and Tokyo. 1998. vi + 329 pp. \$65.00. ISBN 0-19-856556-9 (Hardback), *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 3799-3800.
- [27] G.B. Hoogers, A; Chen, E; Hart, D; Hinsberg, M; Hoogart, M; Stone, R; Thompsett, D, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, New York, 2003.
- [28] J.P. Juan Antonio Asensio, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús, S.B. Canales-Vazquez, Pedro Gómez-Romero, Pilas de combustible de Membrana polimérica, *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, 68 (2011) 246-258.
- [29] S. Gottesfeld, D.R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y.S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges, *Journal of Power Sources*, 375 (2018) 170-184.
- [30] Y. Kwon, S.C.S. Lai, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, Electrochemical Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis?, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 6914-6917.
- [31] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 283-296.

- [32] C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6865-6880.
- [33] E. Antolini, Catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 1-12.
- [34] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Léger, Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 18-24.
- [35] S. Song, Y. Wang, P. Shen, Thermodynamic and Kinetic Considerations for Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells, *Chinese Journal of Catalysis*, 28 (2007) 752-754.
- [36] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 2654-2675.
- [37] A. Dutta, R. Adhikary, P. Broekmann, J. Datta, Intelligent catalytic support by Ni / NiO / Ni(OH)<sub>2</sub> in low level of Pd/Pt boosting the performance of alkaline DEFC, *Applied Catalysis B: Environmental*, 257 (2019) 117847.
- [38] J. Goldemberg, Ethanol for a Sustainable Energy Future, *Science*, 315 (2007) 808 - 810.
- [39] G. Cooper, 2019 Ethanol Industry Outlook, (2019).
- [40] A.A. J., Electrocatalysis, in: B.J.O. Conway B.E., Yeager E., Khan S.U.M., White R.E. (Ed.) *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Springer, Boston, MA, New York, 1983.
- [41] F.P. Bowden, E.K. Rideal, T.M. Lowry, The electrolytic behaviour of thin films. Part I. Hydrogen, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 120 (1928) 59-79.
- [42] L.R.F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001.
- [43] F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges, *Electrochimica Acta*, 84 (2012) 3-11.

- [44] A.B. Laursen, I.C. Man, O.L. Trinhammer, J. Rossmeisl, S. Dahl, The Sabatier Principle Illustrated by Catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition on Metal Surfaces, *Journal of Chemical Education*, 88 (2011) 1711-1715.
- [45] M.T.M. Koper, Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis, *Journal of electroanalytical chemistry*, 660 (2015).
- [46] H.K. Gerhard Ertl, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2 ed.2008.
- [47] A. Capon, R. Parsons, The oxidation of formic acid on noble metal electrodes: II. A comparison of the behaviour of pure electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 44 (1973) 239-254.
- [48] A. Capon, R. Parson, The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 44 (1973) 1-7.
- [49] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part XVI. Enhancement of carbon monoxide oxidation on platinum electrode in acid solution by the V<sup>th</sup> group ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 194 (1985) 275-285.
- [50] C.U. A. Berthoud, Isomérisation photochimique de l'acide allocinnamique en présence de l'iode, *J. Chim. Phys.*, 27 (1930) 291-306.
- [51] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna, A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 407-415.
- [52] M. Koper, *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, 2008.
- [53] T. Iwasita, E. Pastor, A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 531-537.
- [54] X.H. Xia, H.D. Liess, T. Iwasita, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437 (1997) 233-240.
- [55] A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 55 (2010) 7951-7960.

- [56] M.T.M. Koper, Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis, *Nanoscale*, 3 (2011) 2054-2073.
- [57] P. Gao, S.-C. Chang, Z. Zhou, M. J. Weaver, Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 272 (1989) 161-178.
- [58] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J. Campiña, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, CO monolayer oxidation on stepped Pt(S) [(n - 1)(1 0 0)x(1 1 0)] surfaces, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4459-4466.
- [59] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 12938-12947.
- [60] D.S. Strmcnik, D.V. Tripkovic, D. van der Vliet, K.-C. Chang, V. Komanicky, H. You, G. Karapetrov, J.P. Greeley, V.R. Stamenkovic, N.M. Marković, Unique Activity of Platinum Adislands in the CO Electrooxidation Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 15332-15339.
- [61] S.W. Lee, S. Chen, W. Sheng, N. Yabuuchi, Y.-T. Kim, T. Mitani, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, Roles of Surface Steps on Pt Nanoparticles in Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 15669-15677.
- [62] A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644 (2010) 117-126.
- [63] G. García, M.T.M. Koper, Carbon Monoxide Oxidation on Pt Single Crystal Electrodes: Understanding the Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, *ChemPhysChem*, 12 (2011) 2064-2072.
- [64] G. García, M.T.M. Koper, Dual Reactivity of Step-Bound Carbon Monoxide during Oxidation on a Stepped Platinum Electrode in Alkaline Media, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 5384-5385.
- [65] E. Herrero, Q.-S. Chen, J. Hernández-Ferrer, S.-G. Sun, J.M. Feliu, 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, *Physical chemistry chemical physics* : PCCP, 13 (2011) 16762-16771.

[66] S. Gilman, 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, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 70-80.

[67] N. Lebedeva, M. Koper, J.M. Feliu, R. van Santen, Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes, *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B*, 106 (2002).

[68] M.J.S. Farias, E. Herrero, 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*, 117 (2013) 2903-2913.

[69] K. Kodama, Y. Morimoto, D.S. Strmcnik, N.M. Markovic, The role of non-covalent interactions on CO bulk oxidation on Pt single crystal electrodes in alkaline electrolytes, *Electrochimica Acta*, 152 (2015) 38-43.

[70] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 6819-6829.

[71] P. Rodriguez, D. Plana, D.J. Fermin, M.T.M. Koper, New insights into the catalytic activity of gold nanoparticles for CO oxidation in electrochemical media, *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 182-189.

[72] B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi, A.J. Arvia, The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 691-704.

[73] G. García, M.T.M. Koper, Mechanism of electro-oxidation of carbon monoxide on stepped platinum electrodes in alkaline media: a chronoamperometric and kinetic modeling study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 11437-11446.

[74] P.M. María Escudero-Escribano, Martin H. Hansen, Ulrik G. Vej-Hansen, Amado Velázquez-Palenzuela, Vladimir Tripkovic, Jakob Schiøtz, Jan Rossmeisl, Ifan E. L. Stephens, Ib Chorkendorff, Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction, *Science* 352 (2016) 73-76.

- [75] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
- [76] C. Roth, A.J. Papworth, I. Hussain, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2005) 79-85.
- [77] Á. Vass, I. Borbáth, I. Bakos, Z. Pászti, G. Sáfrán, A. Tompos, Stability issues of CO tolerant Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: comparison of Pt/Ti<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-C with PtRu/C, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 126 (2019) 679-699.
- [78] T.B. Pedersen, Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry, *Electrochimica Acta Sp. Iss.*, 52 (2007) 5512-5516.
- [79] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, Ligand Effects and Their Impact on Electrocatalytic Processes Exemplified with the Oxygen Evolution Reaction (OER) on RuO<sub>2</sub>(110), *ChemElectroChem*, 2 (2015) 707-713.
- [80] R.L.R. R. A. Rightmire, D. L. Booss, D. L. Beals, Ethyl Alcohol Oxidation at Platinum Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 242-247.
- [81] B.I. Podlovchenko, O.A. Petry, A.N. Frumkin, H. Lal, The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 11 (1966) 12-25.
- [82] K.D. Snell, A.G. Keenan, Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at a platinum electrode in aqueous acid solution, *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1339-1344.
- [83] C. Liang, T.C. Franklin, The electrolytic oxidation of simple aldehydes and alcohols at platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 517-530.
- [84] S.V. Kalcheva, M.V. Christov, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode: II. The effect of acetaldehyde on the processes of formation and removal of the surface oxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 55 (1974) 223-230.
- [85] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, Ethanol, Acetaldehyde and Acetic Acid Adsorption/Electrooxidation on a Pt Thin Film Electrode under Continuous Electrolyte

Flow: An in Situ ATR-FTIRS Flow Cell Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9850-9864.

[86] A. Wieckowski, J. Sobrowski, P. Zelenay, K. Franaszczuk, Adsorption of acetic acid on platinum, gold and rhodium electrodes, *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1111-1119.

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

[88] J. Flórez-Montaño, G. García, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, G.A. Planes, E. Pastor, Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up, *Electrochimica Acta*, 209 (2016) 121-131.

[89] A.F. Lee, D.E. Gawthrope, N.J. Hart, K. Wilson, A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{111}, *Surface Science*, 548 (2004) 200-208.

[90] H.-F. Wang, Z.-P. Liu, Selectivity of Direct Ethanol Fuel Cell Dictated by a Unique Partial Oxidation Channel, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 12157-12160.

[91] Z.-F. Xu, Y. Wang, Effects of Alloyed Metal on the Catalysis Activity of Pt for Ethanol Partial Oxidation: Adsorption and Dehydrogenation on Pt<sub>3</sub>M (M = Pt, Ru, Sn, Re, Rh, and Pd), *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 20565-20571.

[92] M.H. Shao, R.R. Adzic, Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2415-2422.

[93] R. Kavanagh, X.-M. Cao, W.-F. Lin, C. Hardacre, P. Hu, Origin of Low CO<sub>2</sub> Selectivity on Platinum in the Direct Ethanol Fuel Cell, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 1572-1575.

[94] J.L. Rodríguez, E. Pastor, X.H. Xia, T. Iwasita, Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study, *Langmuir*, 16 (2000) 5479-5486.

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

- [96] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleyn, V. Rosca, M.T.M. Koper, Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 19080-19087.
- [97] G. Wu, R. Swaidan, G. Cui, Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 180-188.
- [98] G. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *Journal of Electroanalytical Chemistry - J ELECTROANAL CHEM*, 578 (2005) 315-321.
- [99] A.A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7951-7960.
- [100] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berná, E. Herrero, J.M. Feliu, Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes, *Faraday Discussions*, 140 (2009) 379-397.
- [101] J. Shin, W.J. Tornquist, C. Korzeniewski, C.S. Hoaglund, Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes, *Surface Science*, 364 (1996) 122-130.
- [102] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berná, E. Herrero, J.M. Feliu, The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 9114-9123.
- [103] S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, The Influence of Surface Structure on Selectivity in the Ethanol Electro-oxidation Reaction on Platinum, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 1122-1125.
- [104] T. Sheng, W.-F. Lin, S.-G. Sun, Elucidation of the surface structure–selectivity relationship in ethanol electro-oxidation over platinum by density functional theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 15501-15504.
- [105] A. Garritz, K. Padilla, ACS, Química. Un proyecto de la American Chemical Society, *Educación Química*, 17 (2018) 488.

- [106] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells, *Topics in Catalysis*, 46 (2007) 285-305.
- [107] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 111-116.
- [108] W. Reitz, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, (Volume 2) W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors), *Materials and Manufacturing Processes*, 22 (2007) 789-789.
- [109] T. Iwasita, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, (Volume 2) W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors), in: W. Reitz (Ed.) *Materials and Manufacturing Processes*, Taylor & Francis 2007, pp. 603-622.
- [110] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H.A. Gasteiger, New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 2255-2260.
- [111] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 365-372.
- [112] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt, *Surface Science*, 335 (1995) 353-360.
- [113] C.F. Chou, T.C. Chou, Paired electrooxidation IV. Decarboxylation of sodium gluconate to D-arabinose, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 741-745.
- [114] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- [115] X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2736-2753.
- [116] O. Petrii, Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: A representative review, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12 (2008) 609-642.
- [117] A.G. Hubert, M. Nenad, N.R. Philip, J.C. Elton, Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 1795-1803.

- [118] H. Massong, H. Wang, G. Samjeské, H. Baltruschat, The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 701-707.
- [119] L. Chen, L. Lu, H. Zhu, Y. Chen, Y. Huang, Y. Li, L. Wang, Improved ethanol electrooxidation performance by shortening Pd–Ni active site distance in Pd–Ni–P nanocatalysts, *Nature Communications*, 8 (2017) 14136.
- [120] R. Bavand, Q. Wei, G. Zhang, S. Sun, A. Yelon, E. Sacher, PtRu Alloy Nanoparticles. 2. Chemical and Electrochemical Surface Characterization for Methanol Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 23120-23128.
- [121] J.L. Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, 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*, 88 (2009) 505-514.
- [122] Z. Jusys, R.J. Behm, Methanol Oxidation on a Carbon-Supported Pt Fuel Cell Catalyst A Kinetic and Mechanistic Study by Differential Electrochemical Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 10874-10883.
- [123] S.A. Pushkarev, V.I. Pushkareva, A.N. Ivanova, P.S. du Preez, D. Bessarabov, G.R. Chumakov, G.V. Stankevich, N.V. Fateev, A.A. Evdokimov, A.S. Grigoriev, Pt/C and Pt/SnOx/C Catalysts for Ethanol Electrooxidation: Rotating Disk Electrode Study, *Catalysts*, 9 (2019).
- [124] T. Herranz, M. Ibáñez, J.L. Gómez de la Fuente, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, A. Cabot, S. Rojas, In Situ Study of Ethanol Electrooxidation on Monodispersed Pt<sub>3</sub>Sn Nanoparticles, *ChemElectroChem*, 1 (2014) 885-895.
- [125] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies\* 1, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (2004) 81-89.
- [126] E. Antolini, 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*, 55 (2010) 6485-6490.

- [127] C. Dupont, Y. Jugnet, D. Loffreda, Theoretical Evidence of PtSn Alloy Efficiency for CO Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 9129-9136.
- [128] V. Radmilovic, T.J. Richardson, S.J. Chen, P. Rossjr, Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization, *Journal of Catalysis - J CATAL*, 232 (2005) 199-209.
- [129] L. Jiang, L. Colmenares, Z. Jusys, G.Q. Sun, R.J. Behm, Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnOx/C catalysts with varied Pt:Sn ratio, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 53 (2007) 377-389.
- [130] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH in acid medium, *Catalysis Today*, 160 (2011) 28-38.
- [131] S. Zignani, E. Gonzalez, V. Baglio, S. Siracusano, A. Aricò, Investigation of a Pt<sub>3</sub>Sn/C Electro-Catalyst in a Direct Ethanol Fuel Cell Operating at Low Temperatures for Portable Applications, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012).
- [132] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, Alloys and oxides on carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 3394-3401.
- [133] S. García-Rodríguez, M. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Controlled synthesis of carbon-supported Pt 3Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol, *Journal of Power Sources - J POWER SOURCES*, 195 (2010) 5564-5572.
- [134] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin, Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5384-5389.
- [135] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn catalysts: A quantitative DEMS study, *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 351-359.
- [136] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn electrocatalysts, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 98-103.

- [137] A. Geraldes, D. Silva, J. Silva, O. Sá, E. Spinacé, A. oliveira neto, M. Santos, Palladium and palladium-tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 275 (2015) 189-199.
- [138] J.B. Xu, T.S. Zhao, Y.S. Li, W.W. Yang, Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9693-9700.
- [139] S. Li, J. Ma, H. Huo, J. Jin, J. Ma, H. Yang, Ionic liquids-noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: A promising electrocatalyst for ethanol electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12358-12368.
- [140] X. Chen, C. Si, Y. Wang, Y. Ding, Z. Zhang, Multicomponent platinum-free nanoporous Pd-based alloy as an active and methanol-tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Nano Research*, 9 (2016) 1831-1843.
- [141] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 4183-4206.
- [142] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 915-931.
- [143] L. Ma, D. Chu, R. Chen, Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 11185–11194.
- [144] Y.-Y. Yang, J. Ren, Q.-X. Li, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, W.-B. Cai, Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 798-803.
- [145] U. Martinez, A. Serov, M. Padilla, P. Atanassov, Mechanistic insight into oxide-promoted palladium catalysts for the electro-oxidation of ethanol, *ChemSusChem*, 7 (2014) 2351-2357.
- [146] A. Brouzgou, A. Podias, P. Tsiakaras, PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review, *Journal of Applied Electrochemistry*, 43 (2013) 119-136.



- [147] C. Peng, Y. Hu, M. Liu, Y. Zheng, Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: High electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 278 (2015) 69-75.
- [148] A.N. Geraldes, D.F. da Silva, E.S. Pino, J.C.M. da Silva, R.F.B. de Souza, P. Hammer, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, M.C. dos Santos, Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation, *Electrochimica Acta*, 111 (2013) 455-465.
- [149] L.-k. Tsui, C. Zafferoni, A. Lavacchi, M. Innocenti, F. Vizza, G. Zangari, Electrocatalytic activity and operational stability of electrodeposited Pd–Co films towards ethanol oxidation in alkaline electrolytes, *Journal of Power Sources*, 293 (2015) 815-822.
- [150] P. Mukherjee, P.S. Roy, K. Mandal, D. Bhattacharjee, S. Dasgupta, S.K. Bhattacharya, Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media, *Electrochimica Acta*, 154 (2015) 447-455.
- [151] H. Na, L. Zhang, H. Qiu, T. Wu, M. Chen, N. Yang, L. Li, F. Xing, J. Gao, A two step method to synthesize palladium–copper nanoparticles on reduced graphene oxide and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol, *Journal of Power Sources*, 288 (2015) 160-167.
- [152] M.S. Ahmed, S. Jeon, Highly Active Graphene-Supported Ni<sub>x</sub>Pd<sub>100-x</sub> Binary Alloyed Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in an Alkaline Media, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 1830-1837.
- [153] A.N. Geraldes, D. Furtunato da Silva, J.C. Martins da Silva, O. Antonio de Sá, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Coelho dos Santos, Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 275 (2015) 189-199.
- [154] L. Ma, H. He, A. Hsu, R. Chen, PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 241 (2013) 696-702.
- [155] E.A. Monyoncho, S. Ntais, F. Soares, T.K. Woo, E.A. Baranova, Synergetic effect of palladium–ruthenium nanostructures for ethanol electrooxidation in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 287 (2015) 139-149.

- [156] T. Jurzinsky, P. Kammerer, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tübke, Investigation of ruthenium promoted palladium catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 303 (2016) 182-193.
- [157] B. Wu, N. Zheng, Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications, *Nano Today*, 8 (2013) 168-197.
- [158] J.W. Hong, D. Kim, Y.W. Lee, M. Kim, S.W. Kang, S.W. Han, Atomic-Distribution-Dependent Electrocatalytic Activity of Au–Pd Bimetallic Nanocrystals, *Angewandte Chemie*, 123 (2011) 9038-9042.
- [159] S. Cheong, J.D. Watt, R.D. Tilley, Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis, *Nanoscale*, 2 (2010) 2045-2053.
- [160] Y. Xiong, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3385-3391.
- [161] Z. Bai, L. Yang, L. Li, J. Lv, K. Wang, J. Zhang, A Facile Preparation of Hollow Palladium Nanosphere Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 10568-10573.
- [162] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Catalytic Properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 7850-7854.
- [163] Y. Wang, S.-I. Choi, X. Zhao, S. Xie, H.-C. Peng, M. Chi, C.Z. Huang, Y. Xia, Polyol Synthesis of Ultrathin Pd Nanowires via Attachment-Based Growth and Their Enhanced Activity towards Formic Acid Oxidation, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 131-139.
- [164] H. Hu, Z. Jiao, J. Ye, G. Lu, Y. Bi, Highly efficient hydrogen production from alkaline aldehyde solutions facilitated by palladium nanotubes, *Nano Energy*, 8 (2014) 103-109.
- [165] X. Yin, X. Liu, Y.-T. Pan, K.A. Walsh, H. Yang, Hanoi Tower-like Multilayered Ultrathin Palladium Nanosheets, *Nano Letters*, 14 (2014) 7188-7194.
- [166] Y.-T. Pan, X. Yin, K.S. Kwok, H. Yang, Higher-Order Nanostructures of Two-Dimensional Palladium Nanosheets for Fast Hydrogen Sensing, *Nano Letters*, 14 (2014) 5953-5959.
- [167] J. Willsau, J. Heitbaum, Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface potential shifts by dems, *Electrochimica Acta*, 31 (1986) 943-948.

- [168] B. Beden, M.C. Morin, F. Hahn, C. Lamy, “In situ” analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 229 (1987) 353-366.
- [169] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.M. Leger, Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 127 (1981) 75-85.
- [170] L.-W.H. Leung, S.-C. Chang, M.J. Weaver, Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 266 (1989) 317-336.
- [171] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, A sniffers study of ethanol oxidation on platinum, *Electrochimica Acta*, 34 (1989) 1073-1079.
- [172] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R.L. Behrens, D.D. Dlott, A. Wieckowski, Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes, *Journal of Catalysis*, 278 (2011) 181-188.
- [173] Z.-Y. Zhou, Q. Wang, J.-L. Lin, N. Tian, S.-G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7995-7999.
- [174] W.J. Pech-Rodríguez, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T.W. Napporn, F.J. Rodríguez-Varela, Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 654-662.
- [175] M.R. Guascito, D. Chirizzi, E. Filippo, F. Milano, A. Tepore, Synthesis and characterization of Te nanotubes decorated with Pt nanoparticles for a fuel cell anode/cathode working at a neutral pH, *Catalysts*, 9 (2019).
- [176] M. Retuerto, L. Pascual, F. Calle-Vallejo, P. Ferrer, D. Gianolio, A.G. Pereira, Á. García, J. Torrero, M.T. Fernández-Díaz, P. Bencok, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media, *Nature Communications*, 10 (2019).



## **Capítulo 2.**

# **MÉTODOS**

# **EXPERIMENTALES**



En este capítulo se describirán los métodos experimentales utilizados para el desarrollo de ésta Tesis doctoral. La síntesis de los catalizadores, así como las técnicas de caracterización físico-química, electroquímicas y de espectroscopia han sido realizadas en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

## 2.1 Síntesis de catalizadores

Durante la tesis principalmente se han sintetizado tres catalizadores: (i) nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Sn, (ii) Pd nanosheets y (iii) nanopartículas Pd/C y PdM/C (M = Ni, Ru), por métodos químicos sencillos. El resto de catalizadores estudiados son catalizadores comerciales y han sido: obtenidos de Alfa Aesar Pt/C (HiSPEC 60%) y PtRu/C (HiSPEC 30%); y de Sigma Aldrich Pd/C (10%) y Pd NPs (99,95%).

### (i) Síntesis de nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Sn [1]

En un matraz redondo provisto de reflujo, se mezclaron 2 ml de ácido oleico (OA, 90%, Alfa Aesar) y 15 ml de 1-octadeceno (ODE, 90%, Sigma Aldrich) bajo flujo de Ar y agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente y otros 30 minutos a 120 °C [1]. Por otro lado, se preparó una disolución 0,15 mM de acetilacetato de Pt(II) (Pt(acac)<sub>2</sub>, 49,0-49,8% w/w, Johnson Matthey) y 0,05 mM de acetilacetato de Sn(II) (Sn(acac)<sub>2</sub>, 99,9%, Sigma Aldrich) en benzil éter (BE, 98% Sigma Aldrich). Para ello, se agregaron 0,11 ml de una disolución de 0,5 ml de Sn(acac)<sub>2</sub> en 4,5 ml de BE a una disolución de 0,059 g de Pt(acac)<sub>2</sub> en 5 ml de BE. La mezcla de OA y ODE se llevó a 220°C, a esa temperatura se agregaron 3 ml de oleilamina (OAm, Sigma Aldrich) y la disolución de Pt(acac)<sub>2</sub> y Sn(acac)<sub>2</sub> en BE preparada previamente, bajo atmosfera de Ar y agitación continua (la disolución cambió su color anaranjado a negro en unos pocos segundos, indicando la nucleación). La temperatura se elevó con rampa de temperatura de +2°C/min hasta una temperatura máxima de 280°C. La mezcla se mantuvo durante 1 h a esta temperatura y se enfrió a temperatura ambiente. Las nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Sn formadas se separaron y recogieron mediante adición de isopropanol y centrifuga, y se lavaron 5 veces con una mezcla de isopropanol y hexano. Por último se secaron a 80°C.

### (ii) Síntesis de Pd *nanosheets*

En una síntesis típica, se disolvieron 10 mg de acetilacetato de Pd(II)(Pd(acac)<sub>2</sub>, 99%, Sigma Aldrich) en 7 ml de ácido fórmico (FA, 98-100%, Sigma Aldrich) en un vial de vidrio de 15 ml. Se agregaron 170 mg de óxido de trioctilfosfina (TOPO, 99%, Sigma Aldrich) y 10 mg de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, ≥ 98%, Sigma Aldrich) a la disolución y se agitaron vigorosamente durante 30 minutos. Se calentó la mezcla a 30°C en un baño de agua durante 20 minutos y se desoxigenó la mezcla completamente burbujeando Ar. Dentro de una campana extractora, en una habitación bien ventilada, se borboteó la disolución con monóxido de carbono (CO) durante 10 minutos hasta saturación y se selló el vial con parafilm y se dejó reposar en el baño de agua durante 24 h para asegurar la lenta reducción de Pd(II) a causa del CO, lo que induce la formación de partículas de negro de paladio. El sólido se recuperó y se lavó tres veces en acetona y etanol con sonicación.

### (iii) Síntesis de nanopartículas Pd/C y PdM/C (M = Ni, Ru)

Los catalizadores Pd/C con un 50% en peso de Paladio y PdM/C (M = Ni, Ru) con 40% en peso de metal y soportados en carbón Vulcan XC72R se han preparado mediante un método de impregnación modificado en agua ultrapura (sistema Milli-Q, Millipore, 18,2 MΩ cm) [2]. Los materiales utilizados para la síntesis de estos catalizadores se describen a continuación. El cloruro de paladio (II) (PdCl<sub>2</sub>, 99,9%), el cloruro de níquel (II) hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>, 98%) y el de cloruro de rutenio (III) hidratado (RuCl<sub>3</sub>, 99,9%) se han adquirido de Alfa Aesar. El ácido clorhídrico (32%) y el citrato trisódico dihidratado (Na<sub>3</sub>Cit, 99%) se ha adquirido de Panreac. El borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>, 99%) se adquirió de Aldrich. El carbón Vulcan XC72R ha sido donado por Cabot Corp.

Para la preparación de Pd/C, se ha preparado una disolución de ácido cloropaladico (0,06 M) disolviendo en proporciones estequiométricas PdCl<sub>2</sub> y HCl en agua. También se ha añadido una cantidad de citrato de sodio en esta disolución, que actúa como agente protector, con una relación citrato:paladio de 2:1. Todo se ha agregado sobre una suspensión de carbón Vulcan XC72R en agua (180 ml). La relación de peso Pd:C es 50:50. Esta suspensión se ha mantenido bajo agitación vigorosa durante 5 h para después



añadir gota a gota un exceso estequiométrico de 1,5 veces de disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  1,0 M a la suspensión agitada con el fin de reducir los precursores metálicos. La reacción se ha mantenido durante 12 h, se ha filtrado la suspensión para recuperar el sólido, que se ha lavado con agua y se ha secado durante 12 h a 60 °C.

Los catalizadores de PdM/C se han obtenido de manera similar al mezclar la disolución de ácido cloropaldico con 0,06 M  $\text{RuCl}_3$  o 0.06 M de  $\text{NiCl}_2$  según el caso en agua con relación de 12:1 de Pd:M. El citrato de sodio se ha disuelto en la cantidad apropiada para estas soluciones (relación molar  $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Metal} = 2:1$ ) y se ha añadido a una suspensión de carbono Vulcan XC72R en agua (180 ml). La relación de metal:carbono en estas suspensiones ha sido de 40:60. El resto del procedimiento de lavado y recuperación del sólido es igual al seguido para Pd/C.

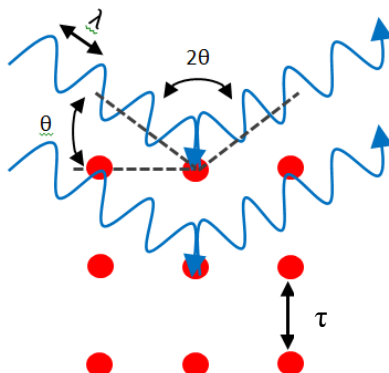
## 2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los catalizadores policristalinos utilizados durante la tesis se analizaron mediante difracción de rayos X en polvo (DRX). La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite el estudio de las estructuras cristalinas presentes en las muestras. La técnica es útil para el seguimiento de la composición, la cristalinidad, la pureza y en algunos casos se ha usado para determinar el tamaño de partícula.

La aplicación de la técnica irradia rayos X monocromáticos sobre la muestra. Para ello, un ánodo de Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) sometido a alta tensión emite un haz de rayos X que incide sobre el material con un ángulo ( $\theta$ ), y que es dispersado por el propio material formando un ángulo  $2\theta$  respecto al rayo incidente. La técnica se basa en la periodicidad de las redes tridimensionales formadas por los átomos de los compuestos cristalinos. Debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X, se producen interferencias constructivas si el camino recorrido por un rayo reflejado en un plano difiere del camino recorrido por el rayo reflejado en el plano siguiente de la red cristalina un número entero de longitudes de onda (Figura 2.1). Bajo las mismas condiciones, de acuerdo con la ley de Bragg (ecuación 2.1) [3, 4], cada compuesto cristalino da un único difractograma considerado como la "huella dactilar" para cada sólido ordenado.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

En una mezcla de compuestos, cada uno produce su propio difractograma independientemente de los otros compuestos, por lo que la técnica permite identificar por separado los compuestos de la mezcla.



**Figura 2.1.** Interacción del haz de rayos X con un cristal.

El tamaño promedio de cristal ( $\tau$ ) en la muestra de polvo se puede obtener de la ecuación de Debye-Scherrer [5]:

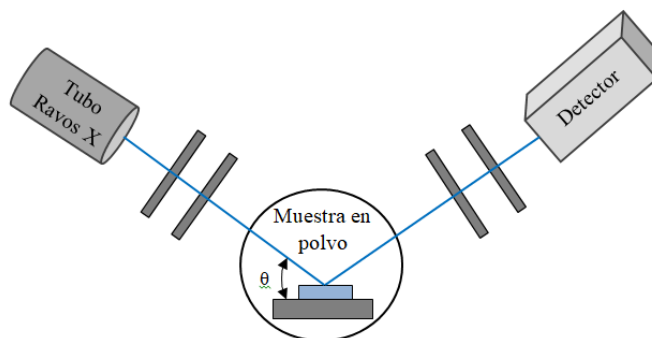
$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

La ecuación establece que los picos de separación estrechos corresponden a partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos más anchos corresponden a partículas pequeñas y amorfas. De acuerdo con el tratamiento matemático de la ecuación, es el tamaño del cristal el que influye en el ancho de la línea de difracción. Sin embargo, hay más parámetros influyentes, como los instrumentales y agentes son causados por los cristales no ideales (deformaciones cristalinas) [6].

Además, estas líneas de difracción pueden experimentar desplazamientos debido a la aparición de soluciones sólidas que producen el reemplazamiento de uno de los átomos originales en una red cristalina por otro átomo de diferente tamaño, lo que produce

variaciones en los parámetros de la red, en las distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ), y por lo tanto, según la ecuación de Bragg, en la posición del ángulo para la máxima difracción ( $\theta$ ).

Para los análisis de DRX se ha utilizado un difractómetro Siemens D500 (Bruker D8 Advance) con radiación  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  del Cu en configuración Bragg-Brentano, con la muestra dispuesta en un portamuestras plano en un goniómetro provisto de un detector de centelleo. El haz se colima con dos rendijas antes y dos después de la muestra. Se realiza un barrido por pasos en función de  $2\theta$ . Los difractogramas se han realizado para valores de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $64^\circ$  en pasos de  $0.1^\circ$  con tiempos de contaje de 1,5 s por paso para medidas rápidas (identificación de fases) y entre  $10^\circ$  y  $120^\circ$  en pasos de  $0,05^\circ$  con tiempos de contaje de 4 s por paso para difractogramas que se estudiaron en detalle (caracterización estructural). Se utilizaron aproximadamente 20 mg de muestra bien molida que se extienden en un portamuestras de vidrio. Los datos (número de cuentas para cada paso) se obtienen en formato electrónico en un ordenador conectado al difractómetro. Para obtener información más precisa del diagrama de rayos X, en algunos casos se ha utilizado el ajuste mediante el método de Rietveld [7].



**Figura 2.2.** Esquema del difractómetro utilizado para la difracción de rayos X, Siemens D500.

### 2.3 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca

las longitudes de onda entre 0,7 y 1.000  $\mu\text{m}$  [8]. Esta región se subdivide en tres regiones: infrarrojo cercano (NIR; de longitud de onda 0,7  $\mu\text{m}$  – 2,5  $\mu\text{m}$ ), infrarrojo medio (MIR; 2,5  $\mu\text{m}$  – 25  $\mu\text{m}$ ) e infrarrojo lejano (FIR; 25  $\mu\text{m}$  – 1.000  $\mu\text{m}$ ) o expresado en número de ondas, 4.000  $\text{cm}^{-1}$  – 14.300  $\text{cm}^{-1}$ , 400  $\text{cm}^{-1}$  – 4.000  $\text{cm}^{-1}$  y 10  $\text{cm}^{-1}$  – 400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La radiación IR fue descubierta en el año 1800 por William Herschel, en un intento por determinar el calor asociado a las diferentes regiones del espectro de radiación visible, expuso un conjunto de termómetros de mercurio sobre los diferentes colores en los que se descomponía la luz solar al atravesar un prisma de vidrio, donde encontró que existía una radiación invisible, más allá del extremo rojo del espectro solar, que transportaba calor. Esta radiación, que inicialmente se llamó radiación térmica, posteriormente se denominó radiación infrarroja, nombre que se atribuye a Becquerel. La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes (un metileno en un hidrocarburo,  $\text{CH}_2$ ; un carbonilo en una cetona,  $\text{C}=\text{O}$ ; o un hidroxilo en un alcohol,  $\text{OH}$ ; son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja procedente de la muestra medida en función del número de ondas. En el eje de abscisas se representan números de ondas. En el eje de ordenadas se representa absorbancia o transmitancia. La transmitancia ( $T$ ) se define como la relación entre la intensidad de radiación de una determinada longitud de onda que emerge de la muestra ( $I$ ) y la que esta recibe ( $I_0$ ). Lo habitual es representar la transmitancia porcentual (% $T$ ):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.3)$$

$$\%T = 100T \quad (2.4)$$

Los IR se basa en los principios de vibración de dos núcleos en una molécula diatómica puede representarse por el movimiento periódico de una sola partícula de masa  $m$ , cuyo desplazamiento  $x$  desde su posición de equilibrio es igual a la variación de la distancia

interatómica. La masa  $m$  se denomina masa reducida y está relacionada con las masas  $m_1$  y  $m_2$  de los dos núcleos mediante la siguiente expresión:

$$1/m = 1/m_1 + 1/m_2 \quad (2.5)$$

En el modelo de oscilador armónico, la energía potencial de este sistema viene dada por la parábola:

$$V = 1/2 Kx^2 \quad (2.6)$$

donde  $K$  es la constante de fuerza del oscilador. En este caso, en términos de mecánica clásica, la posición  $x$  del oscilador en función del tiempo viene representada por una función seno. En la descripción mecanocuántica, los niveles energéticos (vibracionales), que son solución de la ecuación de Schrödinger, vienen dados por la expresión:

$$E_v = hc\omega(v + 1/2) \quad (2.7)$$

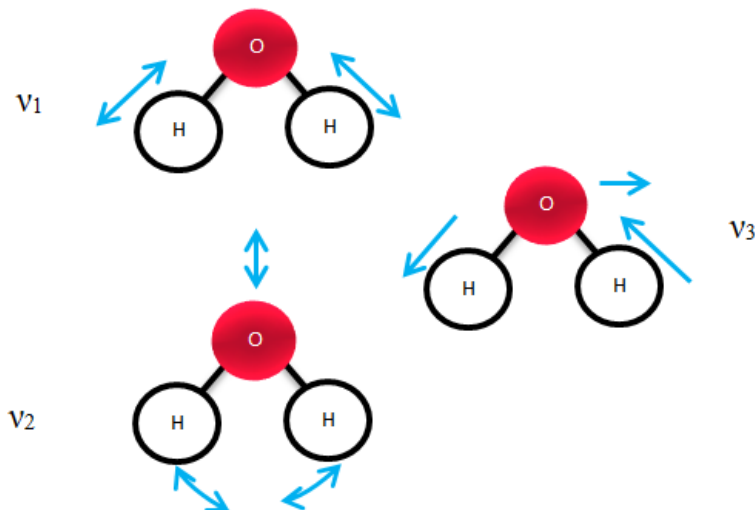
donde  $v$  es el número cuántico vibracional, que puede tomar los valores 0, 1, 2, 3, ... y  $\omega$  es el número de ondas de la vibración, que está relacionado con la constante de fuerza y la masa reducida por la expresión siguiente:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2.8)$$

Además de la vibración del enlace entre dos átomos, en una molécula poliatómica, el conjunto de movimientos oscilatorios de todos los núcleos se puede representar como una superposición de una serie de vibraciones armónicas o modos normales de vibración. En la Figura 10 se ilustran los modos normales de vibración de  $H_2O$ .

Los modos de vibración en los que todas las propiedades de simetría de la molécula se mantienen se denominan simétricos como es el caso de los modos  $v_1$  y  $v_2$ . Los modos vibracionales para los que se pierde algún elemento de simetría se denominan antisimétricos, modo  $v_3$  en la Figura 2.3.

Los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$  se denominan modos de tensión y el modo  $\nu_2$ , de flexión.



**Figura 2.3.** Modos normales de vibración en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Comparando los espectros de numerosos compuestos orgánicos, se ha observado una correlación entre la presencia de un determinado tipo de enlace (O–H, N–H, C–H, C=C, C≡N, C=O, etc.) en distintas moléculas y la presencia de bandas de absorción muy similares en el infrarrojo, es decir, cada grupo funcional vibra de forma independientemente, con una frecuencia característica. Esto se debe a que un enlace químico tiene una gran entidad propia, por tanto, la estructura electrónica y su constante de fuerza para un mismo grupo funcional son muy parecidas para distintas moléculas a las que pertenecen.

El elemento principal de un espectrómetro es el dispositivo que permite seleccionar o discriminar la radiación de diferentes longitudes de onda. Los primeros instrumentos comerciales utilizaron como monocromadores elementos dispersivos. Los prismas se emplearon en los equipos comerciales desde aproximadamente el año 1940 y en 1955 se introdujeron las rejillas de difracción. A partir de 1960 empezó a introducirse un método totalmente distinto, basado en la interferencia entre dos haces de radiación: la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En la actualidad son los equipos que se emplean fundamentalmente en espectroscopia infrarroja. Un espectrómetro de IR consta principalmente de tres partes:

- Fuente: aunque existen diversas fuentes que son utilizadas para las diferentes regiones del IR, en el caso que nos ocupa, para seguir reacciones electroquímicas de oxidación de alcoholes, los espectrómetros utilizados están equipados con fuentes de radiación continua en el intervalo de longitudes de onda correspondiente al MIR. Adicionalmente, un láser de He - Ne (longitud de onda: 632,8 nm), se utiliza como referencia para el calibrado de las longitudes de onda.

- Detector: Los detectores térmicos, registran un aumento de temperatura como resultado de la radiación incidente y lo convierten en una señal eléctrica. En estos detectores, la respuesta es proporcional al flujo de radiación incidente e independiente de la longitud de onda. Un detector térmico utilizado comúnmente en los espectrómetros FTIR es el detector DTGS. La respuesta de estos detectores presenta unas fluctuaciones que se denominan ruido, que son mayores al aumentar su temperatura. Por este motivo, hoy en día se usan cada vez con más detectores que trabajan a temperaturas inferiores, refrigerados por nitrógeno líquido (77 K) como el MCT, que tienen bajos niveles de ruido aunque en intervalos de longitudes de onda restringidos.

- Interferómetro: El desarrollo de la espectroscopía FTIR fue posible a partir de los estudios de Michelson, quien en 1891 construyó un interferómetro de doble haz, en el que están basados la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopía IR. El interferómetro de Michelson es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados. Para el recorrido de sendos caminos ópticos el interferómetro dispone de dos espejos planos perpendiculares entre sí, uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a una velocidad constante. Entre los dos espejos se sitúa el elemento separador o divisor del haz, donde parte de la radiación que llega de la fuente se refleja hacia uno de los espejos y parte se transmite hacia el otro espejo. Después de reflejarse en los espejos planos, los haces vuelven al separador, se recombinan y, de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. La intensidad radiación que emerge del interferómetro se registra en función de la posición del espejo móvil, presentando

máximos y mínimos en función de los fenómenos de interferencia producidos. . Este patrón de interferencia se denomina interferograma y contiene la información espectral del conjunto de las longitudes de onda del espectro. La transformada de Fourier del interferograma es el espectro FTIR.

La principal ventaja de la espectroscopia FTIR es que el interferómetro genera un espectro con una relación señal/ruido muy superior para un mismo tiempo de adquisición debido a que recibe simultáneamente información de todas las longitudes de onda del espectro, mientras que en un equipo dispersivo, cada punto del espectro se va registrando sucesivamente. Por otra parte, en los espectrómetros FTIR la intensidad del haz puede ser mayor que en un equipo dispersivo, lo que también contribuye a mejorar la relación señal/ruido. Otra ventaja que presenta la espectroscopia FTIR es su mayor precisión en la longitud de onda. Además de estas ventajas, los espectrómetros FTIR, a diferencia de los equipos dispersivos, proporcionan una resolución constante en todo el espectro, no presentan los efectos de polarización de la luz que son típicos de las redes de difracción.

El modo más común y sencillo de medir el espectro de una muestra es por transmisión, tanto para muestras gaseosas como líquidas y sólidas. Sin embargo, a veces no es posible el experimento de transmisión porque la muestra dispersa la radiación o porque está depositada sobre un soporte que absorbe la radiación infrarroja, en los que se usan otros métodos como reflectancia total atenuada (ATR) o la reflectancia difusa (DRIFTS). Por último, también existen métodos que combinan la espectroscopia infrarroja con otras técnicas, como por ejemplo, la usada en este trabajo, la espectroscopia infrarroja *in situ* acoplada a una celda electroquímica. La configuración experimental para esta técnica en los experimentos para FTIR acoplados a una celda electroquímica realizados durante esta tesis, se explicará en el apartado 2.7.5.

### **2.3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)**

La espectroscopia de infrarrojo de reflectancia difusa es un tipo de espectroscopia infrarroja (IR), se ha utilizado durante la tesis para el estudio de materiales opacos que absorben gran parte de la radiación y difíciles de compactar [9]. La muestra se sitúa en un



porta-muestras dentro de una celda que permite la circulación de gases o líquidos a través de la muestra. Dispone de un sistema llamado domo, de cierre hermético con dos ventanas por las que entra y sale la radiación IR. Una parte de la radiación infrarroja que incide sobre la muestra es absorbida parcialmente, mientras otra parte es reflejada por cada partícula. Al encontrarse las partículas orientadas de forma aleatoria, la radiación reflejada se dispersa en todas las direcciones. Se usa un espejo elipsoidal que focaliza la energía infrarroja de la radiación dispersada a través de la ventana de salida de la redición, para posteriormente conducirla al detector. La disposición de la técnica tiene como ventaja es que permite realizar estudios *in situ* mientras a través de la muestra se hace circular una corriente gaseosa reactiva de interés catalítico.

Los espectros de infrarrojos (DRIFT) utilizando moléculas sonda en condiciones no electroquímicas se han obtenido con un espectrómetro Jasco FTIR-6300A equipado con un detector MCT refrigerado por N<sub>2</sub> líquido. Previamente a la medida se realiza un background de KBr, bajo un caudal de 20 ml min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a 200°C. Una vez obtenido el background, los espectros se registraron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y una acumulación de 256 exploraciones. Las muestras se molieron finamente y se colocaron en un crisol de cerámica en la cámara DRIFT sobre una base de KBr. Primero, se lanzaron 20 ml min<sup>-1</sup> de He puro a través de la cámara a 80°C durante 0,5 h para eliminar el agua adsorbida de la muestra. La temperatura se fija a 25°C y los espectros DRIFT se registran a diferentes temperaturas. Para los registros de funcionalización de carbones, el flujo de CO fue de 20 ml min<sup>-1</sup> durante 2 minutos a 25°C.

Los experimentos DRIFT *in situ* acoplados a una celda electroquímica se describirán en la sección 2.7.5

### **2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis térmico permite estudiar el comportamiento de los materiales en función de la temperatura. Al calentar un material, éste puede sufrir variaciones en su estructura o en su composición. Varias técnicas se engloban bajo este término, en las cuales se investiga la variación de algún parámetro físico en función de la temperatura en una determinada atmósfera. En el análisis termogravimétrico (TGA) se mide la variación en el peso de una

muestra cuando es sometida a un calentamiento en una atmósfera controlada. Dependiendo de si se produce pérdida o ganancia de masa se obtiene información sobre distintos procesos como la deshidratación, descomposición, reducción, vaporización, oxidación... Un termograma registra la variación del peso con respecto a la temperatura (usando una variación controlada de la temperatura con el tiempo), o respecto al tiempo a una temperatura constante (experimentos isotérmicos). Si se representa la derivada de este termograma, se obtiene información de la temperatura a la que la velocidad de pérdida másica es máxima. En este caso, a veces se pone en evidencia la existencia de dos procesos distintos que contribuyen a la pérdida de masa, por lo que se superponen sus picos [10].

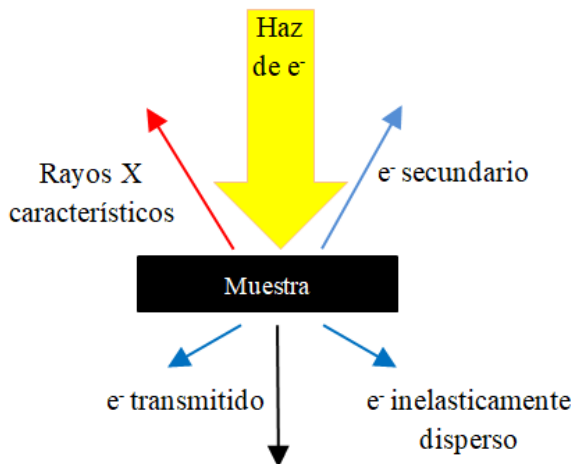
Las medidas se han realizado en una balanza Mettler Toledo, TGA/SDTA 851e, de diseño horizontal cuya resolución es de 1  $\mu\text{g}$ . dispone de un horno cilíndrico con un calentamiento máximo de temperatura de 1100°C. La precisión a la temperatura máxima es de  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ . La muestra se ha colocado en un crisol de alúmina de 70  $\mu\text{L}$ , y se realiza una rampa de calentamiento de 10  $^\circ\text{Cmin}^{-1}$  bajo atmosferas de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  y  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

### 2.5 Microscopia electrónica

La microscopia electrónica ha sido utilizada en la tesis principalmente para el estudio de la morfología y textura de los materiales, así como acceder a determinadas particularidades estructurales de las muestras, como podría ser la existencia de superestructuras. La microscopía es una herramienta poderosa y versátil para el estudio de la materia condensada. En nuestros días, se ha progresado en el desarrollo de sistemas capaces de observar materiales con resolución atómica. Un microscopio electrónico utiliza electrones para obtener imágenes de los materiales en vez de fotones. La longitud de onda de los haces de electrones de alta energía es mucho menor que la de los fotones de luz visible, permitiendo al microscopio electrónico alcanzar una capacidad de aumento de hasta 500.000 aumentos (muy superior a los microscopios ópticos, con 1000 aumentos en los mejores casos). El fundamento de la microscopia se basa en un haz de electrones acelerados a altas energías focalizado sobre la muestra a través de una serie de lentes electromagnéticas.

### 2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes de la superficie de los sólidos. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, en vacío, generados por un filamento incandescente. Este haz puede interactuar con el material de diferentes maneras. Una parte del haz incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, siendo su rendimiento alto, es decir, por cada electrón incidente se obtienen varios electrones secundarios, que son utilizados para la formación de la imagen deseada. Para cada punto de la muestra se recoge la energía de los electrones emitidos, que es constante a menos que se dé un cambio en la rugosidad o forma (morfología) de la muestra o varía el elemento (a mayor número atómico, mayor emisión), haciendo que el número de electrones dispersados varíe y con ello cambie la imagen [11].



**Figura 2.4.** Emisión de e<sup>-</sup> secundarios y Rayos X característicos durante la microscopía electrónica de barrido.

Esta técnica permite ser combinada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Además de obtener una imagen a partir de electrones emitidos por la muestra, durante la aplicación de esta técnica se puede hacer que un electrón de alta energía

incida sobre la muestra, arrancando un electrón profundo ligado a un átomo. El electrón extraído deja un hueco que es sustituido por otro electrón produciendo la emisión de un fotón. La energía del fotón corresponde a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos, por tanto, es característico de cada átomo que lo emite, lo que permite conocer su número atómico y por tanto conocer la composición de la muestra.

### 2.5.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica usada durante la tesis que permite la obtención de imágenes a escala nanométrica de la muestra, siendo empleada en la investigación topográfica de las superficies complementando los estudios de la morfología y textura de los materiales estudiados. Permite obtener información sobre la distribución de formas y tamaños, así como la localización de componentes específicos, como es el caso de partículas metálicas sobre sustratos amorfos o policristalinos. En el microscopio de transmisión se produce la interacción de la muestra de entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, en condiciones de ultra vacío, con un haz de electrones de alta energía. Según la fuente que produzca los electrones, puede tratarse de una fuente de emisión termoiónica (filamentos de W o LaB<sub>6</sub>) o fuente de emisión de campo (FEG). Las FEG son más recientes y presentan un haz de mayor intensidad y mayor resolución. Los electrones emitidos son acelerados mediante un potencial eléctrico (200 – 400 kV) con lo que adquieren energía cinética alta. Una serie de procesos elásticos donde los electrones incidentes son dispersados, e inelásticos en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material, tiene lugar al ser este alcanzado por el haz de electrones. La presencia de electroimanes o lentes magnéticas en la estructura del microscopio permite la focalización de los electrones hacia las zonas de interés de la muestra. En concreto hay tres conjuntos de lentes:

- Lentes condensadoras: acondicionan el haz de electrones por encima de la muestra.
- Lente objetivo: enfoca el plano de la imagen en modo imagen o el plano de difracción en modo de difracción de electrones.
- Lentes proyectoras: conducen el haz hasta el dispositivo de visualización (pantalla fluorescente, película fotográfica o cámara digital CCD).

Otros elementos como bobinas deflectoras y astigmadoras también están presentes permitiendo inclinar y desplazar el haz o realizar correcciones del astigmatismo en el haz respectivamente [12].

Los electrones del haz pueden atravesar la muestra (haz directo) o ser dispersados por la muestra, de forma equivalente a como lo hacen en la difracción de rayos X. Estos electrones difractados contienen información de la estructura de la muestra y se recombinan por medio de las lentes proyectoras formando la imagen. A bajos aumentos es la densidad de la muestra la que provoca el contraste de la imagen. Cuando se pasa a aumentos mayores, se observa el contraste de fase de los haces de electrones originado por la interacción de estos con la estructura cristalina o amorfa, según la muestra. El contraste de fase da lugar a un patrón de interferencia que está directamente relacionado con las distancias interplanares de las partículas cristalinas iluminadas.

Cuando se trata de interacciones inelásticas, se transfiere energía del electrón incidente a la muestra, que genera diferentes señales, como rayos X y electrones secundarios, que pueden ser aprovechados por el microscopio permitiendo realizar estudios de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), como ya pasaba en la técnica de SEM o espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS), obteniendo señales para cada elemento, pudiendo obtener relaciones atómicas de la muestra.

Un microscopio de transmisión puede configurarse para operar en diferentes modos, dependiendo de las condiciones en las que se proyecta el haz de electrones sobre la muestra.

- Modo transmisión: el haz se proyecta en paralelo. Se obtiene imágenes de alta resolución (HR-TEM) o un patrón de difracción de electrones.
- Modo sonda: el haz de electrones se converge y se proyecta sobre la muestra. Se controla por medio de bobinas deflectoras para barrer la región de interés de la muestra, registrando distintas señales. Se conoce este modo como microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).

En el modo STEM la imagen puede ser formada parcialmente por dos detectores: detector de campo claro y detector de campo oscuro [13].

- Detector de campo oscuro: es circular y recoge los electrones del haz transmitido y los electrones de los haces difractados (electrones dispersados) a bajo ángulo, entre 0 y 5 mrad. En campo oscuro, las imágenes son más oscuras cuando menor es la densidad y más claras cuando aumenta la densidad de la muestra. Además, dentro de este detector, existe el detector anular de campo oscuro (ADF) que recoge los electrones dispersados a alto ángulo, entre 5 – 180 mrad (ángulo de detección interior) y  $> 100$  mrad (ángulo de detección exterior). Las imágenes para esta configuración dependen del contraste de fase, del espesor de la muestra y del número atómico, dependiendo de la configuración de las lentes proyectoras. Si el ángulo de detección interior es  $> 50$  mrad, la señal es proporcional al espesor y el cuadrado del número atómico de la muestra, es decir, para zonas de igual espesor, el contraste varía según el peso atómico de la muestra. En este caso la imagen obtenida se denomina imagen de campo oscuro a alto ángulo (HAADF).

- Detector de campo claro: el contraste depende del espesor de la muestra y se observa contraste de fase dependiendo de la configuración de las lentes proyectoras. En las imágenes para este campo, las zonas más densas son más oscuras y se aclaran a medida que disminuye la densidad, inversamente a las imágenes de campo oscuro.

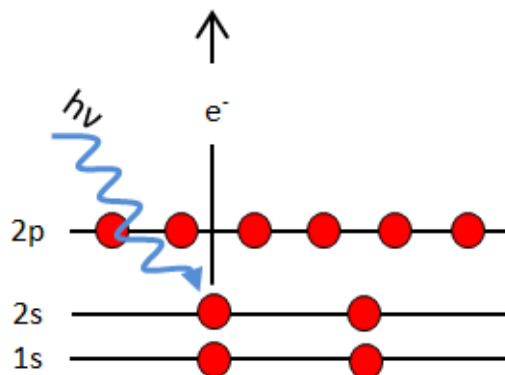
En modo TEM también se usan los términos de campo oscuro y campo claro, pero no se refieren a los mismos conceptos. En este modo se seleccionan que haces se usan para formar los electrones dispersos mediante la apertura de objetivo. Si se usa solo el haz directo (haz transmitido) se obtienen imágenes de campo claro, mientras que se utiliza un haz difractado para formar imágenes de campo oscuro.

Durante la tesis las muestras fueron estudiadas utilizando un microscopio electrónico JEOL 2000FX. El equipo tiene un potencial de aceleración de 200 kV, una resolución máxima de 0,35 nm. Está provisto de una sonda para analizar los rayos X de dispersión de energía (EDX). Las muestras se prepararon previamente por su dispersión y homogeneización en una disolución de etanol.

## 2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica utilizada para estudiar la superficie de los electrocatalizadores. Un espectro de XPS proporciona información sobre el estado de oxidación de los elementos en la muestra y sobre la abundancia de estos en la superficie. Esta técnica da información acerca de unas pocas capas de la superficie (0,5-4 nm) [14].

La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la emisión de electrones a partir de los niveles de energía internos de los átomos. Estos electrones son producidos por la incidencia de un haz de fotones de alta energía que ioniza los niveles electrónicos de los átomos de la muestra. Este efecto fue descubierto por H. Hertz en 1887 y explicado por Einstein en 1905 (Figura 2.5). La energía cinética de los electrones está relacionada con su energía de enlace, que se corresponde con la energía del nivel electrónico en el que se encuentra, y esta energía de enlace es característica de los elementos presentes en la muestra y las interacciones entre ellos [15]. En 1957 K. Siegbahn publicó por primera vez un espectro XPS de alta resolución, y dos años más tarde en colaboración con Hewlett-Packard se fabrica el espectrómetro XPS monocromático [16].



**Figura 2.5.** Esquema del Efecto fotoeléctrico

La radiación empleada para la excitación de los electrones de niveles internos necesita fotones de rayos X. Un detector hemisférico detecta la cantidad de electrones emitidos en función de su energía cinética, obteniéndose así el espectro de emisión fotoelectrónica.

La radiación puede penetrar en la muestra entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , pero los electrones son frenados por colisiones inelásticas, y al detector solo llegan aquellos electrones cuyo recorrido libre esté entre 0,5 y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica es una técnica superficial.

La energía de enlace de los electrones emitidos puede calcularse como la diferencia entre la energía de los fotones de rayos X que inciden en la muestra y la energía cinética de los electrones emitidos, corregido por dos parámetros según:

$$BE = h\nu - E_c - \phi_s - C \quad (2.9)$$

donde BE es la energía de enlace del electrón emitido,  $h\nu$  es la energía del haz incidente (Mg -  $K_\alpha = 1253,6$  eV o Al -  $K_\alpha = 1486,6$  eV),  $E_c$  la energía cinética del electrón emitido medida por el espectroscopio y  $\phi_s$  representa la función de trabajo del detector, y C es el efecto de carga. La muestra se carga positivamente durante la medida debido a la emisión de fotoelectrones. Para muestras conductoras, este efecto se minimiza a través de la conexión a tierra del portamuestras. En muestras aislantes, el efecto de carga positiva de la muestra se maximiza porque no es posible recuperar su neutralidad a través de la conexión a tierra. En este caso, los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra y los picos en el espectro se desplazan hacia una mayor energía de enlace y su energía cinética se reduce en un valor C conocido como efecto de carga. Generalmente, este problema se soluciona con el uso de un patrón interno que calibra la energía de enlace (BE), siendo el más utilizado el pico C1s (BE = 284,6 eV). La vinculación de la energía de enlace de los electrones internos es característica de cada átomo, permitiendo identificar cada especie atómica, excepto el hidrógeno y el helio.

La energía de enlace del electrón emitido desde un orbital concreto depende principalmente del número atómico, y también del estado de oxidación y el entorno químico del elemento. En general, una menor densidad electrónica en un átomo produce una mayor energía de enlace. Por ejemplo, átomos de platino oxidados, con una densidad electrónica menor que el platino metálico, darán lugar a fotoelectrones con una energía de enlace BE mayor que los del platino metálico. Para la determinación de las energías de enlace correspondientes a diferentes especies atómicas, existe una base de datos del “National Institute of Standards and Technology” (NIST) donde se recopilan un gran número de



referencias bibliográficas [17]. La intensidad y el área bajo el espectro fotoelectrónico son proporcionales a la concentración superficial de cada elemento. El factor de proporcionalidad se conoce como factor de sensibilidad,  $S$ . Este factor depende de los factores instrumentales y la sección transversal del nivel electrónico del correspondiente fotoelectrón [18].

Para la tesis, el equipo usado para la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ha sido un espectrofotómetro SPECS GmbH con un sistema UHV provisto de un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD. La fuente de emisión de rayos X es un ánodo no monocromático Mg ( $K_{\alpha} = 1253,6$  eV) que funciona a 200 W y 12 kV. La presión de trabajo en la cámara de análisis es igual o menor a  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr.

### 2.7 Medidas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son un conjunto de técnicas orientadas al estudio de las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo. El estudio de los procesos electroquímicos requiere la medida del potencial de electrodo y la intensidad de corriente que llega al electrodo o sale del mismo como resultado de los procesos electroquímicos que ocurren en su superficie.

La formación de compuestos mediante una reacción electrocatalítica está asociada a una transferencia de carga, es decir, el paso de una corriente eléctrica a través del electrocatalizador. Durante el desarrollo de la tesis, todas las medidas electroquímicas han sido llevadas a cabo en una celda de tres electrodos controladas por potenciostatos. Un potenciostato es un dispositivo electrónico que permite aplicar un potencial determinado de trabajo (ET) sobre un electrodo respecto de un electrodo de referencia (ER), ajustando la corriente a partir de un electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) [19].

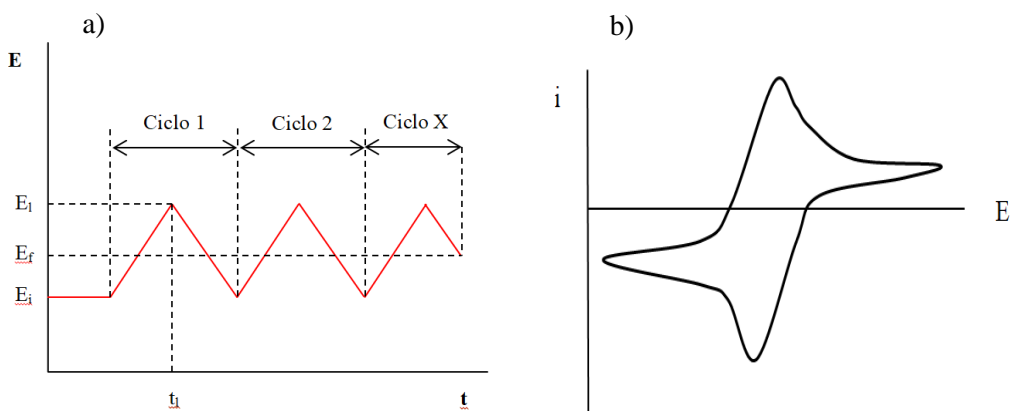
La técnica electrocatalítica más versátil para el estudio de la superficie del electrodo es la voltametría cíclica, la cual permite estudiar el comportamiento durante una reacción redox en una ventana de potencial amplia. Otros estudios permiten determinar la superficie del electrocatalizador, como es la adsorción de CO y su posterior oxidación mediante una voltametría cíclica, técnica conocida como *CO stripping*. Esta técnica es además especialmente importante al ser el CO una especie inhibidora que se produce durante la

electrooxidación de etanol, reacción principal de estudio en este trabajo. También resulta muy útil la cronoamperometría, en la que se mide el comportamiento de un electrocatalizador durante la electrooxidación, registrando la densidad de corriente frente al tiempo al que se aplica un potencial de trabajo al electrocatalizador.

### 2.7.1 Voltametría cíclica (CV)

La voltametría o voltamperometría cíclica es la técnica electroquímica que más se ha usado durante el desarrollo de la tesis.

La voltametría cíclica consiste en aplicar a un electrodo de trabajo un potencial de onda triangular que varía linealmente con el tiempo realizando un barrido entre dos valores; un potencial inicial ( $E_i$ ) y un potencial límite ( $E_l$ ), donde el barrido se invierte y vuelve en sentido contrario hasta un potencial final ( $E_f$ ) (Figura 2.6 a). Los límites de potencial ( $E_l$  y  $E_f$ ) en disoluciones acuosas son aquellos en los que se dan las reacciones de formación de  $H_2$  y  $O_2$ .



**Figura 2.6.** a) Onda triangular de potencial  $E/t$  durante la CV y b) Voltagrama del ciclo 1.

Durante la aplicación de la técnica se registran el potencial aplicado y la corriente registrada simultáneamente, y su representación da lugar a un voltagrama o voltamperograma (Figura 2.6 b). El  $E_f$  puede ser diferente del  $E_i$ , y se puede variar la velocidad de barrido (velocidad a la que varía el potencial en el tiempo), y se puede repetir el ciclo continuamente. En el voltagrama, la rama anódica es la parte registrada durante el barrido positivo (incremente el potencial hacia valores más positivos) y la rama catódica es

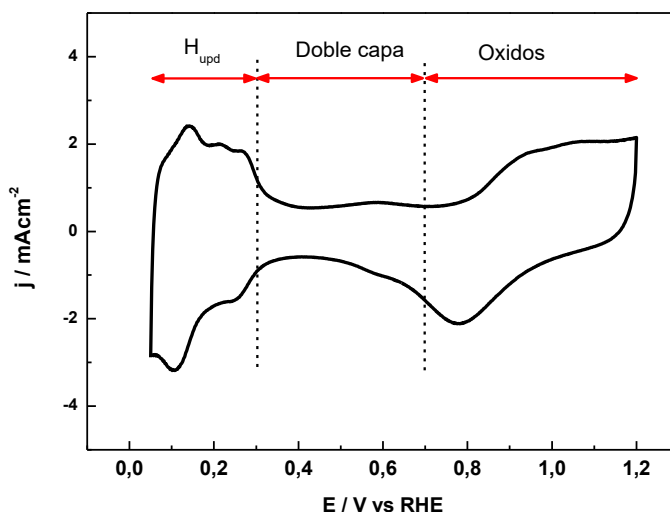
el barrido negativo (aumenta el potencial hacia valores más negativos). El potencial recogido ( $E$ ) se representa en el eje de abscisas (eje X), y la intensidad de corriente recogida ( $i$ ) se representa en el eje de ordenadas (eje Y), pudiendo también mostrar como densidad de corriente ( $j$ ). En general, la densidad de corriente es la intensidad normalizada por área geométrica del electrodo, por cantidad de catalizador medido o por área de catalizador expuesto en el electrolito. Como criterio estándar, la corriente tiene valores positivos para el barrido anódico (procesos de oxidación) y valores negativos para el barrido catódico (procesos de reducción). La corriente registrada durante cualquiera de los barridos puede deberse a procesos faradaicos, impulsados por la Ley de Faraday, que establece que la extensión de una reacción química en el electrodo es proporcional a la intensidad de corriente o a procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica de la superficie del electrodo [20, 21].

El barrido de potencial se puede realizar a diferentes velocidades, influyendo en los procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo. Para ciertos procesos de electroquímicos, se logra un estado estacionario a partir de ciertas condiciones de perturbación del sistema. Aumentar la velocidad de barrido conlleva que disminuya la influencia del proceso de transporte de masa, lo que condiciona la respuesta estacionaria del sistema y muestra con mayor claridad los procesos de transferencia de carga. La CV es un método de estudio que permite conocer procesos de oxidación/reducción y adsorción/desorción que ocurren en la interfase electrodo–electrolito.

Cuando en el electrolito no se añaden pares redox con la capacidad de ser detectados en la región de potencial en la que se realiza el barrido y se elimina el  $O_2$  disuelto, se obtiene el voltograma típico de electroadsorción y electrodesorción de átomos de H y O sobre la superficie del electrodo. La forma y potenciales característicos varían según el electrolito para el mismo catalizador depositado sobre el electrodo de trabajo. Como ejemplo, en la Figura 2.7 se muestra un voltograma típico de un electrodo de trabajo cargado de catalizador comercial Pt/C en electrolito ácido, en el que se pueden distinguir tres zonas:

- Zona adsorción/desorción de átomos de hidrogeno ( $H_{upd}$ ): región entre 0–0,3 V. Los diferentes picos corresponden a adsorción o desorción de átomos de H en los diferentes planos del cristal [22].

- Zona de carga/descarga de la doble capa: entre 0,3-0,7 V. Es un proceso no faradaico relacionado con la superficie del catalizador. Esta se comporta como un condensador en la interfaces electrodo–electrolito. Se forma la doble capa al aparecer un gradiente de potencial electroquímico en la interfase metal/electrolito, lo que produce una polarización de las partículas conductoras del electrodo y de las especies cargadas del electrolito.
- Zona de formación de óxidos/hidróxidos superficiales: > 0,7 V. Después de formados los óxidos del metal (aumento de intensidad en el barrido anódico), la reducción de los mismos viene marcada por un pico mínimo en la densidad de corriente de la rama catódica [23].



**Figura 2.7.** Voltagrama de Pt / C en medio ácido (0,1 M HClO<sub>4</sub>).

El voltagrama obtenido permite conocer el área expuesta de Pt en el electrodo. Esto se consigue integrando la corriente de adsorción/desorción de hidrogeno en la región de H<sub>upd</sub>. Para ello se considera que en el pt depositado, se adsorbe un átomo de hidrogeno por cada átomo de platino en una monocapa de catalizador según la reacción [24]:



La carga se obtiene integrando el área bajo la curva y depende de la velocidad de barrido  $v$ , la intensidad de corriente  $i$ , la corriente de la doble capa  $i_{dl}$  y el potencial del electrodo de trabajo  $E$ , según la ecuación:

$$Q_H = \frac{1}{v} \int (i - i_{dl}) dE \quad (2.11)$$

Una vez obtenida la carga de la muestra, se obtiene el área expuesta de Pt en la muestra, sabiendo que la carga eléctrica correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno para  $1 \text{ cm}^2$  de Pt al electrolito es de  $210 \mu\text{C}$ . Este área se conoce como área efectiva o área electro activa (ECSA) [25].

Los experimentos de voltametría cíclica realizados durante la tesis se han llevado a cabo en una celda de tres electrodos de Pyrex. Como contraelectrodo (EC) se ha usado una barra de grafito. Como electrodo de referencia (ER) se ha usado un electrodo reversible de hidrógeno (RHE), cuyo potencial de referencia es  $0 \text{ V}$  respecto del electrodo normal de hidrógeno (NHE) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e invariante con el pH. Como electrodo de trabajo (WE) se ha utilizado un electrodo de carbón vítreo (BASi) de  $6 \text{ mm}$  de diámetro sobre el que se depositan  $20 \mu\text{l}$  de catalizador en modo de tinta. Una tinta típica está compuesta por  $4 \text{ mg}$  de catalizador en  $4 \text{ ml}$  de etanol (99,9% puro, PanReac) y  $1,4 \text{ ml}$  de agua MiliQ ( $18.2 \text{ MVcm}$ ), a los que se añade  $15 \mu\text{l}$  de Polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich) y  $15 \mu\text{l}$  de Nafion® (5% en peso agua/alcoholes; Sigma Aldrich). La mezcla se homogeniza con un procesador de ultrasonido UP100H. Como electrolito se han realizado experimentos en  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ M}$  para medio ácido ( $\text{pH} = 1$ );  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ M}$  para medio básico ( $\text{pH} = 13$ ); y tampón de fosfato salino (PBS)  $0,5 \text{ M}$  para medio neutro ( $\text{pH} \sim 7$ ). El electrolito se desoxigena previamente a las medidas borboteando Ar durante  $15 \text{ min}$ . Durante las medidas electroquímicas se mantiene la atmósfera de Ar sobre la superficie del electrolito. Los electrodos se conectan a un potenciostato PGSTAT302N (Autolab) equipado con un módulo de barrido lineal y los experimentos electroquímicos se han controlado con un software informático (NOVA 2.1).

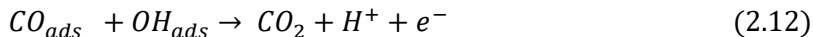
Para el desarrollo de las voltametrías cíclicas se realizan  $20$  ciclos a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , que se han denominado ciclos de acondicionamiento, de forma los últimos ciclos son similares entre sí y no se detecta ninguna variación. Estos ciclos se llevan a cabo tomando como potenciales límite el mínimo y máximo de la ventana termodinámica

de potencial a temperatura ambiente para cada catalizador, que son 0,05 V y 1,2 V respectivamente en el caso del Pt. Para catalizadores bimetálicos y catalizadores no basados en Pt, se ha especificado cada una de las ventanas de potencial utilizadas en cada caso. Una vez acondicionado el electrodo, se ha recogido un ciclo a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  entre 0,05 V y 1,2 V para todos los catalizadores, determinando el resultado de este como el voltograma típico para cada uno de los catalizadores estudiados.

### 2.7.2 *Stripping* de CO

El monóxido de carbono, CO, es uno de los intermedios que se producen en el mecanismo de reacción durante la electrooxidación de etanol (EOR), resultando ser un fuerte inhibidor del catalizador para la continuidad de esta reacción. Al adsorber electroquímicamente CO directamente sobre la superficie del catalizador ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) en catalizadores basados en Pt, su comportamiento es muy similar al del CO producido durante la desprotonación sucesiva del alcohol a temperatura ambiente [26]. Este hecho permite usar el CO como molécula sonda que permite un estudio electroquímico detallado de cada catalizador por medio de la electrooxidación del CO. El proceso de *stripping* de CO consiste en adsorber CO a potencial constante sobre la superficie del catalizador, y su posterior oxidación mediante una voltametría cíclica [27]. Permite determinar como de tolerantes son los electrocatalizadores al envenenamiento por CO y además es una buena técnica para, en la mayoría de los casos de catalizadores basados en Pt, cuantificar ECSA. El CO puede adsorberse sobre el Pt de forma lineal ( $\text{CO}_{\text{L}}$ ) o puente ( $\text{CO}_{\text{B}}$ ), dependiendo del número de centros de adsorción que existen por molécula. La relación entre las formas de adsorción puede variar según la cantidad de CO presente, del tiempo de exposición sobre la superficie del catalizador y de la estructura cristalina de este. Inicialmente la forma puente  $\text{CO}_{\text{B}}$  es la predominante, pero si se continua agregando CO en la superficie, las especies puente pasan a ser lineales, de modo que se obtiene que todo el CO este adsorbido de forma lineal  $\text{CO}_{\text{L}}$  cuando el ambiente está saturado. En este caso, la cantidad de moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es igual al número de átomos de Pt superficiales. De este modo se puede determinar que el área expuesta de Pt es la carga obtenida durante la oxidación del CO, sabiendo que para una monocapa de CO adsorbido, la carga por  $1 \text{ cm}^2$  de Pt es de  $420 \mu\text{C}$ .

En el mecanismo de oxidación de CO participan activamente grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  generados en la superficie del electrocatalizador. La electrooxidación de CO se da a potenciales en los que el electrocatalizador es capaz de generar especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  según la reacción [28]:



La forma del voltagrama para la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  con catalizadores basados en Pt depende de la morfología, estructura y naturaleza del catalizador. Pero también hay que tener en cuenta la elección del electrolito, que puede hacer que el proceso varíe. Así, por ejemplo para medio ácido la elección de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito a temperatura ambiente puede hacer que la formación de iones bisulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) inhiba la formación de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  a potenciales donde debería darse la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en catalizadores bimetálicos ( $E \sim 0,5$  V) [29], por lo que en este medio, esta técnica es mejor realizarla en  $\text{HClO}_4$ .

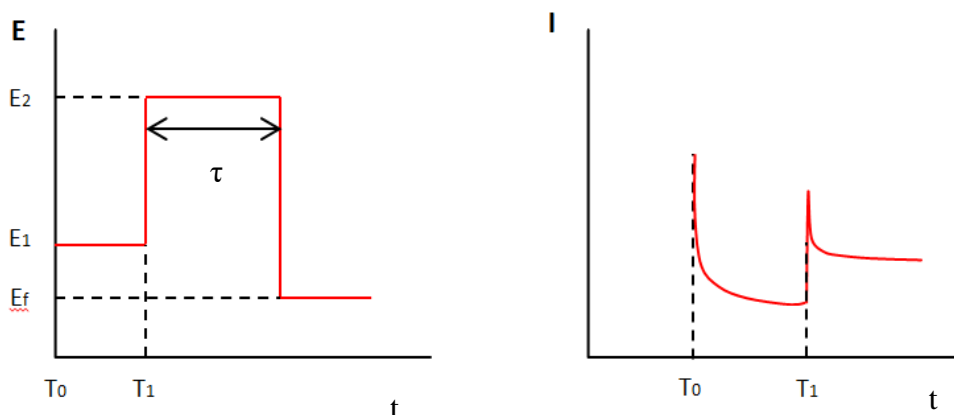
Para el desarrollo de la tesis se han realizado experimentos de electrooxidación de CO en una celda convencional de tres electrodos, usando los mismos medios (ácido, básico y neutro) y condiciones experimentales descritas para la voltametría cíclica (sección 2.7.1)

Para una correcta medida de un *stripping* de CO, se realizan primero 20 ciclos de acondicionamiento al electrocatalizador a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  entre 0,05 V y 1,2 V en el caso del Pt (varía la ventana de potencial indicada para cada uno del resto de catalizadores), hasta que los voltagramas no varíen su forma. A continuación se realiza la adsorción de CO borboteando CO gaseoso directamente en el electrolito durante 5 min mientras se realiza una cronoamperometría (ver apartado 2.7.3) a un potencial constante correspondiente con el potencial inicial de la voltametría cíclica ( $E_i = 0,05$  V en el caso del Pt). Sin cambiar el potencial, se burbujea Ar durante 15 min con el fin de eliminar el CO no adsorbido excedente en el electrolito. El siguiente paso es realizar una voltametría cíclica a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  con los mismos límites de potencial que los ciclos de acondicionamiento. Durante esta voltametría se recoge un voltagrama en el que se obtendrá una corriente positiva producida por la electrooxidación de CO adsorbido a  $\text{CO}_2$ . Se realizan dos ciclos más, que deben tener la misma forma que el voltagrama típico para cada catalizador previo a la adsorción de CO, y que deben ser reproducibles entre sí, indicando que todo el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ha sido oxidado. La integral del área bajo la curva obtenida de la rama anódica en el primer voltagrama tras la

adsorción de CO, menos la rama anódica del voltagrama posterior, es la carga asociada a la electroxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

### 2.7.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica basada en una función de excitación que consta de uno o varios saltos de potencial aplicados a un electrodo de trabajo (Figura 2.8). Mide la densidad de corriente que fluye por el electrodo cuando se aplica sobre él un potencial constante en función del tiempo. Dicho potencial puede variar de  $E_1$  a  $E_2$ , lo que generara un cambio en la densidad de corriente. Es una técnica comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos [30].



**Figura 2.8.** Señal  $E-t$  y respuesta  $i-t$  durante una cronoamperometría.

Las cronoamperometrías realizadas durante la tesis se han recogido para observar la actividad del electrodo de trabajo durante la adsorción del etanol sobre el electrocatalizador a los potenciales fijados. Para ello se ha usado una celda típica de tres electrodos, usando los mismos medios (ácido, básico y neutro) y condiciones experimentales descritas para la voltametría cíclica (sección 2.7.1).

En las cronoamperometrías realizadas en esta tesis se ha usado el potencial de inicio de las voltametrías cíclicas para cada uno de los electrocatalizadores ( $E_i = 0,05$  V en el caso del Pt). Se ha medido la actividad manteniendo el burbujeo de Ar durante 5 min hasta que la densidad de corriente se mantiene constante. Se añade entonces etanol 0,5 M (129 ml de



etanol para 100 ml de electrolito) bajo el borboteo de Ar durante 5 min, y una vez pasado este tiempo se retira el borboteo, pero se mantiene el flujo de Ar sobre la superficie del electrolito. Se mantiene la cronoamperometría 5 min hasta que la densidad de corriente no varíe, asegurando así que el sistema es estable y no hay impurezas, listo para realizar la reacción de oxidación de etanol.

#### 2.7.4 Reacción de oxidación de etanol (EOR)

La actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de etanol se compara mediante el método de voltametría cíclica. Mediante esta técnica, a medida que aumenta el potencial, se ha medido la intensidad de corriente entre dos potenciales. Durante este trabajo, se ha dado mayor importancia a la rama anódica, es decir, el barrido positivo del primer ciclo de oxidación. De los voltagramas obtenidos por esta técnica se han tenido en cuenta los potenciales de inicio de oxidación ( $E_{\text{onset}}$ ), el máximo de intensidad y la cinética. Para poder comparar las actividades entre diferentes catalizadores, se ha normalizado en algunos casos la intensidad en forma de densidad de corriente, mostrándose como  $j$  ( $\text{mAcm}^{-2}_{\text{Pt}}$ ),  $j$  ( $\text{mAcm}^{-2}_{\text{geo}}$ ) o  $j$  ( $\text{mAgr}^{-1}_{\text{Pt}}$ ). Desde el punto de vista de la aplicación de los electrocatalizadores a pilas de combustible de etanol directo, la región de los voltagramas de mayor interés es la de bajos potenciales,  $< 0,6$  V, pero durante esta tesis se han registrado y estudiado los voltagramas hasta altos potenciales (1,2 V) [31].

Para realizar la electrooxidación de etanol, se lleva a cabo por voltametría cíclica (apartado 2.7.1). Previamente se realiza una cronoamperometría (Apartado 2.7.3) en la que el etanol se diluye en el electrolito y se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Para realizar la electrooxidación de etanol se ha usado una celda típica de tres electrodos, usando los mismos medios (ácido, básico y neutro) y condiciones experimentales descritas para la voltametría cíclica (sección 2.7.1). Para la reacción de oxidación de etanol se realizan 5 ciclos a una velocidad de escaneo de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , aunque el voltagrama de mayor importancia para los estudios será el primero, se observa como la actividad disminuye con los ciclos. La voltametría cíclica se lleva a cabo tomando como potenciales límite 0,05 V y 1,2 V.

### 2.7.5 Espectroscopia infrarroja FTIR *in situ* acoplada a celda electroquímica

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 [32].

El método más común y sencillo para medir una muestra es el espectro transmisión. Sin embargo, en este caso, al disponer de un acoplamiento a una celda electroquímica, no es posible medir la transmisión al estar el material depositado sobre un electrodo opaco. Por tanto, para esta técnica se usa un método de reflectancia externa en la que el ángulo de la radiación reflejada equivale al ángulo de incidencia, conocido como reflectancia especular. La cantidad de radiación reflejada hacia el detector depende del ángulo de incidencia, de la absorción que la muestra presente en la superficie, del índice de refracción del medio y de la rugosidad de la superficie [33].

Mediante el uso de una celda electroquímica modificada es posible acoplar la espectroscopia infrarroja a las técnicas electroquímicas (EC-FTIR). Con esta técnica, se mide la señal obtenida como la diferencia entre los espectros de reflectancia tomados a diferentes potenciales. Dependiendo del protocolo de medida, puede ser una diferencia estática o dinámica. Una medida estática típica consiste en medir un espectro inicial de referencia ( $R_0$ ) para luego cambiar el potencial de trabajo con el tiempo (voltametría cíclica), midiendo un espectro a cada potencial ( $R$ ). El potencial de referencia es por lo general uno de los límites del rango de potencial. Si los espectros se representan como  $R/R_0$ , las bandas negativas que aparecen en el espectro indican la formación de especies respecto a las existentes al  $R_0$ , mientras que las bandas positivas del espectro indican que la especie a la que pertenecen estaba presente en el espectro inicial y está disminuyendo su concentración. Los espectros obtenidos son denominados *in situ* IRRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) [34] y la técnica puede aplicarse para seguir el mecanismo de una reacción electroquímica. Las variaciones espectrales asociadas a un cambio de potencial pueden ser extraídas numéricamente. En particular, el desplazamiento de baja frecuencia de la línea base y la absorción descompensada de la atmósfera puede ser parcialmente eliminada, y se

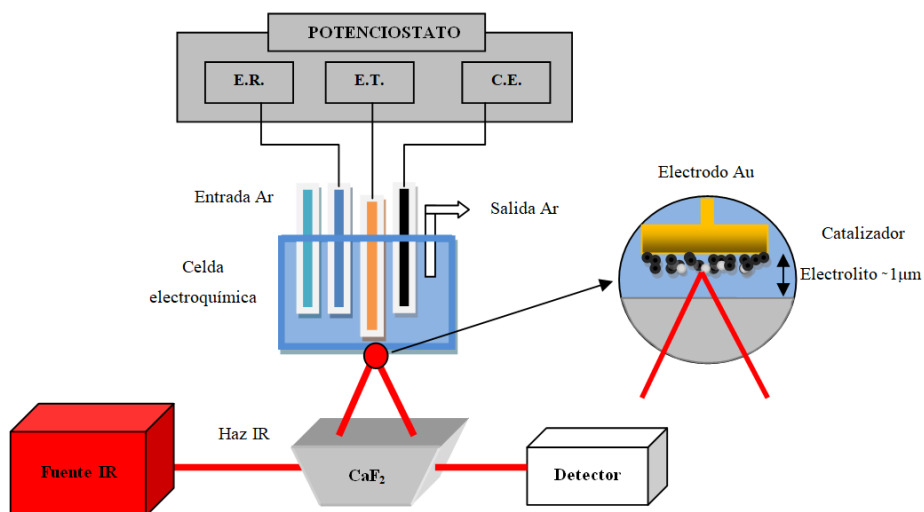
consigue cuando la diferencia entre intensidades espectros de IR es analizada, método referido como SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FTIR Spectroscopy). Los espectrómetros modernos son capaces de registrar cientos de espectros en poco segundos, lo que permite tomar un espectro en tiempos muy cortos con buena relación señal/ruido a resoluciones espectrales 4-16  $\text{cm}^{-1}$ . El potencial del electrodo de trabajo es barrido de forma lineal a velocidad suficientemente lenta como para que el intervalo de tiempo de adquisición del espectro infrarrojo sea inferior al intervalo de tiempo entre potenciales de interés.

En el presente trabajo, los espectros de FTIR han sido registrados ente 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR equipado con un láser de He/Ne y un detector MCT enfriado mediante nitrógeno líquido, acoplados por un accesorio espectroscópico PIKE Technologies VeeMAX II. Sobre el espectrofotómetro se ha acoplado una celda de polimetilmetacrilato (PMMA), cerrada en la parte inferior por un prisma de  $\text{CaF}_2$  biselado con un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  en la base. La celda acoplada, en la que se desarrolla la electroxidación de etanol, es una celda de tres electrodos. Como contraelectrodo (CE) se ha usado un hilo de Au. Como electrodo de referencia (RE) se ha usado un electrodo reversible de hidrógeno (RHE), cuyo potencial de referencia es 0 V respecto del electrodo normal de hidrógeno (NHE) a 25 °C e invariante con el pH. Como electrodo de trabajo (WE) se ha utilizado un disco de Au de 10 mm de diámetro sobre el que se depositan 20  $\mu\text{l}$  de catalizador en modo de tinta (Figura 2.9). Previamente a la deposición de la tinta, el Au se ha pulido con pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  (BUEHLER) y agua MiliQ y sonicados en  $\text{HNO}_3$  5 min para eliminar cualquier impureza.

El electrodo de trabajo se presiona suavemente contra la base del prisma bajo la celda electroquímica, con el fin de crear una capa de electrolito lo más fina posible,  $\sim 1 \mu\text{m}$ , entre el electrodo y el prisma.

Cuando todo el sistema está dispuesto para usarse, se ha realizado el proceso de oxidación de etanol (Apartado 2.7.4) en la ventana de potencial 0,05 V – 1,2 V a una velocidad de barrido de 1  $\text{mVs}^{-1}$ , conectando los electrodos a un potencióstato PGSTAT302N (Autolab) equipado con un módulo de barrido lineal, y controlado por el software GPES 4.9. Se ha tomado un espectro de referencia ( $R_0$ ) al  $E_i$  de la voltametría cíclica del correspondiente catalizador. A medida que aumenta el potencial, durante el

barrido anódico del primer ciclo de la voltametría cíclica, se han registrado espectros usando 64 barridos (50 s), lo que ha permitido recoger un espectro cada 50 mV.



**Figura 2.9. Esquema de montaje experimental para EC-FTIR.**

## 2.8 Referencias

- [1] Y. Liu, D. Li, V.R. Stamenkovic, S. Soled, J.D. Henao, S. Sun, Synthesis of Pt<sub>3</sub>Sn Alloy Nanoparticles and Their Catalysis for Electro-Oxidation of CO and Methanol, *ACS Catalysis*, 1 (2011) 1719-1723.
- [2] S. Carrión-Satorre, M. Montiel, R. Escudero-Cid, J.L.G. Fierro, E. Fatás, P. Ocón, Performance of carbon-supported palladium and palladium-ruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 8954-8962.
- [3] R.L.S. R. Jenkins, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [4] C.G.S. Marisol Faraldos, Capítulo 12. Difracción de rayos X, in: C.S.d.I. Científicas (Ed.) *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Madrid (Spain), 2019, pp. 1024.
- [5] G. Perego, Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques, *Catalysis Today*, 41 (1998) 251-259.
- [6] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., 1969.
- [7] H.M. Rietveld, The Rietveld method, *Physica Scripta*, 89 (2014) 098002.
- [8] A.L.d.L. Carlos Márquez Álvarez, 4.Espectroscopía Infrarroja (IR), in: M.F.C.G. Selma (Ed.) *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Editorial CSIC, Madrid, España, 2019.
- [9] M.B. Mitchell, Fundamentals and Applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy, in: A.C. Society (Ed.) *Structure-Property Relations in Polymers*1993, pp. 351-375.
- [10] K.R. Rajisha, B. Deepa, L.A. Pothan, S. Thomas, 9 - Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites, in: N.E. Zafeiropoulos (Ed.) *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, Woodhead Publishing2011, pp. 241-274.
- [11] Z.L.W. Weilie Zhou, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer Science & Business Media2007.
- [12] C.B.C. David B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 2009.
- [13] S.J. Pennycook, Nellist, Peter D., *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Springer2011.

- [14] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany; Deerfield Beach, FL, USA, 1985.
- [15] D. Briggs, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195, *Surface and Interface Analysis*, 3 (1981) v-v.
- [16] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies, *Physical Review*, 105 (1957) 1676-1677.
- [17] A.K.-V. Alexander V. Naumkin, Stephen W. Gaarenstroom, Cedric J. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, NIST, USA, 2006.
- [18] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surface and Interface Analysis*, 3 (1981) 211-225.
- [19] A. Hickling, Studies in electrode polarisation. Part IV. The automatic control of the potential of a working electrode, *Transactions of the Faraday Society*, 38 (1942) 27-33.
- [20] L.R.F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley 2001.
- [21] J.J. Van Benschoten, J.Y. Lewis, W.R. Heineman, D.A. Roston, P.T. Kissinger, Cyclic voltammetry experiment, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 772.
- [22] T. Iwasita, W. Vielstich, The electrochemical oxidation of ethanol on platinum. A SNIPTIRS study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 319-324.
- [23] J. Willsau, J. Heitbaum, Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 194 (1985) 27-35.
- [24] L.W.H. Leung, M.J. Weaver, Real-time FTIR spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways for small organic molecules, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 4019-4022.
- [25] T. Iwasita, E. Pastor, A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 531-537.
- [26] H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross Jr, E.J. Cairns, Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys, *Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 12020-12029.
- [27] C.O. Oriakhi, Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials, *Journal of Chemical Education*, 77 (2000) 1138-1146.

- [28] J. Bergeld, B. Kasemo, D.V. Chakarov, CO oxidation on Pt(111) promoted by coadsorbed H<sub>2</sub>O, *Surface Science*, 495 (2001) L815-L820.
- [29] N.M. Marković, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures on Pt(111) in acid solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 487-495.
- [30] A.S. Aricò, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3723-3732.
- [31] L. Han, H. Ju, Y. Xu, Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 15156–15163.
- [32] S. Pons, C. Korzeniewski, R.B. Shirts, A. Bewicks, Field-induced infrared absorption in metal surface spectroscopy: the electrochemical Stark effect, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 2297-2298.
- [33] T. Davidson, B.S. Pons, A. Bewick, P.P. Schmidt, Vibrational spectroscopy of the electrode/electrolyte interface. Use of fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 125 (1981) 237-241.
- [34] J.-T. Li, Z.-Y. Zhou, I. Broadwell, S.-G. Sun, In-Situ Infrared Spectroscopic Studies of Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Accounts of Chemical Research*, 45 (2012) 485-494.





## **Capítulo 3.**

# **PUBLICACIONES**



Las publicaciones que conforman esta tesis son:

- 3.1 **Jorge Torrero**, Francisco J. Pérez-Alonso, Miguel A. Peña, Carlota Domínguez, Abdulrahman O. Al-Youbi, Shaeel A. Al-Thabaiti, Sulaiman N. Basahel, Abdulmohsen A. Alshehri, Sergio Rojas. In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte. *ChemElectroChem* 3(7), pp. 1072-1083. DOI: 10.1002/celc.201600136.
- 3.2 **Jorge Torrero**, Miguel A. Peña, María Retuerto, Laura Pascual, Sergio Rojas. Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn. *Electrochimica Acta* 319, pp. 312-322. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.1510013-4686
- 3.3 Majid Farsadrooh, **Jorge Torrero**, Laura Pascual, Miguel A. Peña, María Retuerto, Sergio Rojas. Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the C-C scission at low potentials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, pp. 866-875. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.06.051.
- 3.4 **Jorge Torrero**, Manuel Montiel, Miguel A. Peña, Pilar Ocón, Sergio Rojas. Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte.



### **3. 1 In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte**



# In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte

Jorge Torrero,<sup>[a]</sup> Francisco J. Pérez-Alonso,<sup>[a]</sup> Miguel A. Peña,<sup>[a]</sup> Carlota Domínguez,<sup>[a]</sup> Abdulrahman O. Al-Youbi,<sup>[b]</sup> Shaeel A. Al-Thabaiti,<sup>[b]</sup> Sulaiman N. Basahel,<sup>[b]</sup> Abdulmohsen A. Alshehri,<sup>[b]</sup> and Sergio Rojas<sup>\*[a]</sup>

The electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on Pt/C has been studied by using in situ IR spectroscopy. To identify the species formed during the electrooxidation reactions accurately, the IR spectra were collected in both HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O electrolytes. The results shown herein reveal that ethanol adsorbs on Pt at low potentials in a series of dehydrogenative steps that lead to η<sub>2</sub>-acetaldehyde prior to the scission of the C–C bond, which takes place at potentials higher than 150 mV. At potentials of approximately 220 mV, the Pt surface is fully covered by CO<sub>ad</sub> (and C<sub>1,ad</sub>) species, which thus impede further

ethanol adsorption. At higher potentials, when OH<sub>ad</sub> species are nucleated, CO<sub>ad</sub> is oxidized to CO<sub>2</sub>, which releases Pt sites for further ethanol adsorption and oxidation. However, due to the presence of OH<sub>ad</sub> species, ethanol oxidation to acetic acid is the preferred reaction pathway. In contrast, the C–C bond of acetaldehyde is broken at 50 mV, which leads to the formation of a full monolayer of CO and CH<sub>x</sub> adsorbed species on Pt. The IR spectra collected in an electrolyte that contained D<sub>2</sub>O show no evidence for the formation of acetyl species prior to the scission of the C–C bond.

## 1. Introduction

The electrooxidation of small molecules, such as methanol, CO, formic acid, or ethanol, is a topic of great interest for the scientific community. In part, this interest is because these molecules are attractive models for the study of electrochemical oxidation reactions. In recent times, however, the interest in the electrooxidation of such small organic molecules, mostly methanol and ethanol, is because they are considered to be ideal energy carriers for low-temperature fuel cells.<sup>[1]</sup> It is well established that the electrooxidation of small organic molecules, such as methanol, on Pt takes place through an adsorption step, usually a dehydrogenation reaction, which gives partially oxidized intermediates (adsorbates) that, after a series of consecutive oxidation steps, lead to the formation of adsorbed CO (CO<sub>ad</sub>), prior to the formation and desorption of CO<sub>2</sub>. The oxidation of CO<sub>ad</sub> species to CO<sub>2</sub> takes place through a Langmuir–Hinshelwood-type mechanism in which CO<sub>ad</sub> reacts with vicinal OH<sub>ad</sub> species that are nucleated at the Pt surface from H<sub>2</sub>O only at potentials higher than 0.65 V in acid electrolytes. The addition of oxophilic metals, such as Ru, Sn, or Mo, to Pt shifts

the nucleation of OH<sub>ad</sub> to less positive values, which thus promotes the oxidation of CO<sub>ad</sub>.<sup>[2]</sup>

The electrooxidation of ethanol (EOR) to CO<sub>2</sub> is more difficult than the electrooxidation of methanol. This is because C–C bonds are very difficult to activate under ambient conditions. Moreover, the C<sub>1</sub> species that result from the cleavage of the C–C bond tend to remain strongly adsorbed at the Pt surface and impede the adsorption of further ethanol molecules. Consequently, the total oxidation of ethanol is hampered and partial oxidation products, such as acetic acid (AA) and acetaldehyde (AAL), are the most abundant products formed during the electrooxidation of ethanol.<sup>[3]</sup> Although AAL can be further oxidized to AA and CO<sub>2</sub>, AA is a dead-end product of the electrooxidation of ethanol in acid medium. To promote the oxidation of the adsorbed intermediates, bimetallic Pt–M catalysts, in which M is an oxophilic metal, such as Sn, Ru, or others, have been studied.<sup>[4]</sup> Bimetallic catalysts, especially Pt<sub>x</sub>Sn, lead to higher Faradaic current densities during ethanol electrooxidation. However, the higher current results in higher production of acetic acid rather than higher CO<sub>2</sub> production.<sup>[2c,3g,5]</sup> Product distribution is also strongly influenced by the nature of the exposed Pt surface,<sup>[6]</sup> the presence of Pt atoms on steps promote the breaking of the C–C bond<sup>[7]</sup> and thus result in lower selectivity towards acetic acid.<sup>[8]</sup> However, this effect is magnified in strongly adsorbing anions and the surface effect is less evident in perchloric acid electrolytes.<sup>[9]</sup>

Despite the enormous body of work published in recent years, many aspects of the electrooxidation of ethanol still remain unclear; in particular it is not yet understood how the cleavage of the C–C bond, the bottleneck for the EOR, takes place. In part, this is because the actual nature of the ethanol

[a] J. Torrero, Dr. F. J. Pérez-Alonso, Dr. M. A. Peña, C. Domínguez, Dr. S. Rojas  
Grupo de Energía y Química Sostenibles  
Institution Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC  
C/Marie Curie 2, 28049 Madrid (Spain)  
E-mail: srojas@icp.csic.es

[b] Dr. A. O. Al-Youbi, Dr. S. A. Al-Thabaiti, Dr. S. N. Basahel, Dr. A. A. Alshehri  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Institution. King Abdulaziz University  
Abdullah Alsoliman Street, 21589 Jeddah (Saudi Arabia)

Supporting Information for this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201600136>.

(or acetaldehyde) adsorbate(s) and of the species that lead to the cleavage of the C–C bond has not been identified.<sup>[3b,10]</sup> It seems to be a general consensus that adsorbed acetyl species are formed during the electrooxidation of ethanol in acid electrolytes. In fact, in situ studies during the EOR by using differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), electrochemically coupled FTIR (EC-FTIR), or attenuated total reflectance IR (ATR-IR)<sup>[10b,11]</sup> spectroscopies indicate that such acetyl species are the precursors for the formation of C<sub>1</sub> fragments upon C–C scission. Theoretical studies also suggest the formation of acetyl species during the electrooxidation of ethanol and that the selectivity for C<sub>2</sub> species (AA or AAL) or C<sub>1</sub> species (CH<sub>x,ad</sub> and CO<sub>ad</sub>) depend upon the fate of these CH<sub>3</sub>CO species. Thus, in the presence of OH<sub>ad</sub>, that is, at a sufficiently high potential, CH<sub>3</sub>CO<sub>ad</sub> is preferentially oxidized to acetic acid. However, on clean (OH<sub>ad</sub>-free) Pt surfaces, the formation of AA and CO (and CO<sub>2</sub>) are both energetically favorable.<sup>[12]</sup> This observation is line with experimental results that show that the Pt surface is covered with C<sub>1</sub> species (CO<sub>ad</sub> and CH<sub>x,ad</sub>) at low potentials, that is, before OH<sub>ad</sub> nucleation.<sup>[3e,10b,13]</sup> As a consequence, oxophilic surfaces, such as that of Pt<sub>3</sub>Sn, being covered by OH<sub>ad</sub> even at low potentials, are less prone to break the C–C bond than pure Pt.<sup>[3g,14]</sup>

However, the formation of acetyl species during the electrooxidation of ethanol has been questioned by some groups.<sup>[10a,15]</sup> According to the literature, acetyl groups are characterized by an IR band at approximately 1630 cm<sup>-1</sup>. As a consequence, the observation of a band at around 1630 cm<sup>-1</sup> during ethanol electrooxidation has been used to assess the presence of acetyl species.<sup>[10b,11a,b]</sup> However, the precise vibrational frequency for acetyl species is not well established and frequencies as close as 1665 and 1650 cm<sup>-1</sup> have been reported to characterize the C–O stretching ( $\nu_{CO}$ ) vibrational mode of the CO group in acetaldehyde and acetyl species, respectively.<sup>[16]</sup> In addition, EELS (electron energy loss vibrational spectroscopy) spectra recorded under UHV during the adsorption/oxidation of ethanol and acetaldehyde reveal that both molecules adsorb on Pd(111) metal surfaces through  $\eta_2$  configurations.<sup>[17]</sup> Theoretical calculations by Gomes et al. found that the  $\nu_{CO}$  of the CO group in acetyl species is at 1750 cm<sup>-1</sup>; however, the authors suggested that this band will shift to 1546 cm<sup>-1</sup> when electrochemical potential and adsorption effects are considered.<sup>[15]</sup> More importantly, it should be also noted that the 1630 cm<sup>-1</sup> region of the IR spectra is dominated by strong vibrations from H<sub>2</sub>O molecules. As a consequence, the use of electrolytes that contain H<sub>2</sub>O may jeopardize accurate identification of vibrational modes from acetyl species during the EOR.

Herein, we have studied the electrooxidation of ethanol or acetaldehyde by using in situ infrared reflection–absorption spectroscopy (IRRAS) in acid media. To circumvent the effect of the presence of the strong H<sub>2</sub>O IR bands, and with the aim of identifying the adsorbates formed during the electrooxidation of ethanol or acetaldehyde, the reactions have been conducted in electrolytes that contained either H<sub>2</sub>O or D<sub>2</sub>O.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Electrooxidation of CO<sub>ad</sub> in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Electrolytes

Figure 1a shows the cyclic voltammograms (1st and 2nd cycles) recorded during the electrooxidation of CO adlayers in HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O.

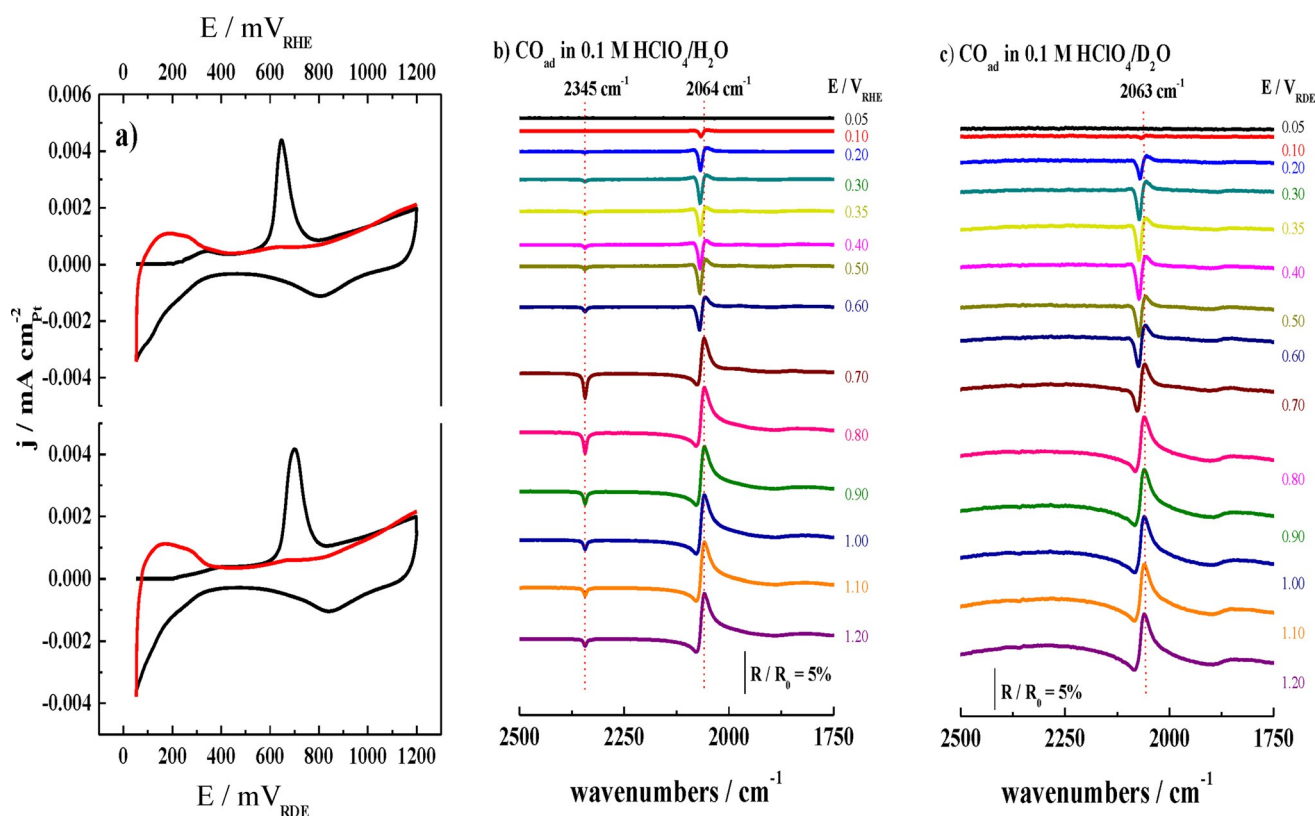
The positive scans in the first cycle of the voltammograms recorded in H<sub>2</sub>O and in D<sub>2</sub>O are very similar and show similar onset ( $E_{\text{onset}}$ ) and peak ( $E_p$ ) potentials at 350 and 750 mV, respectively. The absence of oxidation peaks and the observation of the H<sub>upd</sub> features in the reverse cycle of the first scan and in successive cycles are indicative of complete removal of the CO adlayer during the forward scan of the first voltammogram. The charge associated with the CO<sub>ad</sub> oxidation is approximately 1.8 times greater than that of the H<sub>upd</sub> (or D<sub>upd</sub>) regions, which is indicative of a two-electron process.

Figure 1b and c show the single potential alteration infrared spectroscopy SPAIRS spectra recorded during the forward scan of the CO<sub>ad</sub> oxidation in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O, respectively. In agreement with the cyclic voltammograms shown in Figure 1a, the electrooxidation of CO<sub>ad</sub> is similar in the H<sub>2</sub>O- and D<sub>2</sub>O-containing electrolytes. Regardless of the nature of the electrolyte, the spectra recorded at  $E > 100$  mV show a bipolar peak at 2064 cm<sup>-1</sup>. This frequency characterizes linearly adsorbed CO on Pt.<sup>[3g]</sup> The observed bipolar shape of the CO bands accounts for both the subtractive nature of the spectra shown in Figure 1 and for the Stark effect, that is, the variation in the  $\nu_{CO}$  value with potential. In addition, the spectra recorded at  $E > 300$  mV in the H<sub>2</sub>O electrolyte show a negative band at 2343 cm<sup>-1</sup> that is indicative of the presence of CO<sub>2</sub> trapped within the thin layer. The maximum intensity of the CO<sub>2</sub> band is observed in the spectrum recorded at 0.8 V, and decreases at higher potentials. Note that the shape of the CO peak is non-bipolar at  $E > 800$  mV, which indicates that the CO adlayer is fully oxidized at such potentials. In contrast, and despite the fact that evolution of the spectra with increasing potential clearly shows that CO<sub>ad</sub> is oxidized in D<sub>2</sub>O (as also observed in the voltammogram shown in Figure 1a), the band for CO<sub>2</sub> is not observed in the spectra recorded in D<sub>2</sub>O. This is because the O–C–O symmetric stretching band of CO<sub>2</sub> at 2343 cm<sup>-1</sup> is buried within the very intense D<sub>2</sub>O band at 2504 cm<sup>-1</sup>.<sup>[18]</sup>

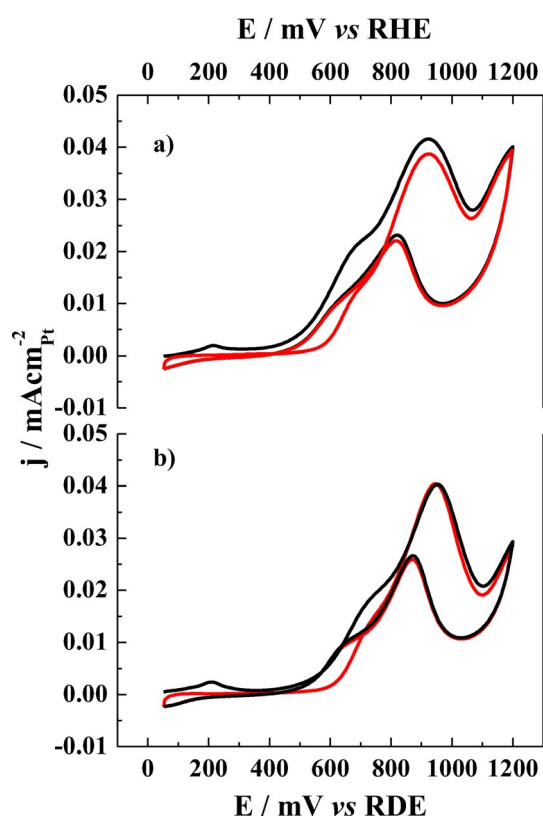
### 2.2. Electrooxidation of Ethanol in H<sub>2</sub>O- and D<sub>2</sub>O-Containing Electrolytes

The voltammograms for the EOR recorded in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O or 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O are shown in Figure 2. As observed, the voltammograms show similar profiles. However, they lack the characteristic peaks of Pt in the H<sub>upd</sub> region (between 0.0–0.4 V), which indicates that ethanol is adsorbed on Pt at low potentials. In agreement with previous reports for the oxidation of ethanol on Pt,<sup>[3g]</sup> oxidation waves in both the forward and the reverse scans are observed. The onset potential ( $E_{\text{onset}}$ ) for the oxidation of ethanol is at approximately 420 mV and the  $E_p$  is at approximately 950 mV. In the first scan, a distinct





**Figure 1.** a) 1st (black) and 2nd (red) cyclic voltammograms for CO<sub>ad</sub> oxidation in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (upper panel) and 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O (lower panel) recorded at 1 mV s<sup>-1</sup>. b, c) In situ SPAIR spectra recorded simultaneously during the positive scan of the 1st voltammograms shown in a).



**Figure 2.** 1st (black) and 2nd (red) cyclic voltammograms for the EOR (0.5 M CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) in a) 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and b) 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O recorded at 1 mV s<sup>-1</sup>.

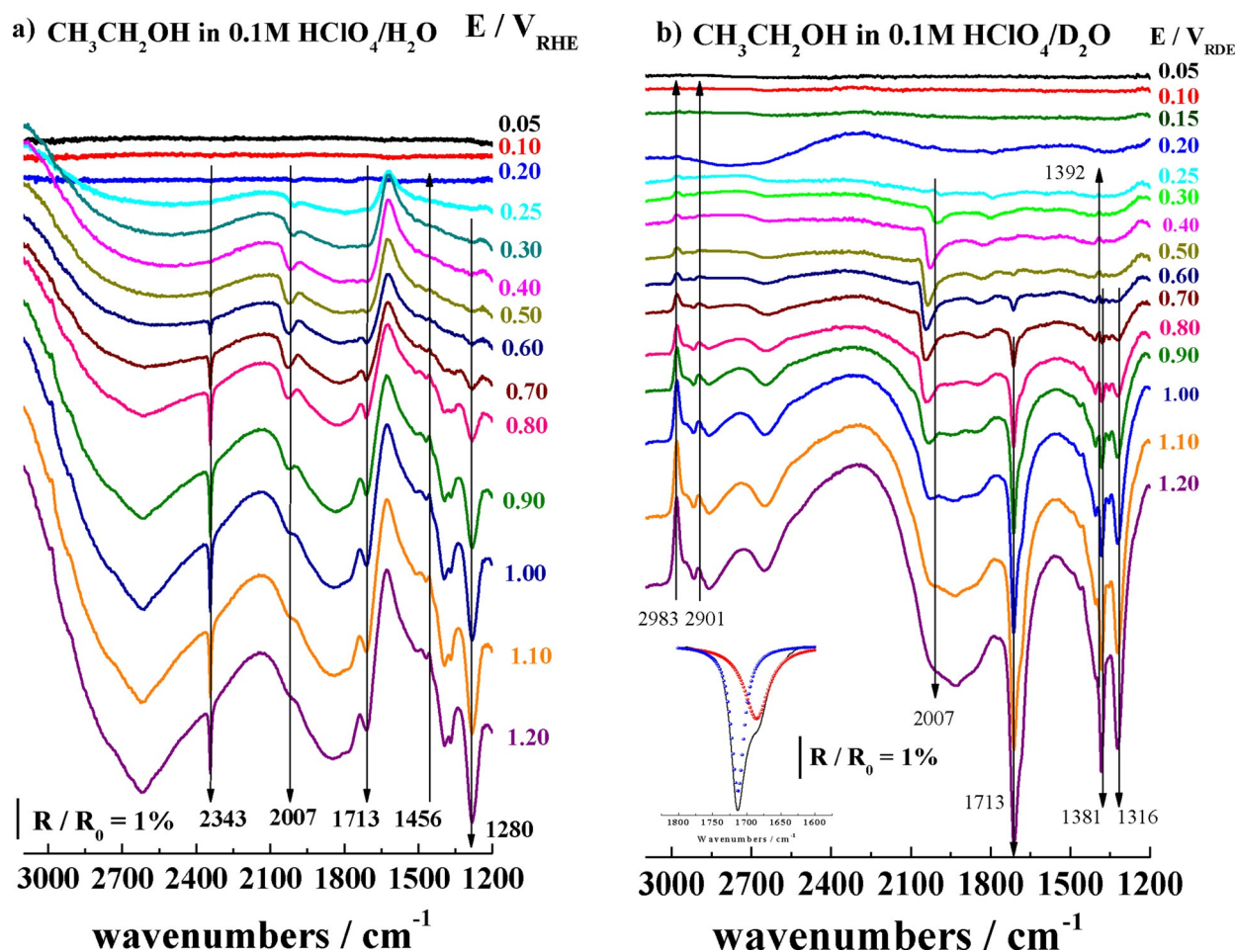
low-intensity peak with  $E_p = 220$  mV and  $E_{\text{onset}}$  at approximately 50 mV can be observed in the voltammograms recorded in both electrolytes. This peak is not observed in the second and successive scans.

Figure 3a and b show the IR spectra for the EOR in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O, respectively. The spectra were collected in parallel to the recording of the positive scan of the first cycle of the CV shown in Figure 2.

For clarity in the discussion, the IR spectra will be divided in the following regions: Region I: 2400 to 1900 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>ad</sub> and CO<sub>2</sub> region); Region II: 1800 to 1600 cm<sup>-1</sup>; Region III: 1450 to 1250 cm<sup>-1</sup>; and Region IV: high-frequency region, > 2500 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.1. Region I (2400–1900 cm<sup>-1</sup>)

The spectra recorded at  $E \geq 200$  mV in the H<sub>2</sub>O electrolyte (Figure 3a) show a negative band at approximately 2007 cm<sup>-1</sup> that is ascribed to linearly adsorbed CO species at the Pt surface. Our spectra show no evidence of the formation of bridged-bonded CO during the electrooxidation of ethanol. The observation of bridged-bonded CO<sub>ad</sub> species during the electrooxidation of ethanol varies with the nature of the electrode and the electrolyte. Thus, bridged-bonded CO<sub>ad</sub> species have not been observed during the EOR on Pt (110) and (111) surfaces in HClO<sub>4</sub><sup>[6a]</sup> but have been reported during the EOR with Pt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[10b]</sup> or with Pt(100) in HClO<sub>4</sub><sup>[6a]</sup>



**Figure 3.** Selected IR spectra for the EOR (0.5 M  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) recorded at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in a)  $0.1 \text{ M HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and b)  $0.1 \text{ M HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . Inset: A magnification of the  $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  region of the spectrum recorded at  $1.0 \text{ V}$ , which shows the presence of two bands at  $1713$  and  $1685 \text{ cm}^{-1}$ .

Contrary to previous reports, the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  band observed in Figure 3 is not bipolar, which suggests that  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species are not formed on the Pt surface at the potential at which the reference spectrum was collected, that is,  $50 \text{ mV}$ . In fact, the IR spectra shown in Figure 3 clearly show that  $\text{CO}_{\text{ad}}$  is formed at  $E \geq 200 \text{ mV}$ . Note that this potential coincides with the  $E_p$  of the low-intensity peak recorded in the first forward scan during the EOR. As observed, the position of the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  band shifts to higher frequencies in the spectra recorded between  $0.3 < E < 0.5 \text{ V}$ . This behavior is consistent with the Stark effect as previously reported for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  on Pt catalysts.<sup>[19]</sup> It should also be noted that the intensity of the CO band increases within this potential region, which indicates that the coverage of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species increases with the potential. As a consequence, the actual frequency of the band is also affected by the CO–CO lateral dipole coupling effect. At  $E > 0.6 \text{ V}$ , the trend is reversed and the  $\nu_{\text{CO}}$  band shifts to lower frequencies and its intensity decreases. A similar performance has been reported for the electrooxidation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  on  $\text{Pt}^{[19]}$  or  $\text{Pt}_x\text{Sn}^{[2e]}$

A band at  $2343 \text{ cm}^{-1}$  ascribed to  $\text{CO}_2$  in the electrolyte is observed in the spectra recorded at  $E \geq 500 \text{ mV}$ . The intensity of the  $\text{CO}_2$  band increases as the potential was increased, and remained constant in the spectra recorded at  $E \geq 900 \text{ mV}$ . This

behavior indicates that  $\text{CO}_2$  formation does not take place at high potentials. Taking into account that  $\text{CO}_2$  is formed by oxidation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  with vicinal  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species (see above), this observation suggests that  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species are only formed in the potential window between about  $200$  and  $600 \text{ mV}$ . Therefore,  $\text{CO}_2$  formation declines at high potentials due to a lack of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species at the surface of Pt. This behavior is in line with previous reports that claim that C–C scission on Pt takes place at low potential values at which the Pt surface is free from  $\text{OH}_{\text{ad}}$  and is impeded at high potentials at which the Pt surface is covered by  $\text{OH}_{\text{ad}}$ .<sup>[39,12]</sup>

### 2.2.2. Region II ( $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ )

In parallel to the evolution of the  $\text{CO}_2$  band, a negative band at approximately  $1713 \text{ cm}^{-1}$  appears in the spectra recorded at  $E \geq 600 \text{ mV}$ . (Note that in an alternative interpretation of the spectra, a positive band at  $1735 \text{ cm}^{-1}$  is observed. The spectra collected for the sample in  $\text{D}_2\text{O}$  (see below) will clarify this issue and confirm the presence of a negative band at around  $1713 \text{ cm}^{-1}$ . This frequency is characteristic of the C–O stretching of the carbonyl group in acetaldehyde and/or acetic acid. In the presence of AA, a further band at around  $1683 \text{ cm}^{-1}$

should be observed, as reported elsewhere.<sup>[6a]</sup> Sadly, it is not possible to assess the presence of this band in the spectra recorded in H<sub>2</sub>O electrolytes because this spectral region is dominated by the strong band from H<sub>2</sub>O.

### 2.2.3. Region III (1450–1250 cm<sup>-1</sup>)

This region is dominated by a strong band at 1280 cm<sup>-1</sup> and a series of negative bands at approximately 1400 to 1350 cm<sup>-1</sup>. The strong band at around 1280 cm<sup>-1</sup>, which is observed in the spectra at  $E \geq 600$  mV, is characteristic of AA in solution.<sup>[2h]</sup> Because the evolution of the band at around 1713 cm<sup>-1</sup> is identical to that of the band at 1280 cm<sup>-1</sup>, we suggest that AA is the final species from the oxidation of ethanol. Because the band at around 1713 cm<sup>-1</sup> is not well resolved, the formation of acetaldehyde cannot be ruled out. A series of negative bands with peak maxima at 1394 and 1365 cm<sup>-1</sup> are also clearly observed within this frequency region. The intensity of these bands increases with an increase in the applied potential. This IR region is characteristic of the symmetric and asymmetric deformations of the in-plane mode of CH<sub>2</sub> and the deformation modes of C-O-H, C-C-H, and/or O-C-H groups, so these bands can characterize C<sub>2</sub> fragments adsorbed on Pt. Previous studies indicate that the band at approximately 1390 cm<sup>-1</sup> can be ascribed to the CO stretch for  $\eta_2$ -acetaldehyde on metallic surfaces.<sup>[17]</sup> As a consequence, the presence of this band suggests that acetaldehyde, rather than acetyl species, are adsorbed on Pt. Finally, two weak positive bands at 1488 and 1456 cm<sup>-1</sup> are also observed in the spectra recorded at  $E \geq 600$  mV. These bands characterize disappearing species, that is, species that were present during the recording of the reference spectrum at 50 mV and that disappear with the increasing potential.

### 2.2.4. Region IV (> 2500 cm<sup>-1</sup>)

The spectra collected at  $E > 800$  mV show a set of very weak positive bands at around 2985 cm<sup>-1</sup>. However, the very intense OH vibrational bands from H<sub>2</sub>O at around 3000 cm<sup>-1</sup> prevent accurate observation of these bands.

Precise identification of the nature of the bands in the IR spectra in Figure 3a is hampered by the presence of the very intense bands of the  $\nu_2$  bending mode of H<sub>2</sub>O at approximately 1615 cm<sup>-1</sup> and the OH stretching modes at around 3000 cm<sup>-1</sup>. This feature is a critical issue for the identification of acetyl species during the electrooxidation of ethanol in HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. The observation of this species is a cornerstone for the understanding of the ethanol oxidation mechanism because acetyls have been suggested as the precursors for the formation of C<sub>1</sub> species through C–C cleavage. Previous studies reported the formation of acetyls during the EOR after the observation of an IR band at around 1630 cm<sup>-1</sup>.<sup>[10b,11a,b]</sup> However, such an assignment is not straightforward. On the one hand, UHV studies report that  $\eta_2$ -acetyl species formed upon ethanol or acetaldehyde decomposition on Pd (111) are characterized by a C–O band at 1585 and 1565 cm<sup>-1</sup>, respectively.<sup>[17a]</sup> On the other hand, and irrespective of the actual frequency for acetyl

species, it should be recalled that the 1630 cm<sup>-1</sup> region is dominated by a strong IR band from H<sub>2</sub>O that hampers the accurate identification of IR bands in this spectral region. To circumvent this issue, the EOR was conducted in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O electrolyte under the same experimental conditions as above. The voltammogram for the EOR in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O are shown in Figure 2b. As observed, the  $j/E$  profile recorded in the electrolyte with D<sub>2</sub>O is akin to that recorded in the H<sub>2</sub>O electrolyte. Selected SPAIR spectra collected during the forward scan of the EOR in the D<sub>2</sub>O electrolyte are shown in Figure 3b.

### 2.2.5. Region I (2400–1900 cm<sup>-1</sup>)

A negative band at around 2007 cm<sup>-1</sup> is observed in the spectra recorded at  $E \geq 250$  mV and ascribed to the formation of CO<sub>ad</sub>. In line with the spectra recorded in the H<sub>2</sub>O electrolyte, the peak is blueshifted in the potential range of  $0.3 < E < 0.6$  V. At higher potentials this band is not observed due to the appearance of a broad positive band with a maximum at 2300 cm<sup>-1</sup> from D<sub>2</sub>O. The presence of this D<sub>2</sub>O band prevents the observation of the band for CO<sub>2</sub> at 2343 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.6. Region II (1800–1600 cm<sup>-1</sup>)

The spectra recorded in the electrolyte with D<sub>2</sub>O clearly show that a negative band at around 1713 cm<sup>-1</sup> (rather than a positive one at approximately 1736 cm<sup>-1</sup>, see above for the spectra recorded in H<sub>2</sub>O) emerges at  $E \geq 600$  mV. The intensity of this band increases as the potential is increased. A shoulder to this band at about 1685 cm<sup>-1</sup> is also observed, especially in the spectra recorded at  $E \geq 700$  mV, as observed in Figure 3b, inset. As discussed above, the band at around 1713 cm<sup>-1</sup> characterizes both AAL and/or AA; the presence of the latter species is confirmed by the band at 1685 cm<sup>-1</sup>. It has been reported that the integrated intensity of these two bands in pure AA is the same.<sup>[6a]</sup> A careful integration of these two bands in the spectra at  $E \geq 800$  mV reveals that the intensity of the band at 1713 cm<sup>-1</sup> is approximately 1.4 times greater than that of the band at 1685 cm<sup>-1</sup>, which suggests that both AAL and AA species (in roughly similar concentrations) are formed during the EOR in D<sub>2</sub>O. However, the spectra recorded at  $E \leq 600$  mV clearly show a band at 1713 cm<sup>-1</sup>, but a lack of bands at 1685 cm<sup>-1</sup> suggests that acetaldehyde is formed at low potentials and only when the Pt surface is covered by OH<sub>ad</sub> ( $E \geq 600$  mV) does it become oxidized into acetic acid.

### 2.2.7. Region III (1450–1250 cm<sup>-1</sup>)

This region is dominated by two strong negative bands at 1381 and 1316 cm<sup>-1</sup>. The intensity of these bands, which are first observed in the spectrum recorded at 600 mV, increases with increasing potential. These bands are characteristic of O–C–O groups. Along with these bands, two very weak negative bands at 1405 and 1354 cm<sup>-1</sup> that have been assigned to adsorbed acetate on Pt<sup>[10b]</sup> are also observed. In contrast with the bands at 1381 and 1316 cm<sup>-1</sup>, the intensity of the bands at 1405 and 1354 cm<sup>-1</sup> remains constant at  $E \geq 900$  mV. This fea-

ture suggests that the concentration of adsorbed acetate species remains constant (and reaches the saturation value) at high potentials, but the concentration of acetic acid in the electrolyte increases with the potential. The spectra at  $E \geq 600$  mV show two weak positive bands at 1453 and 1392  $\text{cm}^{-1}$ , the latter being observed previously in the spectrum collected at 250 mV. These bands, which appear in the so-called fingerprint region of the IR spectra, are characteristic of CH bonds in  $\text{CH}_2$  groups. In particular, the band at 1392  $\text{cm}^{-1}$  has been ascribed to  $\eta_2$ -acetaldehyde adsorbed on Pd.<sup>[17a]</sup> The observation of this band suggests that acetaldehyde species are formed upon the dehydrogenative adsorption of ethanol on Pt at low potentials.

However, the band at 1453  $\text{cm}^{-1}$  has been also ascribed to  $\text{CH}_x$  groups in acetyl species.<sup>[6a]</sup> As discussed above, the CO groups in acetyl species are further characterized by an IR band at approximately 1630  $\text{cm}^{-1}$ , or by an IR band between 1585 and 1565  $\text{cm}^{-1}$ . As observed, the spectra shown in Figure 3b are featureless within the 1500 to 1700  $\text{cm}^{-1}$  region, which thus excludes the formation of acetyl species during the electrooxidation of ethanol.

### 2.2.8. Region IV ( $> 2500 \text{ cm}^{-1}$ )

A clear feature that can be observed by comparing spectra in Figure 3b and b is that the IR region around 3000  $\text{cm}^{-1}$  is significantly better defined in the spectra recorded in the  $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte. The spectra recorded at  $E \geq 200$  mV show a series of positive bands at 2983, 2942, and 2901  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of these bands increases with the applied potential. These high-frequency bands are characteristic of C–H vibrational modes in alkanes, in both  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  species. As discussed above, the lack of bands for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  indicates that  $\text{C}_1$  species are not formed at this potential. More importantly, however, the band at approximately 2901  $\text{cm}^{-1}$  also characterizes aldehydes. This assignment is consistent with the observation of the positive band at approximately 1392  $\text{cm}^{-1}$  and ascribed to  $\eta_2$ -acetaldehyde species adsorbed on Pd.<sup>[17a]</sup> Altogether, the observation of the two positive bands at 1932 and 2901  $\text{cm}^{-1}$  confirm the presence of  $\eta_2$ -acetaldehyde on Pt, which suggests that ethanol adsorption at low potentials proceeds through a series of dehydrogenation steps and results in the formation of  $\eta_2$ -acetaldehyde prior to the scission of the C–C bond. This oxidation process is characterized by the low-intensity peak with  $E_p$  at approximately 220 mV observed in the forward scan of the first voltammogram for the EOR, see Figure 2. Moreover, the decline in intensity of the oxidation peak at  $E \geq 200$  mV coincides with the potential at which  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species are formed on Pt, as observed in the IR spectra collected at  $E \geq 200$  mV (Figure 3). These observations indicate the C–C bond of the  $\eta_2$ -acetaldehyde, formed upon ethanol dehydrogenative adsorption on Pt, breaks immediately upon its formation, which leads to the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species. These  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species are known to adsorb strongly on Pt and thus block the sites for the adsorption of further ethanol molecules. As a consequence, the current density for the EOR declines. At higher potentials ( $E \geq 500$  mV), at which Pt can nucleate  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species from the

electrolyte,  $\text{CO}_{\text{ad}}$  is oxidized to  $\text{CO}_2$ , which results in Pt sites available for further ethanol adsorption–dehydrogenation processes. As a consequence, the current density during the EOR increases at  $E > 500$  mV, as observed in Figure 2. However, at such high potentials, and due to the presence of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at the Pt surface, the oxidation of  $\eta_2$ -acetaldehyde to acetic acid is more favorable than the scission of the C–C bond. Therefore, and as confirmed by the IR spectra in Figure 3, the formation of AA increases whereas the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  (or  $\text{CO}_2$ ) declines.

To get further insights into the effect of the potential on the adsorption of ethanol and on the nature of the low-intensity peak in the forward scan of the cyclic voltammogram for the EOR, IR spectra were recorded by adsorbing ethanol at different potentials ( $E = 150, 210, 250,$  and  $300$  mV) and using the same potential for recording the reference spectrum  $R_0$ .

Figure 4 shows the IR spectra for the EOR collected after ethanol adsorption at 250 mV ( $R_0$  also recorded at 250 mV). As observed in the spectra collected at higher potentials, and in contrast with the spectra for the EOR recorded after ethanol adsorption at 50 mV (see Figure 3), the shape of the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  peak is clearly bipolar, which indicates that  $\text{CO}_{\text{ad}}$  is actually formed at the Pt surface when ethanol is adsorbed at 250 mV. Finally, as shown in Figure S1 in the Supporting Information,  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species

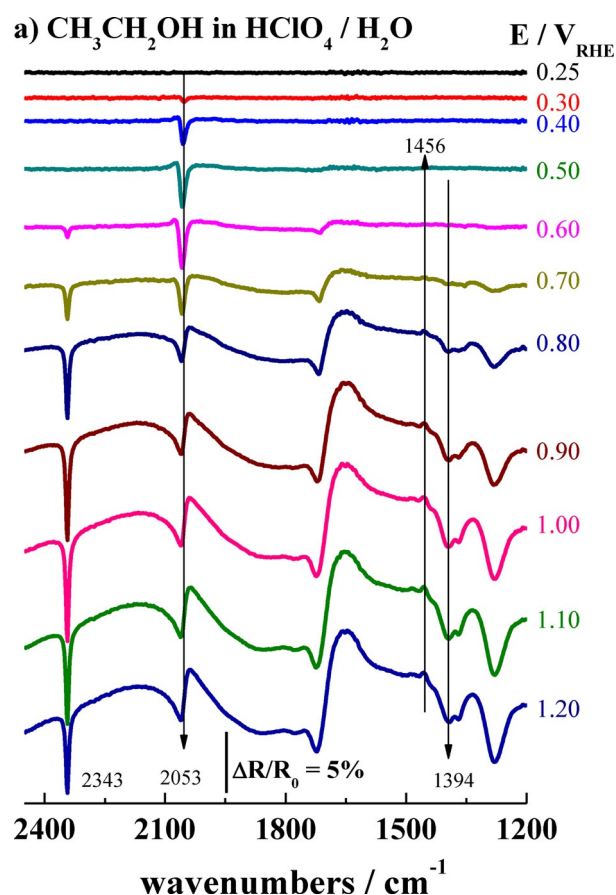


Figure 4. Selected IR spectra for the EOR recorded at  $1 \text{ mVs}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  after ethanol adsorption at 250 mV.  $R_0$  spectra recorded at 250 mV.

are also formed during ethanol adsorption at 210 and 300 mV but not during ethanol adsorption at 150 mV.

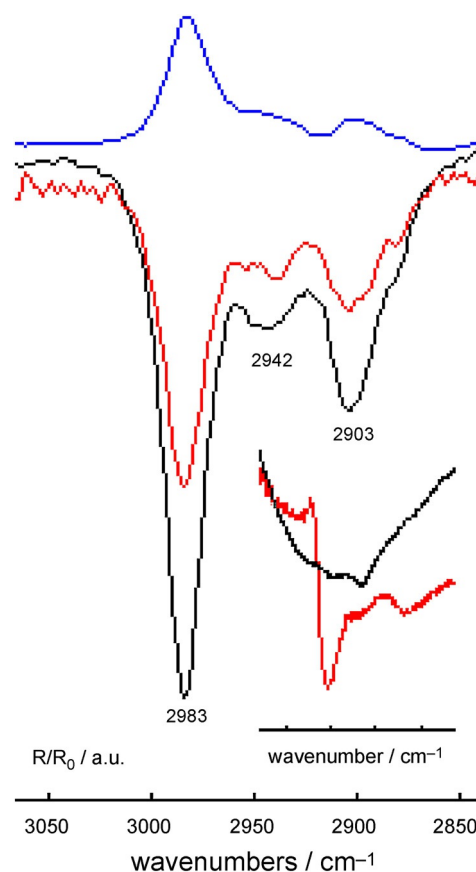
As observed in Figure 4, the peak for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species appears at higher frequency than that of the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species formed during the EOR after ethanol adsorption at 50 mV (see Figure 3a). This shifting probably indicates a higher CO–CO dipole coupling due to a higher coverage of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species after adsorption at 250 mV.

The formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species, that is, scission of the C–C bond, should be accompanied by the formation of  $\text{CH}_{x,\text{ad}}$  species. The vibrational modes for  $\text{CH}_x$  species in  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  hydrocarbons can be clearly observed in the high-frequency region of the IR spectra for the EOR recorded in the  $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte (see Figure 3b). However, it is very difficult (if not impossible) to discriminate which species correspond each of those bands. According to the literature, the symmetric stretch of methylene adsorbed on Pt(111) appears at  $2952\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[20]</sup> whereas the C–H vibrational modes of ethylidyne adsorbed on Pt(111) appear at  $2897$  and  $2943\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[21]</sup> In line with these results, it has been reported that the asymmetric and symmetric  $\text{CH}_2$  vibrational modes of ethylene fragments adsorbed on Ru(001) appear at  $3096$  and  $2998\text{ cm}^{-1}$ , respectively. However, the vibrational modes for  $>\text{CH}_2$  recorded after methylene adsorption on Ru(001) appear at  $3050$  and  $2940\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[22]</sup> These results suggest that the vibrational frequency for C–H in  $\text{C}_1$  fragments appears at higher frequencies than in  $\text{C}_2$  ones. As shown above,  $\text{C}_1$  fragments are actually formed during ethanol adsorption at  $E \geq 200\text{ mV}$  but not during ethanol adsorption at  $50\text{ mV}$ . Therefore, in principle it could be possible to identify the characteristic IR features for  $\text{CH}_x$  species in  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  fragments by comparing the high-frequency region of the IR spectra recorded during ethanol adsorption at  $50$  and  $210\text{ mV}$  in the  $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte. Figure 5 shows the high-frequency region of the IR spectra recorded during ethanol adsorption at  $50$  and  $210\text{ mV}$  on Pt in the electrolyte with  $\text{D}_2\text{O}$ . Clearly, both spectra show the same set of negative bands at  $2983$ ,  $2942$ ,  $2901$ , and  $2879\text{ cm}^{-1}$ . The same bands, except that their direction is opposite, are also observed in the spectrum for the EOR at  $1.2\text{ V}$ . Figure S3 shows the  $j/t$  response recorded during the ethanol adsorption process. Because both spectra show the same set of bands, it is not possible to discriminate which bands correspond to  $\text{CH}_x$  species in  $\text{C}_1$  or  $\text{C}_2$  fragments.

Figure 5, inset, is a magnification of the  $2200$  to  $1650\text{ cm}^{-1}$  region that shows the presence of a negative band at  $2007\text{ cm}^{-1}$  ascribed to  $\text{CO}_{\text{ad}}$  on Pt. This band is not observed in the spectrum collected during ethanol adsorption at  $50\text{ mV}$ .

### 2.3. Electrooxidation of AAL in $\text{H}_2\text{O}$ and $\text{D}_2\text{O}$ Electrolytes

Figure 6 shows the cyclic voltammograms for the electrooxidation of AAL (AOR) in  $0.1\text{ M HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and  $0.1\text{ M HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . As observed, the  $\text{H}_{\text{upd}}$  features characteristic of  $\text{H}_2$  adsorption/desorption on Pt are suppressed in the presence of AAL, which indicates that the Pt surface is covered by adsorbed species at low potentials. The first cycle of the voltammogram for the AAL oxidation in  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  shows an oxidation wave with  $E_{\text{onset}}$  at  $590\text{ mV}$  and  $E_p$  at  $845\text{ mV}$ . In the reverse scan, an oxida-



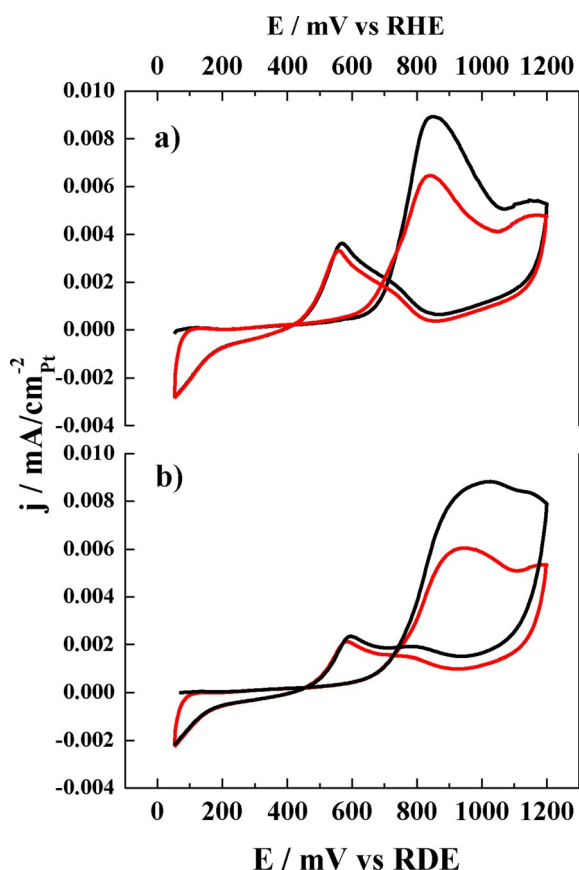
**Figure 5.** High-frequency region of the IRRA spectra recorded after 30 min at  $0.05\text{ V}$  (black line) or at  $0.210\text{ V}$  (red line) in  $0.5\text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0.1\text{ M HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . The blue line is the spectrum for the EOR at  $1.2\text{ V}$ . Inset: A magnification of the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  region.

tion wave with two maxima at  $E_p$  values of approximately  $725$  and  $570\text{ mV}$  is observed. The second (and successive cycles) show the same profile, although the intensity of the forward peak is smaller. The voltammograms in the  $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte show a similar profile; a broad oxidation wave with  $E_p$  at around  $970\text{ mV}$  in the forward scan and a broad oxidation wave with peak maxima at  $760$  and  $600\text{ mV}$  in the reverse scan. In contrast with the voltammograms for the EOR shown in Figure 2, the first cycle of the voltammogram for the AOR do not show a low-intensity peak in the low-potential region. This feature indicates that AAL does not adsorb on Pt in a dehydrogenative fashion that leads to partially dehydrogenated  $\text{C}_2$  species. Instead, the C–C bond of the AAL is broken immediately upon adsorption on Pt, which leads to the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species that are not removed from the Pt surface until the potential is positive enough to form  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species.

Figure 7a and b show selected SPAIR spectra recorded during the forward scan of the AOR in  $0.1\text{ M HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and  $0.1\text{ M HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ , respectively.

#### 2.3.1. Region I ( $2400$ – $1900\text{ cm}^{-1}$ )

A negative band (lobe) at approximately  $2048\text{ cm}^{-1}$  is observed in the spectra for the electrooxidation of acetaldehyde



**Figure 6.** 1st (black) and 2nd (red) cyclic voltammograms for  $\text{CH}_3\text{CHO}$  oxidation (0.5 M) in a) 0.1 M  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and b) 0.1 M  $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ ; scan rate:  $1 \text{ mV s}^{-1}$

in  $\text{H}_2\text{O}$  collected at  $E \geq 200 \text{ mV}$  (Figure 6a) and ascribed to linearly adsorbed CO on Pt. Unlike the spectra recorded during the EOR (ethanol adsorbed at 50 mV), the band for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  is clearly a bipolar band that shows positive and negative lobes, as observed in the spectra recorded at higher potentials.

This feature indicates that CO adsorbed species are already formed at the Pt surface at the potential at which the reference spectrum was acquired (50 mV). This behavior shows that the C–C bond in AAL is broken at lower potentials than that of ethanol on Pt. Similar to the spectra recorded during the EOR, the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  band shifts to higher frequencies with the applied potential up to the potential at which  $\text{CO}_{\text{ad}}$  becomes oxidized, at which point the trend is reversed. The spectra recorded at  $E \geq 700 \text{ mV}$  show a negative band at  $2343 \text{ cm}^{-1}$  ascribed to  $\text{CO}_2$  formation. Remarkably, this potential is higher than the potential at which  $\text{CO}_2$  was observed (500 mV) during the EOR in the  $\text{H}_2\text{O}$  electrolyte.

### 2.3.2. Regions II, III and IV

The spectra recorded in  $\text{H}_2\text{O}$  lack, or show very weak, bands within these regions. This is because these regions are dominated by the strong vibrational modes of  $\text{H}_2\text{O}$ . Nonetheless, a faint peak at approximately  $1710 \text{ cm}^{-1}$  along with weak peaks at around  $1400$  and  $1280 \text{ cm}^{-1}$  can be observed.

The IR spectra recorded during the electrooxidation of acetaldehyde in the  $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte are shown in Figure 7b.

### 2.3.3. Region I ( $2400\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ )

The spectra recorded at  $E \geq 200 \text{ mV}$  show a negative band (lobe) at approximately  $2045 \text{ cm}^{-1}$  ascribed to  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . As clearly observed in the spectra recorded at higher potentials, this band is bipolar, which indicates that  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species were present at the Pt surface when the reference spectrum was recorded. Because the spectra were recorded in  $\text{D}_2\text{O}$ , the band ascribed to the production of  $\text{CO}_2$  is not observed.

### 2.3.4. Region II ( $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ )

A positive band at about  $1715 \text{ cm}^{-1}$  is observed in the spectra collected at  $E \geq 300 \text{ mV}$ . The intensity of this band increases with the applied potential, especially at  $E \geq 900 \text{ mV}$ . This band is ascribed to the carbonyl group in AAL and/or AA. In addition, a strong negative IR band with (apparently) two peak maxima at  $1725$  and  $1702 \text{ cm}^{-1}$  and a distinct shoulder at  $1683 \text{ cm}^{-1}$  can be observed in the spectra collected at  $E \geq 900 \text{ mV}$ . Interestingly, in the spectra collected at  $E \geq 900 \text{ mV}$  it is possible to observe how the positive band at  $1715 \text{ cm}^{-1}$  emerges between the broad intense negative band with maxima at  $1720$  and  $1703 \text{ cm}^{-1}$ . However, the observation of two peak maxima for the negative band is an artifact due to the overlapping of this negative band with a positive band at exactly the same frequency ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ). Thus, the band at  $1715 \text{ cm}^{-1}$  characterizes two processes: 1) the oxidation (disappearance) of AAL as represented by the positive band and 2) the formation of AA from AAL as represented by the negative band. The latter process takes place at  $E \geq 900 \text{ mV}$  and, as expected for the presence of AA, a further band at  $1683 \text{ cm}^{-1}$  (as a shoulder to the negative band at  $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) can be observed. This complex set of bands is better observed in Figure S2. Remarkably, and in line with the results obtained for the EOR, bands ascribed to the presence of acetyl species are not observed.

### 2.3.5. Region III ( $1450\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ )

Within this potential region, the spectra show two intense negative bands at  $1319$  and  $1388 \text{ cm}^{-1}$  that follow a similar pattern to that of the negative band at  $1713 \text{ cm}^{-1}$ , which suggests that they arise from the formation of AA. In addition, the spectra collected at  $E > 100 \text{ mV}$  show a set of positive bands at  $1458$ ,  $1401$ ,  $1378$ , and  $1349 \text{ cm}^{-1}$ . Because positive bands characterize disappearing species, these bands should be characteristic of acetaldehyde.

### 2.3.6. Region IV ( $> 2500 \text{ cm}^{-1}$ )

The high-frequency region of the spectra recorded at  $E \geq 300 \text{ mV}$  shows a set of positive bands at  $3001$ ,  $2930$ , and  $2881 \text{ cm}^{-1}$ . A further band at around  $2985 \text{ cm}^{-1}$  (as a shoulder to the band at  $3001 \text{ cm}^{-1}$ ) is clearly observed in the spectra re-

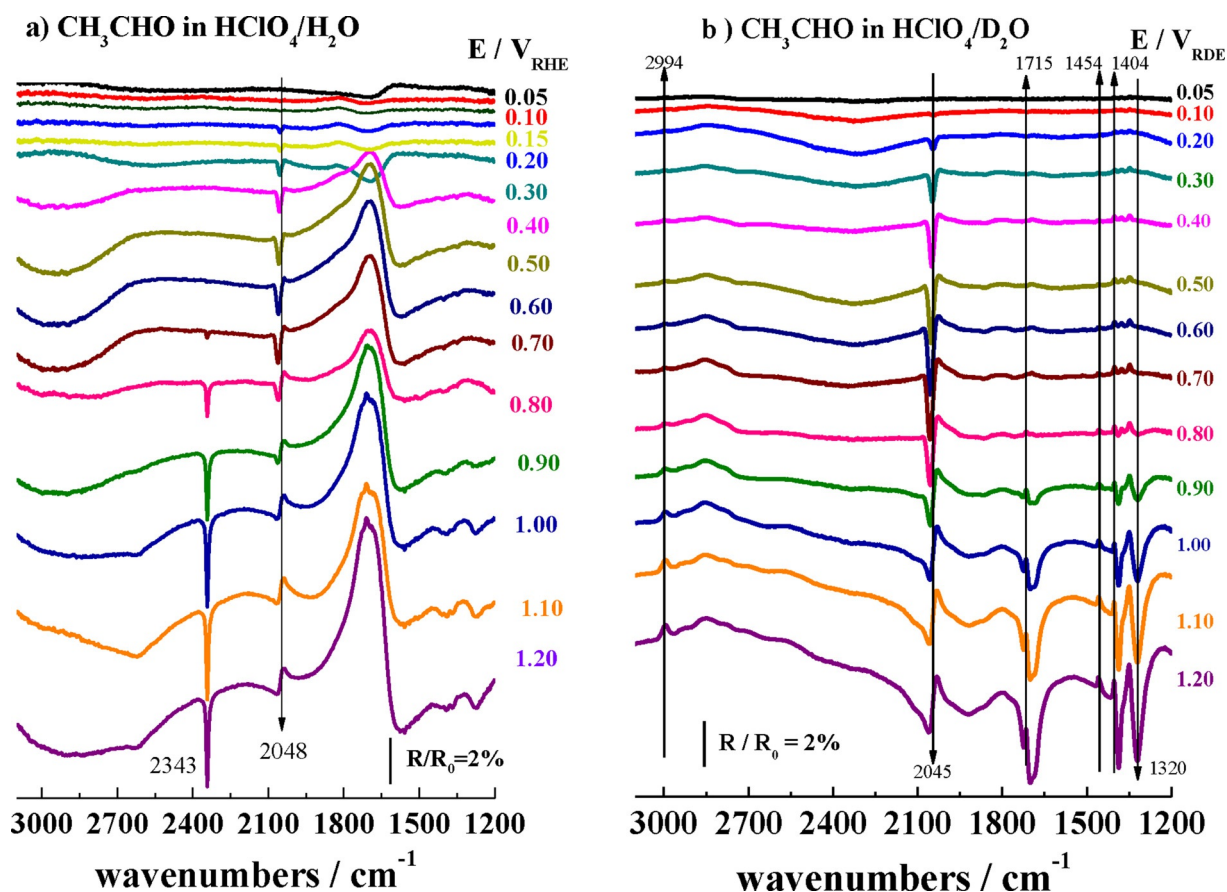


Figure 7. IR spectra recorded during the first positive scan at 1 mVs<sup>-1</sup> for the AOR (0.5 M CH<sub>3</sub>CHO) in a) 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O and b) 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O.

recorded at high potentials. A similar set of bands (only at different wavenumbers) is observed in the spectra recorded during the EOR in the D<sub>2</sub>O electrolyte. Taking into account the fact that the C–C bond of the AAL is already broken at 50 mV, these bands probably account for the vibrational modes of CH<sub>x</sub> species in both C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons. As discussed above, it is not possible to discriminate which of these species corresponds to each of the high-frequency bands.

Figure 8a shows the evolution of the IR spectra recorded during AAL adsorption on Pt at 50 mV for 30 min in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O. A set of negative bands is observed at 3001, 2947, 2926, and 2884 cm<sup>-1</sup>, and the intensity increases with increasing adsorption time. In addition, bands at 1715, 1460, 1402, 1379, and 1349 are also observed. Figure 8b shows a comparison of the spectra recorded after AAL adsorption for 30 min and the spectra for the electrooxidation of AAL at 1.2 V.

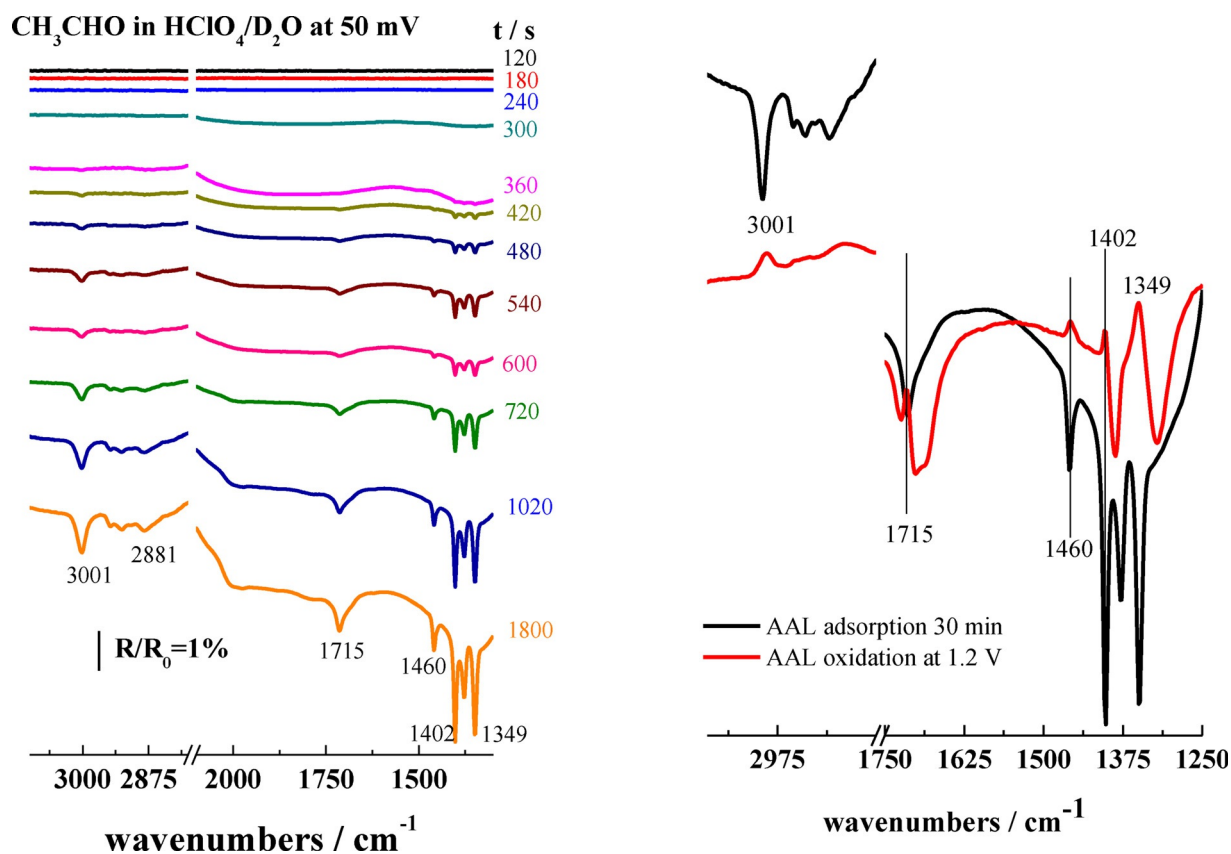
As observed, negative bands at 1715, 1460, 1402, 1379, and 1349 cm<sup>-1</sup> in the spectrum for the adsorption of AAL appear as positive bands (disappearing species) in the spectrum recorded during the electrooxidation of AAL, which suggests that AA is formed from AAL without forming further intermediate species.

In parallel to the disappearance of AAL, new bands at 1715 cm<sup>-1</sup> (note that due to the positive band at 1715 cm<sup>-1</sup> this band appears to have two maxima at 1720 and 1702 cm<sup>-1</sup>, see above) with a shoulder at 1683 cm<sup>-1</sup> and two further

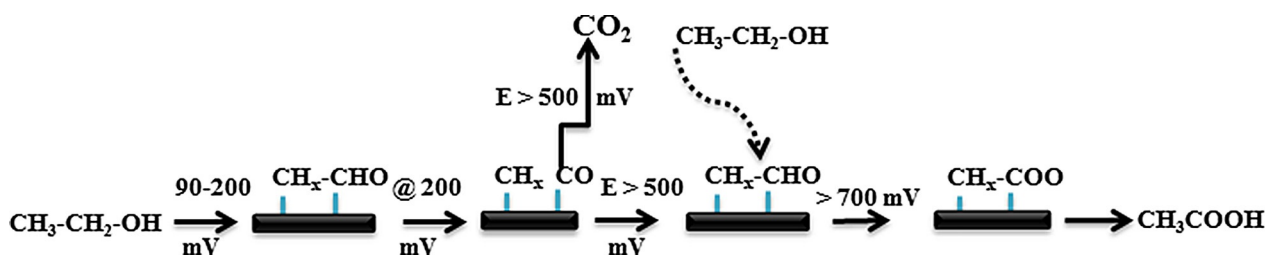
bands at 1386 and 1321 cm<sup>-1</sup> are observed. These bands characterize AA in solution (1715 cm<sup>-1</sup> with a shoulder at 1683 cm<sup>-1</sup>) and adsorbed acetates (1386 and 1321 cm<sup>-1</sup>).

Finally, the IR spectra recorded in 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O only show a small negative band at 1740 cm<sup>-1</sup> and a set of two (or three) very weak bands between 1424 and 1298 cm<sup>-1</sup>; see Figure S4. These positive bands are indicative of adsorbed acetate species. The voltammograms recorded for the electrooxidation of AA (see Figure S4) reveal that AA does not adsorb on Pt within the 0 to 400 mV potential region and that AA is stable and is not oxidized on Pt in acid electrolytes at potentials as high as 1.2 V.

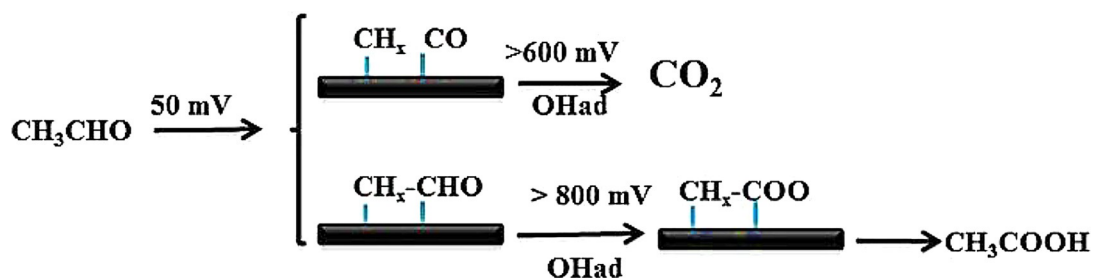
Schemes 1 and 22 illustrate, respectively, the reaction pathways for ethanol and acetaldehyde electrooxidation with Pt/C in HClO<sub>4</sub>. As discussed above, the electrooxidation of ethanol commences at less positive potentials than the AOR, 50 versus 500 mV, respectively (see voltammograms in Figures 2 and 5, respectively). As shown above, the cleavage of the C–C bond in acetaldehyde takes place at lower potentials than the breaking of the C–C bond in ethanol. Whereas CO<sub>ad</sub> species are already formed from acetaldehyde at 50 mV, the IR spectra recorded for the adsorption of ethanol at different potentials show that the C–C bond of the ethanol molecule remains intact at E < 200 mV. The IR spectra recorded during the EOR show that ethanol adsorbs on Pt at low potentials through a dehydrogenative adsorption process (releasing 2H<sup>+</sup> and



**Figure 8.** a) Selected IRRA spectra recorded at different times during AAL adsorption at 50 mV in 0.5 M  $\text{CH}_3\text{CHO}$  in 0.1 M  $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . b) IR spectra for AAL oxidation at 1.2 V (red line) and AAL adsorption at 0.05 V for 30 min (black line) in 0.5 M AAL in 0.1 M  $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ .



**Scheme 1.** Reaction pathway for the oxidation of ethanol in 0.1 M  $\text{HClO}_4$ .



**Scheme 2.** Reaction pathway for the oxidation of acetaldehyde in 0.1 M  $\text{HClO}_4$ .

$2e^-$ ) to form  $\eta_2$ -acetaldehyde. This process results in a positive current response in the forward scan of the cyclic voltammogram for the EOR up to  $E \approx 220$  mV.

The observed decrease in the oxidation current at higher potentials is ascribed to the poisoning of the Pt surface by  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species, as deduced from the IR spectra shown in Figure 3. As



a consequence, the low-intensity peak between 50 and 300 mV in the forward scan of the first cycle of the voltammogram for the EOR is attributed to both the dehydrogenative adsorption of ethanol to acetaldehyde and to the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species, that is, the breaking of the C–C bond. At  $E \geq 500$  mV, at which  $\text{CO}_{\text{ad}}$  is oxidized to  $\text{CO}_2$ , the current intensity for the EOR increases again. However, the presence of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at the Pt surface favors the partial oxidation route, that is, the formation of acetic acid versus the breaking of the C–C bond that leads to  $\text{CO}_2$  through the oxidation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$ .

The lack of peaks between 1500 and 1700  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra recorded in  $\text{D}_2\text{O}$  indicates that acetyl species are not formed during the EOR. In contrast, the peaks at 1392 and 1901  $\text{cm}^{-1}$  developed during the electrooxidation of ethanol indicate that  $\eta_2$ -acetaldehyde formed upon ethanol adsorption is the precursor for the breaking of the C–C bond.

Conversely, the IR spectra recorded during the AOR (Figure 7) indicate that the C–C bond in the AAL molecule is broken at 50 mV and, as a consequence, the surface of Pt is already fully covered by  $\text{CO}_{\text{ad}}$  (and consequently  $\text{C}_{1,\text{ad}}$ ) species at 50 mV. Consequently, the oxidation of further AAL molecules within this potential region is impeded in the low-potential region. At sufficiently high potentials,  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species are nucleated onto the surface of Pt and  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species are oxidized to  $\text{CO}_2$ , which allows further AAL molecules to adsorb onto Pt sites. However, at such high potentials, the presence of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species prevents the cleavage of the C–C bond and, therefore, AAL becomes oxidized to AA as deduced from the IR spectra collected at  $E \geq 900$  mV.

### 3. Conclusions

Both ethanol and acetaldehyde can be electrooxidized on Pt in  $\text{HClO}_4$  to produce acetic acid,  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , and  $\text{CO}_2$  in different concentrations. In addition, acetaldehyde is also produced during ethanol electrooxidation. However, the reaction pathways for both processes are different. At potentials lower than 200 mV, ethanol adsorbs on Pt through successive dehydrogenation steps that lead to the formation of  $\eta_2$ -acetaldehyde. At potentials above approximately 200 mV, the C–C bond of the  $\eta_2$ -acetaldehyde breaks, which leads to  $\text{CO}_{\text{ad}}$  and  $\text{C}_{1,\text{ad}}$  species that poison the catalyst surface. This process results in a small positive peak in the forward scan of the cyclic voltammogram recorded during the EOR. At sufficiently high potentials,  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species can be removed through oxidation, which releases  $\text{CO}_2$  and allows further ethanol molecules to adsorb on Pt. However, due to the presence of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at the Pt surface, such adsorbed molecules are oxidized to acetic acid without breaking of the C–C bond. In contrast, the dissociative adsorption of AAL on Pt is favored at low potentials, which leads to the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species at less-positive potentials than that for ethanol. The spectra collected in  $\text{D}_2\text{O}$  electrolytes during the EOR and the AOR are featureless within the 1630  $\text{cm}^{-1}$  region, which indicates that acetyl species are not formed under the reaction conditions.

## Experimental Section

### Experimental Details

In situ IR spectra (single potential alteration IR spectroscopy (SPAIRS)) were collected by using a NICOLET 6700 FT-IR spectrometer equipped with a He/Ne laser gun and an MCT detector cooled with liquid nitrogen and fitted with a PIKE Technologies VeeMAX II spectroscopic accessory. A poly(methyl methacrylate) (PMMA) cell with a  $\text{CaF}_2$  prism beveled at  $60^\circ$  on the bottom was used. IR spectra were recorded by accumulating 64 interferograms ( $t = 50$  s) during the first positive sweep from 0.05–1.2 V at  $1 \text{ mVs}^{-1}$  for the reaction under study. The spectra, identified in the figures by the most positive potential achieved during the collection of the 64 interferograms, are reported as the  $R/R_0$  ratio, in which  $R$  and  $R_0$  are the reflectances measured at the selected and reference potentials, respectively. Unless otherwise stated, the reference spectrum ( $R_0$ ) was recorded at  $E = 0.05$  V. Electrochemical control was carried out by using an Autolab PGstat 302N. Because the IR spectra are represented as a subtraction of two spectra, negative and positive bands represent appearing or disappearing species, respectively. The desired amount of Pt/C black was deposited onto a gold disk electrode by using an ink; typically 20  $\mu\text{L}$  of ink, prepared by dispersing Pt/C powder (4 mg) in acetone (1 mL) and Nafion (20  $\mu\text{L}$ ), was placed on a 10 mm diameter gold disk. Prior to ink deposition, the gold electrode was polished, rinsed with water in an ultrasonic bath, and dried under Ar flow. A reversible hydrogen electrode (RHE; or RDE when prepared with  $\text{D}_2\text{O}$ ) and a glassy carbon rod were used as a reference and counter electrodes, respectively.

For electrode conditioning, 20 consecutive cyclic voltammograms were recorded between 0.05 and 1.2 V. For the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  electrooxidation experiments, CO was bubbled at  $E = 0.05$  V for 5 min and non-adsorbed CO was removed from the electrolyte by purging with Ar for 30 min. The electrooxidation of ethanol, acetaldehyde, or acetic acid was studied in 0.5 M solutions of ethanol or acetaldehyde, respectively, in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  solutions in  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{D}_2\text{O}$ .

### Acknowledgements

This project was funded by the Deanship of Scientific Research (DSR), King Abdulaziz University, Jeddah, under grant number (D-002-436). The authors, therefore, acknowledge with thanks the DSR for technical and financial support. Economic support from projects ENE2013-42322-R from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and project 201480E122 from the CSIC are also acknowledged.

**Keywords:** acetaldehydes • electrolytes • IR spectroscopy • oxidation • platinum

- [1] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009; b) T. D. S. Almeida, A. R. De Andrade, in *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 429–452; c) S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, S. Basu, *Appl. Energy* 2015, 145, 80–103; d) L. Rao, Y. Jiang, B. Zhang, L. You, Z. Li, S. Sun, *Prog. Chem.* 2014, 26, 727–736; e) S. García-Rodríguez, T. Heranz, S. Rojas in *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 33–67; f) B. Braunschweig, D. Hibbitts, M. Neurock, A. Wieckowski, *Catal. Today* 2013, 202, 197–209; g) C. Lamy, S. Rousseau, E. M. Belgsir, C. Coutanceau, J. M. Léger, *Electrochim. Acta* 2004, 49, 3901–3908.

- [2] a) M. Bernechea, S. García-Rodríguez, P. Terreros, E. De Jesús, J. L. G. Fierro, S. Rojas, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1287–1294; b) S. García-Rodríguez, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5564–5572; c) S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J. L. Margitfalvi, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas, *Appl. Catal. B* **2009**, *91*, 83–91; d) P. Hernández-Fernández, M. Montiel, P. Ocón, J. L. G. Fierro, H. Wang, H. D. Abruña, S. Rojas, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7959–7967; e) T. Herranz, S. García, M. V. Martínez-Huerta, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, F. Somodi, I. Borbáth, K. Majrik, A. Tompos, S. Rojas, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7109–7118; f) M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4331–4338; g) A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S. Marinkovic, P. Liu, A. I. Frenkel, R. R. Adzic, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 325–330; h) M. Li, D. A. Cullen, K. Sasaki, N. S. Marinkovic, K. More, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 132–141.
- [3] a) J. P. I. De Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez, F. C. Nart, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9825–9830; b) M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *ECS Transactions*, **25**, **2009**, 259–269; c) S. Sun, M. C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 2–13; d) H. Wang, H. D. Abruña in *Structure and Bonding*, Vol. 141, Springer, Berlin, **2011**, pp. 33–83; e) E. Méndez, J. L. Rodríguez, M. C. Arévalo, E. Pastor, *Langmuir* **2002**, *18*, 763–772; f) V. M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. González, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17901–17908; g) T. Herranz, M. Ibáñez, J. L. Gómez de La Fuente, F. J. Pérez-Alonso, M. A. Peña, A. Cabot, S. Rojas, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 957–957.
- [4] a) S. Beyhan, J. M. Léger, F. Kadirgan, *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 66–74; b) E. Antolini, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 966–973.
- [5] a) A. Kowal, S. L. Gojković, K. S. Lee, P. Olszewski, Y. E. Sung, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 724–727; b) H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Power Sources* **2006**, *154*, 351–359.
- [6] a) F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, R. E. González, A. Berná, E. Herrero, J. M. Feliu, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 379–397; b) F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9114–9123; c) S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 399–416.
- [7] a) J. Souza-García, E. Herrero, J. M. Feliu, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1391–1394; b) V. Del Colle, J. Souza-García, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12163–12172.
- [8] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 253–258.
- [9] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1122–1125.
- [10] a) R. B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R. L. Behrens, D. D. Dlott, A. Wieckowski, *J. Catal.* **2011**, *278*, 181–188; b) M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9850–9864.
- [11] a) M. H. Shao, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2415–2422; b) J. L. Rodríguez, E. Pastor, X. H. Xia, T. Iwasita, *Langmuir* **2000**, *16*, 5479–5486; c) J. Willsau, J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 943–948.
- [12] R. Kavanagh, X. M. Cao, W. F. Lin, C. Hardacre, P. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1572–1575; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1604–1607.
- [13] a) B. Beden, M. C. Morin, F. Hahn, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 353–366; b) U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 99–107; c) J. F. E. Gootzen, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *Langmuir* **1996**, *12*, 5076–5082; d) H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *Fuel Cells* **2004**, *4*, 113–125.
- [14] J. M. Jin, T. Sheng, X. Lin, R. Kavanagh, P. Hamer, P. Hu, C. Hardacre, A. Martinez-Bonastre, J. Sharman, D. Thompsett, W. F. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9432–9440.
- [15] J. F. Gomes, K. Bergamaski, M. F. S. Pinto, P. B. Miranda, *J. Catal.* **2013**, *302*, 67–82.
- [16] R. W. McCabe, C. L. DiMaggio, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 854–861.
- [17] a) J. L. Davis, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1782–1792; b) J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 235–248.
- [18] J.-J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184505.
- [19] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6819–6829.
- [20] R. Deng, E. Herceg, M. Trenary, *Surf. Sci.* **2004**, *573*, 310–319.
- [21] H. Celio, M. Trenary, H. J. Robota, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6024–6028.
- [22] P. M. George, N. R. Avery, W. H. Weinberg, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1393–1394.

---

 Manuscript received: March 15, 2016

Accepted Article published: April 28, 2016

Final Article published: May 18, 2016

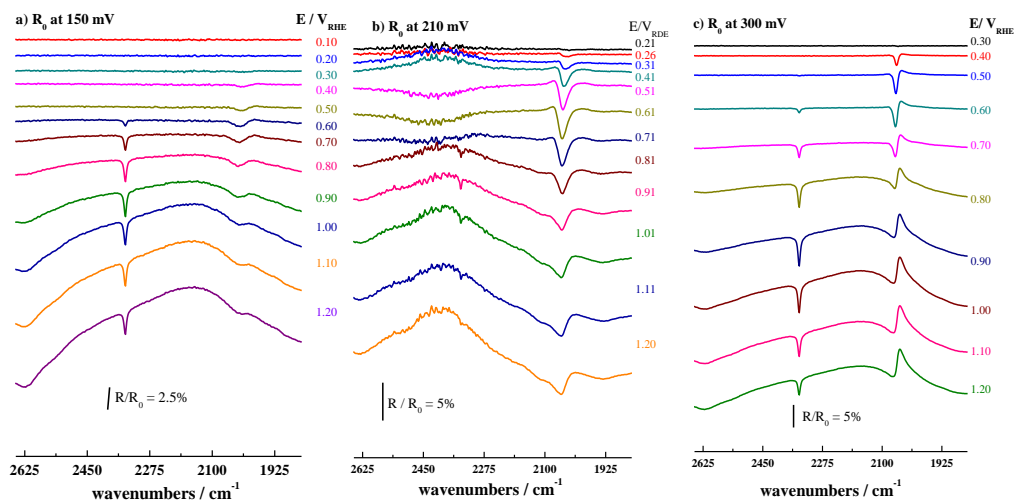
# CHEMELECTROCHEM

## Supporting Information

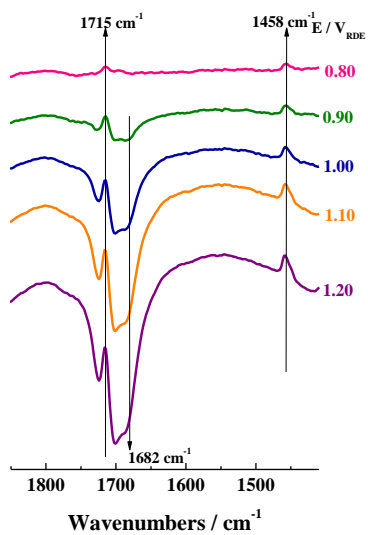
### **In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte**

Jorge Torrero,<sup>[a]</sup> Francisco J. Pérez-Alonso,<sup>[a]</sup> Miguel A. Peña,<sup>[a]</sup> Carlota Domínguez,<sup>[a]</sup>  
Abdulrahman O. Al-Youbi,<sup>[b]</sup> Shaeel A. Al-Thabaiti,<sup>[b]</sup> Sulaiman N. Basahel,<sup>[b]</sup>  
Abdulmohsen A. Alshehri,<sup>[b]</sup> and Sergio Rojas\*<sup>[a]</sup>

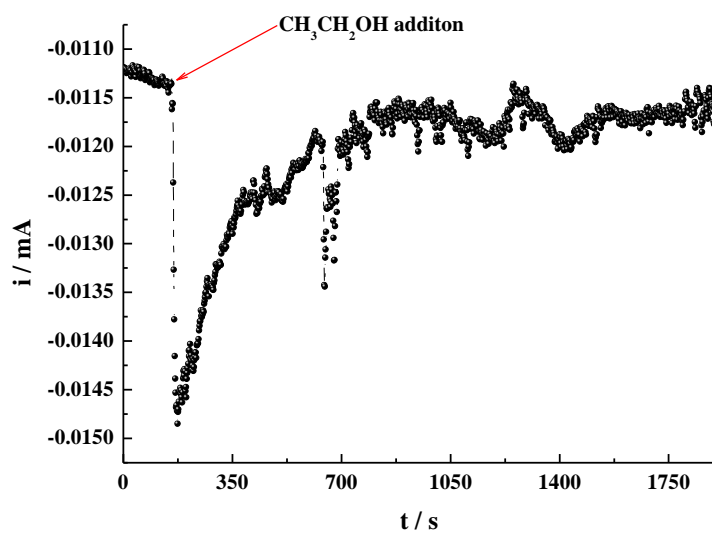
celc\_201600136\_sm\_miscellaneous\_information.pdf



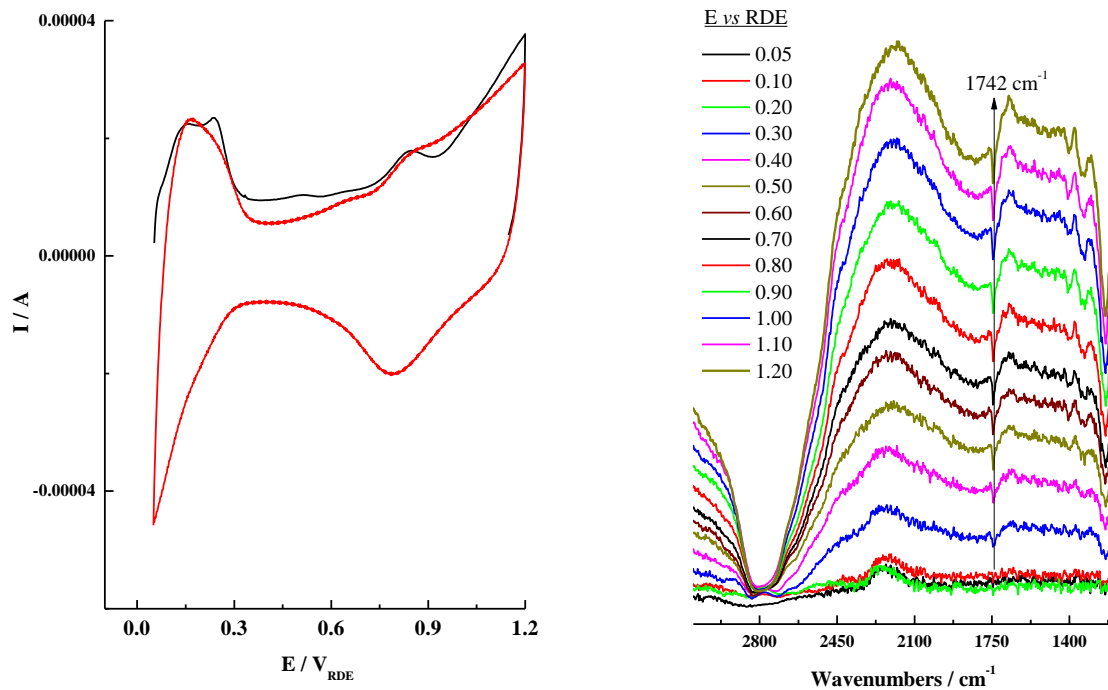
**Figure S1.** IR spectra recorded during EOR in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (a and c) and 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O (b) after ethanol adsorption (and R<sub>0</sub>) at 150, 210 and 300 mV (as indicated in the figures).



**Figure S2.** Magnification of the carbonyl region of the IR spectra collected during AAL oxidation in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O at 1 mVs<sup>-1</sup>



**Figure S3.**  $i/t$  response recorded during ethanol adsorption at 0.05V in 0.1 M  $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ . The moment at which ethanol is added into the electrolyte is arrowed.



**Figure S3.** Right panel: blank voltammogram (red) in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O and forward scan (black line) recorded at 10 mV s<sup>-1</sup> in 0.5 M AA 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O Left panel: IRRAS spectra at selected potentials recorded in 0.5 M AA in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O

### **3.2 Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn**







# Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn

Jorge Torrero<sup>a</sup>, Miguel A. Peña<sup>a</sup>, María Retuerto<sup>a</sup>, Laura Pascual<sup>b</sup>, Sergio Rojas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 February 2019

Received in revised form

24 June 2019

Accepted 26 June 2019

Available online 28 June 2019

### Keywords:

Ethanol

IRRAS

Alkaline

EOR

DEFC

## ABSTRACT

The electrooxidation of ethanol with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn in alkaline electrolyte has been studied using electrochemical coupled infrared spectroscopy. In order to identify the evolution of the species formed during the electrooxidation of ethanol infrared spectra have been collected in KOH/H<sub>2</sub>O and KOD/D<sub>2</sub>O electrolytes. Whereas the electrochemical studies show different catalytic performance for the EOR (Ethanol Oxidation Reaction) over the three catalysts in terms of onset potential and actual current density, especially at low potentials, the IR spectra show that carbonates and acetates are the main species formed during the EOR with all catalysts. The infrared spectra reveal that the scission of the C–C bond of ethanol takes place at the surface of Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn catalysts at potentials as low as 20 mV vs RHE yielding carbonates. At higher potentials, C<sub>2</sub> species resulting from the partial oxidation of ethanol to acetates are the main species detected with all catalysts. Upon the progress of the ethanol oxidation, the electrolyte becomes acidified and acetaldehyde and acetic acid (C<sub>2</sub> species typically formed during the EOR at acid electrolyte) are observed.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The electrooxidation of small organic molecules has attracted the interest of the electrochemical community for many years [1]. In recent years, the interest about the electrooxidation of ethanol (Ethanol Oxidation Reaction, EOR) is rising, mainly because being a second-generation biofuel, ethanol is considered as the ideal fuel for direct alcohol fuel cells. By far, the largest body of studies about the EOR have been conducted in acid electrolyte with Pt-based catalysts. *In situ* IR, Raman and DEMS studies in acid electrolyte conclude that the EOR can proceed via C1 and C2 pathways [2–7]. The C1 pathway results in the formation of CO<sub>2</sub> and therefore it implies the scission of the C–C bond. The C2 route is the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde (AAL) and acetic acid (AA). EOR is a balance between the scission of the C–C bond (C1 pathway) and the oxidation of ethanol to C<sub>2</sub> species (C2 pathway) and the predominance of either reaction pathway depends on features such as the nature of the catalyst [2,4,8]. From the point of view of ethanol as an energy carrier, the C1 route is the most desirable one since it implies the total oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub>

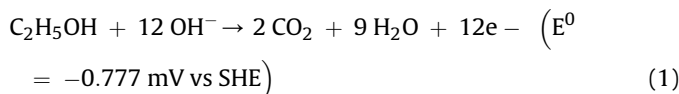
thus releasing 12 electrons. CO<sub>ad</sub> and CH<sub>x,ad</sub> species that result from the scission of the C–C bond of ethanol are considered responsible for catalyst poisoning. CO<sub>ad</sub> species adsorb very strongly at the surface of Pt [9] and they can only be removed at high overpotentials, unpractical for fuel cell applications. By contrary, CH<sub>x,ad</sub> species can remain adsorbed at the catalyst surface even at very positive potentials. In fact, the strategy for removing CH<sub>x,ad</sub> consists in sweeping the electrode at sufficiently negative potentials to desorb as CH<sub>4</sub> [5,10]. In acid electrolyte, CO<sub>ad</sub> oxidation to CO<sub>2</sub> proceeds via a Langmuir-Hinshelwood (L-H) pathway, whereby OH<sub>ad</sub> species (formed at E > 500 mV in acid electrolyte with Pt) react with vicinal CO<sub>ad</sub> ones releasing CO<sub>2</sub>. It is possible to decrease the overpotential for the nucleation of OH<sub>ad</sub> species by doping Pt with oxophilic metals such as Ru or Sn [11,12]. Surprisingly, this strategy is detrimental for the total electrooxidation of ethanol and it has been reported that the selectivity to CO<sub>2</sub> during the EOR with bimetallic PtRu or PtSn catalysts in acid electrolyte is lower than with Pt [2,4,5,13,14]. On the other hand, the selectivity towards acetaldehyde (AAL) and acetic acid (AA), is higher with PtRu and PtSn based catalysts than with monometallic Pt ones.

The EOR in alkaline electrolyte takes place in the presence of hydroxyls (Equation (1)) which compromises the use of the state of the art ion exchange membranes used in acid DMFCs based on

\* Corresponding author.

E-mail address: [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es) (S. Rojas).

proton conduction [15].



Recently, the development of anion exchange membranes [16] has triggered the interest in Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC) [17] and consequently the interest in the EOR in alkaline electrolyte is growing. However, studies about the EOR in alkaline electrolyte are scarcer than in acid. Rao et al. suggested that the scission of the C–C bond of ethanol is easier on alkaline electrolyte [18]. However, such study was conducted in a DEFC-DEMS configuration operating at high temperature, which, at least in acid, is known to promote the C1 route [19,20]. Similar to acid electrolyte, Pt based electrocatalysts are the most explored ones for the EOR in alkaline electrolyte. However, Pt is scarce and (therefore) expensive, so the aim is to reduce the amount of Pt in the electrocatalysts by replacing it with other metals, or ideally, to replace it altogether. In this sense, Pd based catalysts have proven active for the OER in alkaline electrolyte [21,22] and a recent *in situ* IR study of the EOR with Pd catalysts in alkaline electrolyte indicates that the C–C scission takes place at low potentials, whereas at high potentials partially oxidized C2 products, mostly acetates, are the most abundant species [23]. *In situ* spectroscopic studies for the identification of the species formed during the EOR in alkaline electrolyte with Pt [24–26] or other metals like Pd [27–29] are becoming available in the literature. Lai et al. [25] studied the EOR with polycrystalline Pt (and Au) at different pH values combining *in situ* IR and Raman spectroscopies and concluded that C–C scission on Pt takes place at low potentials, both in acid and alkaline electrolytes leading to  $\text{CH}_{x,\text{ad}}$  and  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Contrary to acid electrolyte,  $\text{CH}_{x,\text{ad}}$  can be oxidized to  $\text{CO}_{\text{ad}}$  at low potentials in alkaline. Christensen et al. [26] concluded that ethanol oxidation with Pt (polycrystalline) in alkaline produces mainly acetate in solution, irrespectively of the potential at which the reaction takes place. However, the authors indicated that the EOR pathway depends on ethanol concentration and concluded that under ethanol starvation conditions; acetate species adsorbed at the Pt surface can be oxidized to  $\text{CO}_2$  (forming surface carbonates). The positive effect of the presence of  $\text{SnO}_2$  for the electrooxidation of ethanol on Pt/C has been reported by several authors [30,31] and ascribed to the generation of electronic effects whereby metal-support interactions between Pt and  $\text{SnO}_2$  changes the Pt 5d band vacancy. Finally, the positive addition of Mo to Pt for the EOR in alkaline has been identified and ascribed to the preferential formation of acetates [32].

In summary, whereas it is well established that alloying Pt with oxophilic metals such as Ru or Sn results in higher faradic current but lower  $\text{CO}_2$  selectivity during the EOR in acid electrolyte [33–35], studies about the identification of intermediate species during the EOR in alkaline electrolyte with PtRu and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  are lacking.

In this work, we study the effect of catalyst composition, Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , for the EOR in alkaline electrolyte using *in situ* Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (IRRAS). We show that C–C scission takes place at low potentials on the surface of all catalysts and that acetates are the main species formed at high potentials.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and chemicals

Commercial Platinum (Pt/C, 40%) and Platinum Ruthenium (PtRu/C, 30%) catalysts (Alfa Aesar) were used as purchased. Oleic

acid (OA, 90%), hexanes ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , 60+%), isopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , 99+%) were purchased from Alfa Aesar. Benzyl ether (BE, 98%), 1-Octadecene (ODE, 90%), Oleylamine (OAm), Tin (II) acetylacetonate ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ , 99.9%) were purchased from Sigma Aldrich. Platinum (II) acetylacetonate ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , 49.0–49.8% w/w) was purchased from Johnson Matthey.

### 2.2. Synthesis of $\text{Pt}_3\text{Sn}$ nanoparticle

The synthesis of  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  particles has been reported previously [36]. Briefly, 2 mL of OA and 15 mL of ODE were mixed under Ar flowing and magnetic stirring during 30 min at room temperature and 30 min at 120 °C. On the other hand, a solution 30 mM of  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  and 10 mM of  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  in BE was prepared. The OA and ODE mixture was heated up at 220 °C. At this temperature, 3 mL of OAm and 5.11 mL of  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  and  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  solution in BE were added under Ar and stirring (the solution turned black in a few seconds indicating that nucleation has occurred). The temperature was raised up with a heating rate of 2 °C/min until 280 °C. The solution was kept during 1 h at this temperature and cooled at room temperature. The  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  particles were separated by adding isopropanol and centrifugation, and were washed by a mixture of isopropanol and hexane. Finally,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  particles were dried at 80 °C.

### 2.3. Physicochemical characterization

Powder X-ray diffractograms (XRD) were collected with a Seifert 3000 powder diffractometer operating with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) generated at 40 kV and 40 mA. Scans were recorded at 0.02  $\text{s}^{-1}$  between  $2\theta$  values of 10° and 90°. TEM and STEM images were recorded with a TEM/STEM JEOL 2100F microscope operated at 200 kV. The microscope was equipped with an OXFORD INCA detector for EDS analyses. Specimens for TEM analyses were prepared by dispersing the catalysts in butanol and placing one drop onto a holey-carbon-coated copper supported grid.

### 2.4. Electrochemical analysis

The catalyst was deposited onto a gold disk electrode by using an ink prepared by dispersing 1 mg of the desired catalyst powder in 1 mL ethanol and 0.5 mL Milli-Q water and 15  $\mu\text{L}$  Nafion (perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt % in mixture of lower aliphatic alcohols and  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). 20  $\mu\text{L}$  of the ink was deposited on a 5 mm diameter gold disk. Prior to ink deposition, the gold electrode was polished, rinsed with water in an ultrasonic bath, and dried under Ar flow. A reversible hydrogen (or deuterium) electrode (RHE or RDE when prepared with  $\text{D}_2\text{O}$ ) and a gold wire were used as reference and counter electrodes, respectively. Potentials are reported vs the reversible hydrogen electrode. For electrode conditioning, 20 consecutive cyclic voltammograms were recorded between 0.02 and 1.2 V for Pt/C and PtRu/C at 10  $\text{mVs}^{-1}$  scan rate. In order to avoid the dissolution of Sn from the  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  catalysts, electrode conditioning was conducted between 0.02 and 1 V at 10  $\text{mVs}^{-1}$  scan rate [37]. The electrooxidation of ethanol was studied in 0.5 M solutions of ethanol in 0.1 M KOH or KOD in  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{D}_2\text{O}$  using the same potential windows at 10  $\text{mVs}^{-1}$ .

### 2.5. Identification of species during EOR

*In situ* infrared spectra (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy, IRRAS) were collected under external reflection mode by using a NICOLET 6700 FT-IR spectrometer equipped with a He/Ne laser gun and an MCT detector cooled with liquid nitrogen and fitted with a PIKE Technologies VeeMAX II spectroscopic accessory. A poly (methyl methacrylate) (PMMA) three electrodes

electrochemical cell with a  $\text{CaF}_2$  prism, flat at the top (where the working electrode is placed) and bevelled at  $60^\circ$  on the bottom was used. IR spectra were recorded by accumulating 64 interferograms ( $t = 50$  s) during a positive going sweep from 0.02 to 1.20 V at  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . The spectra, identified in the figures by the most positive potential achieved during the collection of the 64 interferograms, are reported as the  $R/R_0$  ratio, in which  $R$  and  $R_0$  are the reflectances measured at the selected and reference potentials respectively. Unless otherwise stated, the reference spectrum ( $R_0$ ) was recorded at  $E = 0.02$  V. Electrochemical control was carried out by using an Autolab PGstat 302 N. Because the IR spectra are represented as a subtraction of two spectra, negative and positive bands represent appearing or disappearing species, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physicochemical characterization

Fig. 1 depicts the powder X-ray diffractograms of Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  samples. As observed, the diffractograms for all samples show the expected reflections for cubic *fcc* phases at  $\sim 39\text{--}40^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $82^\circ$  and  $85^\circ$ . Pt and PtRu structures in Pt/C and PtRu/C samples can be refined with *Fm-3m* (#225) space group (see Supporting info) and cell parameters  $a = b = c = 3.9146(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 59.99(2) \text{ \AA}^3$  for Pt in Pt/C and  $a = b = c = 3.874(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 58.15(3) \text{ \AA}^3$  for PtRu, with Pt and Ru disordered over the same crystallographic (000)

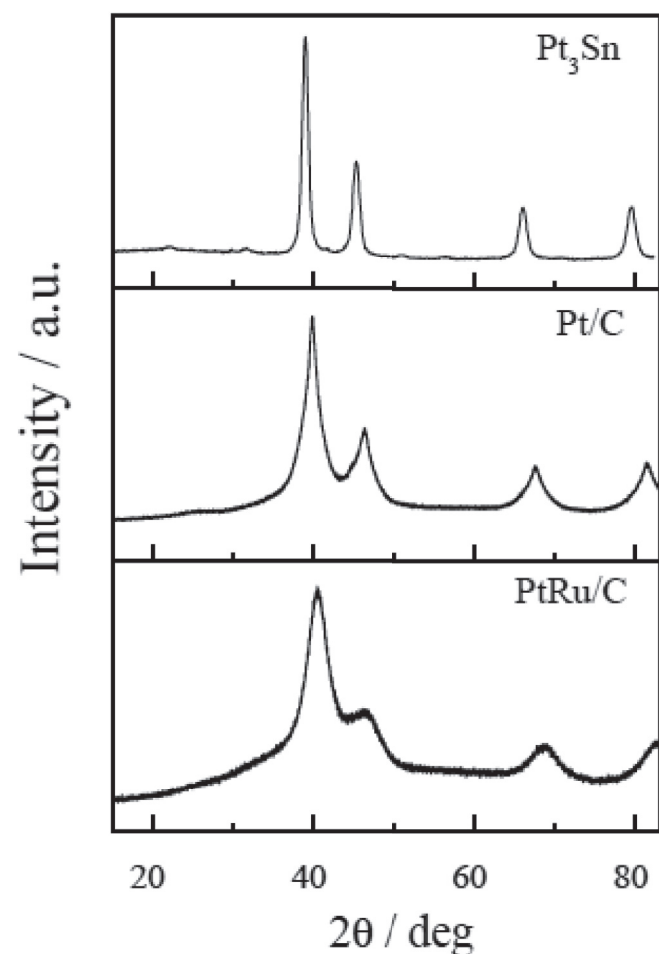


Fig. 1. p-XRD of  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , Pt/C and PtRu/C.

position. The smaller cell of PtRu compared than Pt is expected due to the smaller size of Ru compared to Pt.

A close inspection of the diffractogram of  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  show additional weak diffraction lines at  $2\theta$  values of  $22.2$ ,  $31.6$ ,  $51.0$  and  $56^\circ$ . These *extra* diffraction lines are a superstructure appeared due to ordering between Pt and Sn atoms. In this case the structure is refined in *Pm-3m* (#221) space group and Pt and Sn atoms are situated on  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  and (000) positions, respectively. We found a small disorder between them with 8% of Pt at Ru positions and *viceversa*. Since the diffraction of these two positions is now different between them because they are occupied by two different ions, then superstructure reflections appear with a reduction of the crystal symmetry from *Fm-3m* to *Pm-3m*. The cell parameters for  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  are  $a = b = c = 3.9955(4) \text{ \AA}$  and  $V = 63.79(1) \text{ \AA}^3$ . In this case the cell expands compared to Pt due to the larger size of Sn compared to Pt, see Supporting info. By XRD, using the Scherrer equation, we make a first approximation of the particle size of the metal ions in each sample obtaining mean crystalline domain sizes of 9.1, 3.6 and 2.8 nm for  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , PtRu/C and Pt/C, respectively.

Fig. 2a presents a typical TEM micrograph of the  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  nanoparticles. As observed, isolated and well-dispersed particles displaying a truncated cube morphology are obtained. The resulting plot of particle size vs frequency that is shown in the inset of Fig. 2a presents a narrow distribution, which indicates a homogeneous particle size with maximum at 9.8 nm (in good agreement with XRD value). Selected Area Electron Diffraction Pattern (SAED) of the nanoparticles is displayed in Fig. 2b. The individual rings can be ascribed to a cubic structure with a unit cell described by the space group 221 (*Pm-3m*). This is so since almost imperceptible reflections appear at  $d = 3.9 \text{ \AA}$  and  $2.8 \text{ \AA}$ , and between the rings at  $1.9 \text{ \AA}$  and  $1.38 \text{ \AA}$ , indicating the presence of superstructure reflections that do not appear in the Pt structure (*Fm-3m*), and that are observed as well as very weak reflections in the XRD pattern. To deepen this aspect, HRTEM has been carried out. A detailed HRTEM image of an individual nanocube oriented down the [001] direction is shown in Fig. 2c. An analysis of its corresponding FFT (Fig. 2d) indicates the presence of superstructure spots corresponding to the (001) and the (011) reflections of the  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  at  $3.9 \text{ \AA}$  and  $2.8 \text{ \AA}$ , respectively. These superstructure reflections are not present in the *fcc* phase of pure Pt but here become evident as shown with the red arrows, being a proof of the formation of the  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  phase. Although some particles are oriented down the [011] zone axis, it is worth to mention that most of the particles analyzed seem to show a preferential orientation along the zone axis [001].

Attending to the composition, several EDX analyses have been performed on a large group of particles. The results obtained indicate an atomic proportion of 74% (Pt) and 26% (Sn), which means a mean composition of  $\text{Pt}_{2.96}\text{Sn}_{1.04}$ . EDX analyses of individual particles have been conducted. In Fig. 2e a STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field) micrograph together with an EDX line scan analysis of 1 nm thick along one nanoparticle is presented. The line profile composition shows the evolution of the Pt and Sn composition along the particle, also indicating a 3:1 relationship between them and confirming the formations of the  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . Fig. 2f and g shows representative images for Pt/C and PtRu/C and the histograms of particle size distributions. As observed, Pt and PtRu particles are homogeneously distributed on the carbon supports showing average particle sizes around 2 nm.

#### 3.2. Electrooxidation of ethanol

Fig. 3a shows representative cyclic voltammograms recorded in 0.1 M KOH at  $10 \text{ mV s}^{-1}$  with Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . In order to prevent Sn leaching from  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , the most positive potential at

which Pt<sub>3</sub>Sn was subjected is 1.0 V. The H<sub>upd</sub> region (50–400 mV) is well defined in Pt/C, showing the characteristic peaks of hydrogen oxidation on Pt polycrystalline in alkaline electrolyte. This region is less defined, yet visible, for both bimetallic catalysts. Differences in the cathodic scan between Pt/C and the bimetallic catalysts can be also observed in Fig. 3a. Thus, a well-defined peak for the reduction of the oxide layer on Pt/C appears at 713 mV. The peaks for the reduction of the oxide layer on PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn are less intense than on Pt/C, especially Pt<sub>3</sub>Sn, and shifted to less positive potentials, centred at ca. 500 mV. The shifting to lower positive potentials is indicative of the higher oxophilicity of the surface of the bimetallic particles.

Fig. 3b shows representative cyclic voltammograms (1st cycle) for the three catalysts recorded during the EOR (0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in 0.1 M KOH). A strong oxidation wave is observed in the forward scan with Ep at ca. 770 mV for PtRu/C shifting to higher potentials ~850 mV for Pt/C and Pt<sub>3</sub>Sn. All catalysts show similar i<sub>p</sub> (peak current) values, regardless of their actual composition and particle size. Although a thorough study of the intrinsic activity of the catalysts for the EOR is out of the scope of this paper it is important to remark that all catalysts reach similar maximum current densities during the EOR. As a consequence, normalizing the current densities to the maximum current density obtained for each sample indicates does not modify the activity trend observed in Fig. 3b and c, indicating the lack of diffusional control of the reaction, as suggested in Ref. [38].

An oxidation process is observed in the reverse scan, in line with previous studies for the EOR. The onset potential of the main peaks for the EOR follows the order Pt<sub>3</sub>Sn < PtRu/C < Pt/C, with actual values of 110, 270 and 370 mV, respectively (see magnification in Fig. 3c). This trend is in agreement with theoretical studies that reveal that doping Pt with oxophilic metals increases activity for the OER in alkaline electrolyte [39]. Note that these onset potential values are for the main oxidation peaks. It should be noted that in addition to the main oxidation wave, a low intense peak is observed in the first forward scan with Pt/C (Ep ~270 mV) and PtRu/C (Ep ~130 mV). The presence of a low intense peak in the first positive going scan of the EOR with Pt/C in acid electrolyte has been previously reported and ascribed to ethanol dehydrogenative adsorption [2,4]. This low intense peak at low potentials is not observed in the voltammogram of Pt<sub>3</sub>Sn probably because it overlaps with the main oxidation wave, which on Pt<sub>3</sub>Sn commences at low potentials.

The cyclic voltammetry studies show that the catalysts under study exhibit high activity for the EOR in alkaline electrolyte, but also reveal certain differences, mainly related to the onset potential for the EOR and the rate at which the reaction takes place on each electrode. In order to unveil the actual nature of the species formed during the EOR with each catalyst, and their evolution with potential we have used *in situ* IRRAS.

### 3.3. Infrared study of the EOR

Previous to the collection of the IR spectra, a single voltammogram between 0.02 V and 1.2, 1.0 or 0.8 V for Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn, was collected. Next, *in situ* IR spectroscopy FTIR spectra (reported as the R/R<sub>0</sub> ratio) were acquired during the positive going sweep from 20 to 1200 mV at 1 mVs<sup>-1</sup> in 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in 0.1 M KOH/H<sub>2</sub>O or 0.1 M KOD/D<sub>2</sub>O with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn. Since spectra are normalized to the spectrum taken at 20 mV (R<sub>0</sub>), negative going bands account to appearing species whereas positive going bands are indicative of disappearance species. The IR spectra were recorded at least two times for each catalyst and each electrolyte (KOH/H<sub>2</sub>O and KOD/D<sub>2</sub>O).

Fig. 4 shows the IR spectra for Pt/C at different potentials during

the EOR in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O electrolytes. Similar strong bands are observed in the spectra for PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn (not shown). As observed, the spectra collected in H<sub>2</sub>O display strong positive going bands at ca. 3200 and 1630 cm<sup>-1</sup>, ascribed to the O–H stretch and H–O–H bending modes of H<sub>2</sub>O, respectively. The intensity of these bands is very high, thus preventing the observation of the formation of formed/consumed OH<sub>ad</sub> species. These bands, in particular the very strong band at 1630 cm<sup>-1</sup>, overlaps with the bands of the species formed during the electrooxidation of ethanol. As observed in Fig. 4, these bands are not observed in the spectra recorded in D<sub>2</sub>O, which shows intense bands at 2400 and 1200 cm<sup>-1</sup>, characteristic of the vibrational modes of D<sub>2</sub>O. The strong D<sub>2</sub>O band at ca. 2400 cm<sup>-1</sup> hinders the observation of the bands for CO<sub>ad</sub> and CO<sub>2</sub> dissolved in the electrolyte. Therefore, for the correct interpretation of the spectra, information from *in situ* IR experiments recorded in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O electrolytes should be combined [2]. In addition, a less intense set of bands corresponding to the species formed or consumed during the EOR is observed in both spectra. The next section deals with the analysis of these species.

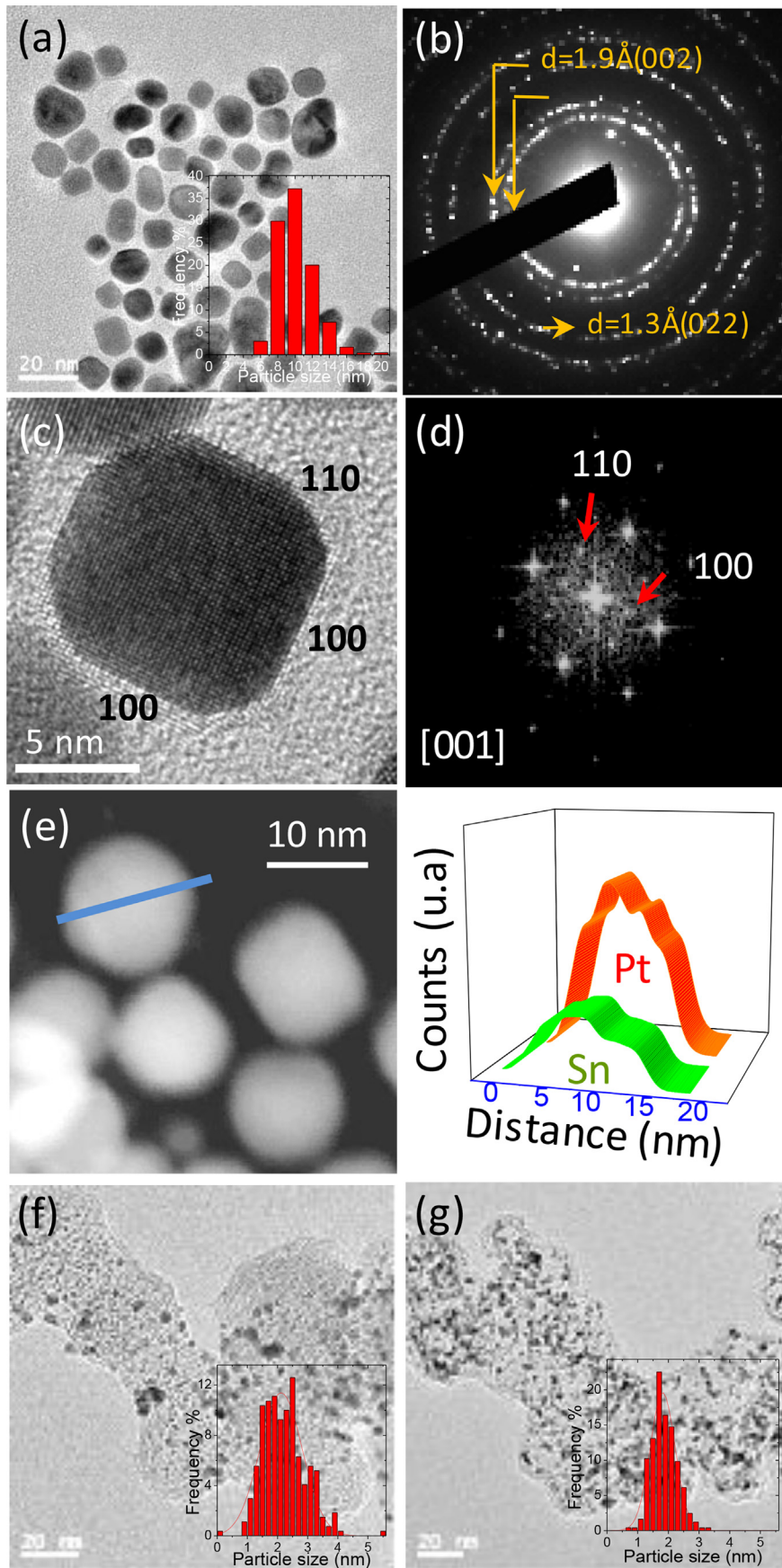
For the sake of clarity, the discussion of the IR results will be done by dividing the spectra in three regions; region I from 1200 to 1800 cm<sup>-1</sup>, region II from 1800 to 2700 cm<sup>-1</sup> and region III from 2700 to 3100 cm<sup>-1</sup>. The discussion concerning regions III and I will be based upon the results obtained with the spectra recorded in the KOD/D<sub>2</sub>O electrolyte, whereas the spectra collected in KOH/H<sub>2</sub>O will be used for the discussion of the bands observed in region II.

Fig. 5 shows the spectral region between 1200 and 1800 cm<sup>-1</sup> (Region I) of the spectra collected with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn during the EOR in the deuterated electrolyte.

As observed in Fig. 5, region I is characterized by two main negative going bands (appearing species) at 1557 and 1415 cm<sup>-1</sup> ascribed to the asymmetric and symmetric vibrational modes of acetate species (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) in solution, respectively [40]. In addition to these bands, a weak band at 1470 cm<sup>-1</sup> assigned to CH<sub>3</sub> vibration mode of the acetates in solution is also observed in the spectra for the three catalysts under study. The presence of acetates indicates that the EOR proceeds through the C2 pathway, *i.e.*, through the partial oxidation of ethanol to acetic acid or acetates in alkaline electrolyte. The potential at which acetates begin to be observed in the spectra is characteristic of each catalyst, being E ≥ 370 mV for Pt/C and PtRu/C, and E ≥ 470 mV for Pt<sub>3</sub>Sn. Remarkably, the potentials at which acetates become to be observed in the IR spectra coincide well with the potentials at which the kinetics for the OER become to increase (see Fig. 3b and c).

It should be noted that the intensity of the bands at 1557 and 1415 cm<sup>-1</sup> increases with the applied potential for all catalysts. As observed in the spectra for Pt/C, the intensity of the acetate bands increases similarly with the potential. By contrary, the intensity of the band at 1415 cm<sup>-1</sup> is significantly smaller than that of the band at 1557 cm<sup>-1</sup> in the spectra recorded at high potentials (above ca. 800 mV) with PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn, and to a lesser extent Pt/C. This effect accounts to the appearance of a positive going band at ca. 1390 cm<sup>-1</sup>, which in agreement with previous literature is ascribed to carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [41]. As observed in Fig. 5, this band is clearly observed in the spectra of Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn at E ≥ 800 mV, being more intense in the spectra of the bimetallic catalysts. More interestingly, the positive going band at 1390 cm<sup>-1</sup> overlaps with the negative going band for acetates at 1415 cm<sup>-1</sup>, resulting in the decreasing of the intensity of the latter band.

As shown in Fig. 5, the band at 1391 cm<sup>-1</sup> appears as a positive going band in the spectra for the three catalysts studied in our work. This feature indicates that carbonates were formed already at the potential at which the reference spectrum was collected, *i.e.*, 20 mV and they disappear with the increasing potential. Taking into



account that carbonates are C1 species resulting from the total oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> (note that CO<sub>2</sub> readily transform into carbonates at high pH), their observation is a clear indication that the scission of the C–C bond of ethanol takes place at low potentials. It also indicates that the complete oxidation of the CO<sub>ad</sub> to CO<sub>2</sub> (and to CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in alkaline electrolyte) occurs at low potentials. Similar observations have been reported previously for Pd based catalysts [23,42]. Since CO<sub>ad</sub> oxidation to CO<sub>2</sub> proceeds via a bimolecular reaction between CO<sub>ad</sub> and OH<sub>ad</sub> (L-H like mechanism) [43], the formation of CO<sub>2</sub> indicates that OH<sub>ad</sub> species are present at the surface of Pt at low potentials. Despite OH nucleation does not take place on the surface of Pt at low potentials in acid electrolyte, it has been reported that a small fraction of reactive OH species are adsorbed at defects in the 111 surface of Pt in NaOH [44]. The fraction of Pt atoms in corners and edge sites increases significantly for particles below 10 nm [45–47], and in fact particles below 2 nm are almost entirely formed from (111) facets and their intersections (corners and edges) [47]. Taking into account that the size of the Pt particles in Pt/C ranges between 1 and 4 nm (see Fig. 2f), it is reasonable to assume that the OH<sub>ad</sub> coverage of Pt/C would be comparable to that of the bimetallic catalysts, in which the presence of oxophilic metals, namely Ru or Sn, enhances the OH<sub>ad</sub> coverage at low potentials [39]. Moreover, CO<sub>ad</sub> oxidation in alkaline can also proceed through an Eley-Rideal mechanism (E-R) whereby CO<sub>ad</sub> reacts with non-adsorbed OH<sub>x</sub> species in the electrolyte (in the outer Helmholtz plane, OHP) [23,44,48,49]. It should be taken into account that by conducting the reaction at high pH, the presence of an excess of OH<sup>-</sup> ions in the outer Helmholtz plane, is expected within the entire potential region studied in this work [50,51], thus favoring the E-R pathway. Moreover, specifically adsorbed hydroxyls also populate the inner Helmholtz plane with the increasing pH [51].

In addition to the bands from acetates and carbonates, a series of negative going bands at 1714, 1630 and 1360 cm<sup>-1</sup> can be observed in the spectra of all catalysts. The intensity of these bands increases with the increasing potential. In addition, the intensity of these bands depends on the catalysts, thus the band at 1714 cm<sup>-1</sup> follows the order PtRu/C > Pt/C > Pt<sub>3</sub>Sn, whereas the intensity of the bands at 1630 and 1360 cm<sup>-1</sup> (both bands follow the same trend), decreases in the order Pt<sub>3</sub>Sn > PtRu/C ~ Pt/C (they are hardly observed in these last two catalysts). Note also that IR bands for formate species, usually observed during formic acid oxidation, would appear in the same spectral regions around 1600 and 1350 cm<sup>-1</sup>. The assignment of these bands is discussed below.

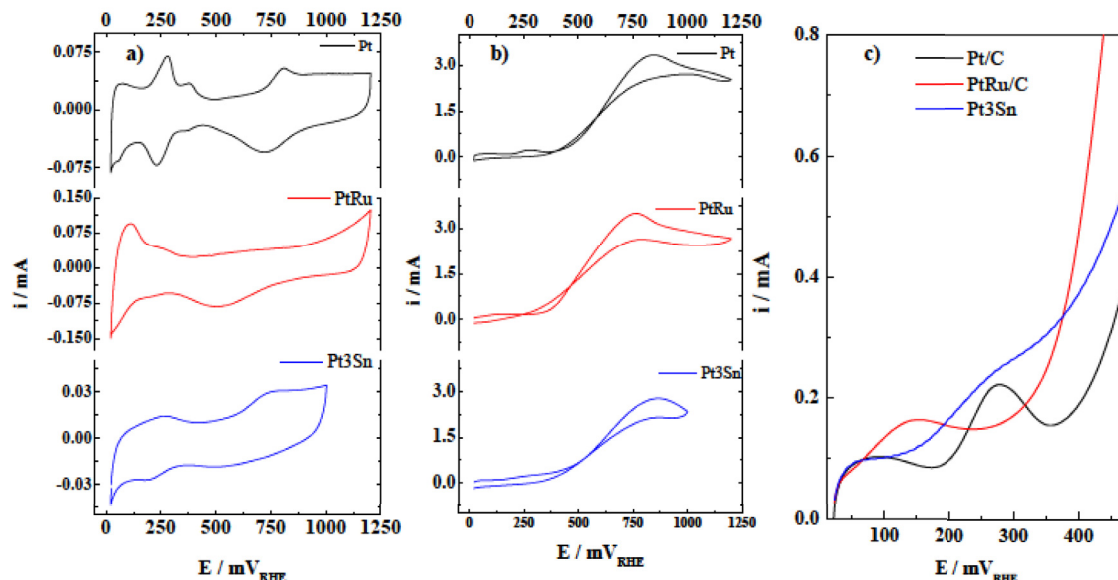
The band at 1714 cm<sup>-1</sup> is usually ascribed to the C=O stretching of the carbonyl group in acetic acid and/or acetaldehyde [2,52] and its observation is an indication of the acidification of the pH of the electrolyte, since neither of them are stable in alkaline electrolyte. This acidification is produced locally in the surroundings of the electrode due to the consumption of OH<sup>-</sup> species during EOR, as indicated in Eq. (1), see discussion below. A closer inspection of the spectra of PtRu/C reveals that the band at 1714 cm<sup>-1</sup> in the spectra of PtRu/C is broad exhibiting a clear shoulder at ca. 1685 cm<sup>-1</sup>. The presence of the band at 1685 cm<sup>-1</sup> can be taken as an evidence of the formation of acetic acid in D<sub>2</sub>O [2,52]. It has been reported that pure acetic acid presents both bands at 1714 and 1685 cm<sup>-1</sup>, of the same integrated intensity [52]. A careful deconvolution of the band in the spectra for PtRu/C collected at 1000 mV reveals that the intensity of the band at 1714 cm<sup>-1</sup> is approximately 2.3 times greater

than that of the band at 1685 cm<sup>-1</sup>, suggesting that both acetaldehyde and acetic acid species, particularly the former, are present in the electrolyte. On the other hand, the band at 1714 cm<sup>-1</sup> in the spectra for Pt/C is narrow and symmetric and clearly lacks of any visible shoulder, which suggests that this band accounts only to acetaldehyde. Due to the low intensity of the band at ca. 1714 cm<sup>-1</sup> in the spectra of Pt<sub>3</sub>Sn it is not possible to accurately assess whether the band accounts to acetic acid and/or acetaldehyde. Therefore, only in the PtRu/C catalysts the presence of acetic acid in the electrolyte is clearly observed.

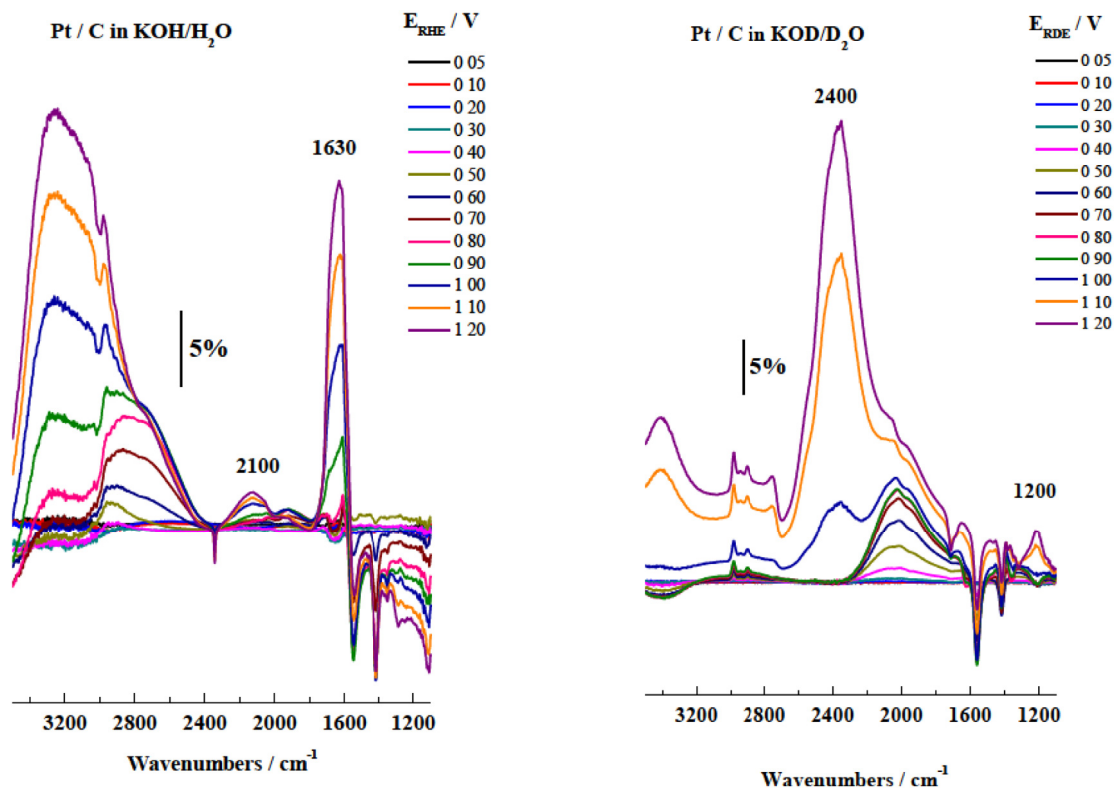
The bands at 1360 and 1630 cm<sup>-1</sup> are observed in the spectra of all catalysts at the potential range at which the electrolyte is locally acidified, *i.e.*, E ≥ 700 mV. The intensity of these bands is significantly higher in the spectra of Pt<sub>3</sub>Sn, but it is clearly visible in the spectra for Pt/C and PtRu/C. Their assignation is not straightforward, but they probably arise from the same species, since the evolution of both bands with the applied potential goes in parallel, thus the relative intensity of the bands at 1630 and 1360 cm<sup>-1</sup> is ~1 for the three catalysts at all potentials. The bands in the 1630 cm<sup>-1</sup> region are usually ascribed to ν<sub>CO</sub> vibration mode for carbonyl in C2 molecules whereas the band at ca. 1360 cm<sup>-1</sup> are ascribed to CH<sub>x</sub> fragments in C2 molecules. It should be recalled that the spectra shown in Fig. 5 have been collected in deuterated electrolytes, and therefore they are voided from the vibrational modes from H<sub>2</sub>O, which appear within this spectral region. The band at 1360 cm<sup>-1</sup> have been ascribed by many authors to acetyl species [53,54] which has been identified as precursors for the scission of the C–C bond of ethanol. A similar pair of bands has been ascribed by our group to acetyl or η<sub>2</sub>-acetaldehyde species adsorbed on Pt during the electrooxidation of acetaldehyde in acid electrolyte [2]. The presence of acetaldehyde accounts to the electrooxidation of ethanol under the local acidic conditions on the surface of the electrode at sufficiently high potentials.

Fig. 6 depicts the spectral region between 1800 and 2700 cm<sup>-1</sup> (Region II) for the catalysts studied in this work during the EOR recorded in the KOH/H<sub>2</sub>O electrolyte. The most relevant feature observed is a negative going band at 2343 cm<sup>-1</sup> ascribed to CO<sub>2</sub> in solution. This band is observed in the spectra collected at E ≥ 800 mV. Taking into account that the spectra are recorded during the EOR in 0.1 M KOH (pH = 13), the observation of CO<sub>2</sub> in solution deserves further information. CO<sub>2</sub> is not stable in alkaline media, forming carbonates instead. As stated above, the acidification of the electrolyte can be also deduced from the formation of acetaldehyde and acetic acid as evidence by the IR spectra shown in Fig. 5 (see above). The acidification of the electrolyte in the vicinity of the working electrode during the study of the EOR with IRRAS in alkaline has been reported by several authors [25,26,55,56]. The experimental setup for the collection of the *in situ* IRRAS spectra consists in a thin layer (within the micrometre range) of electrolyte compressed between the CaF<sub>2</sub> prism and the working electrode. As shown in Equation (1), OH<sup>-</sup> anions are consumed during the EOR resulting in a lower local concentration of OH<sup>-</sup> (lowering the pH) around the working electrode. Besides, since CO<sub>2</sub> is an acid molecule, when solved in the electrolyte it may contribute to further decrease the pH of the electrolyte. Due to high rate of EOR and the low diffusion coefficient of OH<sup>-</sup>, it is not possible to replenish the OH<sup>-</sup> consumed during the EOR by OH<sup>-</sup> from the bulk at the same rate it is consumed and therefore the pH decreases locally in the neighbourhood of the working electrode during the EOR.

**Fig. 2.** (a) TEM image of Pt<sub>3</sub>Sn particles and its size distribution as an inset in the image. (b) SAED pattern of Pt<sub>3</sub>Sn showing the diffraction rings of an fcc structure. (c) High resolution TEM image of a Pt<sub>3</sub>Sn particle, and its corresponding FFT oriented down the [001] zone axis in (d), where the 110 and 100 reflections of the Pt<sub>3</sub>Sn superlattice are marked with red arrows. (e) HAADF-STEM micrograph and a EDX line scan analysis of 1 nm width of Pt and Sn of the Pt<sub>3</sub>Sn particle marked with a blue line. (f) and (g), show TEM images and its corresponding particle size distributions for Pt/C and PtRu/C, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



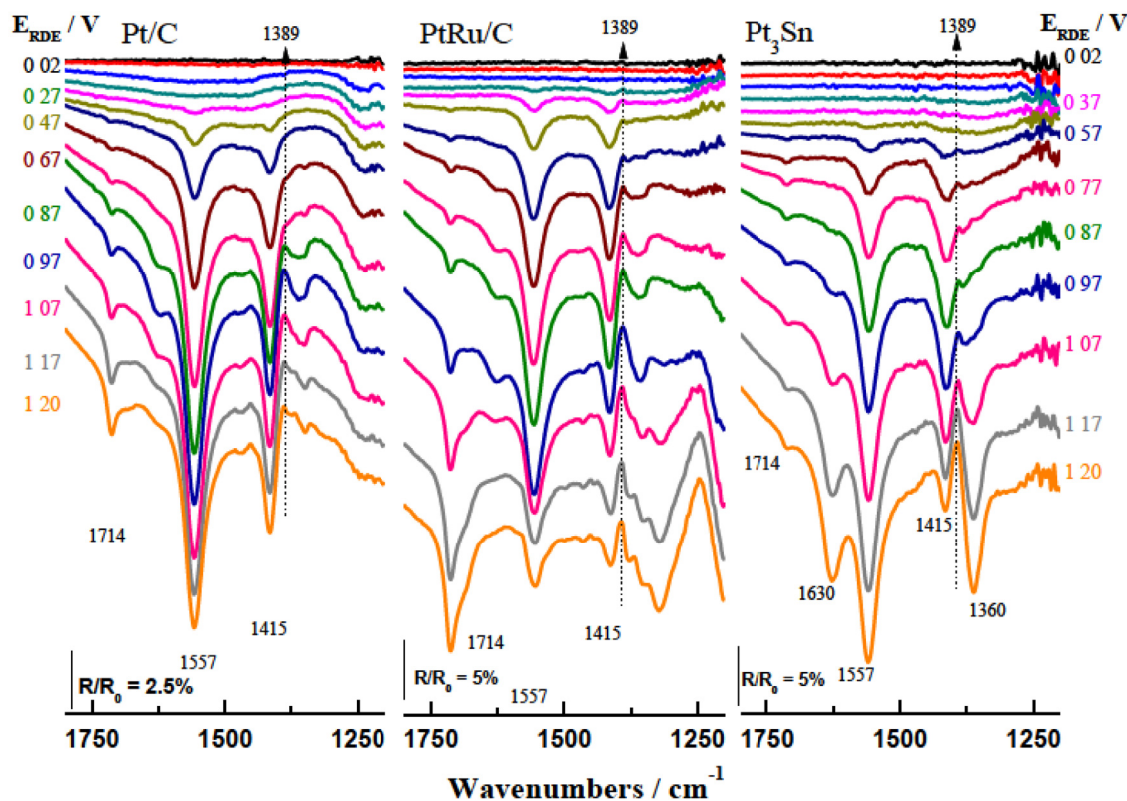
**Fig. 3.** Cyclic voltammograms for Pt/C, PtRu/C, and Pt<sub>3</sub>Sn in a) 0.1 M KOH at 10 mV s<sup>-1</sup> and b) in 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in 0.1 M KOH/H<sub>2</sub>O (first cycle), c) magnification in the low potential region of the first scan of the voltammograms shown in 3b.



**Fig. 4.** IRRAS collected at selected potentials during the EOR with Pt/C in 0.1 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in 0.5 M KOH/H<sub>2</sub>O (left panel) and 0.5 M KOD/D<sub>2</sub>O at 1 mV s<sup>-1</sup> (right panel).

The integration of the CO<sub>2</sub> peaks of the spectra for Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn at E = 1.20 V reveals that the same amount of CO<sub>2</sub> is formed in all catalysts. Since CO<sub>2</sub> comes from the transformation of the carbonates formed at low potentials due to the acidification of the electrolyte at high potential, the amount of CO<sub>2</sub> in the spectra should be directly proportional to the amount of carbonates formed during the acquisition of the reference spectra.

In addition to the CO<sub>2</sub> band, the spectra of Pt/C and Pt<sub>3</sub>Sn display a very weak band at ca. 2020 and 1990 cm<sup>-1</sup>, respectively. This band can be ascribed to linearly adsorbed CO species (CO<sub>ad</sub>), however, due to the low intensity of the band, it is not possible to assess whether it is a bipolar band (disappearing CO<sub>ad</sub>) or not. The spectra of PtRu/C lacks of visible bands within this region, probably suggesting that CO<sub>ad</sub> species are not formed during the EOR with PtRu/C.



**Fig. 5.** IR spectra (between 1200 and 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) recorded at  $1 \text{ mVs}^{-1}$  with Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  in 0.5 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in 0.1 M  $\text{KOD/D}_2\text{O}$ . The first IR (black line) is collected at 0.02 V, the second one (red line) at 0.07 V and the following ones at  $\Delta E$  100 mV. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

C. However, due to the overlapping of the  $\text{CO}_{\text{ad}}$  bands with the very strong band at ca.  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species on PtRu/C cannot be excluded.

Fig. 7 shows the spectral region between 2700 and  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (Region III) of the spectra collected in  $\text{KOD/D}_2\text{O}$ . The spectra recorded at  $E \geq 200 \text{ mV}$  show a series of positive bands characteristic of C–H vibrational modes. These bands, which are not observed in the spectra recorded in the  $\text{H}_2\text{O}$  electrolyte, indicate the disappearance of species containing  $-\text{CH}_x$  fragments during the EOR, probably ethanol. The strong band at ca.  $2740 \text{ cm}^{-1}$  is due to  $\text{D}_2\text{O}$ . The actual nature of these bands is not clear since it is not possible to discriminate whether they arise from C2 fragments, from instance from ethanol consumption during the EOR, or from the removal of the C1 fragments resulting from the scission of C–C at high potentials.

The IR results show that the electrooxidation of ethanol proceeds via C1 and C2 pathways yielding carbonates and acetates, respectively. This observation is common for the three catalysts under study. The predominance of each reaction pathway depends on the potential at which the reaction is conducted. Remarkably, C–C scission (C1 pathway) takes place at very low potentials, 20 mV, over the three catalysts. According to the IR spectra shown in Fig. 5, the production of carbonates, *i.e.*, the scission of the C–C bond of ethanol follows a similar pattern in the three catalysts under study. Thus, carbonates are formed at 20 mV on the surface of Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , but are not formed at higher potentials. According to the spectra presented in Fig. 5, the production of carbonates seems to be higher over the bimetallic catalysts  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  and PtRu/C. However, this observation should be taken carefully since the band of carbonates in the spectra for Pt/C overlaps with a

series of positive going features at ca.  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , jeopardizing the accurate quantification of this band. On the other hand, the amount of  $\text{CO}_2$  detected in the spectra collected at the highest potential of 1.2 V (see Fig. 6) is similar in all catalysts, suggesting that the amount of carbonates actually formed does not depend on the catalyst under study. This observation is in apparent contrast with the theoretical and experimental results for the EOR in acid electrolyte, which reveal that the selectivity to  $\text{CO}_2$  is higher with Pt than with Ru or Sn doped Pt. This is because the scission of the C–C bond (C1 pathway) is more favourable than the partial oxidation of ethanol (C2 pathway) on metallic surfaces. However, the presence of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at the catalyst surface prevents the breaking of the C–C bond and promotes the C2 pathway. The addition of oxophilic atoms such as Ru or Sn to Pt favours the nucleation of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  at low potentials. As a consequence, a lower selectivity to  $\text{CO}_2$  is found for PtRu and PtSn catalysts [4,57]. Our results reveal that the selectivity to carbonates (C1 pathway) is similar for the three catalysts under study namely Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . This can be rationalized by taking into account that the surface of the catalysts studied in this work is covered by  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species within the potential region studied. On the one hand, due to the oxophilic nature of Sn and Ru, the surface of PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  is covered by  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at low potentials. On the other hand, due to their low particle size, the surface of the Pt particles in Pt/C is also covered by  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species at low potentials [44,48]. In addition, in the alkaline electrolyte, hydroxyl species are present in the double layer within the entire potential window studied in this manuscript, irrespectively of the nature of the catalyst so that the C2 route can be promoted via the E-R mechanism [48,50], as explained above.

Acetates, resulting from the partial oxidation of ethanol, C2



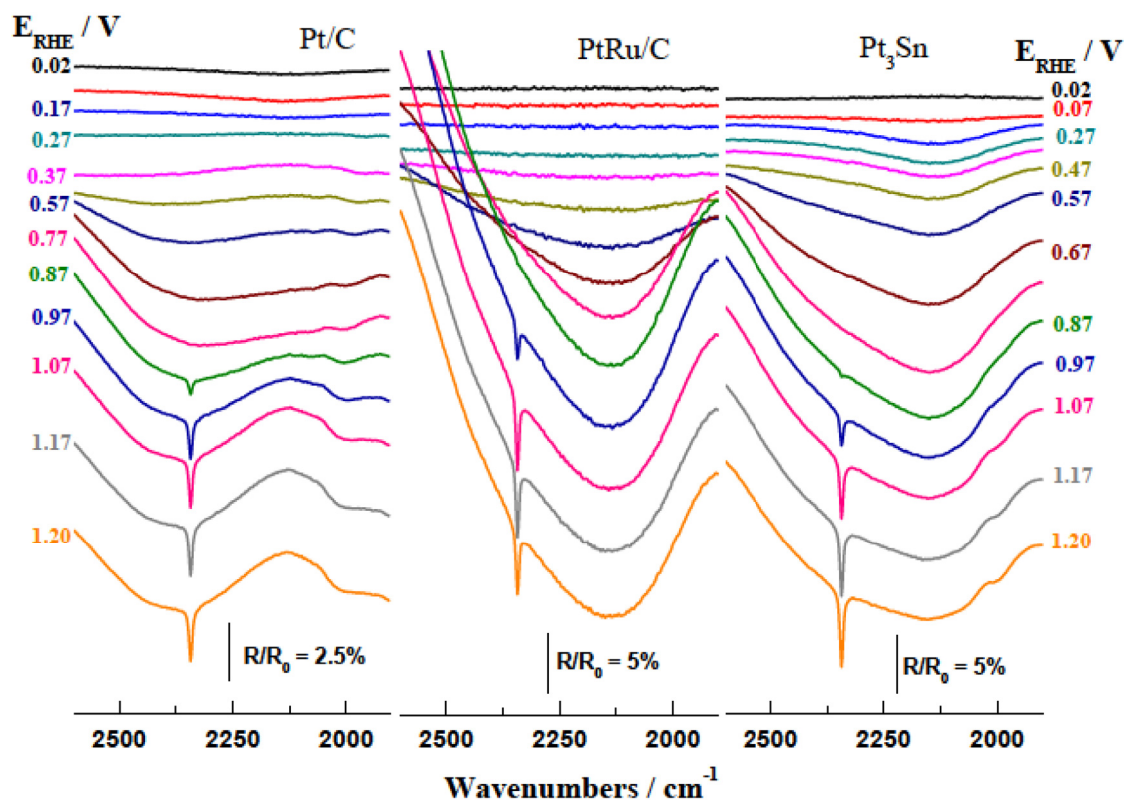


Fig. 6. Region II ( $1800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ ) IRRAS collected at selected potentials during the EOR at  $1\text{ mVs}^{-1}$  in  $0.5\text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1\text{ M KOH/H}_2\text{O}$ .

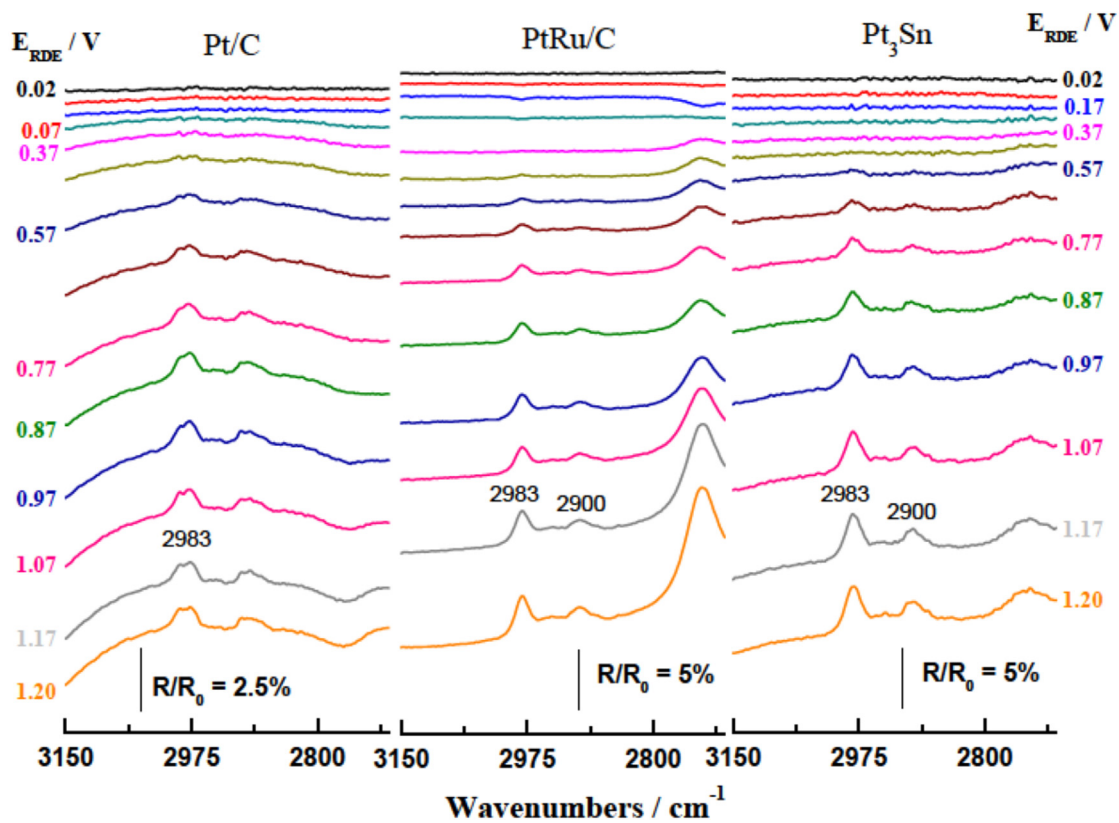


Fig. 7. Region III ( $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ) IRRAS collected at selected potentials during the EOR at  $1\text{ mVs}^{-1}$  in  $0.5\text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1\text{ M KOD/D}_2\text{O}$ .

pathway, are the main species formed during the EOR in alkaline electrolyte at high potentials. The production of acetates is similar with all catalysts starting at ca. 400 mV. In addition to acetates, at the spectra collected at potentials  $E > 600$  mV show the presence of acetaldehyde, acetic acid and  $\text{CO}_2$ . These species are not stable in alkaline electrolyte, so their presence is indicative of the acidification of the electrolyte. The observation of  $\text{CO}_2$  with IR during the EOR is in fact an indication of a strong local pH variation (acidification) in the vicinity of the working electrode during the EOR [56]. A band corresponding to acetic acid at  $1685\text{ cm}^{-1}$  (see Fig. 5, shoulder of main band at  $1715\text{ cm}^{-1}$ ) confirms the acidification at high potentials and fully consistent with the analysis of the spectra in Region I showing the presence of acetaldehyde and acetic acid. The origin of  $\text{CO}_2$  and acetic acid is not clear since both species can be originated from carbonates and acetates via a chemical pathway due to the acidification of the electrolyte, or actually formed by the electrochemical oxidation of ethanol at low pH.

#### 4. Conclusions

The electrooxidation of ethanol over Pt/C, PtRu/C and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  in alkaline electrolyte takes place through both C1 and C2 pathways, depending on the potential at which the reaction is conducted. At low potentials, all the three catalysts are capable to break the C–C bond of ethanol resulting in the formation of C1 species, namely carbonates. At potentials more positive than 400 mV, the formation of acetates, i.e., the C2 pathway is the preferred route. Although doping Pt with oxophilic elements such as Ru or Sn increases the reaction rate, it has no marked effect for the selectivity of the reaction. This is because the surface of the three catalysts is covered by  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species within the potential range studied in this work. The acidification of the electrolyte that takes place at high potentials (above 700 mV) leads to the appearance of products such as  $\text{CO}_2$ , acetaldehyde and acetic acid.

#### Acknowledgements

This work was supported by Projects ENE2016-77055-C3-3-R from Ministerio de Economía, Industria y Competitividad from Spain, and PIE 201480E122 from CSIC.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.151>.

#### References

- [1] S. García-Rodríguez, T. Herranz, S. Rojas, Electrocatalysts for the electro-oxidation of ethanol, in: *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier B.V., 2013, pp. 33–67.
- [2] J. Torrero, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, C. Domínguez, A.O. Al-Youbi, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, A.A. Alshehri, S. Rojas, In situ infrared study of the electrooxidation of ethanol and acetaldehyde in acid electrolyte, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1072–1083.
- [3] S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction: application in CO and ethanol electrooxidation reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 83–91.
- [4] T. Herranz, M. Ibáñez, J.L. Gómezdela Fuente, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, A. Cabot, S. Rojas, In Situ study of ethanol electrooxidation on monodispersed  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  nanoparticles, *ChemElectroChem* 1 (2014) 885–895.
- [5] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  catalysts: a quantitative DEMS study, *J. Power Sources* 154 (2006) 351–359.
- [6] M.R. Zamanzad Ghavidel, A.H.A. Montevedel Videla, S. Specchia, E.B. Easton, The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts, *Electrochim. Acta* 230 (2017) 58–72.
- [7] J.-M. Léger, F. Hahn, Chapter 3 - contribution of in-situ infrared reflectance spectroscopy in the study of nanostructured fuel cell electrodes, in: S.-G. Sun, P.A. Christensen, A. Wieckowski (Eds.), *In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007, pp. 63–98.
- [8] R. Kavanagh, X.-M. Cao, W.-F. Lin, C. Hardacre, P. Hu, Origin of low  $\text{CO}_2$  selectivity on platinum in the direct ethanol fuel cell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1572–1575.
- [9] N.M. Markovic, P.N. Ross, New electrocatalysts for fuel cells from model surfaces to commercial catalysts, *CATTECH* 4 (2000) 110–126.
- [10] U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, The influence of the surface structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 99–107.
- [11] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., Electrooxidation of CO and  $\text{H}_2/\text{CO}$  mixtures on a well-characterized  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  electrode surface, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8945–8949.
- [12] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 267–273.
- [13] S. García-Rodríguez, S. Rojas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Baranton, J.M. Léger, An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: effect of surface composition, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 520–528.
- [14] M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, Surface species and product distribution in the electrooxidation of small organic molecules, *ECS Transactions*, Vienna, 2009, pp. 259–269.
- [15] E.H. Yu, U. Krewer, K. Scott, Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells, *Energies* 3 (2010) 1499–1528.
- [16] S. Gottesfeld, D.R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y.S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: current status and remaining challenges, *J. Power Sources* 375 (2018) 18–14.
- [17] E. Yu, U. Krewer, K. Scott, Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells, 2010.
- [18] V. Rao, Hariyanto, C. Cremers, U. Stimming, Investigation of the ethanol electro-oxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry, *Fuel Cells* 7 (2007) 417–423.
- [19] S. Sun, M.C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: a high-temperature/high-pressure DEMS study, *J. Power Sources* 190 (2009) 2–13.
- [20] A.S. Aricò, P. Cretì, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature, *Electrochim. Solid State Lett.* 1 (1998) 66–68.
- [21] A.N. Geraldes, D.F. da Silva, E.S. Pino, J.C.M. da Silva, R.F.B. de Souza, P. Hammer, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, M.C. dos Santos, Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 455–465.
- [22] T.S. Almeida, Y. Yu, A.R. de Andrade, H.D. Abruña, Employing iron and nickel to enhance ethanol oxidation of Pd-based anodes in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 295 (2019) 751–758.
- [23] M. Farsadrooh, J. Torrero, L. Pascual, M.A. Peña, M. Retuerto, S. Rojas, Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. Evidences of the CC scission at low potentials, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 866–875.
- [24] M. López-Atalaya, E. Morallón, F. Cases, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, Electrochemical oxidation of ethanol on Pt(hkl) basal surfaces in NaOH and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  media, *J. Power Sources* 52 (1994) 109–117.
- [25] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodríguez, M.T.M. Koper, Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction, *Catal. Today* 154 (2010) 92–104.
- [26] P.A. Christensen, S.W.M. Jones, A. Hamnett, In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24681–24689.
- [27] Z.-Y. Zhou, Q. Wang, J.-L. Lin, N. Tian, S.-G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7995–7999.
- [28] X. Fang, L. Wang, P.K. Shen, G. Cui, C. Bianchini, An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution, *J. Power Sources* 195 (2010) 1375–1378.
- [29] U. Martínez, A. Serov, M. Padilla, P. Atanassov, Mechanistic insight into oxide-promoted palladium catalysts for the electro-oxidation of ethanol, *ChemSusChem* 7 (2014) 2351–2357.
- [30] A. Bach Delpeuch, F. Maillard, M. Chatenet, P. Soudant, C. Cremers, Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and trimetallic electrocatalysts: a DEMS and in situ FTIR study, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 672–680.
- [31] D.R.M. Godoi, H.M. Villullas, F.-C. Zhu, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, J. Guo, L. Sun, R. Chen, A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium, *J. Power Sources* 311 (2016) 81–90.
- [32] W.J. Pech-Rodríguez, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T.W. Napporn, F.J. Rodríguez-Varela, Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 654–662.
- [33] M. Chatterjee, A. Chatterjee, S. Ghosh, I. Basumallick, Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7299–7304.

- [34] Y. Wang, G. Wang, G. Li, B. Huang, J. Pan, Q. Liu, J. Han, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, Pt-Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 177–181.
- [35] R. Rizo, D. Sebastián, M.J. Lázaro, E. Pastor, On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 246–254.
- [36] Y. Liu, D. Li, V.R. Stamenkovic, S. Soled, J.D. Hena, S. Sun, Synthesis of Pt<sub>3</sub>Sn alloy nanoparticles and their catalysis for electro-oxidation of CO and methanol, *ACS Catal.* 1 (2011) 1719–1723.
- [37] T. Herranz, S. García, M.V. Martínez-Huerta, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, F. Somodi, I. Borbáth, K. Majrik, A. Tompos, S. Rojas, Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt<sub>3</sub>Sn electrodes. Effect of crystal structure, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7109–7118.
- [38] S. Chumillas, C. Busó-Rogero, J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, Size and diffusion effects on the oxidation of formic acid and ethanol on platinum nanoparticles, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1194–1197.
- [39] S.-Y. Yan, Y.-R. Huang, C.-Y. Yang, C.-W. Liu, J.-H. Wang, K.-W. Wang, Enhanced activity of ethanol oxidation reaction on PtM (M=Au, Ag and Sn): the importance of oxophilicity and surface oxygen containing species, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 733–741.
- [40] S. Beyhan, K. Uosaki, J.M. Feliu, E. Herrero, Electrochemical and in situ FTIR studies of ethanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.* 707 (2013) 89–94.
- [41] Z.Y. Zhou, Q. Wang, J.L. Lin, N. Tian, S.G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7995–7999.
- [42] E.A. Monyoncho, S.N. Steinmann, C. Michel, E.A. Baranova, T.K. Woo, P. Sautet, Ethanol electro-oxidation on palladium revisited using polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS) and density functional theory (DFT): why is it difficult to break the C–C bond? *ACS Catal.* 6 (2016) 4894–4906.
- [43] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures on a well-characterized Pt<sub>3</sub>Sn electrode surface, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8945–8949.
- [44] J.S. Spendelow, J.D. Goodpaster, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, Mechanism of CO oxidation on Pt(111) in alkaline media, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9545–9555.
- [45] C. Coutanceau, P. Urchaga, S. Brimaud, S. Baranton, Colloidal syntheses of shape- and size-controlled Pt nanoparticles for electrocatalysis 3 (2012) 75–87.
- [46] R. Van Hardevelde, F. Hartog, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surf. Sci.* 15 (1969) 189–230.
- [47] N. Markovic, V. Radmilovic, P.N. Ross Jr., Physical and electrochemical characterization of bimetallic Nanoparticle Electrocatalysts, in: A. Wieckowski, E. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, 2003, pp. 311–342.
- [48] J.S. Spendelow, G.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 215–224.
- [49] P.P. Lopes, D. Strmcnik, J.S. Jirkovsky, J.G. Connell, V. Stamenkovic, N. Markovic, Double layer effects in electrocatalysis: the oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(111), Pt(111) and Ir(111) in alkaline media containing Na and Li cations, *Catal. Today* 262 (2016) 41–47.
- [50] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654–2675.
- [51] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.* (2012), 2012.
- [52] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berná, E. Herrero, J.M. Feliu, Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes, *Faraday Discuss* 140 (2009) 379–397.
- [53] M. Shao, R.R. Adzic, Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2415–2422.
- [54] J. Willsau, J. Heitbaum, Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface potential shifts by DEMS, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 943–948.
- [55] P.A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares-Moya, The electro-oxidation of formate ions at a polycrystalline Pt electrode in alkaline solution: an in situ-FTIR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11739–11747.
- [56] M. Figueiredo, R. Arán Ais, V. Climent, T. Kallio, J. Feliu, Evidence of local pH changes during ethanol oxidation at Pt electrodes in alkaline media, *ChemElectroChem* 2 (2015) 1254–1258.
- [57] J.-M. Jin, T. Sheng, X. Lin, R. Kavanagh, P. Hamer, P. Hu, C. Hardacre, A. Martínez-Bonastre, J. Sharman, D. Thompsett, W.-F. Lin, The origin of high activity but low CO<sub>2</sub> selectivity on binary PtSn in the direct ethanol fuel cell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9432–9440.



**3.3 Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the C-C scission at low potentials**





## Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the C–C scission at low potentials

Majid Farsadrooh<sup>a,b</sup>, Jorge Torrero<sup>a</sup>, Laura Pascual<sup>c</sup>, Miguel A. Peña<sup>a</sup>, María Retuerto<sup>a</sup>, Sergio Rojas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Energía y Química Sostenible, ICP/CSIC, C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

<sup>b</sup> Department of Applied Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, P.O. Box 98135 674, Zahedan, Iran

<sup>c</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Pd-nanosheets  
EOR  
Ethanol electrooxidation  
Electrocatalysis  
IRRAS  
DEFC

### ABSTRACT

Pd-nanosheets with a lateral size of ca. 5 nm have been prepared by a simple chemical method. The Pd-nanosheets obtained exhibited a 2D morphology in which Pd atoms are preferentially exposed at the surface of the particles. In addition, a preferential exposure of Pd atoms in 111 planes is observed. As a result, the Pd-nanosheets exhibit a very high catalytic activity for the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte, superior to that of commercial nanosized Pd particles. In situ infrared studies conducted during the electrooxidation of ethanol reveal that the scission of the C–C bond of ethanol takes place at the surface of Pd-nanosheets at low potentials (as low as 30 mV). However, at higher potentials, the formation of partially oxidized species, typically acetates, is the preferred reaction pathway.

### 1. Introduction

The renewed interest in the study of the electrooxidation of ethanol accounts to its role in the renewable energy scenario [1–7]. Ethanol is a non-toxic, second generation liquid biofuel with higher theoretical mass energy density than methanol (8.01 vs 6.09 kW h kg<sup>-1</sup>) [8]. It can be easily handled and storage thus being the ideal fuel for low temperature proton exchange membrane fuel cells. In direct ethanol fuel cells (DEFCs), aqueous solutions of ethanol are oxidized in the anode releasing electrons (and protons). The number of exchanged electrons per ethanol molecule ranges between 2 and 12, the most typical values being 2, 4, and 12 e<sup>-</sup> corresponding to the production of acetaldehyde, acetic acid, and CO<sub>2</sub>, respectively. Even with the state-of-the-art Pt-based catalyst, partially oxidized C<sub>2</sub> molecules are the main reaction products [9,10]. The C<sub>1</sub> pathway, *i.e.*, the scission of the C–C bond results in the formation CO<sub>2</sub> but also of strongly adsorbed intermediate species such as CO<sub>ads</sub> and CH<sub>x,ads</sub>, which are known to poison Pt-catalysts [11,12]. Such poisoning can be prevented by alloying Pt with oxophilic metals (Ru, Sn, Ir...) so that the nucleation of OH<sub>ads</sub>, and thus CO<sub>ads</sub> oxidation, is shifted to less positive potentials [9,13–15].

The recent development of anion exchange membranes paves the way for conducting ethanol electrooxidation in alkaline electrolyte [16]. It is widely accepted that electrooxidation reactions have faster kinetics in alkaline electrolytes than in acid ones [17]. Within this

context, Pd-based catalysts are attracting a great deal of attention as alternative catalysts for the electrooxidation of ethanol in alkaline media, and consequently numerous studies using Pd as anode electrode in DEFC have been published recently [18–24]. Thus, Ma. et al reported that Pd/C is more active than Pt/C for the EOR in alkaline electrolyte [25]. However, it should be acknowledged that similarly to Pt, Pd also occurs at extremely low levels in Earth's crust, so it is crucial to optimize Pd performance for the ethanol electrooxidation reaction (EOR).

Studies of the EOR with Pd are scarcer than with Pt. Most studies have been conducted with Pd black or Pd/C, and suggest that the EOR in alkaline electrolyte follows a similar reaction pathway than in acid one, yielding acetates along with a minor fraction of CO<sub>2</sub> (as carbonates) [25–28]. In addition, improvements of the catalytic activity of Pd can be achieved by properly tuning particle size and shape [29–32]. Thus, Pd nanocrystals in different shapes including nanospheres [33], concave nanocubes [34,35], nanowires [36], nanotubes [37], and nanosheets [38–40] have been synthesized. However, to our knowledge the effect of Pd morphology for the EOR in alkaline electrolyte has not been explored.

In this work we report a facile one pot synthesis of 2D palladium nanosheets by a simple chemical approach. Characterization results reveal the formation of 2D-like nanosheets resulting in a high fraction of surface Pd atoms. In addition, a preferential exposure of 111 planes is observed. As a result, this catalyst exhibits a superior performance

\* Corresponding author.

E-mail address: [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es) (S. Rojas).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.051>

Received 9 April 2018; Received in revised form 14 June 2018; Accepted 19 June 2018  
Available online 20 June 2018

0926-3373/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

towards the ethanol electrooxidation than that of nanosized spherical Pd particles. *in situ* infrared studies during the EOR reveal the scission of the C–C bond on Pd-nanosheets takes place at low potentials, but acetates are the majority product at high potentials.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Palladium(II) acetylacetonate, acetic acid, potassium hydroxide, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), trioctylphosphine oxide (TOPO), chitosan ([2-amino-2-deoxy-(1–4)-b-D-glucopyranose]), (CH), Nafion 117 solution (~5% in a mixture of lower aliphatic alcohols and water) (N) which were purchased from Sigma–Aldrich without further purification and formic acid. Commercial Pd/C (10 wt% on activated carbon), commercial Pt/C (40 wt% on activated carbon). Ultrapure water (18.2 MV cm) produced through a Milli-Q system which was used in all aqueous solutions preparation and electrodes washing.

### 2.2. Synthesis of Pd nanosheets

In a typical synthesis, 10 mg of Pd (II) acetylacetonate, (Pd(acac)<sub>2</sub>), was dissolved in 7 mL formic acid in a 15 mL glass vial. Then 170 mg of TOPO and 10 mg of CTAB were added to the solution and stirred for 30 min. The mixture was heated at 30 °C in a water bath for 20 min. The mixture was thoroughly degassed by bubbling N<sub>2</sub> and saturated with carbon monoxide at atmospheric pressure by bubbling CO during 10 min before the glass vial was capped, sealed with parafilm and aged in the water bath for 24 h. CO bubbling was conducted in a well-ventilated hood with external evacuation for CO. The Pd(acac)<sub>2</sub> solutions were sealed with parafilm after CO bubbling in order to ensure a slow reduction of Pd(II) by CO which induces the formation of black particles. The solid was recovered and washed three times in acetone and ethanol under sonication.

### 2.3. Physicochemical characterization

Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained in a JEOL JSM 7600F scanning electron microscope (SEM) operating at an accelerating voltage of 15 kV. Transmission Electron Microscopy (TEM) images of the as-prepared products were obtained in a JEM-2100F (JEOL) transmission electron microscope, operating at an accelerating voltage of 200 kV. High Angular Annular Dark Field–Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) images were obtained operating at a camera length of 8 cm. Specimens for TEM analyses were prepared by sonicating the as-prepared catalyst powders in ethanol and adding a drop on 200 mesh TEM copper grid coated with a lacey carbon support film and dried in air. For the scanning electron microscopy studies a dispersion of the specimens under study in alcohol was deposited onto graphite sample holders and dried in air.

Information about the crystallographic structure and the purity of the as-prepared sample was determined by X-ray Powder Diffraction (XRD) in Bragg-Brentano reflection geometry with CuK<sub>α</sub> radiation (λ = 1.5418 Å). For the refinement of the crystal structure we used the Rietveld method and the Fullprof crystallographic program [41,42].

### 2.4. Electrochemical measurements

Electrochemical data were obtained using a computer controlled Autolab PGstat 302 N potentiostat/galvanostat. Experiments were recorded using a standard three-electrode cell at ambient temperature (about 25 °C). A gold wire and a silver/silver chloride electrode (Ag/AgCl) were used as counter and reference electrodes, respectively. N<sub>2</sub>-saturated 0.1 M KOH or 0.1 M KOH + 0.5 M CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH electrolytes were used. Unless otherwise stated, cyclic voltammograms were recorded at 10 mV s<sup>-1</sup> between selected potentials. The electrocatalyst

under study were deposited on a 6 mm diameter glassy carbon electrode by means of an ink. Before the experiments, the glassy carbon electrode was polished with a 0.05 μm alumina slurry to a mirror-like surface, washed in acetone, ethanol and triply distilled water under ultra-sonication for 15 min.

First, a 2 mg/mL solution of chitosan (CH) into 1% acetic acid was prepared. Due to the low solubility of chitosan, the mixture was stirred thoroughly until a perfect solution was obtained. The solution was storage at 5 °C for 24 h and before use. 3 mg of the sample under study was added to a solution containing 2 mL of the chitosan-containing solution and 2 mL of ethanol and sonicated for 10 min to form a homogeneous mixture. Next, 15 μL of Nafion were added and sonicated for 10 min. 20 μL of the ink obtained were dropped on the GC electrode and dried under Ar flow. A thin layer of the electrocatalyst was formed containing 0.015 mg of catalyst.

The *in situ* FTIR (single potential alteration IR spectroscopy (SPAIRS)) experiments were collected using a NICOLET 6700 FT-IR spectrometer equipped inter-faced with the GPES software and with a He/Ne laser gun and liquid Nitrogen cooled MCT (mercury cadmium telluride) detector. The measurements were carried out in a three electrode home-made spectroelectrochemical cell (poly(methyl methacrylate)) (PMMA) equipped with a CaF<sub>2</sub> prism window, which is transparent to the incident beam in the spectral region (1000–4000 cm<sup>-1</sup>) on the bottom and connected to a potentiostat/galvanostat Autolab (PGstat 302 N). A gold wire electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) were used as counter and reference electrodes, respectively. The working electrode consisted of a gold disk of 10 mm diameter that was polished using alumina slurry prior to each measurement, washed with ultrapure water and dried under room temperature.

FTIR spectra were recorded between 4000 and 1100 cm<sup>-1</sup> region with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. For the collection of the spectra, 0.5 M ethanol was added to the electrolyte, either KOH in H<sub>2</sub>O or KOD in D<sub>2</sub>O, and purged with N<sub>2</sub> at least 30 min. Then, the working electrode was pressed against the prism and, unless otherwise stated, a reference spectrum (R<sub>0</sub>) was collected at a constant potential of 250 mV. Once the reference spectrum is stable, a process that usually takes more than 60 min, IR spectra were recorded between 0.25 and 1.2 V at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup>. Each spectrum was taken by accumulating 64 interferograms. IR spectra during EOR are reported as the R/R<sub>0</sub> ratio, in which R and R<sub>0</sub> are the spectra recorded at the selected and reference potentials, respectively. According to this description, negative going (downwards) bands indicated species being generated or an increase in their concentration with respect to the R<sub>0</sub> spectrum. Conversely, positive going (upward) bands corresponded to a decrease in concentration of the species.

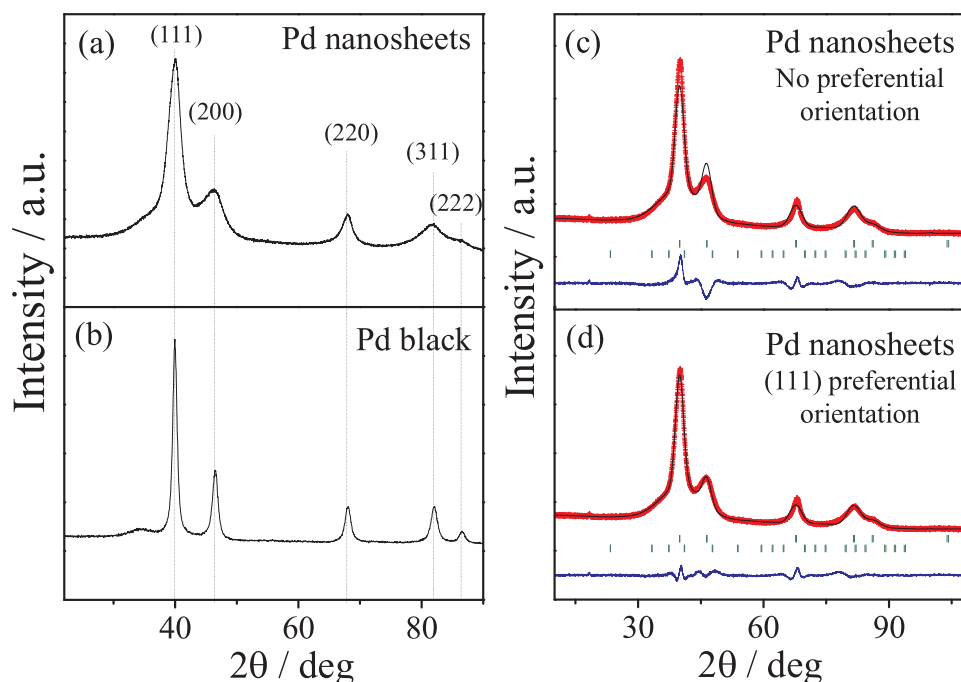
## 3. Results

### 3.1. Materials characterization

Fig. 1 shows the x-ray diffractograms of the 2D Pd-nanosheets obtained. For comparison, the diffractogram of commercial Pd nanoparticles (Pd-black) is also shown. As observed, the diffractograms for both samples display the expected reflections for metallic Pd with fcc structure (space group *Fm-3m*). Mean domain crystallite sizes were estimated by applying the Scherrer equation to all diffraction lines, being ~4 nm for Pd-nanosheets and ~9 nm for Pd-black. Due to the unique morphology of the Pd particles in Pd-nanosheets exhibiting a 2D-growth (see below), particle size as determined from the reflections of a particular set of planes can be affected by lattice strain, *i.e.*, the crystallite size seems to decrease with the reflections at higher 2θ values. By Rietveld refinement we obtained a cell parameter for Pd-nanosheets is 3.9136(4) Å and V = 59.942(11) Å<sup>3</sup> (see Fig. 1d)

The Rietveld refinement of the XRD data of the Pd-nanosheets confirms the preferential growth of the Pd-nanosheets exposing the 111





**Fig. 1.** X-ray diffractograms for (a) Pd-nanosheets and (b) Pd-black. Refinement of the crystal structure of Pd-nanosheets (c) without any preferential orientation and (d) oriented preferentially along the  $\langle 111 \rangle$  direction.

planes. Fig. 1c shows the refinement obtained without including any preferential orientation, As observed, the refinement obtained shows that the calculated pattern does not explain all the scattering on the [111] reflection of the experimental pattern whereas the opposite effect is observed in the [200] reflection. On the other hand, the refinement shown in Fig. 1d was obtained by setting a preferential orientation of the Pd-nanosheets along the (111) plane. As observed, the refinement is noticeably improved when the (111) preferential orientation is included.

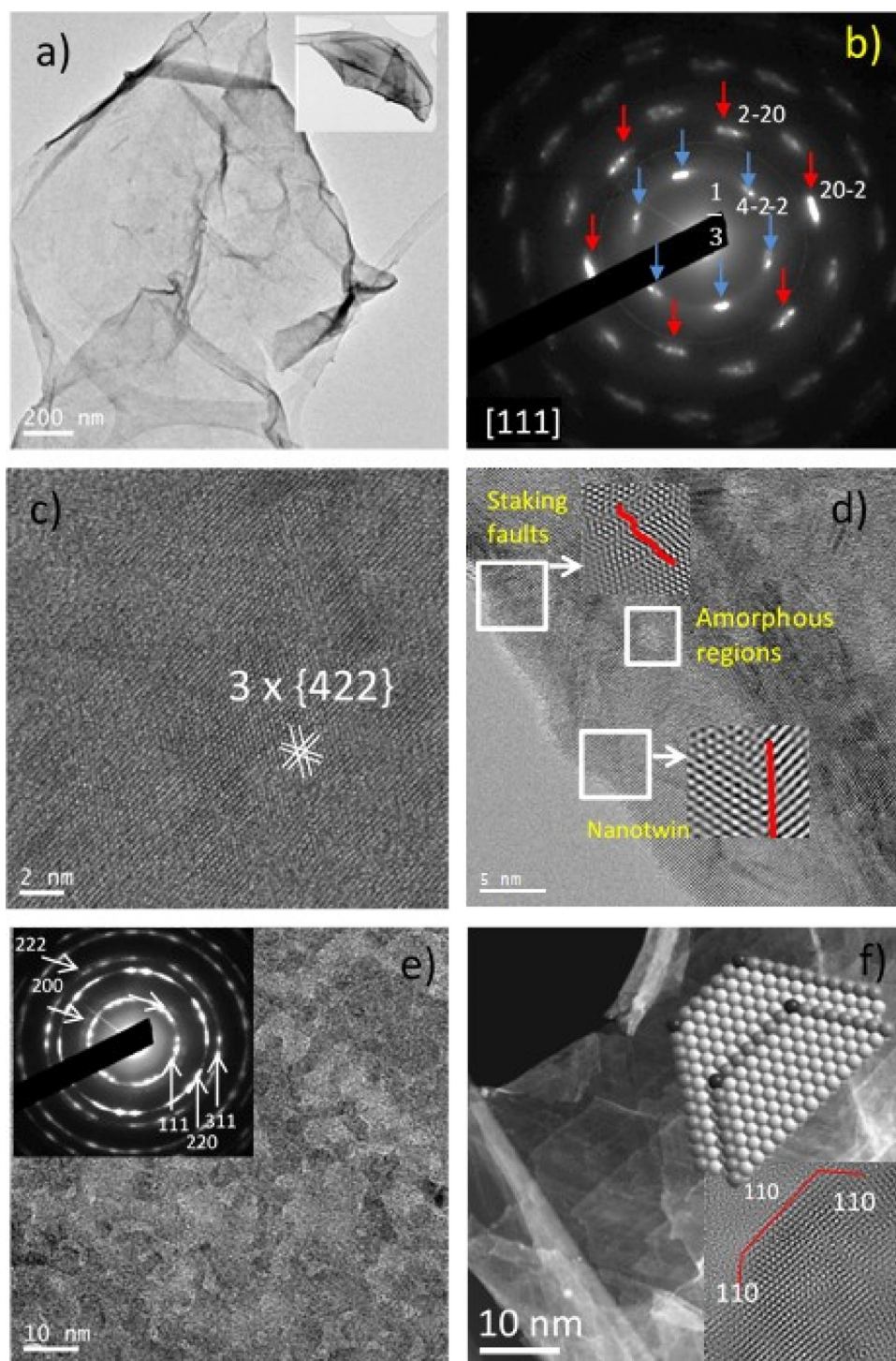
The morphology and structure of the Pd-nanosheets was thoroughly investigated using electron microscopy. Fig. S1 in the Supplementary information shows representative high resolution SEM images of the as prepared Pd-nanosheets. As observed, the specimens are composed by Pd-nanosheets exhibiting a 2D-structure with lateral size of ca. 5 nm (Fig. S1b). In general, the Pd-nanosheets display a roughly flat morphology although some curved sheets can be observed. A detailed study of the morphology and structure of the Pd-nanosheets was obtained by TEM/SAED. Fig. 2a shows the images of flat and curved Pd-nanosheets of ca. 1  $\mu\text{m}$  length. Fig. 2b depicts the typical SAED pattern of Pd-nanosheets. The diffraction pattern reveals some intriguing features; for instance the reflections are strongly elongated along the azimuthal angle and, although less evident, along the radial direction. Moreover, taking into account that Pd-nanosheets is oriented along the [111] zone axis, as deduced by the presence of the (220) reflections (at  $60^\circ$ ), it is puzzling to observe the set of reflections also at  $60^\circ$  and close to where the (111) reflections should appear. Thus, a complete indexation of the SAED is only possible if two set of reflections are taken into account. On the one hand, the reflections expected for a cubic Pd oriented down [111] are indicated by the red arrows in Fig. 2b. A further set of reflections resulting from an additional modulation wave vector of the type  $\mathbf{q} = 1/3[422]$  are also visible and indicated by blue arrows in Fig. 2b. The presence of such a modulation wave vector has been previously described in the literature [43,44], and it is attributed to the presence of stacking faults parallel to the (111) planes. In this work, we assume that this is the correct model to explain the presence of the observed extra reflections to those in a perfect, undistorted, (111)\* reciprocal plane as from a cubic Pd structure. Fig. 2c shows a HRTEM image of Pd-nanosheets in which the observation of lattice fringes of  $\approx$

0.23 nm corroborate the presence of the  $1/3$  [422] modulation wave vector. Note that the fringes are observed along all three equivalent directions according to the symmetry of the structure of Pd metal down this direction. The image shows also amorphous regions between the fringes containing domains, indicating that the origin of the threefold superstructure along [422] is probably an isolated domain superstructure rather than a perfectly well crystallized superstructure. In fact, the presence of planar defects, typically stacking faults, or nano-twins is clearly visible in Fig. 2d.

Fig. 2e shows that in some cases, Pd-nanosheets are covered by isolated Pd nanoparticles. The presence of such particles modifies the SAED patterns, which now show the expected diffractions for crystalline fcc Pd particles. Note that 200 and 222 reflections are clearly observed in the SAED pattern shown in the inset to Fig. 3d, but are absent in the SAED pattern of pure Pd-nanosheets (see Fig. 2b). Also note that the  $1/3$  [422] reflections of the Pd-nanosheets are present but not observed since they are superimposed to the 111 reflections of polycrystalline Pd-nanoparticles.

The morphology of Pd-nanosheets is further clarified from STEM/HAADF images. As observed in Fig. 2f, Pd-nanosheets are actually formed by the stacking of several thinner sheets of Pd. Note that the individual Pd-nanosheets are not perfectly aligned and the edge of each layer is shifted, resulting in a stepped structure. The edge of each sheet is therefore exposed, thus resulting in a large fraction of Pd atoms in step/edges showing a quasi-hexagonal structure. As also observed, the steps and edges are indexable in terms of well-defined crystallographic planes. In the inset, we show a TEM image (inset to Fig. 2f) recorded at the edge one Pd-sheet revealing that the edges are defined by the (110) planes. This observation has been already reported for Au, Ag, and Pd platelets [45].

For comparison, Fig. 3 shows a representative micrograph of Pd-black. As observed, Pd particles in Pd-black have roughly globular shapes and are interconnected forming large aggregates. The mean size of the nanoparticles as deduced from the TEM images is of ca. 9–10 nm. The corresponding SAED pattern is shown in Fig. 3b, in which a higher magnification image is also shown. The particles are well crystalline and give rise to the electron diffraction pattern inset in the image characteristic of a polycrystalline sample.



**Fig. 2.** a) Representative image Pd-nanosheets showing a flat morphology and, less frequently, curved shape (see inset); b) SAED pattern of Pd-nanosheets; red arrows identify reflections in the [111] direction of the cubic structure of Pd metal, blue arrows reflections with a modulation wave vector of the type  $1/3\{422\}$ ; c) and d), HRTEM images showing the presence of defects, twins, stacking faults and amorphous regions; e) the presence of Pd nanoparticles deposited on the Pd-nanosheets and their SAED pattern (inset); f) STEM image of the Pd-nanosheets showing the stacking arrangement of the Pd-nanosheets and the exposure of steps and edges (with 110 terminations). Scheme of the layered structure of the Pd-nanosheets in which pale balls indicate atoms in 111 and dark ones indicate atoms in 110 planes. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Both XRD and TEM/SAED data reveal the preferential growth of the 2D planar Pd-nanosheets with (111) exposed surfaces. This behavior has been attributed to the use of CO as reducing agent in the synthesis [39]. This reducing agent prevents the 3D assembling of Pd along that direction, since CO is adsorbed on (111) surface, inhibiting the growth on that direction.

### 3.2. Electrochemical performance

Representative blank cyclic voltammograms for Pd-nanosheets and Pd-black between 0.25 and 1.45 V (vs RHE) are shown in Fig. 4a. The voltammograms are in line with the expected ones for Pd in alkaline

electrolyte, showing a  $H_{\text{upd}}$  adsorption/desorption region at low potentials and a Pd oxide formation/reduction region. As expected for Pd-based catalysts, it is possible to separate the  $H_{\text{upd}}$  and H absorption- $H_{\text{abs}}$  desorption regions by recording cyclic voltammograms at lower potentials [46], see Fig. S2. The oxide formation/reduction region is characteristic of each sample. In line with previous observations, the onset potential of the Pd oxide formation region appears at relatively low potentials ca. 660 mV in Pd-nanosheets and Pd-black. A single oxide reduction peak is clearly observed at 558 and 663 mV in the voltammograms for Pd-nanosheets and Pd-black, respectively. As also observed in Fig. 4a, the charge associated with the oxide reduction of the Pd-nanosheets is significantly higher than that of Pd-black. Note

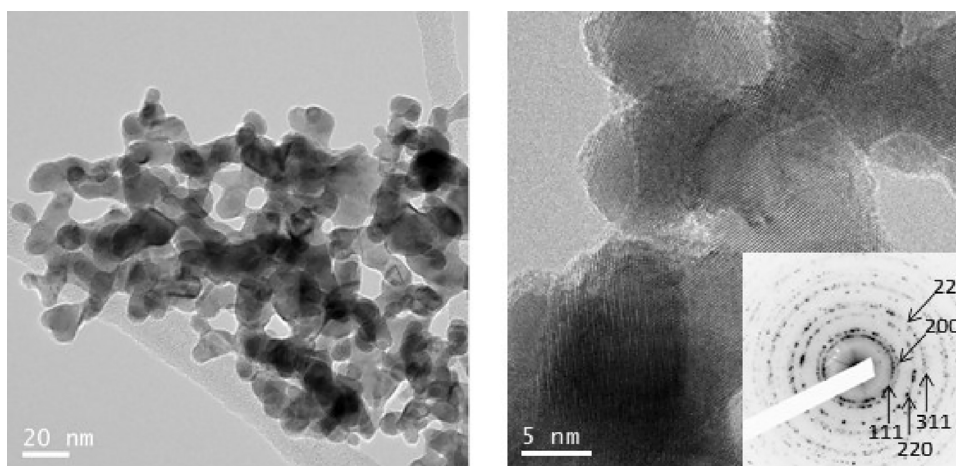


Fig. 3. a) TEM image of Pd-black showing the presence of globular shaped nano particles that agglomerate, b) HR-TEM image of Pd-black and SAED (inset) of the Pd particles.

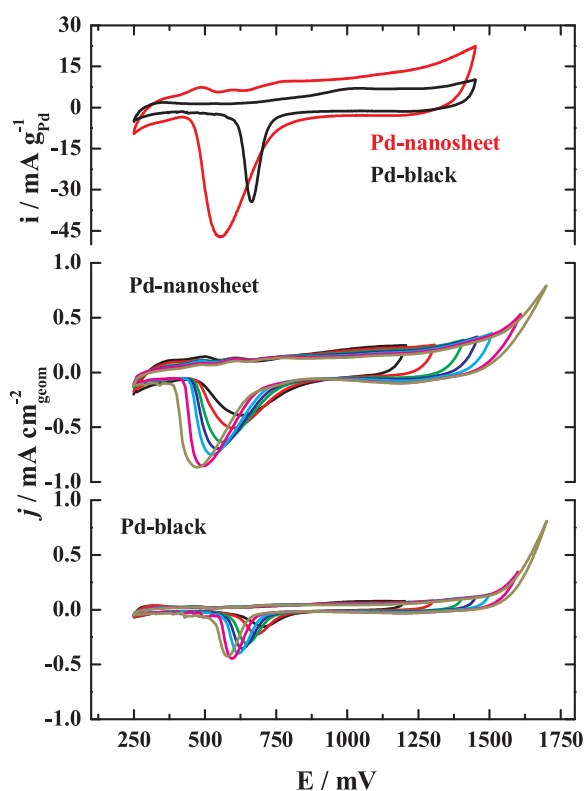


Fig. 4. Upper panel, cyclic voltammograms for Pd-nanosheets (black line) and Pd-black (red line) in 0.1 M KOH at  $10 \text{ mV s}^{-1}$  with  $E_{inv}$  at 1450 mV. Central and lower panels, cyclic voltammograms for Pd-nanosheets and Pd-black at different  $E_{inv}$  from 1200 to 1700 mV. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

that Pd loading on both electrodes is the same (in addition CVs are normalized to the actual Pd loading on the electrode). This feature suggests a higher dispersion *i.e.*, the ratio between surface and bulk Pd atoms, in Pd-nanosheets than in Pd-black.

Several approaches for the evaluation of electrocatalytic surface area (ECSA) of metallic particles exist. The evaluation of  $H_{upd}$  is typically used for Pt-based catalysts; however, the ability of Pd for hydrogen absorption within the  $H_{upd}$  region precludes the accurate estimation of ECSA from the  $H_{upd}$  region. The evaluation ECSA from the  $\text{CO}_{ad}$  stripping charge on Pd can be also problematic because the

multiple modes of CO adsorption on Pd hampers the determination of the actual Pd/ $\text{CO}_{ad}$  stoichiometry. For further discussion on this topic see [47] and references therein. The most extended approach to determine ECSA is the integration of the Pd oxide reduction charge [48,49]. However, the values obtained from this approach should be also taken carefully, since the actual charge of the Pd oxide reduction peak depends on the upper limit of the positive going scan, *i.e.*, the inversion potential ( $E_{inv}$ ).

This is because features such as the formation of Pd-oxides with different stoichiometries, oxygen absorption within Pd, and Pd dissolution and/or agglomeration prevent an accurate identification of the actual Pd–O stoichiometry [47]. As a consequence, ECSA values for the Pd samples obtained from the integration of the oxide region should be reported by indicating the actual  $E_{inv}$  at which they were obtained. This feature is clearly illustrated in Fig. 4b and c showing the cyclic voltammograms for Pd-nanosheets and Pd-black recorded from 250 mV to  $E_{inv}$  ranging between 1200 and 1700 mV. As observed, the area of the oxide reduction peak increases with the increasing  $E_{inv}$ .

The charges associated to the oxide reduction processes recorded at every  $E_{inv}$ , have been used for the estimation of the ECSA of both catalysts. Actual ECSA values have been obtained by using Eq. (1) and assuming that the charge associated for the reduction of a monolayer of PdO is of  $405 \mu\text{C cm}^{-2}$  [50].

$$\text{ECSA} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) = \frac{Q_{\text{measured}} (\mu\text{C})}{Q_{\text{monolayer}} \left( \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right) * \text{mass}_{\text{Pd, electrode}} (\text{g})} \quad (1)$$

Pd surface the ECSA values obtained at every  $E_{inv}$  are reported in Table 1.

As observed, Pd area and therefore ECSA values of both Pd-nanosheets and Pd-black increase with the increasing  $E_{inv}$ . In addition, the ECSA values of the Pd-nanosheets are larger than those of Pd-black. It is

Table 1

Evolution of surface area ( $\text{cm}^2$ ) and ECSA ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$ ) with  $E_{inv}$  between 1200 and 1700 mV for Pd-nanosheets and Pd-black.

$E_{inv}$ / mV	Pd-nanosheets		Pd-black	
	Pd area / $\text{cm}^2$	ECSA / $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$	Pd area / $\text{cm}^2$	ECSA / $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$ S
1200	17.7	132	4.8	36
1300	22.0	164	5.5	41
1400	26.0	194	7.2	53
1500	26.8	200	8.0	59
1600	30.0	223	8.5	63
1700	31.5	234	9.2	68

also important to remark that the  $\text{ECSA}_{\text{Pd-nanosheets}}/\text{ECSA}_{\text{Pd-black}}$  is  $\sim 3.6$ , regardless of  $E_{\text{inv}}$ .

The mass specific surface area ( $A_s$ ) of metallic particles can be also calculated from the size of particles as determined by TEM, as shown in Eq. (2) [51].

$$A_s = \sum \pi d^2 / \sum \frac{1}{6} \rho \pi d^3 = 6 \sum d^2 / \rho \sum d^3 = 6 / \rho d_{v/a} \quad (2)$$

Where  $d$  is the average diameter of the particles as calculated by TEM and  $\rho$  is the bulk density of Pd (fcc) as:

$$\rho = \frac{Mw \times Z}{N_A \times V_{f.u}} \quad (3)$$

where  $Mw$  is the molecular weight,  $Z$  is the number of formula units per cell ( $Z = 4$  for  $Fm\bar{3}m$ ),  $N_A$  is the Avogadro's number and  $V_{f.u}$  is the volume of the formula unit.

The surface area ( $A_s$ ) of Pd-black is  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . This value is in line with the ECSA values obtained for Pd-black that range between 36 and  $68 \text{ m}^2/\text{g}$  depending of the  $E_{\text{inv}}$ . In particular, the best agreement is found with the ECSA value of  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  obtained at  $E_{\text{inv}}$  of 1400 mV. As observed in Table 1, the ECSA of the Pd-nanosheets at  $E_{\text{inv}}$  of 1400 mV is of  $194 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pd}}$ . ECSA values at  $E_{\text{inv}}$  1400 mV were used for determining the intrinsic activity for the EOR. Note that is not possible to calculate the  $A_s$  value for Pd-nanosheets since it is not possible to calculate  $d$  for Pd-nanosheets from TEM images since Pd particles are not spherical.

### 3.3. Electrooxidation of ethanol

Fig. 5 shows the cyclic voltammograms recorded during ethanol electrooxidation. The voltammograms for all samples demonstrate the ability of Pd-based catalysts towards ethanol oxidation by showing strong oxidation waves in the forward scan, with  $E_p$  at ca. 990 mV for Pd-nanosheets and ca. 850 mV for Pt-black. As observed, the oxidation wave of Pd-nanosheets is significantly higher than that observed for Pd-black (note that Pd loading on both electrodes is the same). The onset potential for the electrooxidation of ethanol is observed at ca. 350 mV for Pd-nanosheets shifting to higher potentials for Pd-black. In the reverse scan an oxidation process (as expected from the irreversible electrooxidation of ethanol) is also observed. The onset potential of the reverse wave coincides well the onset potential for the reduction of PdO

process.

Not only Pd-nanosheets delivers higher current density than Pd-black ( $i_p \sim 150$  vs  $30 \text{ mA g}^{-1}$ ) (CVs normalized to the Pd loading are shown in Fig. S3), but also a lower overpotential for the EOR is clearly observed. Both observations indicate the superior ability of Pd-nanosheets for the EOR. This might be attributed to the following reasons: i) the 2D sheet-like structure of Pd-nanosheets results in a higher fraction of exposed Pd atoms, *i.e.*, higher electrochemical surface area (ECSA) and/or ii) the presence of sites with higher intrinsic activity for the EOR in Pd-nanosheets. In addition, the EOR activity of Pd-nanosheets is better than that of representative pure Palladium nanostructures, for instance chestnut-bur-like palladium [52] or Raney-like nanoporous Pd [21]. It is worth noting that the 2D morphology of the Pd-nanosheets remains constant after the OER, see Fig. S4.

In order to assess the intrinsic activity of both catalysts for the EOR, the activity was normalized to the ECSA values obtained for the integration of the oxide reduction peaks of the voltammograms recorded at  $E_{\text{inv}}$  of 1.4 V, see Table 1. As shown in Fig. 5b, the intrinsic activity (in  $\text{mA cm}_{\text{Pd}}^{-2}$ ) of the Pd-nanosheets for the EOR is still higher than that of Pd-black. This observation indicates that, in addition of displaying a higher fraction of exposed Pd atoms, more active sites for the EOR are present in Pd-nanosheets than in Pd-black. As discussed above (see XRD and TEM results), the particular layered arrangement of the Pd-nanosheets results in a preferential exposure of 111 planes along with a high fraction of atoms located in low coordination sites (kinks, steps, edges). The beneficial role of defects for the EOR with Pt catalysts in acid electrolyte has been reported [53]. Although similar studies with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte are scarcer, it has been reported that Pt 111 is more active than Pt 100 or 110 for the EOR in NaOH [54]. As discussed above, XRD and TEM results reveal a preferential exposure of 111 planes in Pd-nanosheets, thus explaining the observed high EOR activity.

### 3.4. In situ FTIR spectroscopy measurements

Fig. 6a and b show selected regions of the IR spectra (the IR spectra between 4000 and  $1150 \text{ cm}^{-1}$  are shown in Fig. S5) recorded during ethanol oxidation (EOR) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$  and  $\text{D}_2\text{O}/\text{KOD}$  electrolytes, respectively. As discussed in reference [9], spectra recorded in  $\text{H}_2\text{O}$  electrolytes are dominated by the strong IR features of  $\text{H}_2\text{O}$  at

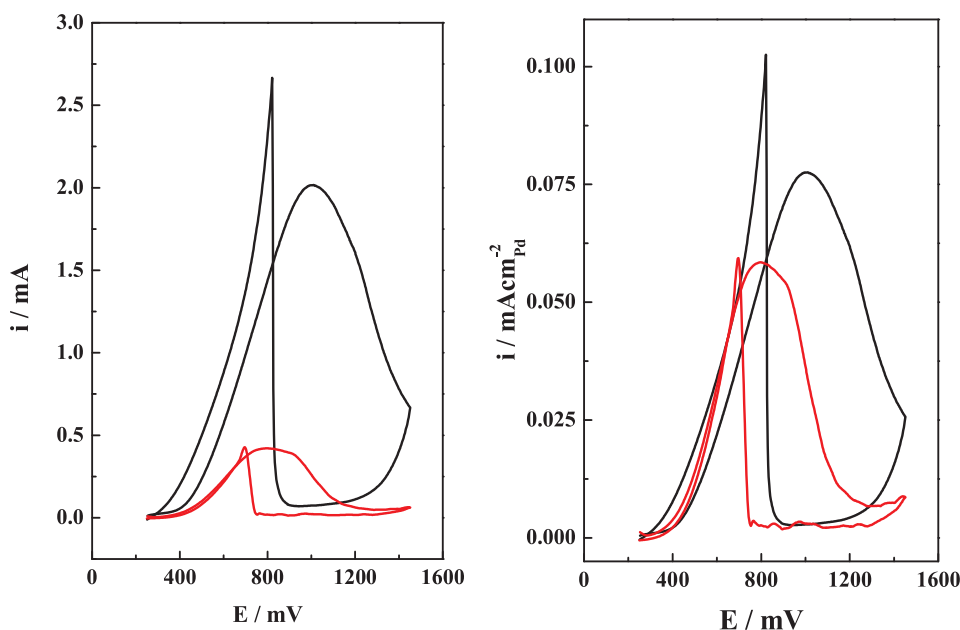


Fig. 5. Cyclic voltammograms (1st cycle) recorded during ethanol oxidation ( $0.5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1 \text{ M KOH}$ ) at  $10 \text{ mV s}^{-1}$  for Pd-nanosheets (black) and Pd-black. a) current density ( $j$ ) as normalized to geometric area of the electrode; b) current normalized to ECSA values obtained at  $E_{\text{inv}} = 1.4 \text{ V}$ .

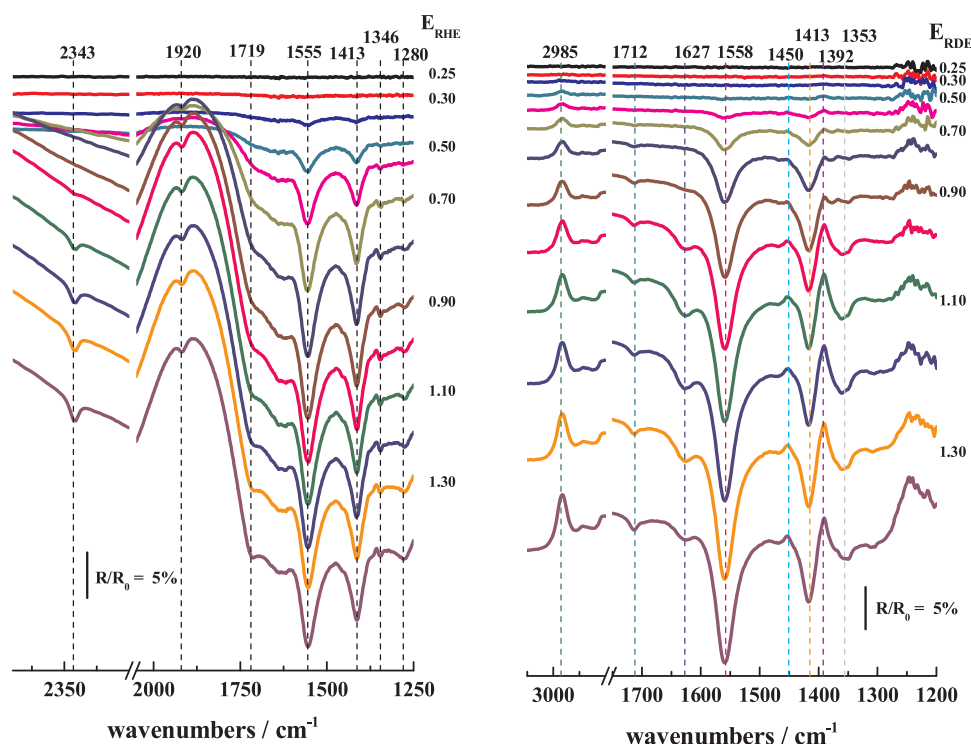


Fig. 6. IR spectra for Pd-nanosheets recorded during a LSV between 250 and 1450 mV at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  in a)  $0.5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1 \text{ M KOH}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1 \text{ M KOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

$3270 \text{ cm}^{-1}$  (O–H stretch) and  $1635 \text{ cm}^{-1}$  (HOH deformation), and of  $\text{OH}^-$  at  $2750$  and  $1870 \text{ cm}^{-1}$ . On the other hand, a strong  $\text{D}_2\text{O}$  band appears at  $1200 \text{ cm}^{-1}$  and the vibrational band  $\nu_{\text{OD}}$  appears at between  $2400$  and  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . The frequency and assignment of the bands is collated in Table S1.

As observed in Fig. 6a, the spectra recorded in the  $\text{H}_2\text{O}$ -electrolyte are dominated by the strong positive going  $\text{OH}^-$  feature at ca.  $1870 \text{ cm}^{-1}$  (a very strong negative band at ca.  $2700 \text{ cm}^{-1}$  is also observed in the spectra, see Fig. S5). The IR spectra recorded at  $E \geq 400 \text{ mV}$  during EOR in  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  show two main negative going bands at  $1413$  and  $1555 \text{ cm}^{-1}$ ; as observed, the intensity of the high frequency band is slightly higher than that of low frequency one, but their relative intensity remains similar with the potential. These peaks are characteristic of the symmetric and asymmetric stretching modes of the O–C–O group of acetate ions. The observation of both the asymmetric and symmetric vibrational modes indicates that acetates are in solution rather than adsorbed, since, due to selection rules, the asymmetric stretch of bidentate acetate would not be observed [55].

The spectra recorded at  $E \geq 500 \text{ mV}$  show a weak negative going feature at  $1346 \text{ cm}^{-1}$ . This band is usually ascribed to the bending vibrations of the  $-\text{CH}_3$  group of acetates in solution [56], although some authors ascribed it to adsorbed acetates [55] or acetaldehyde [57]. A careful inspection of this peak, reveals the presence of a weak positive going feature at  $1357 \text{ cm}^{-1}$ . In fact, it is difficult to discriminate whether the peaks at  $1346$  and  $1357 \text{ cm}^{-1}$  are actually two individual features or a bipolar band. In addition, a very weak positive going band at ca.  $1382 \text{ cm}^{-1}$  is also observed in the spectra. Shao et al. ascribed a band at ca.  $1350 \text{ cm}^{-1}$  to  $\text{CH}_3$  of acetates adsorbed on Pt [55], whereas bands at ca.  $1380 \text{ cm}^{-1}$  are usually ascribed to carbonates.

The spectra recorded at  $E \geq 800 \text{ mV}$  show two weak bands at ca.  $1280$  and  $1719 \text{ cm}^{-1}$  ascribed to acetic acid and acetaldehyde in solution, respectively [55]. A further negative going band at  $2343 \text{ cm}^{-1}$  is observed in the spectra at  $E \geq 1000 \text{ mV}$  and assigned to  $\text{CO}_2$  in solution. Those species are not stable in alkaline electrolyte and their observation is indicative of the acidification of the environment (pH lower than 6.37), a feature previously observed by other authors [58–60].

Note that in the spectroelectrochemical cells typically used for these experiments the electrolyte is constrained within a thin layer between the working electrode and the prism so that the rate of  $\text{OH}^-$  consumption during the EOR is faster than the diffusion of  $\text{KOH}$  from the bulk, thus resulting in a progressive increase of pH with the increasing potential. The observation of  $\text{CO}_2$  clearly indicates the scission of the C–C bond and the total oxidation of ethanol. In general, this process is preceded by the formation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species; however, the identification of this species during EOR in alkaline electrolyte is not straightforward. Zhou et al. and Yang et al. identified bridged bonded CO on Pd disks or Pd films from an IR feature at  $1835 \text{ cm}^{-1}$  [27,58]. Lai et al. reported the presence of linearly and bridged  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species on Pt during EOR in alkaline at  $2050$  and ca.  $1820 \text{ cm}^{-1}$  [57]. On the other hand, other authors have failed to identify  $\text{CO}_{\text{ad}}$  species during EOR with Pd/C, and ascribed it to the rapid oxidation of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  to  $\text{CO}_2$  [61]. The spectra recorded at  $E \geq 800 \text{ mV}$  clearly show the presence of a weak negative going band at  $1920 \text{ cm}^{-1}$  that can be ascribed to bridged bonded CO on Pd. Sadly, the accurate identification of the position and shape of this band is hampered by the very strong positive going feature of  $\text{OH}^-$ . On the other hand, carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) are the stable species of the total oxidation of ethanol in alkaline media. The presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  is characterized by an IR band between ca.  $1390$ – $1370 \text{ cm}^{-1}$  [56,58,62] whereas the presence of  $\text{HCO}_3^-$  results in a band at ca.  $1319 \text{ cm}^{-1}$  [57]. As stated above, a small positive going feature at  $1380 \text{ cm}^{-1}$  is observed in the spectra (at  $E \geq 500 \text{ mV}$ ) which suggests that carbonates are formed at the potential at which the reference spectrum was acquired.

The spectra recorded in  $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$  are shown in Fig. 6b. Due to the lack of IR features from  $\text{H}_2\text{O}$ , the IR region between  $1600$  and  $1400 \text{ cm}^{-1}$  is better defined. In line with the spectra recorded in  $\text{H}_2\text{O}$ , the spectra recorded during the EOR are dominated by two negative going bands at  $1413$  and  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , assigned to the symmetric and asymmetric stretching modes of the O–C–O group of acetate ions in solution. However, some differences between the spectra recorded in  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$  can be observed. In line with the spectra recorded in  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ , the intensity of both bands is similar in the spectra

recorded in KOD/D<sub>2</sub>O at low potentials. However, the intensity of the band at 1558 cm<sup>-1</sup> appears to increase faster than that of the band at 1413 cm<sup>-1</sup> with the increasing potential in the spectra recorded in the deuterated electrolyte. The apparent smaller intensity of the low frequency band could be related with the appearance of a positive going band at 1392 cm<sup>-1</sup> that overlaps with the band at 1413 cm<sup>-1</sup> thus resulting in an apparent decreasing of the intensity of the band at 1413 cm<sup>-1</sup> (and probably also of the band at 1392 cm<sup>-1</sup>). A careful inspection of the spectra reveals that the positive going band at 1392 cm<sup>-1</sup> can be actually observed, as a weak band, in the spectra recorded at E ≥ 400 mV, and its intensity increases with the applied potential. As stated above, the band at 1392 cm<sup>-1</sup> is ascribed to carbonates [58], which are the stable species of the total oxidation of ethanol in alkaline electrolyte. Remarkably, the fact that this is a positive going band indicates that carbonates are actually formed during the acquisition of the reference spectrum at 250 mV, *i.e.*, the total oxidation of ethanol takes place at a relatively low potential at the surface of Pd-nanosheets. This feature will be discussed below.

The spectra recorded in KOD/D<sub>2</sub>O also show a series of high frequency positive going bands at 2985 and 2840 cm<sup>-1</sup> due to C–H vibrations and that account to the disappearance of ethanol during the EOR. In addition, two negative going bands at 1712 and 1627 cm<sup>-1</sup> are clearly observed in the spectra at E ≥ 800 mV. The first band is ascribed to dissolved acetaldehyde (in acid electrolyte) whereas the latter one has been ascribed to the C=O stretching of adsorbed acetaldehyde or acetyl species [55]. The observation of these bands is indicative of the acidification of the electrolyte as discussed above.

As stated above, one of the most significant features observed in the spectra recorded in the deuterated electrolyte is the presence and evolution of the band at 1392 cm<sup>-1</sup>. This band is ascribed to carbonates, and therefore is an indication of the total oxidation of ethanol. More importantly, the fact that it is a positive going band indicates that carbonates are already formed at the potential at which the reference spectrum was collected, *i.e.*, 250 mV. Note that the collection of a stable reference spectrum takes at least 60 min under 250 mV. The ability of Pt for C–C scission and CO<sub>2</sub> formation at low potentials in acid electrolyte has been reported previously [9,10,63]. These studies suggests that upon ethanol adsorption two reaction pathways are possible depending on the nature of the catalyst surface. When adsorbed on metallic surfaces the C–C scission of the ethanol, *i.e.*, the C1 pathway, is possible. On the other hand, at potentials where the catalyst surface is covered by OH<sub>ad</sub> species, the partial oxidation of ethanol to acetic acid is the preferred pathway. Therefore, C–C scission is favored at low potentials whereas the partial oxidation of ethanol is favored at potentials sufficiently high to nucleate OH<sub>ad</sub> species.

In order to corroborate whether this approach also applies to alkaline electrolyte we have collected IR spectra during EOR in KOD/D<sub>2</sub>O electrolyte by recording the reference spectrum at 30 mV and applying a step program potential between 30 and 250 mV with ΔE 10 mV keeping each potential during ca. 6 min, so that at least 2 IR spectra can be collected at each potential, see Fig. 7a. Finally, a linear sweep potential program between 250 and 1450 mV at 5 mVs<sup>-1</sup> is applied while recording IR spectra. Fig. 7b shows selected IR spectra recorded during this potential program.

The spectra shown in Fig. 7a show a series of negative going bands at 1453, 1391, and 1368 cm<sup>-1</sup>; as observed, their intensity increases with both time and potential. The band at 1391 cm<sup>-1</sup> is ascribed to carbonates and as observed, its intensity increases with the increasing potential. Clearly, the observation of carbonates at potentials as low as 30 mV clearly indicates that ethanol adsorption and C–C scission take place at the surface of the Pd-nanosheets at low potentials, previous to nucleation of OH<sub>ad</sub>. CO<sub>ad</sub> oxidation to CO<sub>2</sub> (or carbonates in alkaline electrolyte), proceeds through a Langmuir-Hinshelwood (H–L) like mechanism, *i.e.*, the presence of vicinal CO<sub>ad</sub> and OH<sub>ad</sub> species. Whereas at low potentials OH nucleation does not take place, it has been reported that a (small) fraction of reactive OH species are

adsorbed at defects in the 111 surface of Pt in NaOH [64]. Taking into account that Pd-nanosheet have a large fraction of Pd atoms in steps and edges, a non-zero coverage of OH at low positive potentials is expected. Moreover, CO<sub>ad</sub> oxidation in alkaline can also proceed through an Eley-Rideal mechanism (E–L) [64–66] whereby CO<sub>ad</sub> reacts with non-adsorbed OH<sub>x</sub> species in the electrolyte (in the outer Helmholtz plane, OHP). It should be taken into account that by conducting the reaction at high pH, the presence of an excess of OH<sup>-</sup> ions in the outer sphere is expected at any potential, thus favoring the E–R pathway.

The assignment of the bands at 1453 and 1368 cm<sup>-1</sup> is less evident. First, the presence of a (very) weak band at ca. 1450 cm<sup>-1</sup> has been reported by several authors and ascribed to bending modes of –CH<sub>3</sub> groups [27,61]. However, the band at 1453 cm<sup>-1</sup> in the spectra in Fig. 7a is (very) strong, which indicates that this band arises from a different species. We have tentatively assigned the band at 1453 cm<sup>-1</sup> to acetate adsorbed through one single oxygen atom to Pd (Pd–O–C(O)–CH<sub>3</sub>) and the band at 1368 cm<sup>-1</sup> to the bending the CH<sub>3</sub> group of adsorbed acetates (note the similar evolution of both bands with time and potential in spectra 7a and 7b). As discussed above, due to selection rules the asymmetric stretch of bidentate acetate would not be observed [55]. Our proposal is in line with Christensen et al., who based upon the observation of IR bands at 1573 and 1475 cm<sup>-1</sup> suggest the formation of monodentate adsorbed acetates on Pt electrodes (Pt–CH<sub>2</sub>(CO)O–Pt) during the EOR in alkaline electrolyte [56].

Fig. 7b shows the spectra collected during LSV at 5 mVs<sup>-1</sup> from 250 to 1450 mV, that is, immediately after the last spectrum shown in Fig. 7a was collected. As observed in Fig. 7b, the spectra collected at ca. E ≤ 500 mV are similar to that recorded at 250 mV; however, major changes are observed at E ≥ 700 mV. Thus, in addition to the bands observed at lower potentials, the spectra at 700 mV show three main bands at ca. 1560, 1416, and 1347 cm<sup>-1</sup>. In line with previous assignments, the latter bands are ascribed to the asymmetric, symmetric and to the bending of CH<sub>3</sub> of acetates in solution.

As observed in Fig. 7b, the intensity of the bands at 1391, 1453, and 1368 cm<sup>-1</sup> decreases with the increasing potential, especially at E ≥ 700 mV. This feature indicates that carbonates, and adsorbed acetates disappear with the increasing potential. The disappearance of the adsorbed acetates accounts to desorption and dissolution, resulting in the increasing of the concentration of dissolved acetates, in line with the increasing intensity of the bands at ca. 1560 and 1416 cm<sup>-1</sup>, as observed in Fig. 7b. On the other hand, the disappearance of carbonates can be explained by the acidification of the electrolyte during the EOR, and the subsequent transformation of carbonates into CO<sub>2</sub> (note that CO<sub>2</sub> bands are not observed in D<sub>2</sub>O containing electrolytes, but are clearly observed in the spectra recorded in H<sub>2</sub>O as shown in Fig. 6a). In fact, the acidification of the electrolyte is further confirmed from the observation of the bands at 1715 and 1631 cm<sup>-1</sup> characteristic of the carbonyl groups of acetaldehyde and/or acetyl species (see above).

Adsorbed acetyls have been postulated by several authors as the precursor species for the scission of the C–C bond of ethanol in acid electrolyte [55,67]; although IR studies conducted in deuterated electrolytes fail to observe the presence of acetyls [9,68]. The contribution of acetyls to the EOR in alkaline is controversial; whereas experimental studies suggest that they participate in the C2 pathway [27], theoretical studies postulate acetyls as a pivotal intermediate species for C–C scission during EOR [61]. The spectra in Figs. 6 and 7 recorded in D<sub>2</sub>O clearly show a band at ca. 1631 cm<sup>-1</sup> which is assigned to the formation of acetyl species. However, it should be noted that this band is only observed as a negative going band (appearing species) in the spectra recorded at high potentials (E ≥ 900 mV), *i.e.*, after neutralization/acidification of the electrolyte. Despite the presence of carbonates indicate the scission of the C–C bond, we have found no evidences of the formation of acetyls at low potentials, questioning the participation of acetyls in the C1 pathway.

The results shown above clearly demonstrate that Pd-nanosheets are very active catalysts for the EOR in alkaline electrolyte. Their high EOR

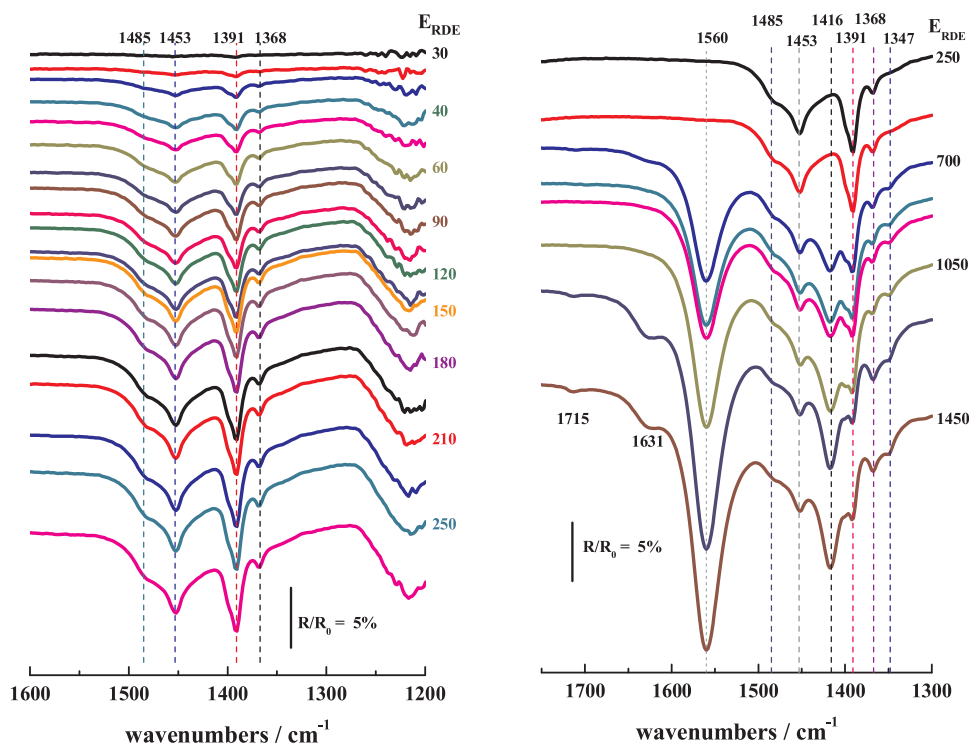


Fig. 7. IR spectra during EOR in 0.1 M KOD in  $D_2O$  using a reference spectrum collected at 30 mV. a) spectra acquired during a step potential program at  $E = 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210,$  and  $250$  mV. b) spectra acquired during a LSV between  $250$  and  $1450$  mVs $^{-1}$  at  $5$  mVs $^{-1}$ .

activity accounts to the very active surface area resulting from the very high surface exposure imposed by the 2D structure of the Pd-nanosheets and to the preferential exposure of Pd atoms in 111 planes. The infrared spectra collected during the EOR suggest that the partial oxidation of ethanol to acetates is the main reaction pathway, especially at high potentials where the surface of Pd atoms is covered by  $OH_{ad}$  species. However, the total oxidation of ethanol to C1 species is observed at low potentials, where the metallic surface of Pd is able to break the C–C bond.

#### 4. Conclusions

2D Pd-nanosheets have been synthesized by a simple chemical method using CO as reducing agent. The Pd-nanosheets obtained exhibit a 2D-like morphology with a high fraction of Pd surface atoms. The ECSA values obtained by integration of the reduction charge of the Pd-oxide peak range between ca.  $130$  and  $240$  m $^2$ /g $_{Pd}$ , depending on the  $E_{inv}$ . The ESCA value of  $194$  m $^2$ /g $_{Pd}$  ( $E_{inv}$  of  $1400$  mV) was selected as the most representative value for Pd-nanosheets and used to determine intrinsic activities for the EOR. In addition, a preferential exposure of the Pd 111 facets along with a high fraction of Pd atoms in steps and edges is also observed. As a result Pd-nanosheets exhibit very high activity for the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte, showing ca. 5 times higher activity than commercial Pd nanoparticles. In situ infrared spectra recorded during the EOR show that carbonates are formed at low potentials (ca.  $30$  mV). This observation indicates that Pd-nanosheets are capable of breaking the C–C bond of ethanol in the metallic state, before the nucleation of  $OH_{ad}$  species at the surface of Pd takes place. On the other hand, acetates are the main reaction product at potentials higher than  $250$  mV, and the scission of the C–C bond of ethanol is very limited at potentials above  $250$  mV.

#### Acknowledgements

Dr. Francisco Javier García-García is acknowledged for his help with the discussion of results. This work was supported by Projects

ENE2016-77055-C3-3-R from Ministerio de Economía, y Competitividad from Spain, and PIE 201480E122 from CSIC.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.051>.

#### References

- [1] E. Antolini, Catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [2] G.A. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 315–321.
- [3] S. García-Rodríguez, T. Herranz, S. Rojas, Electrocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol, *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*, Elsevier B.V., 2013, pp. 33–67.
- [4] N.V. Long, Y. Yang, C. Minh Thi, N.V. Minh, Y. Cao, M. Nogami, The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells, *Nano Energy* 2 (2013) 636–676.
- [5] A. Cuña, C. Reyes Plascencia, E.L. da Silva, J. Marcuzzo, S. Khan, N. Tancredi, M.R. Baldan, C. de Fraga Malfatti, Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium, *Appl. Catal. B: Environ.* 202 (2017) 95–103.
- [6] M.D. Obradović, Z.M. Stanić, U.Č. Lačnjevac, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, V.R. Radmilović, S.L. Gojković, Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media, *Appl. Catal. B: Environ.* 189 (2016) 110–118.
- [7] J. Guo, R. Chen, F.-C. Zhu, S.-G. Sun, H.M. Villullas, New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd $_{2}$ Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells, *Appl. Catal. B: Environ.* 224 (2018) 602–611.
- [8] W. Hong, J. Wang, E. Wang, Facile synthesis of highly active PdAu nanowire networks as self-supported electrocatalyst for ethanol electrooxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 9481–9487.
- [9] J. Torrero, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, C. Domínguez, A.O. Al-Youbi, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, A.A. Alshehri, S. Rojas, In situ infrared study of the electrooxidation of ethanol and acetaldehyde in acid electrolyte, *ChemElectroChem* 3 (2016) 1072–1083.
- [10] R. Kavanagh, X.-M. Cao, W.-F. Lin, C. Hardacre, P. Hu, Origin of low CO $_2$  selectivity on platinum in the direct ethanol fuel cell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1572–1575.
- [11] H. Xu, B. Yan, K. Zhang, C. Wang, J. Zhong, S. Li, Y. Du, P. Yang, PVP-stabilized PdAu nanowire networks prepared in different solvents endowed with high

- electrocatalytic activities for the oxidation of ethylene glycol and isopropanol, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 522 (2017) 335–345.
- [12] Y. Zhang, G. Chang, S. Liu, J. Tian, L. Wang, W. Lu, X. Qin, X. Sun, Microwave-assisted, environmentally friendly, one-pot preparation of Pd nanoparticles/graphene nanocomposites and their application in electrocatalytic oxidation of methanol, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1636–1640.
- [13] S. García-Rodríguez, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Controlled synthesis of carbon-supported Pt<sub>3</sub>Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol, *J. Power Sources* 195 (2010) 5564–5572.
- [14] S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction: application in CO and ethanol electrooxidation reactions, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 83–91.
- [15] T. Herranz, M. Ibáñez, J.L. Gómez de la Fuente, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, A. Cabot, S. Rojas, In situ study of ethanol electrooxidation on monodispersed Pt<sub>3</sub>Sn nanoparticles, *ChemElectroChem* 1 (2014) 885–895.
- [16] S. Gottesfeld, D.R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y.S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: current status and remaining challenges, *J. Power Sources* 375 (2018) 170–184.
- [17] Y. Kwon, S.C.S. Lai, P. Rodríguez, M.T.M. Koper, Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: base or gold catalysis? *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6914–6917.
- [18] A.N. Geraldes, D. Furtunato da Silva, J.C. Martins da Silva, O. Antonio de Sá, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Coelho dos Santos, Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell, *J. Power Sources* 275 (2015) 189–199.
- [19] J.B. Xu, T.S. Zhao, Y.S. Li, W.W. Yang, Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9693–9700.
- [20] S. Li, J. Ma, H. Huo, J. Jin, J. Ma, H. Yang, Ionic liquids-noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: a promising electrocatalyst for ethanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 12358–12368.
- [21] X. Wang, W. Wang, Z. Qi, C. Zhao, H. Ji, Z. Zhang, Novel Raney-like nanoporous Pd catalyst with superior electrocatalytic activity towards ethanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 2579–2587.
- [22] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183–4206.
- [23] S. Sun, Z. Jusys, R.J. Behm, Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions, *J. Power Sources* 231 (2013) 122–133.
- [24] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 915–931.
- [25] L. Ma, D. Chu, R. Chen, Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 11185–11194.
- [26] Z.-Y. Zhou, Q. Wang, J.-L. Lin, N. Tian, S.-G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7995–7999.
- [27] Y.-Y. Yang, J. Ren, Q.-X. Li, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, W.-B. Cai, Electrocatalysis of ethanol on a Pd electrode in alkaline media: an in situ attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy study, *ACS Catal.* 4 (2014) 798–803.
- [28] U. Martínez, A. Serov, M. Padilla, P. Atanassov, Mechanistic insight into oxide-promoted palladium catalysts for the electro-oxidation of ethanol, *ChemSusChem* 7 (2014) 2351–2357.
- [29] B. Wu, N. Zheng, Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications, *Nano Today* 8 (2013) 168–197.
- [30] J.W. Hong, D. Kim, Y.W. Lee, M. Kim, S.W. Kang, S.W. Han, Atomic-distribution-dependent electrocatalytic activity of Au–Pd bimetallic nanocrystals, *Angew. Chem.* 123 (2011) 9038–9042.
- [31] S. Cheong, J.D. Watt, R.D. Tilley, Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis, *Nanoscale* 2 (2010) 2045–2053.
- [32] Y. Xiong, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of palladium, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3385–3391.
- [33] Z. Bai, L. Yang, L. Li, J. Lv, K. Wang, J. Zhang, A facile preparation of hollow palladium nanosphere catalysts for direct formic acid fuel cell, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10568–10573.
- [34] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7850–7854.
- [35] J.-S. Ye, C.-W. Chen, C.-L. Lee, Pd nanocube as non-enzymatic glucose sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 208 (2015) 569–574.
- [36] Y. Wang, S.I. Choi, X. Zhao, S. Xie, H.C. Peng, M. Chi, C.Z. Huang, Y. Xia, Polyol synthesis of ultrathin Pd nanowires via attachment-based growth and their enhanced activity towards formic acid oxidation, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 131–139.
- [37] H. Hu, Z. Jiao, J. Ye, G. Lu, Y. Bi, Highly efficient hydrogen production from alkaline aldehyde solutions facilitated by palladium nanotubes, *Nano Energy* 8 (2014) 103–109.
- [38] X. Yin, X. Liu, Y.-T. Pan, K.A. Walsh, H. Yang, Hanoi tower-like multilayered ultrathin palladium nanosheets, *Nano Lett.* 14 (2014) 7188–7194.
- [39] Y.-T. Pan, X. Yin, K.S. Kwok, H. Yang, Higher-order nanostructures of two-dimensional palladium nanosheets for fast hydrogen sensing, *Nano Lett.* 14 (2014) 5953–5959.
- [40] X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang, N. Zheng, Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2010) 28.
- [41] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [42] J. Rodríguez Carvajal, Recent advances in magnetic-structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192 (1993) 55–69.
- [43] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z.L. Wang, M.P. Pileni, Stacking faults in formation of silver nanodisks, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8717–8720.
- [44] Y.H. Fang, Z.P. Liu, Electrochemical reactions at the electrode/solution interface: theory and applications to water electrolysis and oxygen reduction, *Sci. China Chem.* 53 (2010) 543–552.
- [45] H. Bönemann, G. Khelashvili, Efficient fuel cell catalysts emerging from organometallic chemistry, *Appl. Organomet. Chem.* 24 (2010) 257–268.
- [46] A. Zalineaeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, Electrochemical behavior of unsupported shaped palladium nanoparticles, *Langmuir* 31 (2015) 1605–1609.
- [47] S. Henning, J. Herranz, H.A. Gasteiger, Bulk-palladium and palladium-on-gold electrocatalysts for the oxidation of hydrogen in alkaline electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F178–F189.
- [48] M. Łukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 4442–4469.
- [49] S. Trasatti, O.A. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 353–376.
- [50] K. Mohanraju, L. Cindrella, Impact of alloying and lattice strain on ORR activity of Pt and Pd based ternary alloys with Fe and Co for proton exchange membrane fuel cell applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 11939–11947.
- [51] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, Electrocatalytic measurement methodology of oxide catalysts using a thin-film rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1263.
- [52] S.J. Ye, D.Y. Kim, S.W. Kang, K.W. Choi, S.W. Han, O.O. Park, Synthesis of chestnut-like palladium nanostructures and their enhanced electrocatalytic activities for ethanol oxidation, *Nanoscale* 6 (2014) 4182–4187.
- [53] J. Souza-Garcia, E. Herrero, J.M. Feliu, Breaking the C–C bond in the ethanol oxidation reaction on platinum electrodes: effect of steps and ruthenium adatoms, *ChemPhysChem* 11 (2010) 1391–1394.
- [54] M. López-Atalaya, E. Morallón, F. Cases, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, Electrochemical oxidation of ethanol on Pt(hkl) basal surfaces in NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> media, *J. Power Sources* 52 (1994) 109–117.
- [55] M. Shao, R.R. Adzic, Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2415–2422.
- [56] P.A. Christensen, S.W.M. Jones, A. Hamnett, In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24681–24689.
- [57] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodríguez, M.T.M. Koper, Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction, *Catal. Today* 154 (2010) 92–104.
- [58] Z.Y. Zhou, Q. Wang, J.L. Lin, N. Tian, S.G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7995–7999.
- [59] P.A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares-Moya, The electro-oxidation of formate ions at a polycrystalline Pt electrode in alkaline solution: an in situ FTIR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11739–11747.
- [60] M. Figueiredo, R. Arán Ais, V. Climent, T. Kallio, J. Feliu, Evidence of local pH changes during ethanol oxidation at Pt electrodes in alkaline media, *ChemElectroChem* 2 (2015) 1254–1258.
- [61] E.A. Monyoncho, S.N. Steinmann, C. Michel, E.A. Baranova, T.K. Woo, P. Sautet, Ethanol electro-oxidation on palladium revisited using polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS) and density functional theory (DFT): why is it difficult to break the C–C bond? *ACS Catal.* 6 (2016) 4894–4906.
- [62] X. Fang, L. Wang, P.K. Shen, G. Cui, C. Bianchini, An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution, *J. Power Sources* 195 (2010) 1375–1378.
- [63] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, D.D. Dlott, A. Wieckowski, Study of ethanol electrooxidation in alkaline electrolytes with isotope labels and sum-frequency generation, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2236–2240.
- [64] J.S. Spendelov, J.D. Goodpaster, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, Mechanism of CO oxidation on Pt(111) in alkaline media, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9545–9555.
- [65] J.S. Spendelov, G.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 215–224.
- [66] P.P. Lopes, D. Strmcnik, J.S. Jirkovsky, J.G. Connell, V. Stamenkovic, N. Markovic, Double layer effects in electrocatalysis: the oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(111), Pt(111) and Ir(111) in alkaline media containing Na and Li cations, *Catal. Today* 262 (2016) 41–47.
- [67] J.L. Rodríguez, E. Pastor, X.H. Xia, T. Iwasita, Reaction intermediates of acet-aldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in situ FTIR study, *Langmuir* 16 (2000) 5479–5486.
- [68] R.B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, R.L. Behrens, D.D. Dlott, A. Wieckowski, Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes, *J. Catal.* 278 (2011) 181–188.



### **3.4 Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte**



# Insights on the electrooxidation of ethanol with Pd-based catalysts in alkaline electrolyte

Jorge Torrero<sup>1</sup>, Manuel Montiel<sup>2,3,4</sup>, Miguel A. Peña<sup>1</sup>, Pilar Ocón<sup>2</sup>, Sergio Rojas<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC.

C/Marie Curie 2. 28049. Madrid, Spain. <sup>2</sup>Departamento de Química Física Aplicada.

Universidad Autónoma de Madrid. C/Francisco Tomás y Valiente 7. 28049. Madrid

<sup>3</sup>Fundación ARAID, Gobierno de Aragón. <sup>4</sup>LIFTEC, CSIC-Universidad de Zaragoza. C/María de Luna 10. 50018. Zaragoza

## Abstract

In this work, we report a facile method of synthesis of carbon supported Pd, PdRu, and PdNi nanoparticles, and a comparative study of their catalytic behavior for the electrooxidation of ethanol in alkaline media. The addition of metals such as Ru or Ni increases the oxophilicity of the Pd surface, as observed from the shifting of the Pd oxide reduction peaks. As a consequence, the onset potential for the electrooxidation of ethanol shifts to less positive values on the bimetallic catalysts. The nature and evolution of the species formed during the electrooxidation of ethanol over the catalysts under study has been monitored using *in situ* infrared spectroscopy. In order to assess properly the evolution of the species formed during the electrooxidation of ethanol, infrared spectra have been recorded in both H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O electrolytes. The results presented in this work demonstrate that the scission of the C-C bond of ethanol takes place at the surface of Pd/C and PdM/C (M = Ni and Ru) at potentials as low as 30 mV. However, at potentials above  $E \geq 400$  mV, acetates are the main species formed during the electrooxidation of ethanol.

**Keywords:** Ethanol; Electrooxidation; Infrared; Pd; Alkaline; DEFC

**Corresponding author:** [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es)

## 1. Introduction

The electrooxidation of ethanol (EOR) is a topic of great relevance, mostly because ethanol qualifies as a second-generation biofuel, and it is the fuel of choice for direct alcohol fuel cells [1-9]. The EOR can take place either via C1 or C2 pathways. In the C1 pathway, the breaking of the C-C bond of ethanol takes place leading to the formation of CO<sub>2</sub>. This route is the most desired one since the total oxidation of ethanol releases 12 electrons. However, upon the scission of the C-C bond, C1 species, namely CO<sub>ad</sub> and CH<sub>x,ad</sub> are formed and remaining strongly adsorbed at the catalyst surface, thus poisoning the catalysts [10, 11]. Catalyst poisoning can be mitigated by alloying Pt with oxophilic metals (Ru, Sn, Ir...) so that the nucleation of OH<sub>ad</sub>, and thus CO<sub>ad</sub> oxidation, is shifted to less positive potentials [12-14]. Ethanol oxidation can also proceed via the C2 pathway whereby partially oxidized C2 molecules, typically acetaldehyde and acetic acid, are formed, releasing 2 and 4 electrons, respectively [5].

Platinum-based materials, especially carbon supported Pt, PtRu, or PtSn<sub>x</sub> are the best and most documented catalysts for the EOR in acid electrolyte [15-20]. However, even with the best catalysts reported to date, the selectivity to CO<sub>2</sub> is significantly lower than that to C2 products, at least under mild reaction conditions [5, 20-22].

It is usually reported that the kinetics of the EOR are faster in alkaline electrolyte than in acid one, thus allowing for the use of Pt-free catalysts for the EOR [4, 23]. As shown in equation 1, the total oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> takes place in the presence of OH<sup>-</sup> anions with a standard potential E<sup>0</sup> = -0.77 V vs SHE (standard hydrogen electrode).



Among the different Pt-free catalysts studied for the EOR, Pd-based ones are the most promising ones. Despite Pd-based electrocatalysts have demonstrated high activity for the EOR in alkaline electrolyte, studies of the ethanol oxidation reaction with Pd are scarcer than with Pt. Most studies have been conducted with Pd black or Pd/C, and suggest that the EOR in alkaline electrolyte follows a similar reaction pathway than in acid one, yielding acetates along with a minor fraction of CO<sub>2</sub> (as carbonates) [24-26].

Similarly to Pt-based bimetallic catalysts, it is suggested that the presence of both a co-catalysts and the support material can affect the catalytic performance in terms of electrochemical activity and stability. Since then, there is an increasing number of studies of the alcohol oxidation in alkaline media using Pd-based catalysts [27-29]. There are bimetallic catalysts with Ag [30], Au [31], Co [32], Cu [33, 34], Ni [35], and Sn [36] among others, which are been used to study the ethanol oxidation reaction. Whereas those papers show a promotional effect of the addition of a second metal for the EOR in alkaline electrolyte, they fail to identify the nature of the species actually formed during the EOR.

In this work, we report a facile method for the synthesis of carbon supported Pd, PdRu, and PdNi nanoparticles, and a comparative study of their catalytic behaviour towards ethanol oxidation in alkaline media. In addition, we have monitored the evolution of the species formed during the EOR by *in situ* infrared spectroscopy, using both KOH/H<sub>2</sub>O and KOD/D<sub>2</sub>O electrolytes.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Synthesis of Pd nanoparticles

Pd/C catalyst with 50 wt. % of palladium and PdM/C (M = Ni, Ru) catalysts with 40 wt. % of metal loading and supported on Vulcan XC72R were prepared by a modified impregnation method in ultrapure water (Milli-Q system, Millipore, 18.2 MΩ cm) as described in a previous work [37]. The materials used and the procedure followed are described below. PdCl<sub>2</sub> (99.9%), NiCl<sub>2</sub>· 6H<sub>2</sub>O 98% and RuCl<sub>3</sub>· H<sub>2</sub>O (99.9%) were acquired from Alfa Aesar. HCl (32%) and trisodium citrate 2-hydrate (Na<sub>3</sub>Cit, 99%) were purchased from Panreac and Sodium borohydride (99%) from Aldrich. Carbon support (Vulcan XC72R) was donated by Cabot Corp. All these reagents were used as received without further purification.

For the synthesis of Pd/C, a 0.06 M solution of PdCl<sub>2</sub> (stoichiometric amounts of HCl and PdCl<sub>2</sub> in water) was prepared. Sodium citrate was added to the solution to a final ratio of Na<sub>3</sub>Cit: Pd = 2:1. The solution obtained was added to a dispersion of carbon Vulcan XC72R in H<sub>2</sub>O. Pd/C weight ratio is 50:50. This suspension stirred during 300 min. Circa 1.5 stoichiometric excess of 1.0 M NaBH<sub>4</sub> solution was added dropwise to the suspension and stirred 12 h. The dispersion was filtered, washed with distilled H<sub>2</sub>O and dried 12 h at 60 °C.

PdM/C catalysts were obtained by adding the appropriate amounts of 0.06 M of RuCl<sub>3</sub> or NiCl<sub>2</sub> to the solution containing the PdCl<sub>2</sub> solution. The rest of the procedure was similar to the followed for Pd/C. Metal/carbon weight ratio in these suspensions was 40:60.

## 2.2 Electrochemical analysis

For the IR study of the EOR, the sample under study was deposited onto the working electrode by means of an ink. The ink was prepared by dispersing 1 mg of the electrocatalyst into 667  $\mu\text{L}$  of ethanol and 667  $\mu\text{L}$  of chitosan (2 mg mL<sup>-1</sup> solution of chitosan into 1% acetic acid, Aldrich) and 15  $\mu\text{L}$  Nafion (perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt. % in mixture of lower aliphatic alcohols and H<sub>2</sub>O, Aldrich). The dispersion is sonicated with an ultrasonic probe during 20 s until a perfectly homogeneous dispersion is formed. 20  $\mu\text{L}$  of the ink was deposited onto a 5 mm diameter gold disk. Previously, the gold electrode was polished, rinsed with water in an ultrasonic bath, and dried under Ar flow. Homemade reversible hydrogen electrode (RHE) or reversible deuterium electrodes (RDE) were used (D<sub>2</sub>O was purchased from Aldrich). An Au wire was used as counter electrode. The working electrode was subjected to 20 cyclic voltammograms between 0.03 and 1.4 V at 10 mV s<sup>-1</sup> for conditioning. The EOR was studied in 0.5 M solutions of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH in 0.1 M KOH/H<sub>2</sub>O or KOD/D<sub>2</sub>O using the same potential window and scan rate.

## 2.3 IR spectra during the EOR

*In situ* FTIR spectra were recorded with a NICOLET 6700 FT-IR spectrometer equipped with a He/Ne laser gun and an MCT detector cooled with liquid N<sub>2</sub> and fitted with a PIKE Technologies VeeMAX II spectroscopic accessory. A poly (methyl methacrylate) (PMMA) electrochemical cell with a CaF<sub>2</sub> prism bevelled at 60° was used. The working electrode was placed against the flat surface of the prism so that a thin layer of electrolyte remains between the working electrode and the prism. For the collection of the IR spectra up to 64 interferograms (t = 50 s) were accumulated during a positive going sweep from 0.03 to 1.40 V at 1 mV s<sup>-1</sup>. The spectra, identified in the figures by the most positive potential reached during the collection of the 64 interferograms, are reported as the R/R<sub>0</sub> ratio. R and R<sub>0</sub> are the reflectances at the selected and reference potentials, respectively. The reference spectrum (R<sub>0</sub>) was collected at 30 mV. An Autolab PGstat 302N was used for collecting the electrochemical response. Since the IR spectra

are represented as a subtraction of two spectra, negative going bands indicate appearing species, either intermediates or final products during EOR. Conversely, positive going bands account for disappearing species, *i.e.*, species dissolved in the electrolyte or absorbed on the surface of the catalyst that are consumed with the increasing potential.

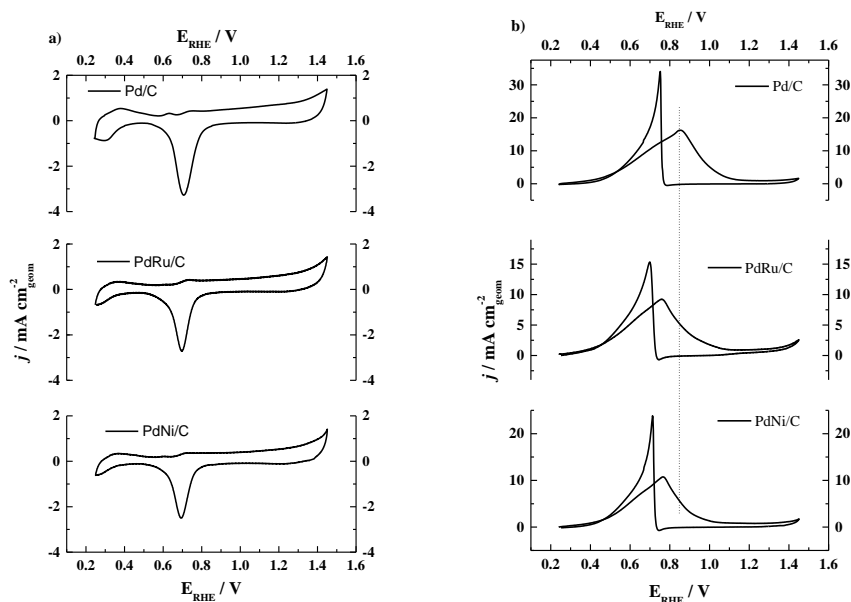
### 3. Results and discussion

#### 3.1 Electrooxidation of ethanol

Figure 1a shows representative blank voltammograms between 0.25 and 1.45 V for Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C collected in 0.1 M KOH at  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . The voltammograms for the three catalysts display a well-defined negative going peak ascribed to the reduction of the oxide layer on Pd at 705 mV, 695 mV, and 690 mV for Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C, respectively. The shifting to less positive potentials is consistent with an increase of the oxophilicity of the bimetallic samples [38].

Figure 1b shows the first cycle of the EOR (0.5 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in 0.1 M KOH) for the catalysts under study. The voltammograms for the three catalysts reveal a strong oxidation wave with  $E_p$  at ca. 850 mV for Pd/C, shifting to lower potentials at 760 mV for PdRu/C and PdNi/C. The width of the oxidation wave follows the order Pd/C > PdNi/C > PdRu/C. The onset potential of the main peaks for the EOR follows the order PdRu/C < PdNi/C < Pd/C, with actual values of 260, 280 and 310 mV, respectively. Noticeably, this trend is the same than the oxophilicity of the samples, suggesting that the ability of the catalysts to nucleate  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species informs the activity for the EOR.

An oxidation process is also observed in the reverse scan with  $E_p \sim 750 \text{ mV}$  for Pd/C, shifting to lower potentials for the bimetallic catalysts:  $\sim 700 \text{ mV}$  for PdRu/C and  $710 \text{ mV}$  for PdNi/C. Noticeably, the potential at which the oxidation process commences, coincides well with the onset potentials for the reduction of the palladium oxide layer. This observation indicates that the (ethanol) oxidation process in the reverse scan takes place once the catalyst becomes reduced.



**Figure 1** a) Blank voltammograms of Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C recorded in 0.1 M KOH/H<sub>2</sub>O at 10 mVs<sup>-1</sup>, b) First cycle voltammograms for Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C recorded in 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 0.1 M KOH at 10 mVs<sup>-1</sup>.

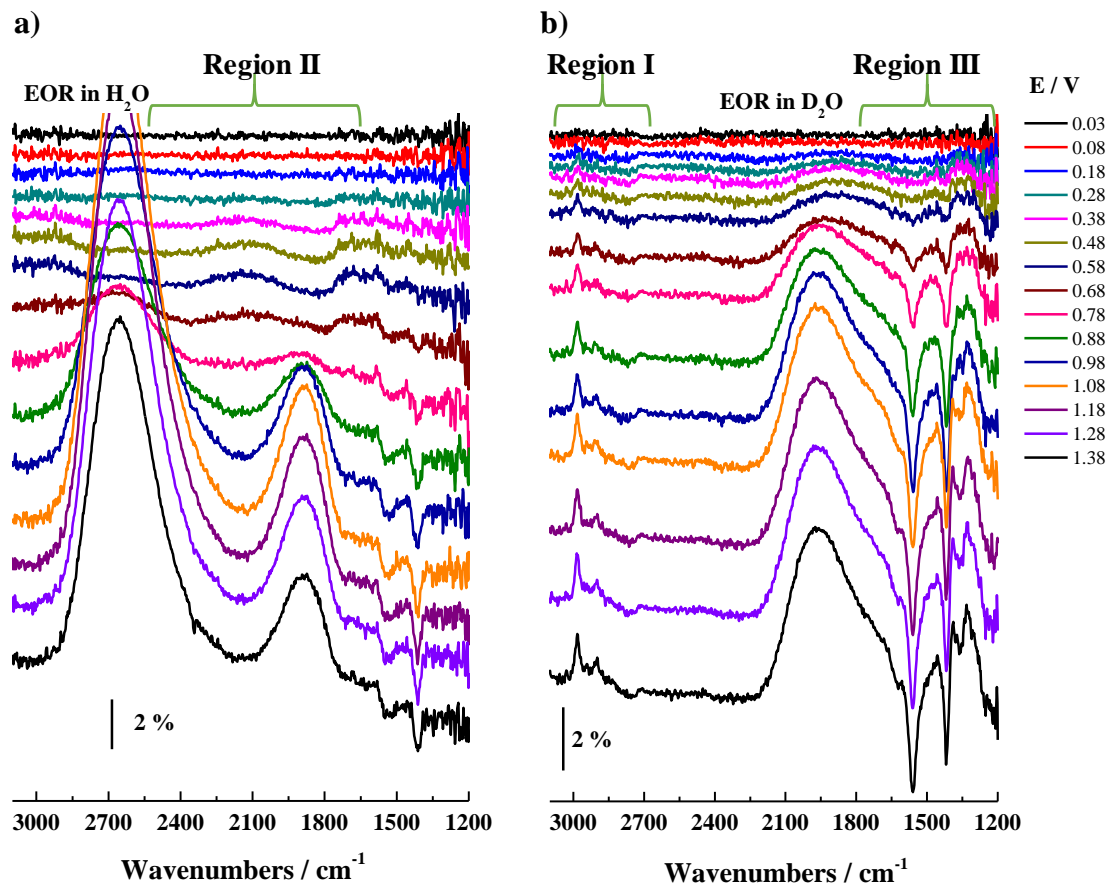
The results above show that Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C are efficient catalysts for the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte. In the next section, we identify the nature of the species actually formed during the EOR over the three catalysts under study and their evolution with the applied potential.

### 3.2 Infrared study of the EOR

The identification and the evolution of the species formed during the EOR with the catalysts under study were monitored in situ by using IR spectroscopy. The FTIR spectra reported in this manuscript have been acquired during the positive going sweep from 30 to 1400 mV at 1 mVs<sup>-1</sup> in an electrolyte containing 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in either 0.1 M KOH/H<sub>2</sub>O or 0.1 M KOD/D<sub>2</sub>O with Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C.



Infrared spectra recorded in H<sub>2</sub>O containing electrolytes are dominated by the very strong bands of H<sub>2</sub>O, namely the O-H stretch and HOH deformation bands at ca. 3270 and 1630 cm<sup>-1</sup>, respectively. In addition, the strong bands for OH<sup>-</sup> appear at ca. 2750 and 1870 cm<sup>-1</sup> [39]. All of the bands mentioned above, especially those at ca. 1360 and 1870 cm<sup>-1</sup>, overlap with the bands of key species, *e.g.*, acetyls, acetates and carbonates formed during the EOR, compromising the identification and the assessment of the evolution of these species during the EOR. This feature is clearly observed in the spectrum recorded during the electrooxidation of ethanol in KOH/H<sub>2</sub>O with Pd/C shown in Figure 2a (and in the spectra for PdRu/C and PdNi/C, not shown). In previous reports, we have shown that collecting IR spectra in deuterated electrolytes (KOD in D<sub>2</sub>O) allows for an accurate identification of the species formed during the EOR and their evolution with the potential [5]. Figure 2b shows the spectra recorded during the EOR with Pt/C in KOD/D<sub>2</sub>O. As observed, the spectral regions between 1700 and 1200 cm<sup>-1</sup> and above 2800 cm<sup>-1</sup> are better resolved in the spectra recorded in KOD/D<sub>2</sub>O (Figure 2b) than in KOH/H<sub>2</sub>O (Figure 2a). For instance, and as thoroughly discussed below, a set of negative going bands around 1700-1300 cm<sup>-1</sup> along with a series of positive going bands at ca. 2900 cm<sup>-1</sup> are clearly observed in the spectra shown in Figure 2b. These bands are either ill defined, or lacking, in the spectra shown in Figure 2a. It should be noted, however, that a very strong band with maxima at ca. 2000 cm<sup>-1</sup> appears in the spectra recorded in KOD/D<sub>2</sub>O, preventing the accurate observation of CO<sub>ad</sub> and CO<sub>2</sub> species in these spectra. Therefore, for the correct interpretation of the spectra collected during the electrooxidation of ethanol, in this work we use the IR spectra recorded in both H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O electrolytes.



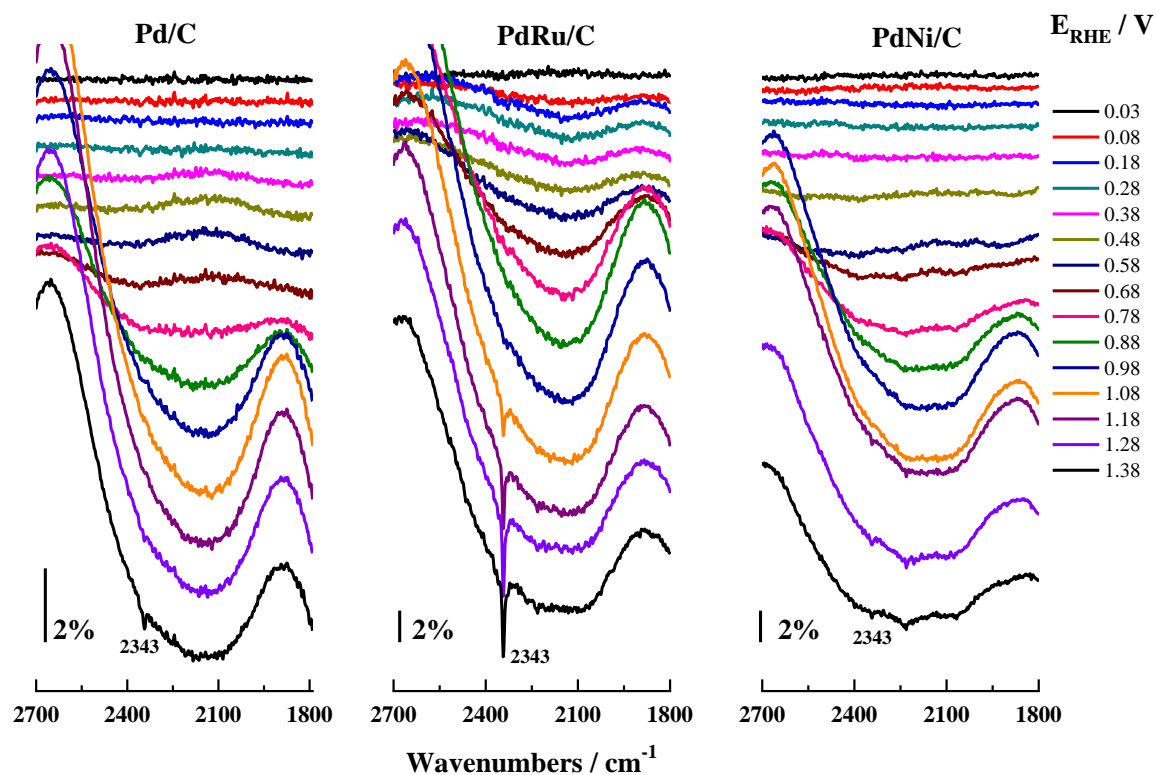
**Figure 2.** FTIR spectra collected during the EOR with Pd/C at  $1 \text{ mV s}^{-1}$  for  $0.5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in a)  $0.1 \text{ M KOH/H}_2\text{O}$  and b)  $0.1 \text{ M KOD /D}_2\text{O}$ .

For a better discussion of the identification of the species formed during the oxidation of ethanol and their evolution with the potential, the IR spectra will be divided into three spectral regions. Region I extends between  $3100$  and  $2700 \text{ cm}^{-1}$  and contains information about the evolution of the C-H bonds. Region II, between  $2700$  and  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , contains information about  $\text{CO}_{\text{ad}}$  and  $\text{CO}_2$  species, which characterize the C1 pathway. Finally, Region III, from  $1800$  to  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , contains information about species such as acetates, carbonates, and acetyls.

For the discussion of the evolution of the species appearing in regions I and III, the spectra recorded in the KOD/ $\text{D}_2\text{O}$  electrolyte will be used. On the other hand, the spectra collected in  $\text{KOH/H}_2\text{O}$  will be used to describe the evolution of the bands appearing in region II.

As observed in Figure 2b (Region I), irrespectively of the catalyst, the spectra recorded at  $E \geq 200$  mV show a series of positive going bands between  $3000$  and  $2750$   $\text{cm}^{-1}$  characteristic of the vibrational modes of  $\text{C-H}_x$  fragments. The positive going bands indicate the disappearance of species containing  $-\text{CH}_x$  fragments during the EOR, either from the consumption of ethanol or from  $-\text{CH}_x$  fragments from the methoxy group of ethanol remaining at the catalyst surface after C-C bond scission.

Figure 3 depicts the spectral region between  $2700$  and  $1800$   $\text{cm}^{-1}$  (Region II) of the spectra recorded in  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  during the EOR with Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C. The most characteristic feature of this region is the observation of a negative going band at  $2343$   $\text{cm}^{-1}$  that is ascribed to  $\text{CO}_2$  in the electrolyte. This band can be clearly observed in the spectra recorded PdRu/C at  $E \geq 1000$  mV. The band at  $2343$   $\text{cm}^{-1}$  can be also observed in the spectra for Pd/C and PdNi/C at higher potentials  $E > 1200$  mV.



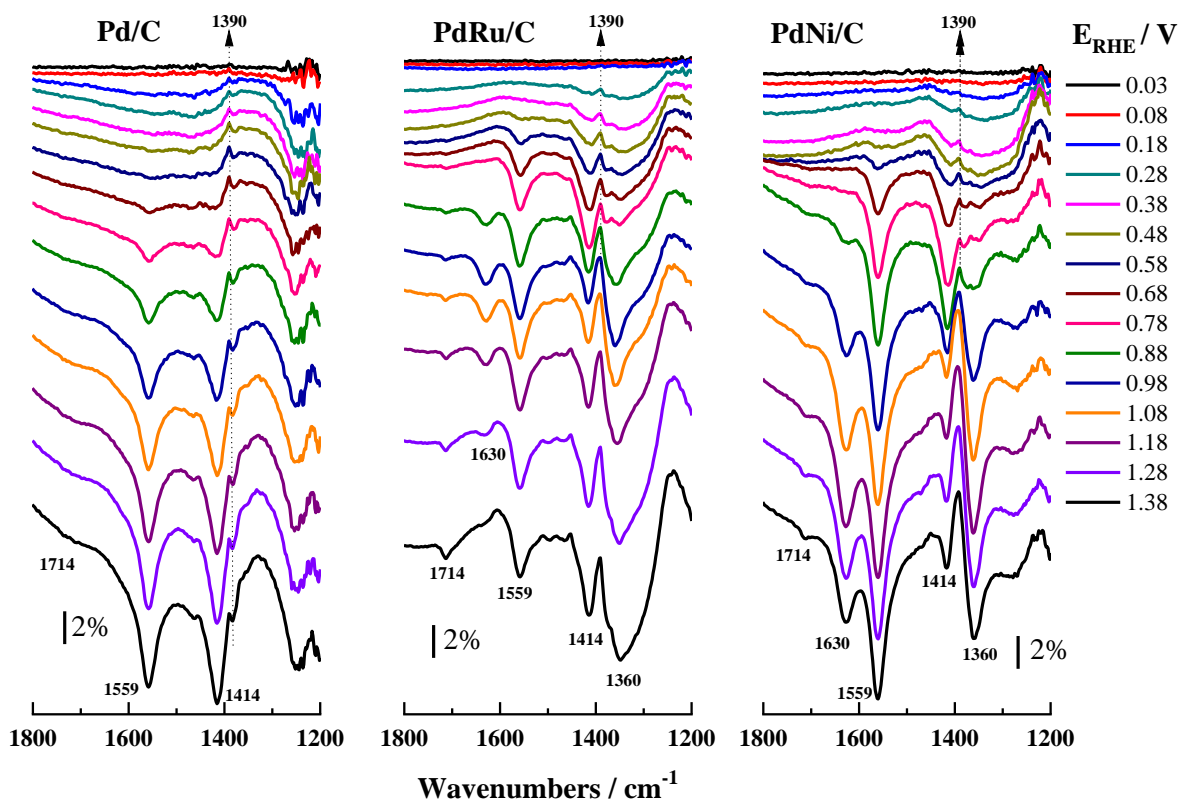
**Figure 3.** Spectral region between  $2700$  and  $1800$   $\text{cm}^{-1}$  (Region II) of the IR spectra collected at increasing potentials in  $0.5$  M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $0.1$  M  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$  at  $1$   $\text{mVs}^{-1}$ .

The observation of CO<sub>2</sub> during the EOR in alkaline electrolyte is puzzling, since CO<sub>2</sub> is not a stable species at the high pH values at which the EOR is conducted in our study. In fact, at the pH values used in our experiments, *i.e.*, pH = 13, CO<sub>2</sub> should readily transform into carbonates. The observation of CO<sub>2</sub> in solution indicates the acidification of the electrolyte; at least in the proximity of the working electrode to pH values below 6.3. The acidification of the reaction environment during the electrooxidation of ethanol in alkaline has been reported previously in the literature [26, 40, 41]. In the IR spectroelectrochemical cell used in our work, a thin layer of electrolyte is compressed between the working electrode and the prism; so that the rate of OH<sup>-</sup> consumption during the EOR (see Eq.1) is faster than the diffusion of KOH from the bulk, thus resulting in a progressive decrease of pH with the increasing potential.

The observation of CO<sub>2</sub> is an evidence of the ability of the electrocatalysts under study to accomplish the scission of the C-C bond of ethanol, leading to CO<sub>ad</sub> and CH<sub>x,ad</sub> species, and their further oxidation to CO<sub>2</sub>. The formation of CO<sub>2</sub> from CO takes place through a bimolecular reaction between CO<sub>ad</sub> and OH<sub>ad</sub> via a Langmuir-Hinshelwood pathway. In addition, and particularly in alkaline electrolyte, the formation of CO<sub>2</sub> can also proceed through an Eley-Rideal mechanism whereby CO<sub>ad</sub> reacts with non-adsorbed OH<sub>x</sub> species in the electrolyte (in the outer Helmholtz plane, OHP) [29, 42, 43]. It is worth to remark that at the high pH values used in our study, the population of OH<sup>-</sup> ions in the outer Helmholtz plane is expected to be very high at all potentials studied in this work [44, 45]. In addition, it has been reported that specifically adsorbed hydroxyls can also be found in the inner Helmholtz plane at high pH values [45]. However, the IR spectra in Figure 3 do not show the presence of CO<sub>ad</sub> species during the EOR. The identification of CO<sub>ad</sub> species during EOR in alkaline electrolyte is controversial. Zhou et al. and Yang et al. identified bridged bonded CO on Pd disks or Pd films from a IR feature at 1835 cm<sup>-1</sup> [26, 46]. Lai et al. reported the presence of linearly and bridged CO<sub>ad</sub> species on Pt during EOR in alkaline from IR features at 2050 and ca. 1820 cm<sup>-1</sup> [41]. Farsadrooh et al. observed a small peak at ca. 1920 cm<sup>-1</sup> during EOR in alkaline electrolyte on Pd-nanosheets and ascribed it to CO<sub>ad</sub> but fail to identify CO<sub>ad</sub> on Pd-black or Pd/C [29]. Similarly, other authors have also failed to identify CO<sub>ad</sub> species during EOR with Pd/C, and ascribed it to the rapid oxidation of CO<sub>ad</sub> to CO<sub>2</sub> [47].

The spectral region between 1800 and 1200 cm<sup>-1</sup> (Region III) of Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C is shown in Figure 4. The most evident feature of this spectral region is the observation of a pair of

negative going bands at ca. 1414 and 1559  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to the symmetric and asymmetric stretching modes of the O-C-O group of acetate ions in solution [48]. These bands are observed in the spectra of the bimetallic catalysts (PdRu/C and PdNi/C) recorded at  $E \geq 480$  mV and in the spectra recorded at  $E \geq 580$  mV with Pd/C, indicating that the presence of oxophilic metals promotes the formation of acetates, i.e., the C2 pathway. As observed, the intensity of these bands increases with the increasing potential for all catalysts, indicating that the production of acetates takes place during the whole polarization range (higher than that of the onset potentials shown above) studied in this work. In fact, in view of the relative intensity of the bands, it is reasonable to conclude that acetates are the main species formed over all catalysts under study, especially over Pd/C. This observation suggests that the partial oxidation of ethanol to acetates (the C2 pathway), rather than the total oxidation of ethanol, is the preferred reaction pathway.



**Figure 4.** Spectral region between 1800 and 1200  $\text{cm}^{-1}$  (Region III) of the IR spectra collected in 0.5 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in 0.1 M  $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$  at  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . The position of the key bands within this spectral region is indicated in the figures.

However, as discussed above, the formation of  $\text{CO}_2$  indicates that the C1 pathway also contributes to the EOR. It should be noted that carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), rather than  $\text{CO}_2$ , are the stable species of the total oxidation of ethanol in alkaline media. The presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  is characterized by an IR band between ca.  $1390\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  [26, 39, 49] whereas the presence of  $\text{HCO}_3^-$  results in a band at ca.  $1319\text{ cm}^{-1}$  [41]. Figure 4 reveals the presence of a positive going band at  $1390\text{ cm}^{-1}$  in the spectra for the three catalysts, Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C that is ascribed to carbonates. The most remarkable feature of this band is that it is a positive going band, which indicates that carbonates were already formed at the potential at which the reference spectrum was recorded, *i.e.*, 30 mV. This observation, which has been reported previously in both acid [5, 50] and alkaline electrolytes [29, 51, 52], indicates that the scission of the C-C bond of ethanol takes place at very low potentials and stops at higher potentials, when the formation of acetates (C2 species) is the predominant reaction pathway.

In addition to the bands for acetates and carbonates, the spectra show a series of negative going bands between  $1700$  and  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Thus, the spectra of Pd/C at  $E \geq 1080$  mV show a weak band at  $1714\text{ cm}^{-1}$ . On the other hand, the spectra of the bimetallic catalysts show three negative going bands at  $1714$ ,  $1630$ , and  $1360\text{ cm}^{-1}$ , being observed in the spectra collected at  $E \geq 880$  mV. The bands at  $1360$  and  $1630\text{ cm}^{-1}$  follow the same evolution with applied potential so they probably arise from the same species. IR bands within the  $1630\text{ cm}^{-1}$  region are usually ascribed to the vibrational mode  $\nu_{\text{CO}}$  for carbonyls in C2 molecules whereas the band at ca.  $1360\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to  $\text{CH}_x$  fragments in C2 molecules. The band at  $1714\text{ cm}^{-1}$  is usually ascribed to the C=O stretching of the carbonyl group in acetic acid and/or acetaldehyde [5] and its observation is an indication of the acidification of the electrolyte, since neither of them are stable in alkaline electrolyte.

The IR results shown above reveal that acetates are the most abundant species formed during the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pd catalysts. Adding oxophilic metals such as Ru or Ni to Pd shifts the formation of acetates to lower potential values, suggesting that the ability to nucleate  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species is related to the formation of acetates. On the other hand, all catalysts studied in this work are capable to break the C-C bond of ethanol at low potentials, where the surface of the catalysts lacks of  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species.

## CONCLUSIONS

The electrooxidation of ethanol over Pd/C, PdRu/C, and PdNi/C in alkaline electrolyte takes place through both C1 and C2 pathways, depending on the potential at which the reaction is conducted. At low potentials, all the three catalysts are capable to break the C-C bond of ethanol resulting in the formation of C1 species, namely carbonates. The C2 reaction pathway dominates at higher potentials and therefore acetates are the main species during the electrooxidation of ethanol at high potentials. The actual onset potential for the predominance of the C2 route depends on the nature of the electrocatalysts. Thus, acetates are observed at potentials of 480 mV (and higher) for the bimetallic catalyst, *i.e.*, PdRu/C and PdNi/C, because the surface of these catalysts is more oxophilic than that of Pd. On the other hand, the production of acetates shifts to more positive values (580 mV), on Pd/C. The acidification of the electrolyte that takes place at high potentials (above 700 mV) leads to the formation of products such as CO<sub>2</sub>, acetaldehyde and acetic acid.

## Acknowledgements

Projects ENE2016-77055-C3-1-R and ENE2016-77055-C3-3-R from the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad from Spain de and Project PIE 201480E122 from CSIC are acknowledged for support.

## References

- [1] Yu E, Krewer U, Scott K. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies*. 2010;3:1499-528.
- [2] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;170:1-12.
- [3] Lima FHB, Gonzalez ER. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 2008;53:2963-71.

- [4] Monyoncho EA, Woo TK, Baranova EA. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. *SPR Electrochemistry*2019. p. 1-57.
- [5] Torrero J, Pérez-Alonso FJ, Peña MA, Domínguez C, Al-Youbi AO, Al-Thabaiti SA, et al. In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte. *ChemElectroChem*. 2016;3:1072-83.
- [6] Lai SCS, Koper MTM. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11:10446-56.
- [7] García-Rodríguez S, Herranz T, Rojas S. Electrocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol. *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*2013. p. 33-67.
- [8] Bai J, Liu D, Yang J, Chen Y. Nanocatalysts for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. *ChemSusChem*.12:2117–32.
- [9] Camara GA, Iwasita T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005;578:315-21.
- [10] Zhang Y, Chang G, Liu S, Tian J, Wang L, Lu W, et al. Microwave-assisted, environmentally friendly, one-pot preparation of Pd nanoparticles/graphene nanocomposites and their application in electrocatalytic oxidation of methanol. *Catalysis Science and Technology*. 2011;1:1636-40.
- [11] Xu H, Yan B, Zhang K, Wang C, Zhong J, Li S, et al. PVP-stabilized PdAu nanowire networks prepared in different solvents endowed with high electrocatalytic activities for the oxidation of ethylene glycol and isopropanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;522:335-45.
- [12] García-Rodríguez S, Peña MA, Fierro JLG, Rojas S. Controlled synthesis of carbon-supported Pt<sub>3</sub>Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol. *Journal of Power Sources*. 2010;195:5564-72.
- [13] Herranz T, Ibáñez M, Gómezde la Fuente JL, Pérez-Alonso FJ, Peña MA, Cabot A, et al. In Situ Study of Ethanol Electrooxidation on Monodispersed Pt<sub>3</sub>Sn Nanoparticles. *ChemElectroChem*. 2014;1:885-95.
- [14] Herranz T, García S, Martínez-Huerta MV, Peña MA, Fierro JLG, Somodi F, et al. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt<sub>x</sub>Sn electrodes. Effect of crystal structure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:7109-18.
- [15] Iwasita T, Rasch B, Cattaneo E, Vielstich W. A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochimica Acta*. 1989;34:1073-9.
- [16] Oliveira Neto A, Giz MJ, Perez J, Ticianelli EA, Gonzalez ER. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149:A272-A9.
- [17] Prieto MJ, Tremiliosi-Filho G. Influence of substrate steps on the catalytic properties of Pt layers: The ethanol electrooxidation reaction. *ChemPhysChem*. 2014;15:3864-70.
- [18] Ren H, Humbert MP, Menning CA, Chen JG, Shu Y, Singh UG, et al. Inhibition of coking and CO poisoning of Pt catalysts by the formation of Au/Pt bimetallic surfaces. *Applied Catalysis A: General*. 2010;375:303-9.
- [19] Rizo R, Sebastián D, Lázaro MJ, Pastor E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;200:246-54.
- [20] García-Rodríguez S, Rojas S, Peña MA, Fierro JLG, Baranton S, Léger JM. An FTIR study of Rh-Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;106:520-8.



- [21] Geraldes AN, da Silva DF, Pino ES, da Silva JCM, de Souza RFB, Hammer P, et al. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochimica Acta*. 2013;111:455-65.
- [22] Xu JB, Zhao TS, Li YS, Yang WW. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:9693-700.
- [23] Ma L, He H, Hsu A, Chen R. PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013;241:696-702.
- [24] Ma L, Chu D, Chen R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:11185-94.
- [25] Martinez U, Serov A, Padilla M, Atanassov P. Mechanistic insight into oxide-promoted palladium catalysts for the electro-oxidation of ethanol. *ChemSusChem*. 2014;7:2351-7.
- [26] Zhou ZY, Wang Q, Lin JL, Tian N, Sun SG. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2010;55:7995-9.
- [27] Brouzgou A, Podias A, Tsiakaras P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: A current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2013;43:119-36.
- [28] Haan JL, Muneeb O, Estrada J. Electrocatalysts for the oxidation of small organic molecules in alkaline media. *Lecture Notes in Energy* 2018. p. 33-77.
- [29] Farsadrooh M, Torrero J, Pascual L, Peña MA, Retuerto M, Rojas S. Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the CC scission at low potentials. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;237:866-75.
- [30] Peng C, Hu Y, Liu M, Zheng Y. Hollow raspberry-like PdAg alloy nanospheres: High electrocatalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media. *Journal of Power Sources*. 2015;278:69-75.
- [31] Silva LSR, Almeida CVS, Meneses CT, Batista EA, Santos SF, Eguiluz KIB, et al. AuPd/C core-shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;251:313-25.
- [32] Tsui LK, Zafferoni C, Lavacchi A, Innocenti M, Vizza F, Zangari G. Electrocatalytic activity and operational stability of electrodeposited Pd-Co films towards ethanol oxidation in alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2015;293:815-22.
- [33] Maya-Cornejo J, Carrera-Cerritos R, Sebastián D, Ledesma-García J, Arriaga LG, Aricò AS, et al. PtCu catalyst for the electro-oxidation of ethanol in an alkaline direct alcohol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:27919-28.
- [34] Mukherjee P, Roy PS, Mandal K, Bhattacharjee D, Dasgupta S, Bhattacharya SK. Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2015;154:447-55.
- [35] Ahmed MS, Jeon S. Highly Active Graphene-Supported Ni<sub>x</sub>Pd<sub>100-x</sub> Binary Alloyed Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in an Alkaline Media. *ACS Catalysis*. 2014;4:1830-7.
- [36] Geraldes AN, Furtunato Da Silva D, Martins Da Silva JC, Antonio De Sá O, Spinacé EV, Neto AO, et al. Palladium and palladium-tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2015;275:189-99.
- [37] Carrión-Satorre S, Montiel M, Escudero-Cid R, Fierro JLG, Fatás E, Ocón P. Performance of carbon-supported palladium and palladiumruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:8954-62.

- [38] Arenz M, Mayrhofer KJJ, Stamenkovic VR, Blizanac BB, Tomoyuki T, Ross PN, 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;127:6819-29.
- [39] Christensen PA, Jones SWM, Hamnett A. In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. *Journal of Physical Chemistry C.* 2012;116:24681-9.
- [40] Figueiredo M, Arán Ais R, Climent V, Kallio T, Feliu J. Evidence of Local pH Changes during Ethanol Oxidation at Pt Electrodes in Alkaline Media. *ChemElectroChem.* 2015;2:1254-8.
- [41] Lai SCS, Kleijn SEF, Öztürk FTZ, Van Rees Vellinga VC, Koning J, Rodriguez P, et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today.* 2010;154:92-104.
- [42] Spendelow JS, Lu GQ, Kenis PJA, Wieckowski A. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2004;568:215-24.
- [43] Lopes PP, Strmcnik D, Jirkovsky JS, Connell JG, Stamenkovic V, Markovic N. Double layer effects in electrocatalysis: The oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(111), Pt(111) and Ir(111) in alkaline media containing Na and Li cations. *Catalysis Today.* 2016;262:41-7.
- [44] Spendelow JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys.* 2007;9:2654-75.
- [45] Ramaswamy N, Mukerjee S. Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media. *Adv Phys Chem* 2012;2012.
- [46] Yang Y-Y, Ren J, Li Q-X, Zhou Z-Y, Sun S-G, Cai W-B. Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study. *ACS Catalysis.* 2014;4:798-803.
- [47] Monyoncho EA, Steinmann SN, Michel C, Baranova EA, Woo TK, Sautet P. Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult To Break the C–C Bond? *ACS Catalysis.* 2016;6:4894-906.
- [48] Beyhan S, Uosaki K, Feliu JM, Herrero E. Electrochemical and in situ FTIR studies of ethanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2013;707:89-94.
- [49] Fang X, Wang L, Shen PK, Cui G, Bianchini C. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. *Journal of Power Sources.* 2010;195:1375-8.
- [50] Kavanagh R, Cao X-M, Lin W-F, Hardacre C, Hu P. Origin of Low CO<sub>2</sub> Selectivity on Platinum in the Direct Ethanol Fuel Cell. *Angewandte Chemie International Edition.* 2012;51:1572-5.
- [51] Kutz RB, Braunschweig B, Mukherjee P, Dlott DD, Wieckowski A. Study of Ethanol Electrooxidation in Alkaline Electrolytes with Isotope Labels and Sum-Frequency Generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2011;2:2236-40.
- [52] Torrero J, Peña MA, Retuerto M, Pascual L, Rojas S. Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn. *Electrochimica Acta.* 2019;319:312-22.

## **Capítulo 4.**

# **ELECTROXIDACIÓN DE ETANOL A pH NEUTRO. EFECTO DEL pH EN LA ELECTROXIDACIÓN**



En este capítulo se estudia la actividad para la reacción de electrooxidación de etanol en medio neutro ( $\text{pH} = 7$ ) usando para ello el mismo catalizador comercial de Pt/C usado y descrito en los capítulos anteriores. También se han estudiado las reacciones de oxidación de CO y acetaldehído, por su relevancia en la EOR, ya que al igual que en medio ácido y medio alcalino éstas son especies intermedias observadas durante la EOR. Con el fin de comparar los posibles caminos de reacción en diferentes catalizadores, también se han monitorizado la evolución de las especies formadas durante la EOR en medio neutro usando espectroscopia infrarroja *in situ*. En la parte final de este capítulo se presenta los resultados obtenidos durante la EOR en medio neutro, sirviendo como especial novedad de esta tesis doctoral.

### 4.1 Pilas de combustible en medio neutro

Tradicionalmente, las reacciones electroquímicas se han estudiado en medio acuoso usando una (relativamente) elevada concentración de electrolito, es decir de iones conductores de carga, bien protones o bien grupos hidroxilo. Esta idea general es aún más relevante en el estudio de las reacciones de electrooxidación de alcoholes, en los que la mayor parte de estudios sobre la electrooxidación de etanol se han realizado en medio ácido, sin bien recientemente son frecuentes también los estudios en medio alcalino. Como se ha visto a lo largo de esta memoria, esto se debe principalmente a la posibilidad de usar el etanol como combustible en pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) o aniónico (AFC), que son las más desarrolladas en la actualidad. Estas pilas utilizan generalmente metales de combustible como cátodo y ánodo.

El progreso creciente en los microdispositivos, requiere desarrollo de fuentes de microenergía, por ejemplo, microbaterías [1, 2], células microsolaras [3] y, en el contexto de esta tesis, las micropilas de combustible [4, 5]. Estas últimas son las más atractivas en términos de operación, ya que pueden trabajar siempre que el combustible sea suministrado. Siguiendo a Smirl et al., quienes por primera vez desarrollaron una pila de combustible de membrana de electrolito de micropolímero, utilizando para ello tecnología de microfabricación de Si, se han reportado procedimientos de fabricación y materiales para celdas de microcombustible. Una sola celda genera pequeñas cantidades de energía, pero se compensa ya que debido a su pequeño tamaño, se facilita la integración de múltiples celdas.

Por lo tanto, se espera que las micropilas sean aplicables como fuente de energía para dispositivos electrónicos portátiles (ordenadores y teléfonos móviles).

En la búsqueda de desarrollar estas micropilas, recientemente están cobrando una especial importancia la biopilas microbianas o enzimáticas como por ejemplo las pilas de glucosa, [6] y las pilas sin membrana polimérica [7, 8] para la oxidación de etanol. Las Pilas de Combustible Microbianas (MFC) son una variable más recientemente extendida, y aparecen como una tecnología interesante y en constante expansión que combina la actividad biológica catalítica redox con las reacciones electroquímicas abióticas clásicas [2, 9, 10]. Generalmente, el electrocatalizador anódico es biótico, y está formado por bacterias o proteínas electroactivas [3, 11], trabajan a bajas temperaturas entre 15°C y 45°C [5, 12] y tienen la particularidad de que no pueden trabajar en concentraciones elevadas de protones o iones hidroxilo ya que los catalizadores usados en al menos uno de los electrodos (ánodo o cátodo) sólo son estables a pH neutros [13-15]. Además, los ánodos de este tipo de pilas necesitan mediadores para transferir electrones. Los buenos mediadores [16] tienen problemas como su inestabilidad, su alto coste y su alta concentración, que llegaría a ser tóxica para el microorganismo, lo que limita las aplicaciones de las MFC.

En este punto, puede ser una ventaja el desarrollo de dispositivos que trabajen en medio neutro con catalizadores más resistentes como los metales nobles. Están apareciendo recientemente estudios para pilas de combustible que trabajan en medio neutro para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) con catalizadores de Pt [17, 18], que consideran que en un ambiente ácido se puede disolver el Pt, lo que afecta negativamente al rendimiento de la pila. Además, mantienen que para medio alcalino, las membranas de intercambio aniónico no están tan desarrolladas, ya que se trata de un ambiente más corrosivo. Estos inconvenientes hacen que el uso de pH neutro como electrolito sea atractivo, ya que se reduce dichos efectos perjudiciales [17]. Además, en celdas de combustible sin membrana, el uso de solución electrolítica a pH 7,0 (cerca del punto de amortiguamiento de bicarbonato/CO<sub>2</sub>), se ha tomado recientemente como una alternativa válida a las condiciones alcalinas en las cuales la adsorción de CO<sub>2</sub>, producida por electrooxidación carbónica en el electrolito, se produce una bajada del pH que induce inestabilidad en el rendimiento de la celda de combustible de metanol directo en medio alcalino (DMFC) [19, 20]. En este contexto, los electrocatalizadores basados en platino

utilizados como ánodo en sistemas de pilas de combustible que funcionan a un pH neutro, pueden aplicarse en el desarrollo de dispositivos avanzados como micropilas de combustible [21].

#### **4.2 Aplicaciones de la EOR en medio neutro.**

El desarrollo tecnológico hace que existan estudios para micropilas de combustible de alimentación directa de alcohol, que operan con etanol como combustible. En este tipo de dispositivos, debido a la compleja configuración que ofrece su tamaño, es más difícil el suministro de hidrógeno como combustible. Es en este punto, donde es una gran ventaja el uso de alcoholes como combustible, en concreto el etanol, debido a su mayor densidad energética, y su baja toxicidad respecto al metanol. Además, al tratarse de pilas de combustible que alimentan dispositivos portátiles, generalmente de uso diario, el buen funcionamiento de estas con un electrolito neutro, como el tampón fosfato, hace que el sistema sea más seguro que los análogos basados en el uso de electrolitos ácidos o alcalinos. Es por esto, que el estudio de la reacción de electrooxidación de etanol (EOR) en electrolito neutro, con catalizadores de Pt, puede considerarse como un tema prometedor.

En este capítulo de tesis, basada en estudios de la reacción de electrooxidación de etanol en electrocatalizadores de metales nobles (Pt, PtM, Pd y PdM), se estudiará la actividad de algunos de estos catalizadores para la EOR en medio neutro. Además, se evaluará igualmente la electrooxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y del acetaldehído en medio neutro por su relevancia en la electrooxidación del etanol. Hasta la fecha, los estudios sobre la electrooxidación de etanol en medio neutro son extremadamente escasos [21-23] y poco concluyentes, siendo aún más relevante este aspecto en el estudio de la EOR usando técnicas espectro-electroquímicas.

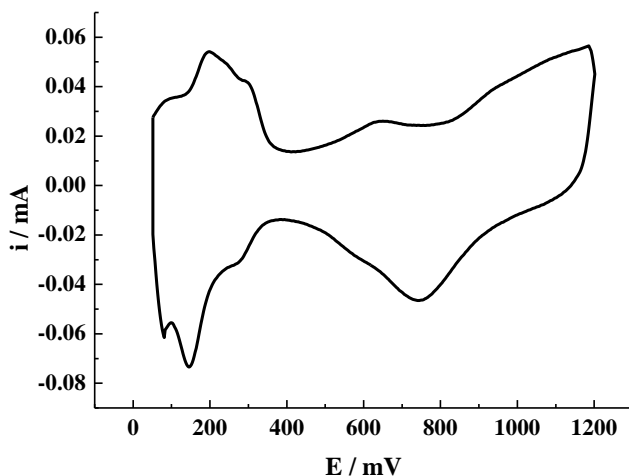
#### **4.3 Reacciones de electrooxidación en medio neutro**

Durante la tesis se han llevado a cabo experimentos de la electrooxidación del etanol, acetaldehído y  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en medio neutros con diferentes catalizadores, todos ellos basados en Pt, concretamente Pt/C y PtRu/C, ya que estos son los catalizadores tradicionalmente usados para las reacciones de oxidación de alcoholes en medio ácido y alcalino. Las reacciones estudiadas han sido la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (*CO stripping*) y electrooxidación de

acetaldehído (AOR) con Pt/C como catalizador, y la electrooxidación de etanol (EOR), en Pt/C pero también en un catalizador bimetálicos como PtRu/C.

### 4.3.1 Electrooxidación de $\text{CO}_{\text{ads}}$ (*CO stripping*)

Dada la relevancia de las especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en el proceso global de electrooxidación de etanol (ver capítulos anteriores), es conveniente llevar a cabo estudios de electrooxidación de monóxido de carbono ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) o *CO stripping* previos a los estudios de la EOR. Esto se debe a que el CO es un intermedio de reacción durante la EOR que se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador, inhibiendo la propia reacción de oxidación del etanol. Los experimentos de *CO stripping* permiten determinar la resistencia del catalizador al envenenamiento por  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y el rango de potenciales en el que éste se oxida. Además, el *stripping* de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  permite cuantificar el área activa de Pt.



**Figura 4.1.** Voltamograma típico de Pt/C en 0,5 M PBS/ $\text{H}_2\text{O}$  a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Los experimentos de *CO stripping* realizados en electrolito neutro son análogos a los realizados en medio ácido. Se ha utilizado una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodo de trabajo (ET) se ha usado un carbón vítreo de 5 mm de  $\varnothing$  sobre el que se deposita la cantidad deseada de catalizador, típicamente 20  $\mu\text{l}$  de una tinta (4 mg de catalizador en 4 ml de agua MiliQ, 1,5 ml de etanol, 15  $\mu\text{l}$  de PVP y 15  $\mu\text{l}$  de Nafion® homogenizado mediante ultrasonidos). Como contraelectrodo (CE) se usa una barra de



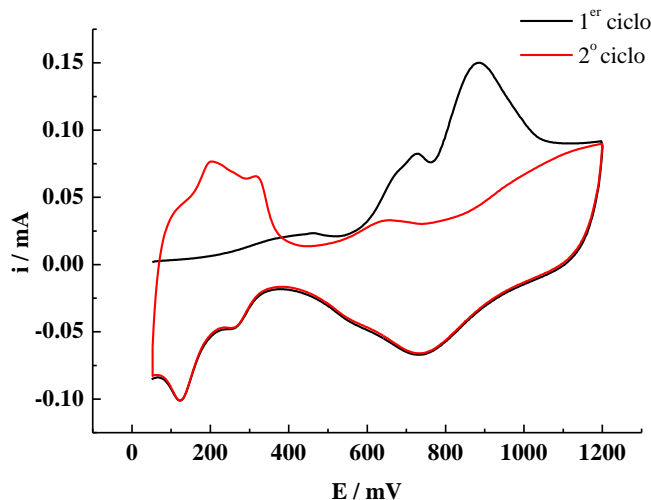
grafito, y como electrodo de referencia (ER), un electrodo reversible de hidrógeno (RHE), por lo que todos los CV están representados respecto a este electrodo (0 V vs NHE).

Previa a la adsorción del CO, se realizan 20 ciclos de acondicionamiento del catalizador. La figura 4.1 muestra los voltogramas para la voltametría típica de un catalizador de Pt/C en PBS 0,5 M (pH = 7) entre 50 mV y 1200 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>.

En el voltograma realizado entre 0,05 V y 1,2 V se aprecia la zona adsorción/desorción de átomos de hidrogeno ( $H_{\text{upd}}$ ) entre 0 – 0,4 V con picos definidos. Los diferentes picos corresponden a adsorción o desorción de átomos de H en los diferentes planos del cristal [24, 25]. Entre 0,3 - 0,7 V se aprecia la zona de carga/descarga de la doble capa. La zona de formación de óxidos superficiales se encuentra a potenciales mayores a 0,7 V. En el barrido de vuelta, los óxidos formados sobre el Pt se reducen generando un pico de reducción con  $E_p = 0,75$  V.

Una vez se ha realizado el acondicionamiento del catalizador se ha realizado la adsorción del CO en la superficie del Pt. Para ello, mediante una cronoamperometría a un potencial fijo de 50 mV se burbujea CO en el electrolito durante 5 minutos, y se elimina el CO excedente mediante borboteo de Ar durante 15 minutos, manteniendo el mismo potencial. Se han llevado a cabo dos ciclos de una voltametría cíclica entre 0,05 V y 1,2 V a 10 mVs<sup>-1</sup>. En el primer ciclo se produce la electrooxidación del CO. El segundo ciclo se ha recogido como control, para compararlo con el voltograma obtenido previo a la adsorción de CO, con el fin de verificar que no queda CO disuelto en el electrolito y que el catalizador sigue siendo estable. La figura 4.2 muestra los voltogramas obtenidos en el proceso de *stripping* de CO<sub>ads</sub>. El voltograma recogido después de la adsorción del CO, es decir el voltograma correspondiente a la electrooxidación de CO<sub>ads</sub>, no presenta la característica región de adsorción de hidrógeno, lo que indica que la superficie de Pt está cubierta de CO<sub>ads</sub>, impidiendo la adsorción de hidrógeno.

Cuando el CO<sub>ads</sub> comienza a oxidarse a un potencial determinado ( $E_{\text{onset}}$ ), identifícalo la corriente aumenta, dando una curva de corriente anódica



**Figura 4.2.** 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> ciclo durante la electrooxidación de CO<sub>ads</sub> sobre Pt/C en 0,5 M PBS/H<sub>2</sub>O a 10 mVs<sup>-1</sup>.

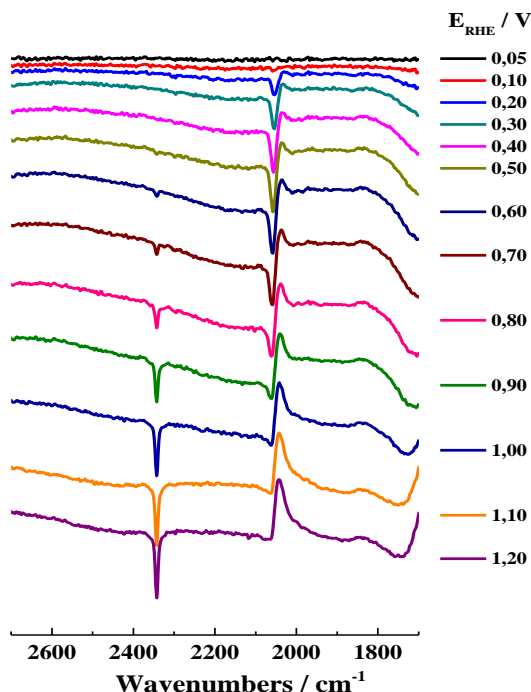
El voltograma para la electrooxidación de CO<sub>ads</sub> muestra un E<sub>onset</sub> de aproximadamente 0,3 V, tratándose de un pequeño prepico de baja intensidad. Después, el E<sub>onset</sub> de la corriente anódica principal está a E = 0,5 V, y muestra dos picos con máximos a unos 0,7 y 0,9 V respectivamente. Como ya se ha indicado en este trabajo, la oxidación de CO<sub>ads</sub> pasa por un mecanismo L-H, por lo que necesita de la nucleación de especies OH en la superficie del catalizador. Este resultado indica, que en medio neutro, el Pt/C nuclea OH<sub>ads</sub> a potenciales más positivos que en medios alcalino (E ≥ 300 mV) o ácido (E ≥ 400 mV). El hecho de que existan dos picos de oxidación de CO<sub>ads</sub> puede indicar que el proceso ocurre en dos etapas, o que existen diferentes especies de CO<sub>ads</sub> en la superficie del Pt. En el barrido de vuelta del primer ciclo, se observa un pico de reducción con E<sub>p</sub> = 0,7 V, idéntico al observado en el ciclo previo a la adsorción de CO<sub>ads</sub>. El segundo voltograma, recogido inmediatamente después del *stripping* de CO<sub>ads</sub>, presenta de nuevo una zona de hidrógeno bien definida, al igual a la observada en el voltograma previo a la adsorción del CO, por lo que se puede concluir que todo el CO<sub>ads</sub> de la superficie se ha oxidado y que no queda CO disuelto en el electrolito. El área bajo la curva del primer ciclo, correspondiente con la carga asociada a la electrooxidación del CO<sub>ads</sub>, permite calcular el área electroactiva de Pt, sabiendo que una monocapa de Pt con CO<sub>ads</sub> tiene una carga de 420 μCcm<sup>-1</sup>.

Así mismo, la reacción de electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (*CO stripping*), ha sido estudiada mediante espectroscopia infrarroja *in situ*. La figura 4.3 muestra los espectros FTIR recogidos durante la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  entre 0,05 V y 1,2 V a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Para apreciar la banda característica del  $\text{CO}_2$ , especie formada durante la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , que se encuentra a  $2343 \text{ cm}^{-1}$ , el electrolito para estos experimentos es 0,5 M PBS/ $\text{H}_2\text{O}$ .

Los espectros de FTIR están recogidos por el método IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*), de modo que se ha recogido un espectro de referencia ( $R_0$ ), a 50 mV, y el resto de espectros son representados como  $R/R_0$ , por lo que las bandas positivas (bandas hacia arriba) corresponden a especies que se consumen con respecto al espectro al potencial de referencia, mientras que las bandas negativas (bandas hacia abajo) serán de especies que se forman durante la reacción a medida que aumenta el potencial.

En el espectro FTIR para la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en electrolito neutro se observa como a  $E \geq 200 \text{ mV}$  aparece una banda bipolar a  $2050 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{CO}_{\text{ads}}$  de forma lineal sobre el Pt. Cuando se estudian interfaces electrodo/electrolito por FTIR *in situ*, el electrodo es sometido a diferentes potenciales. Se genera un campo eléctrico que afecta a la frecuencia de vibración de las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo y supone un aumento o disminución en su constante de fuerza, lo que provoca un cambio en su momento dipolar. Este fenómeno, llamado efecto Stark, supone en la práctica, un desplazamiento de las bandas de IR de las especies adsorbidas sobre el Pt con el potencial, lo que, debido a la naturaleza sustractiva de estos espectros (representados como  $R/R_0$ ), genera que las bandas sean bipolares, es decir, que tengan dos lóbulos [26, 27]. La apreciación de este tipo de banda, que significa que el CO está adsorbido en la superficie del catalizador al potencial de referencia, en este caso, 50 mV. Esta banda acaba siendo positiva, es decir, el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  acaba liberando la superficie, y parece estar totalmente eliminado a 900 mV, potencial a partir del cual, la intensidad de la banda no varía. Por otro lado, se aprecia una segunda banda positiva, menos intensa, a  $1840 \text{ cm}^{-1}$ , que aparece a  $E \geq 400 \text{ mV}$  y alcanza su máximo de intensidad aproximadamente a los 800 mV. Esta banda es característica de especies puente de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ( $\text{CO}_B$ ). En medio neutro, el CO se adsorbe sobre Pt de dos formas, que se oxidan a diferentes potenciales, como parecía indicar los experimentos de *stripping* de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Por último, aparece una banda en sentido negativo a  $2343 \text{ cm}^{-1}$  para  $E \geq 800 \text{ mV}$ , que

corresponde al  $\text{CO}_2$  disuelto en el electrolito. Kunimatsu [28] ya predijo este comportamiento, asumiendo que el  $\text{CO}_B$  era oxidado durante el prepico, y las vacantes eran ocupadas por nuevos  $\text{CO}_L$  que se oxidarían más tarde.

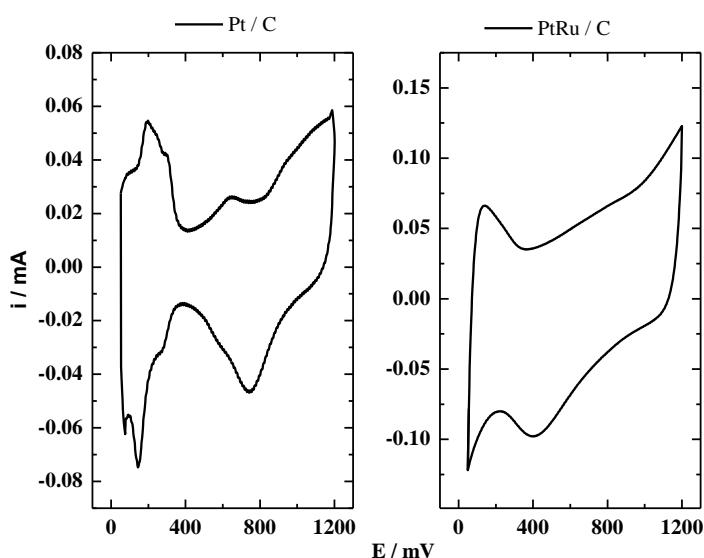


**Figura 4.3.** Magnificación de la región espectral FTIR entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  y  $2650\text{ cm}^{-1}$  durante electrooxidación  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en  $0,5\text{ M PBS}/\text{H}_2\text{O}$  entre  $0,05\text{ V}$  y  $1,2\text{ V}$  a  $1\text{ mVs}^{-1}$ .

Sin embargo, en nuestro experimento hemos eliminado el  $\text{CO}$  sobrante del electrolito mediante  $\text{Ar}$ , por lo que no hay  $\text{CO}$  nuevo disponible. Ianniello et al. [29] propone que el proceso de oxidación que ocurre a bajos potenciales, coincidentes con el prepico, se debe a la oxidación de una pequeña fracción del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  lo que conlleva a un reordenamiento de las moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , lo que disminuye la cobertura de la superficie, que se ve compensada con un incremento en el orden de enlace, donde  $\text{CO}_B$  pasan a ser  $\text{CO}_L$ . Este reordenamiento genera una disminución de la frecuencia en enlace  $\text{CO}$ , lo que se también puede generar una banda bipolar.

### 4.3.2 Reacción de electrooxidación de etanol (EOR)

De forma análoga a los estudios de la EOR en medio ácido y alcalino, durante la tesis se ha llevado a cabo el estudio de la electrooxidación de etanol en medio neutro. Aunque el estudio del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  *stripping* solo se ha realizado para el catalizador de Pt/C, los estudios de la EOR se han realizado usando catalizadores de Pt/C y PtRu/C, éste último con el fin de estudiar cómo afecta el uso de metales oxofílicos a al EOR en medio neutro. La figura 4.4 muestra los voltagramas obtenidos durante la EOR con Pt/C y PtRu/C en 0,5 M PBS/H<sub>2</sub>O a 10 mVs<sup>-1</sup> entre 0,05 V y 1,2 V.

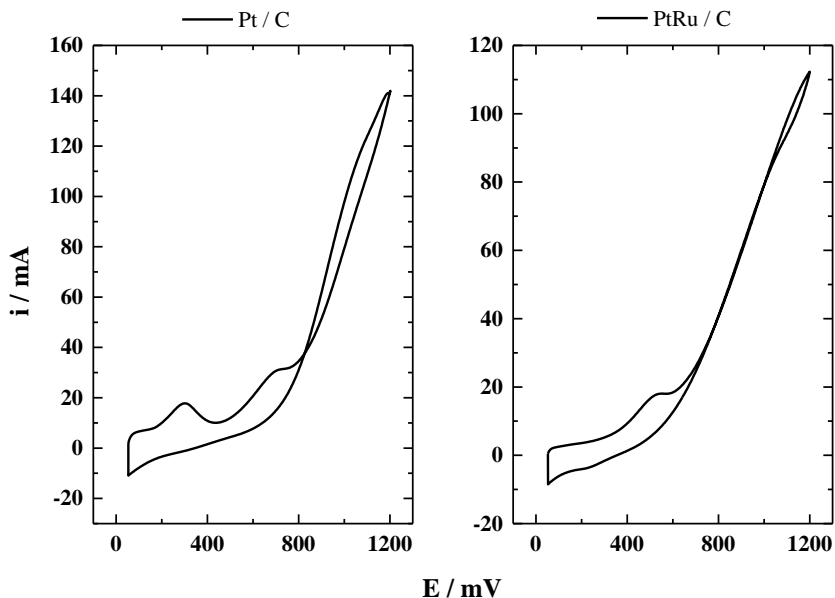


**Figura 4.4.** Voltagramas típicos de Pt/C y PtRu/C en 0,5 M PBS/H<sub>2</sub>O a 10mvs<sup>-1</sup> entre 0,05 V y 1,2 V.

Como se puede observar, para el catalizador bimetalico PtRu/C, la región de  $H_{\text{upd}}$  apenas, si bien presente, está poco definida. Este efecto, debido a la presencia de metales oxofílicos, ha sido también observado en electrolitos ácidos y alcalinos. La presencia de Ru hace que el pico de reducción de óxidos se desplace a potenciales menos positivos, pasando de los 750 mV en Pt/C a 450 mV en PtRu/C, lo que indica un aumento de la oxofilicidad de la superficie modificada con Ru.

La Figura 4.5 muestra el primer ciclo de los voltagramas obtenidos durante la oxidación de etanol en medio neutro con Pt/C y PtRu/C, en un electrolito 0,5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en 0,5 M

PBS/H<sub>2</sub>O). En el barrido positivo (solo para el primer ciclo) de la EOR se observa un pico de corriente positiva a  $E_p = 320$  mV antes de la onda de oxidación principal. Este pico no se observa en el voltagrama del PtRu/C. Como se ha visto en trabajos previos [30-32], la modificación del Pt con metales oxofílicos como el Ru resulta en el desplazamiento del potencial de inicio de la oxidación de etanol ( $E_{onset}$ ) a potenciales menos positivos. El proceso principal de oxidación del etanol tiene diferentes valores de  $E_{onset}$ , siendo PtRu/C < Pt/C con valores de 320 mV y 430 mV respectivamente. Los voltagramas muestran dos partes en su oxidación principal. El primero tiene un  $E_p$  a 700 mV y 530 mV para Pt/C y PtRu/C respectivamente. Después de este primer paso, los dos catalizadores continúan la oxidación hasta el potencial límite, mostrando una densidad de corriente máxima ( $j_{max}$ ) similar.



**Figura 4.5.** Voltagramas cíclicos para el Pt/C y el PtRu/C en 0,5 M EtOH en 0,5 M PBS/H<sub>2</sub>O a 10 mVs<sup>-1</sup> entre 0,05 V y 1,2 V.

Durante el desarrollo de la tesis, la espectroscopia infrarroja *in situ* se ha utilizado como herramienta para el estudio de las especies intermedias producidas durante el EOR con diferentes catalizadores. Esta técnica se ha utilizado también para estudiar los intermedios y productos generados durante la EOR en los catalizadores Pt/C y PtRu/C en medio neutro. Como en trabajos anteriores, para evitar la presencia de bandas

correspondientes los modos de vibración del agua, que son bandas fuertes para la tensión de los grupos O-H y la flexión de HOH a  $3270\text{ cm}^{-1}$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se realizan estudios de espectroscopia infrarroja *in situ* durante la EOR utilizando agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) como electrolito. El uso de  $\text{D}_2\text{O}$  permite desplazar bandas fuertes correspondientes a OH, pudiendo estudiar diferentes regiones de los espectros de infrarrojo con mayor precisión.

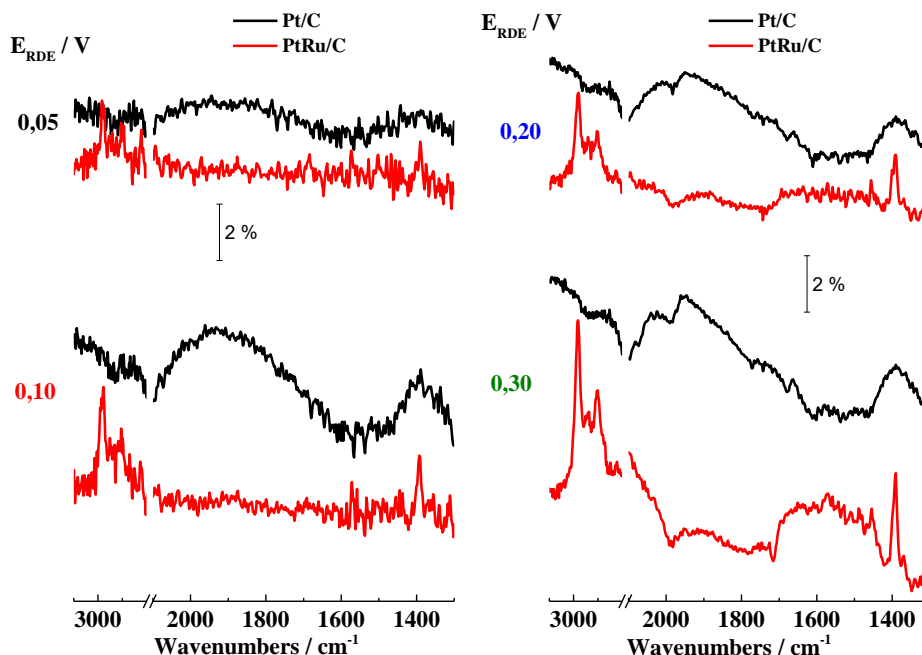
Por tanto, los espectros de FTIR se han adquirido durante el barrido positivo del primer ciclo de una CV a  $1\text{ mVs}^{-1}$  entre 50 mV y 1200 mV, usando 0,5 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  disuelto en 0,5 M PBS/ $\text{D}_2\text{O}$  como electrolito neutro. Para los espectros de FTIR, representados en modo IRRAS, el espectro de referencia ( $R_0$ ) se ha recogido a 50 mV, y el resto de espectros son representados como  $R/R_0$ , por lo que las bandas positivas (bandas hacia arriba) corresponden a especies que desaparecen durante la reacción, mientras que las bandas negativas (bandas hacia abajo) serán de especies que se forman a medida que se da la EOR.

Con motivo de la cantidad de espectros recogidos, y la presencia de un gran número de bandas por espectro, para facilitar el seguimiento de la EOR en este trabajo, se han dividido los espectros recogidos en tres ventanas de potencial: potenciales bajos (50 mV - 300 mV), potenciales medios (400 mV - 800 mV) y potenciales altos (1000 mV - 1200 mV).

### ***Espectros recogidos a Potenciales Bajos (50 – 300 mV)***

En la figura 4.6 se aprecia como la primera banda en aparecer es una banda positiva a  $1390\text{ cm}^{-1}$ , solo reconocible en PtRu/C para  $E \geq 100\text{ mV}$ . Esta banda se ha asignado en la literatura a carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en medios alcalinos [30] o  $\eta$ 2-acetaldehído en medios ácidos [31]. En este caso, la presencia de acetaldehído en cualquiera de sus formas, se caracterizaría por la presencia de una banda entre  $1800 - 1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a  $\nu_{\text{CO}}$ . En los espectros recogidos, se descarta la presencia de aldehído, por lo que la banda se asigna a carbonatos. Sin embargo, en equilibrio químico, a  $\text{pH} = 7$ , el carbonato se encuentra en su mayor parte en forma de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), por lo que la banda se corresponderá con la formación de esta especie. Esta banda positiva no aparece en los espectros de Pt/C, en los que a  $E \geq 200\text{ mV}$  aparecen bandas negativas a  $1680$  y  $1980\text{ cm}^{-1}$  correspondientes especies acetilo y  $\text{CO}_{\text{ads}}$  respectivamente. La región a bajos potenciales sugiere que, produciendo diferente especies, los dos catalizadores rompen el enlace C-C del etanol durante el EOR en medios neutros. Para  $E \geq 300\text{ mV}$ , en el espectro de PtRu/C aparecen

nuevas bandas negativas, siendo a  $1985\text{ cm}^{-1}$  por lo que se está formando  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , y bandas a  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ) y  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1415\text{ cm}^{-1}$ , por lo que a este potencial empieza la formación de acetaldehído. Por otro lado, una serie de bandas positivas en la región cercana a los  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $-\text{CH}_x$  aparecen a  $E \geq 200\text{ mV}$  para PtRu/C.



**Figura 4.6.** Magnificación espectros FTIR a potenciales entre 50 mV y 300 mV en 0,5 M PBS/ $\text{D}_2\text{O}$  durante EOR de 0,5 M EtOH a  $1\text{ mVs}^{-1}$ .

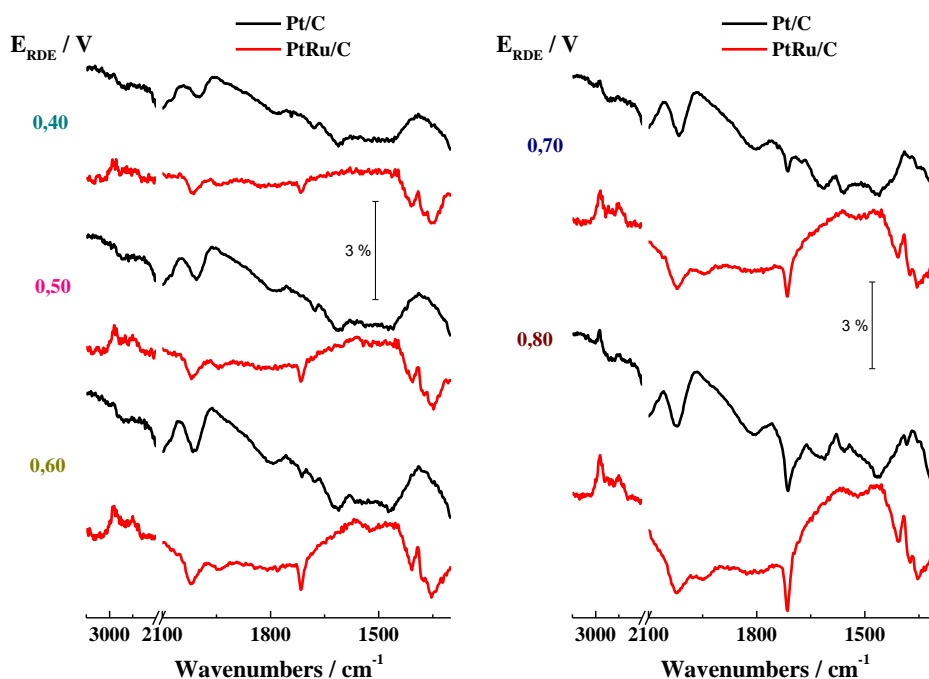
#### *Espectros recogidos a Potenciales Medios (400 – 800 mV)*

La primera diferencia en este rango de potencial entre los dos catalizadores, es que mientras que la banda a  $1980\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  del Pt/C parece una banda bipolar, indicando que el CO se forma a 50 mV, en el PtRu/C es una banda negativa, por lo que, aunque el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se forma a potenciales bajos, no lo hace al potencial de referencia. Esta banda si se desplaza a mayor número de onda a medida que aumenta el potencial, por lo que se trata de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Además, en el PtRu/C, para  $E \geq 600\text{ mV}$  aparece una banda a  $1940\text{ cm}^{-1}$ , es decir, durante la EOR en medio neutro para este catalizador se forma  $\text{CO}_{\text{B}}$ .

A partir de  $E \geq 400\text{ mV}$ , en el PtRu/C es clara la formación de acetaldehído, y las bandas a  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1412\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , todas ellas negativas, se encuentran



relacionadas con la banda que aparece a  $1715\text{ cm}^{-1}$  [31]. Mientras, para el Pt/C, además de la formación de acetaldehído, se ve una serie de bandas de especies C2, a partir de  $E \geq 600\text{ mV}$ , junto a la banda de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , aparecen bandas a  $1680\text{ cm}^{-1}$  de ácido acético, y  $1615\text{ cm}^{-1}$ , que describe según la literatura como característica de las especies de acetilo. También a este potencial y para Pt/C, se puede observar una banda negativa a  $1390\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración de estiramiento de CO en  $\eta^2$ -acetaldehído, ya que su intensidad evoluciona en paralelo con las correspondientes a los  $-\text{CH}_2$  cercanas a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, en la región de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , en la que ya se habían visto una serie de bandas positivas para PtRu/C, se ven en Pt/C pero a  $E \geq 800\text{ mV}$ , dando a entender que hasta este potencial, las especies C2 pueden estar adsorbidas en el catalizador.

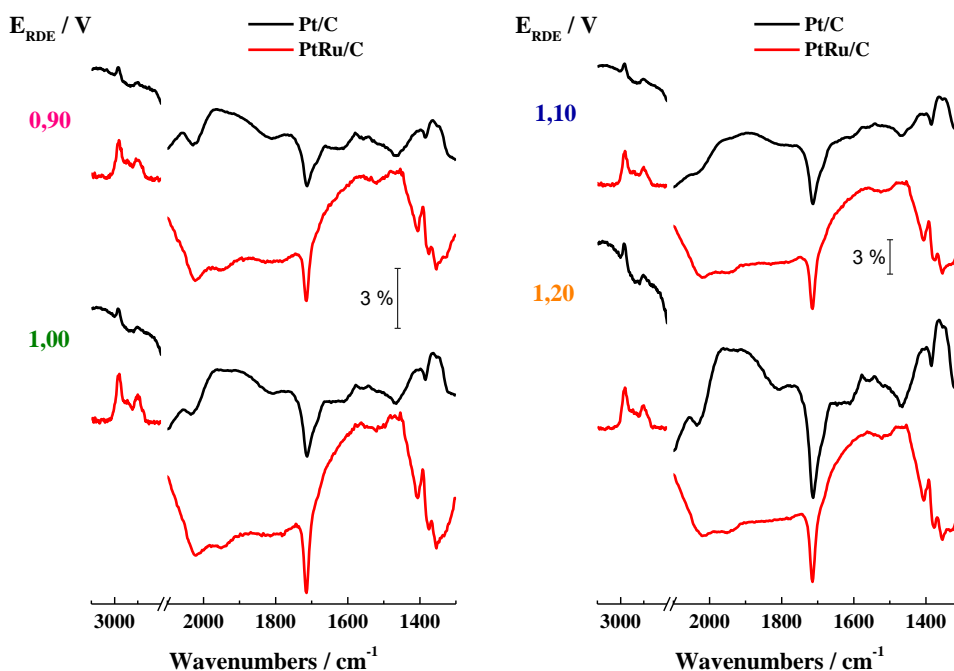


**Figura 4.7.** Magnificación espectros FTIR a potenciales entre 400 mV y 800 mV en 0,5 M PBS/D<sub>2</sub>O durante EOR de 0,5 M EtOH a  $1\text{ mVs}^{-1}$ .

#### *Espectros recogidos a Potenciales Altos (900 – 1200 mV)*

Finalmente, la última ventana muestra los espectros IR recogidos durante el EOR a los potenciales más altos correspondientes a la CV.

En este rango de potenciales, al igual que se ha descrito en capítulos anteriores, se ha observado una variación de pH en la capa de electrolito entre el electrodo de trabajo y el prisma. En este caso, la presencia de una banda a  $1685\text{ cm}^{-1}$  a  $E \geq 900\text{ mV}$  indicativa de la formación de ácido acético sugiere que el pH ha disminuido. A estos potenciales se muestran bandas en la región de  $1300\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$  que se superponen entre sí, lo que hace imposible distinguir cuáles son de cada producto, pero se pueden asignar como las vibraciones  $-\text{CH}_2$  de acetaldehído y ácido acético. En Pt/C es más clara la presencia de ácido acético, deducible de la banda ancha que se forma entre las bandas de  $1715\text{ cm}^{-1}$  y  $1980\text{ cm}^{-1}$ , y una banda característica de este producto a  $1280\text{ cm}^{-1}$ .

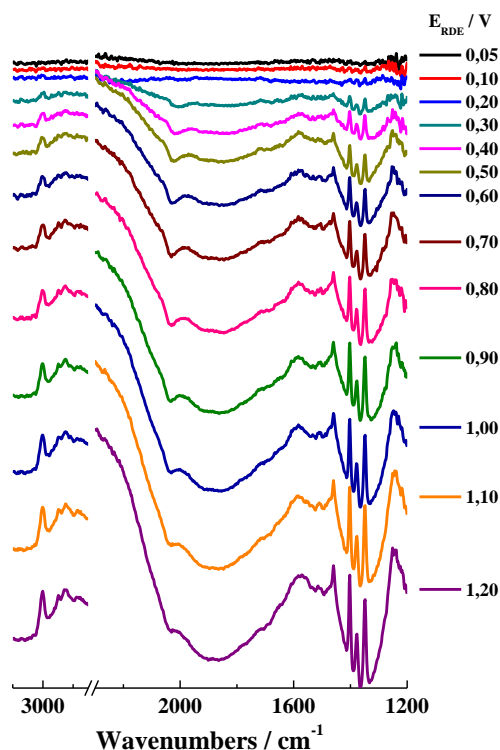


**Figura 4.8.** Magnificación espectros FTIR a potenciales entre 900 y 1200 mV en 0,5 M PBS/D<sub>2</sub>O durante EOR de 0,5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a 1 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3 Reacción de electrooxidación de acetaldehído (AOR)

El acetaldehído es una de las especies reconocidas por diferentes estudios como un producto intermedio durante EOR (en medio ácido) [31]. Por lo tanto, en este trabajo como en estudios anteriores, el estudio de espectroscopia infrarroja *in situ* se realiza durante la oxidación de AAL en medio neutro.

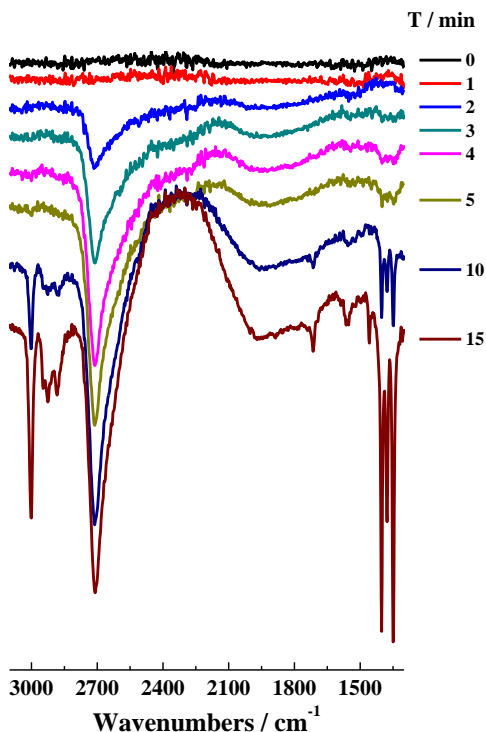
Para ello se lleva a cabo la reacción de oxidación de acetaldehído (AOR). Se realiza un barrido lineal de potencial en un electrolito 0,5 M AAL en 0,5 M PBS en D<sub>2</sub>O entre 50 y 1200 mV a una velocidad de barrido de 1 mVs<sup>-1</sup>. Durante el programa de potencial, se recogen espectros FTIR (Figura 4.9), recogiendo un espectro de referencia R<sub>0</sub> a 50 mV, a partir del cual se puede observar qué especies se forman (bandas negativas) y se consumen (bandas positivas) a medida que aumenta el potencial.



**Figura 4.9.** Espectros FTIR recogidos durante la oxidación de 0,5 M AAL en 0,5 M PBS/D<sub>2</sub>O en un barrido de potencial entre 50 y 1200 mV a una velocidad de barrido de 1 mVs<sup>-1</sup>.

Durante la AOR aparecen una serie de bandas en la región 1300 cm<sup>-1</sup> - 1500 cm<sup>-1</sup>, todas positivas. Específicamente, las bandas 1350 cm<sup>-1</sup>, 1375 cm<sup>-1</sup>, 1405 cm<sup>-1</sup> y 1460 cm<sup>-1</sup>, pertenecen a grupos -CH<sub>2</sub> de especies C<sub>2</sub>, por lo que pueden asignarse al AAL que se consume durante la reacción. Lo mismo ocurre en la región de longitudes de onda en torno 3000 cm<sup>-1</sup>, en la que se observa la desaparición (bandas positivas) de especies CH<sub>x</sub>. La única banda negativa apreciable, a partir de E ≥ 300 mV está a 2020 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a CO<sub>ads</sub>. A potenciales altos, se aprecian aunque poco intensas bandas negativas entre 1400

$\text{cm}^{-1}$  y  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , así como una banda a  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que a estos potenciales, el acetaldehído se oxida a ácido acético (la banda fuerte del  $\text{D}_2\text{O}$  solapa una banda característica del ácido acético a  $1280 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 4.10.** Espectro FTIR durante la adsorción de 0,5 M AAL en 0,5 M PBS/ $\text{D}_2\text{O}$  a potencial constante  $E = 50 \text{ mV}$ .

Para determinar las que pertenecen al AAL, se recogen espectros FTIR durante 15 minutos mientras el AAL disuelto en el electrolito difunde poco a poco en la interfase formada entre electrodo y prisma (pocas micras) y se adsorbe en el catalizador a un potencial constante, que corresponde al potencial de referencia  $E = 50 \text{ mV}$ . Como se observa, con el tiempo una serie de bandas negativas que corresponden a la AAL se vuelven más intensas. Estas bandas son:  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1405 \text{ cm}^{-1}$  y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  características del modo vibración de flexión de  $-\text{CH}_2$ ; a  $1715 \text{ cm}^{-1}$  la vibración  $\nu_{\text{CO}}$  correspondiente al grupo carbonilo; diferentes bandass a  $2882 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2926 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2945 \text{ cm}^{-1}$  y  $3002 \text{ cm}^{-1}$  de las vibraciones de los C-H.

#### 4.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran cómo el Pt/C es un catalizador activo para la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , para la AOR y la EOR en un electrolito neutro. Durante el *CO stripping*, los estudios de FTIR definen cómo el CO se adsorbe sobre la superficie del catalizador y se oxida a  $\text{CO}_2$  a partir de los 500 mV, potenciales un poco más altos que en ácido o alcalino, lo que indica que la nucleación de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  es más tardía. Además los espectros FTIR muestran como el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se adsorbe de forma lineal ( $\text{CO}_L$ ) y de forma puente ( $\text{CO}_B$ ), oxidándose a diferentes potenciales (más bajos para el  $\text{CO}_B$ ). El AAL en Pt/C es oxidado en su mayor parte a ácido acético, pero también rompe el enlace C-C, dando lugar a  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . En medio neutro, a diferencia del medio ácido, el Pt/C no rompe el enlace C-C a potenciales tan bajos como 50 mV. Por último, la EOR en Pt/C tiene un  $E_{\text{onset}}$  de 430 mV, y como ya ocurría en medios alcalino y ácido el voltagrama muestra un prepico, con  $E_p$  320 mV. Mediante espectroscopía FTIR *in situ* se observa que a potenciales  $E \leq 400$  mV, se rompe el enlace C-C formando  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (formado al potencial de referencia, 50 mV) y especies acetilo. A potenciales entre 400 mV y 800 mV el Pt/C forma AAL, y a potenciales  $E \geq 800$  mV el producto mayoritario es AA. La observación de especies acetilo es la principal diferencia respecto a la EOR en medio ácido para el Pt/C. A diferencia de lo observado en medio alcalino, el catalizador bimetalico PtRu/C, además de un  $E_{\text{onset}}$  a menores potenciales (320 mV) para la EOR, muestra diferentes intermedios por FTIR. El PtRu/C rompe el enlace C-C del etanol a potenciales bajos, y presenta la formación de carbonatos a  $E \leq 300$  mV y de  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$  adsorbido entre 300 mV y 700 mV, que se oxidan a  $\text{CO}_2$ . A potenciales más altos, el producto principal es AAL, que para este catalizador, no se oxida a AA.

#### 4.5. Referencias

- [1] H. Nakano, K. Dokko, J.i. Sugaya, T. Yasukawa, T. Matsue, K. Kanamura, All-solid-state micro lithium-ion batteries fabricated by using dry polymer electrolyte with micro-phase separation structure, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2013-2017.
- [2] S. Reichman, T. Duvdevani, A. Aharon, M. Philosoph, D. Golodnitsky, E. Peled, A novel PTFE-based proton-conductive membrane, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 228-233.
- [3] J.B. Lee, M.G. Allen, A. Rohatgi, Z. Chen, R. Arya, A Miniaturized High-Voltage Solar Cell Array as an Electrostatic MEMS Power Supply, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 4 (1995) 102-108.
- [4] S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji, T. Osaka, MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell ( $\mu$ -DMFC), *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 562-565.
- [5] S.C. Kelley, G.A. Deluga, W.H. Smyrl, Miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 407-409.
- [6] S. Tominaka, H. Obata, T. Osaka, On-chip direct methanol fuel cells of a monolithic design: Consideration on validity of active-type system, *Energy and Environmental Science*, 2 (2009) 845-848.
- [7] P. Cai, J. Huang, J. Chen, Z. Wen, Oxygen-Containing Amorphous Cobalt Sulfide Porous Nanocubes as High-Activity Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline/Neutral Medium, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (2017) 4858-4861.
- [8] M. Chen, Y. Xie, J.-X. Wu, H. Huang, J. Teng, D. Wang, Y. Fan, J.-J. Jiang, H.-P. Wang, C.-Y. Su, Cobalt (oxy)hydroxide nanosheet arrays with exceptional porosity and rich defects as a highly efficient oxygen evolution electrocatalyst under neutral conditions, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 10217-10224.
- [9] D. Niwa, K. Omichi, N. Motohashi, T. Homma, T. Osaka, Organosilane self-assembled monolayer-modified field effect transistors for on-chip ion and biomolecule sensing, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 108 (2005) 721-726.
- [10] R. Popovtzer, T. Neufeld, D. Biran, E.Z. Ron, J. Rishpon, Y. Shacham-Diamand, Novel integrated electrochemical nano-biochip for toxicity detection in water, *Nano Letters*, 5 (2005) 1023-1027.

- [11] S. Tominaka, S. Ohta, H. Obata, T. Momma, T. Osaka, On-chip fuel cell: Micro direct methanol fuel cell of an air-breathing, membraneless, and monolithic design, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10456-10457.
- [12] M. Hayase, T. Kawase, T. Hatsuzawa, Miniature 250  $\mu\text{m}$  thick fuel cell with monolithically fabricated silicon electrodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) A231-A234.
- [13] A. Indra, P.W. Menezes, N.R. Sahraie, A. Bergmann, C. Das, M. Tallarida, D. Schmeißer, P. Strasser, M. Driess, Unification of Catalytic Water Oxidation and Oxygen Reduction Reactions: Amorphous and Crystalline Cobalt Iron Oxides, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 17530-17536.
- [14] N.T. Nguyen, S.H. Chan, Micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells - A review, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16 (2006) R1-R12.
- [15] H.L. Maynard, J.P. Meyers, Miniature fuel cells for portable power: Design considerations and challenges, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20 (2002) 1287-1297.
- [16] Z. Du, H. Li, T. Gu, A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, 25 (2007) 464-482.
- [17] M.R. Guascito, D. Chirizzi, E. Filippo, F. Milano, A. Tepore, Synthesis and characterization of Te nanotubes decorated with Pt nanoparticles for a fuel cell anode/cathode working at a neutral pH, *Catalysts*, 9 (2019).
- [18] M. Retuerto, L. Pascual, F. Calle-Vallejo, P. Ferrer, D. Gianolio, A.G. Pereira, Á. García, J. Torrero, M.T. Fernández-Díaz, P. Bencok, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media, *Nature Communications*, 10 (2019).
- [19] J.B. Xu, T.S. Zhao, Y.S. Li, W.W. Yang, Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9693-9700.
- [20] S. Li, J. Ma, H. Huo, J. Jin, J. Ma, H. Yang, Ionic liquids-noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: A promising

electrocatalyst for ethanol electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12358-12368.

[21] S. Tominaka, H. Nishizeko, S. Ohta, T. Osaka, On-chip fuel cells for safe and high-power operation: Investigation of alcohol fuel solutions, *Energy and Environmental Science*, 2 (2009) 849-852.

[22] Q.-L. Zhong, B. Zhang, Y.M. Ding, Y.L. Liu, G.S. Rao, G.F. Wang, B. Ren, Z.-Q. Tian, In-situ Surface-enhanced Raman spectroscopic investigation on ethanol electrooxidation in different media, *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 23 (2007) 1432-1436.

[23] Y. Liu, S.-F. Zhao, S.-X. Guo, A.M. Bond, J. Zhang, G. Zhu, C.L. Hill, Y.V. Geletii, Electrooxidation of Ethanol and Methanol Using the Molecular Catalyst  $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]_{10-}$ , *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 2617-2628.

[24] T. Iwasita, W. Vielstich, The electrochemical oxidation of ethanol on platinum. A SNIFTIRS study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 319-324.

[25] W. Zhang, Y. Liu, H. Luo, C. Pan, Effect of mass transfer process on hydrogen adsorption on polycrystalline platinum electrode in sulfuric acid solution, *Chinese Chemical Letters*, 30 (2019) 1168-1172.

[26] S. Pons, C. Korzeniewski, R.B. Shirts, A. Bewicks, Field-induced infrared absorption in metal surface spectroscopy: the electrochemical Stark effect, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 2297-2298.

[27] D.K. Lambert, Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 623-630.

[28] K. Kunimatsu, K. Shimazu, H. Kita, Electrochemical oxidation of CO on Pt in acidic and base solutions: Part II. Structural change of the Pt surface and mechanism of electrooxidation of CO studied by in-situ infrared reflection spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 256 (1988) 371-385.

[29] R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, A. Wallau, CO adsorption and oxidation on Pt and Pt□Ru alloys: dependence on substrate composition, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1863-1869.



- [30] J. Torrero, M.A. Peña, M. Retuerto, L. Pascual, S. Rojas, Infrared study of the electrooxidation of ethanol in alkaline electrolyte with Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn, *Electrochimica Acta*, 319 (2019) 312-322.
- [31] J. Torrero, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Peña, C. Domínguez, A.O. Al-Youbi, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, A.A. Alshehri, S. Rojas, In Situ Infrared Study of the Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Acid Electrolyte, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 1072-1083.
- [32] M. Farsadrooh, J. Torrero, L. Pascual, M.A. Peña, M. Retuerto, S. Rojas, Two-dimensional Pd-nanosheets as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Evidences of the C–C scission at low potentials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 237 (2018) 866-875.



## **Capítulo 5.**

### **CONCLUSIONES**

### **GENERALES**



En la presente tesis se han abordado varios de los retos más importantes en el campo de la electrocatálisis para la reacción de electrooxidación de etanol. Para ello se han usado métodos electroquímicos y espectro-electroquímicos, fundamentalmente espectroscopia FTIR acoplada a la celda electroquímica, en electrolitos acuosos y deuterados.

En concreto, las aportaciones más relevantes de esta tesis doctoral están relacionadas con la identificación de la naturaleza de los intermedios de la reacción de electrooxidación de etanol sobre diferentes catalizadores y en diferentes electrolitos cubriendo todo el rango de pH, ácido, neutro y alcalino. Las conclusiones más relevantes de la presente tesis doctoral son:

- Respecto a la electrooxidación de etanol en medio ácido con Pt/C como catalizador:
  - Tanto el etanol como el acetaldehído (AAL) pueden electrooxidarse en Pt en electrolito ácido (0,1 M HClO<sub>4</sub>) para producir ácido acético, CO<sub>ads</sub> y CO<sub>2</sub> en diferentes concentraciones. El acetaldehído se forma como intermedio de reacción. Sin embargo, la ruptura del enlace C-C del etanol y del acetaldehído ocurre a diferentes potenciales.
  - A potenciales inferiores a 200 mV, el etanol se adsorbe en la superficie de Pt a través de sucesivos pasos de deshidrogenación que conducen a la formación de η<sub>2</sub>-acetaldehído. A potenciales superiores a 200 mV, el enlace C-C del η<sub>2</sub>-acetaldehído se rompe, conduciendo a la formación de CO<sub>ads</sub> y especies CH<sub>x,ads</sub> que envenenan la superficie del catalizador. A potenciales suficientemente altos (E ≥ 300mV), el CO<sub>ads</sub> puede oxidarse y ser eliminado de la superficie del Pt, liberándose en forma de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, a estos potenciales, debido a la presencia de especies de OH<sub>ads</sub> en la superficie de Pt, la oxidación del etanol transcurre vía especies C2, es decir, tienen lugar la oxidación parcial del etanol.
  - La adsorción disociativa del acetaldehído en Pt conduce a la formación de CO<sub>ads</sub> incluso a bajos potenciales, menos positivos que los necesarios para dar lugar a la formación de especies C1 a partir del etanol.
  - Los espectros recogidos durante la electrooxidación de etanol o de acetaldehído en electrolito deuterado no presentan bandas de IR en la región cercana a 1630 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que las especies de acetilo no se forman bajo las condiciones de reacción.

- Respecto a la electrooxidación del etanol en medio alcalino con catalizadores Pt/C y bimetalicos PtRu/C y Pt<sub>3</sub>Sn:
  - La electrooxidación de etanol sobre Pt/C, PtRu/C y Pt<sub>3</sub>Sn en electrolito alcalino (0,1 M KOH) tiene lugar a través de las vías C1 y C2; la prevalencia de cada una de ellas depende del potencial de trabajo. A bajos potenciales, los tres catalizadores son capaces de romper el enlace C-C del etanol, resultando en la formación de especies C1, en concreto carbonatos. A potenciales superiores a 400 mV, la formación de acetatos, es decir, la oxidación parcial del etanol (vía C2), es la ruta más favorable.
  - El dopaje del Pt con elementos oxofílicos como Ru o Sn desplaza el potencial de inicio de la electrooxidación del etanol, pero no tiene un efecto marcado para la selectividad de la reacción. En medio alcalino, la superficie de los catalizadores está cubierta por especies de OH<sub>ads</sub> dentro del rango potencial estudiado, favoreciendo la rápida oxidación de CO<sub>ads</sub> a carbonatos, sobre todo en los catalizadores bimetalicos.
  - Debido al consumo de especies OH<sub>ads</sub>, a potenciales altos (por encima de 700 mV) se da una acidificación en el entorno del catalizador, lo que conduce a la formación de productos no estables en medio alcalino, como el CO<sub>2</sub>, el acetaldehído y el ácido acético.
  
- Respecto a la electrooxidación de etanol en medio alcalino con catalizador Pd modificando su morfología a modo de Pd *nanosheets* con el fin de aumentar el área específica del catalizador:
  - Se ha procedido a realizar una síntesis de nanopartículas de Pd en 2D mediante un método químico simple que utiliza CO como agente reductor. Las nanopartículas de Pd obtenidas exhiben una morfología de tipo 2D con una alta fracción de átomos de superficie de Pd.
  - El potencial de inversión (E<sub>inv</sub>) adecuado para evaluar el área electroactiva (ESCA) de los catalizadores de Pd a partir de la carga de reducción de óxidos es 1.4 V.

- El catalizador Pd *nanosheets* exhibe una actividad alta para la electrooxidación de etanol en electrolitos alcalinos, siendo unas 5 veces mayor que la mostrada por nanopartículas de Pd comerciales.
- Los espectros infrarrojos *in situ* registrados durante la electrooxidación del etanol demuestran la formación de carbonatos a bajos potenciales (30 mV), lo que indica la ruptura del enlace C-C del etanol ocurre en la superficie de los Pd *nanosheets* antes de que se nucleen OH<sub>ads</sub> en su superficie.
- Los acetatos son el principal producto de reacción a potenciales superiores a 250 mV, y la ruptura del enlace C-C del etanol.
- 
- Respecto a la electrooxidación de etanol en medio alcalino con catalizadores Pd/C y bimetalicos PdRu/C y PdNi/C:
  - La electrooxidación de etanol sobre Pd/C, PdRu/C y PdNi/C en electrolitos alcalinos tiene lugar a través de las vías C1 y C2, dependiendo del potencial al que se lleva a cabo la reacción. A bajos potenciales, los tres catalizadores son capaces de romper el enlace C-C del etanol dando como resultado la formación de especies C1, en su mayor parte, carbonatos. La vía de reacción C2 predomina a potenciales más altos y, por lo tanto, los acetatos son el principal producto durante la EOR.
  - El potencial al cual la electrooxidación del etanol vía la ruta C2 depende de la naturaleza de los electrocatalizadores. Los acetatos se observan a  $E \geq 480$  mV para los catalizadores bimetalicos PdRu/C y PdNi/C, debido a que la superficie de estos catalizadores es más oxofílica, nucleando OH<sub>ads</sub> a potenciales más bajos que la de Pd/C, el cual también produce acetatos como especie mayoritaria a  $E \geq 580$  mV.
  - En medio alcalino, al igual que con catalizadores basado en Pt, la acidificación del electrolito en las proximidades de la superficie del catalizador tiene lugar a altos potenciales (por encima de 700 mV), lo que conduce a la formación de productos como CO<sub>2</sub>, acetaldehído y ácido acético.
- Respecto a la EOR en medio neutro con catalizadores Pt/C y PtRu/C:
  - El Pt/C es un catalizador activo para la oxidación de CO<sub>ads</sub>, acetaldehído y etanol en medio neutro. Sin embargo, los potenciales de inicio de dichas reacciones son más positivos en medio neutro que en medio ácido (o alcalino). Este efecto se

debe al mayor sobrepotencial para la nucleación de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  en medio neutro que en el resto de electrolitos.

- Los espectros de FTIR recogidos durante la electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en Pt muestran como éste se adsorbe sobre la superficie de dos formas,  $\text{CO}_{\text{L}}$  y  $\text{CO}_{\text{B}}$ .
- Por espectroscopia infrarroja se ha identificado que la electrooxidación de acetaldehído en medio neutro tiene como producto principal el ácido acético a potenciales altos.
- En medio neutro, el enlace C-C del acetaldehído se rompe a potenciales bajos (por debajo de los 200 mV), pero no a potenciales tan bajos como en medio ácido.
- El enlace C-C de etanol se rompe en Pt/C a potenciales tan bajos como 50 mV, dando lugar a la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . En este medio, también a potenciales bajos,  $E \leq 400$  mV se forman especies acetilo, especie que no era apreciable en medio ácido. A potenciales mayores el producto principal es el acetaldehído, que para  $E \geq 800$  mV se oxida a ácido acético.
- El PtRu/C presenta un menor potencial de inicio de la electrooxidación del etanol que el Pt/C. El enlace C-C del etanol se rompe a  $E \leq 300$  mV formando  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en sus formas  $\text{CO}_{\text{L}}$  y  $\text{CO}_{\text{B}}$ . A potenciales mayores, el producto principal es el AAL, pero no se oxida, no habiendo AA.



