

## Efecto de aditivos orgánicos en la deposición de catalizadores Pt-Ru

SIEBEN, J.M.; DUARTE, M.M.E.; MAYER, C.E.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (I.N.I.E.C.) - Universidad Nacional del Sur  
Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: [jmsieben@uns.edu.ar](mailto:jmsieben@uns.edu.ar), [mduarte@criba.edu.ar](mailto:mduarte@criba.edu.ar), [cmayer@criba.edu.ar](mailto:cmayer@criba.edu.ar)

---

### RESUMEN

La codeposición simultánea de Pt y Ru sobre materiales de carbono se llevó a cabo potenciostáticamente a -0,5 V a partir de soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  en presencia de diferentes aditivos orgánicos: 1) etilenglicol, 2) etanol, 3) ácido fórmico, 4) citrato de sodio, 5) tartrato de sodio y 6)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . El proceso de electrodeposición fue influenciado termodinámicamente y cinéticamente por la presencia de los diferentes agentes estabilizantes. Los análisis SEM y AFM de los electrodos revelaron que el tamaño de las partículas y el área superficial activa de los catalizadores fueron notablemente afectados por la presencia de los agentes estabilizantes.

Las diferencias en el comportamiento de los diferentes aditivos orgánicos en las soluciones de electrodeposición pueden ser asociadas con los siguientes efectos: 1) capacidad del estabilizante para acomplejar al ión metálico, 2) la adsorción específica de las moléculas orgánicas que inhiben el crecimiento de las partículas, y 3) la capacidad reductora de los compuestos orgánicos (sólo para los tres primeros aditivos).

Los electrodos preparados con diferentes aditivos orgánicos presentan el siguiente orden decreciente de actividades catalíticas para la oxidación de metanol: citrato > tartrato > etanol >  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  > etilenglicol > ácido fórmico > sin estabilizante. Este comportamiento puede relacionarse con diferencias en el área superficial activa, tamaño de partícula y la estructura superficial del depósito metálico.

**Palabras claves:** Electrodeposición, catalizadores bimetalicos soportados Pt-Ru, aditivos orgánicos.

---

### Effect of organic additives on the deposition of Pt-Ru catalysts

#### ABSTRACT

The simultaneous codeposition of Pt and Ru on carbon materials was carried out potentiostatically at -0.5 V from  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and  $\text{RuCl}_3$  aqueous solutions in the presence of different organic additives: 1) ethylene glycol, 2) ethanol, 3) formic acid, 4) sodium citrate, 5) sodium tartrate and 6)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . The electrodeposition process was influenced thermodynamically and kinetically by the stabilizers. SEM and AFM analysis of the electrodes showed that both the particle size and the active surface area were notably affected by the presence of the stabilizing agents.

The different behaviour of the stabilizing agents may be associated with the following effects: (1) the capability of the stabilizing agent to complex the metal ions, (2) the specific adsorption of organic molecules which inhibits particle growth, and (3) the reduction capability of the organic compounds.

The electrodes prepared with different organic additives exhibit the following decreasing order of activities for methanol oxidation: citrate > tartrate > ethanol >  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  > ethylene glycol > formic acid > without stabilizer. This comportment can be related to differences in the active surface area, particle size and superficial structure of the metallic deposit.

**Keywords:** Electrodeposition, bimetallic Pt-Ru supported catalysts, organic additives.

---

## 1 INTRODUCCIÓN

La actividad catalítica de un sistema soportado depende principalmente de la dispersión del componente activo en la superficie de un soporte inerte. La efectiva utilización del catalizador sólo puede alcanzarse si las partículas metálicas se encuentran homogéneamente dispersas en el sustrato inerte con un adecuado tamaño, forma y rugosidad [1].

La preparación de catalizadores nanoestructurados por el uso de técnicas electroquímicas resulta muy ventajosa, debido a que la etapa fundamental de formación de las nanopartículas puede ser eficientemente controlada mediante la elección de un adecuado sobrepotencial y por la presencia de un determinado compuesto orgánico [2]. La cantidad de núcleos metálicos formados y el tamaño de las partículas son determinados principalmente por el sobrepotencial aplicado, mientras que el uso de agentes estabilizantes y acomplejantes orgánicos permite controlar el proceso de cristalización.

Los agentes estabilizantes y los acomplejantes orgánicos han sido utilizados para prevenir la aglomeración de partículas nanométricas de catalizadores metálicos, por ejemplo el EDTA, el ácido tartárico y el ácido cítrico han sido utilizados como inhibidores de crecimiento en la electrodeposición de plata, zinc, cobre, níquel y estaño [3,4]. Asimismo, la adición de un alcohol, como el etilenglicol, a la solución de electrodeposición puede prevenir y limitar la formación de aglomerados de partículas [5].

Este trabajo trata sobre la preparación por electrodeposición de catalizadores bimetalicos Pt-Ru soportados sobre telas de grafito activadas a partir de soluciones acuosas que contienen diferentes compuestos orgánicos de diferente naturaleza: a) compuestos acomplejantes ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , citrato (Cit) y tartrato (Tar) de sodio), y b) compuestos estabilizantes (etanol (EtOH), etilenglicol (EG) y ácido fórmico (AF)). El objetivo principal de este trabajo es estudiar la influencia de los diferentes compuestos orgánicos en la cinética de deposición, morfología y estructura de electrocatalizadores bimetalicos Pt-Ru utilizados como catalizadores para la reacción de oxidación de metanol.

## 2 EXPERIMENTAL

Como sustratos para el catalizador se utilizaron discos de carbono vítreo (GC) y tela de grafito (GC-10) de 0,07 y 1  $\text{cm}^2$  de área geométrica, respectivamente.

Los ensayos electroquímicos fueron realizados en celdas de vidrio de tres compartimentos utilizando un potencióstato PAR 273-A a temperatura ambiente manteniendo una atmósfera inerte de nitrógeno. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de Pt, mientras que un electrodo de calomel saturado (0,241 V vs. ENH) ubicado en un capilar de Luggin fue utilizado como electrodo de referencia. Todos los potenciales medidos están referidos a este electrodo.

La actividad catalítica de los electrodos en la oxidación de metanol fue medida a partir de una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por voltametría cíclica a 50  $\text{mV s}^{-1}$  comenzando a un potencial de 0 V y por ensayos cronoamperométricos a diferentes potenciales.

La morfología superficial del catalizador y el tamaño de partícula fueron analizados usando microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 100) y microscopía por fuerzas atómicas (AFM, Nanoscope Digital Instruments). La estructura de los electrodos fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD, Rigaku Dmax III C diffractometer, mientras que la composición del catalizador bimetalico fue determinada por espectroscopia de dispersión de energía (EDX). Se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (Agilent 8453) para confirmar la formación de especies complejas de Pt y Ru, y la formación de partículas coloidales en las soluciones empleadas. Para obtener los espectros UV-vis fue necesario diluir todas las muestras en una relación 1:50.

Antes de efectuar la deposición electroquímica de los metales, se realizó la activación electroquímica de los sustratos de carbono por medio de una polarización potenciostática anódica a 2 V durante 300 s, seguida por un barrido catódico de potenciales hasta -0,8 V a una velocidad de 5  $\text{mV s}^{-1}$ .

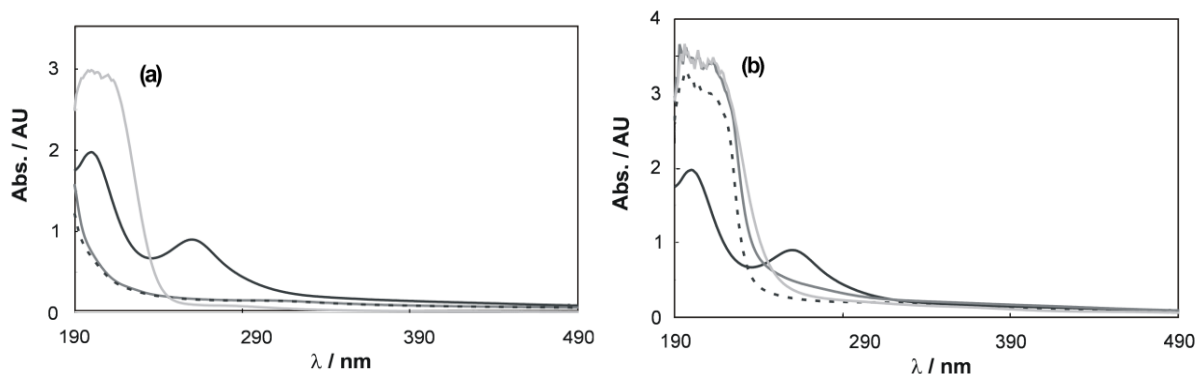
Los catalizadores fueron depositados por electrodeposición a temperatura ambiente utilizando soluciones diluidas de sales de platino y rutenio en medio ácido (2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 2 mM  $\text{RuCl}_3$  en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en combinación con un compuesto orgánico (0,2 M EG, 0,2 M EtOH, 0,2 M AF, 0,2 M Cit, 0,2 M Tar y 4 mM  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ). Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos de grado analítico y agua bidestilada.

La electrodeposición de los metales fue llevada a cabo potenciostáticamente a -0,5 V durante 900 s. Los electrodos fueron lavados con agua bidestilada y seguidamente, evaluados por voltametría cíclica entre -0,25 y 0,5 V a 50  $\text{mV s}^{-1}$  en una solución 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El área superficial activa de todos los catalizadores bimetalicos Pt-Ru fue determinada por deposición de Cu a subpotencial [6]. Los detalles experimentales del procedimiento utilizado se encuentran descritos en un trabajo reciente [7]. Las densidades de corriente para la actividad de oxidación del metanol son referidas al área superficial activa del catalizador.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1(a) y 1(b) muestran los cambios observados en los espectros UV-vis cuando diferentes agentes estabilizantes son agregados a la solución que contiene a los iones metálicos.



**Figura 1:** Espectros UV-vis de soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$  en presencia de diferentes compuestos orgánicos: (a) sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·) y AF (- · - ·); (b) sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (· · ·) y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (- · - ·).

En el espectro de la solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  sin estabilizador se observan dos picos de absorción en  $\sim 200$  y  $\sim 260$  nm, característicos de la absorción de los complejos  $\text{PtCl}_4^{-2}$  y  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , respectivamente [8,9]. El pico que aparece a 260 nm es el resultado de la transición de transferencia de carga desde el ligando al metal en los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$  [9]. Sin embargo, la absorción característica de los iones  $\text{Ru}^{+3}$  o de los hidroxocomplejos del rutenio en 436 nm [10] se encuentra ausente o enmascarada por la adsorción de los complejos de Pt a esa longitud de onda. Estas dos bandas de absorción características, desaparecen después de la adición de EG y EtOH. Este rasgo del espectro UV-vis confirma la formación de partículas coloidales de Pt-Ru [11].

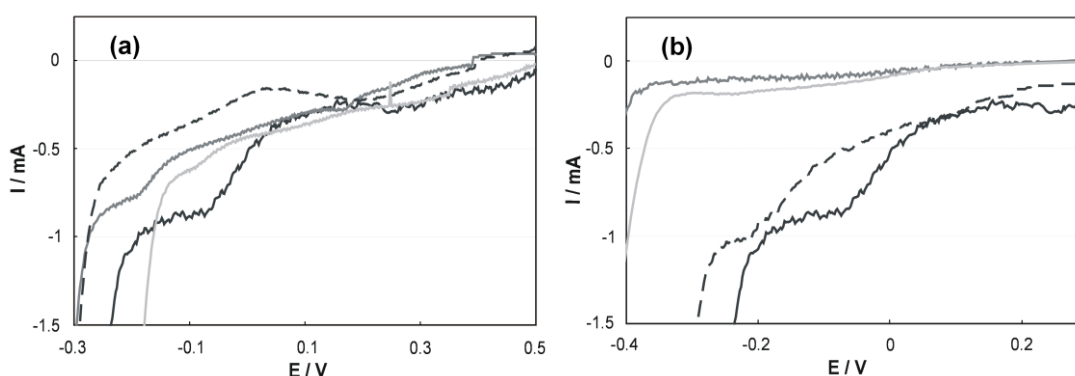
Por otro lado, la adición de AF a la solución de deposición genera la desaparición del pico a 260 nm, y la aparición de un nuevo pico de mayor intensidad a  $\sim 205$  nm. En realidad, este pico ancho parece ser la combinación de dos picos, uno centrado en 200 nm y el otro centrado en 212 nm. Posiblemente, el primer pico pueda ser atribuido a la formación de iones  $\text{PtCl}_4^{-2}$  producidos por la reducción parcial de los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , mientras que el segundo pico puede ser asociado con la absorbancia de las partículas coloidales de Pt [12,13].

En la Fig. 1(b) puede observarse que la banda característica a 260 nm desaparece después de la adición de Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , dando lugar a la aparición de una banda de absorción muy ancha entre 203-210 nm. Posiblemente, esta banda sea consecuencia de la formación de complejos de Pt con Cit, Tar, y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , los cuales actúan como ligandos polidentados desplazando a los iones cloruro de los iones complejos  $\text{PtCl}_6^{-2}$ . Los complejos de Pt formados con los ligandos polidentados son más estables en solución que los formados con los iones cloruro [14,15].

La Figura 2(a) muestra las curvas voltamétricas para la electrodeposición de Pt y Ru sobre GC-10 en un baño de electrodeposición que contiene  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sin agente estabilizante y con EG, EtOH y AF. En la solución sin estabilizante la deposición de Pt comienza cerca de 0,3 V y la corriente debida a la reacción aumenta cuando el potencial se desplaza hacia valores más negativos, convirtiéndose en un proceso controlado por transporte de masa a 0 V. La reducción del protón comienza cerca de -0,25 V y a potenciales más negativos ocurre simultáneamente con la reducción de Pt. La electrodeposición de Ru comienza a potenciales más negativos que el platino, cerca de 0 V, mientras que en las soluciones que contienen a los dos metales está favorecida cinéticamente por la electrodeposición de Pt [7].

Cuando se agregan los agentes estabilizantes a la solución de electrodeposición la corriente de deposición sufre una disminución, lo cual puede representar una inhibición en el proceso de deposición. La disminución de la corriente de deposición puede ser relacionada con la adsorción específica de las moléculas del estabilizador sobre las partículas metálicas [16]. Además, la adición de los compuestos estabilizantes a la solución produce una reducción en la concentración de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$ . Las partículas nanocoloidales de Pt

y Ru formadas por la reducción de los iones metálicos con EG, EtOH y AF producen una disminución en la concentración de los iones metálicos disponibles para electrodepositarse, lo cual da lugar a una disminución en la corriente de deposición, ya que el proceso de deposición es controlado por transferencia de masa. Durante la aplicación del campo eléctrico ocurre la deposición electroforética (EPD) de las nanopartículas coloidales de Pt y Ru en un proceso que involucra dos etapas: a) migración hacia el electrodo y b) deposición por superposición compleja de fenómenos electroquímicos y de agregación [17,18]. La etapa de migración depende de la concentración de las partículas en el seno de la solución, la distribución de tamaños, la conductividad del baño, la viscosidad y la densidad superficial de cargas [19]. Este proceso no puede ser observado en las curvas voltamétricas ya que no es faradáico. No obstante, la deposición electroforética es el proceso predominante cuando se agrega EG, EtOH y AF a la solución de deposición; ya que la mayoría de los iones metálicos en solución son reducidos por acción de los compuestos orgánicos dando lugar a la formación de partículas nanocoloidales. Dichas partículas se depositan por acción del campo eléctrico en un proceso de dos etapas como se menciono anteriormente.



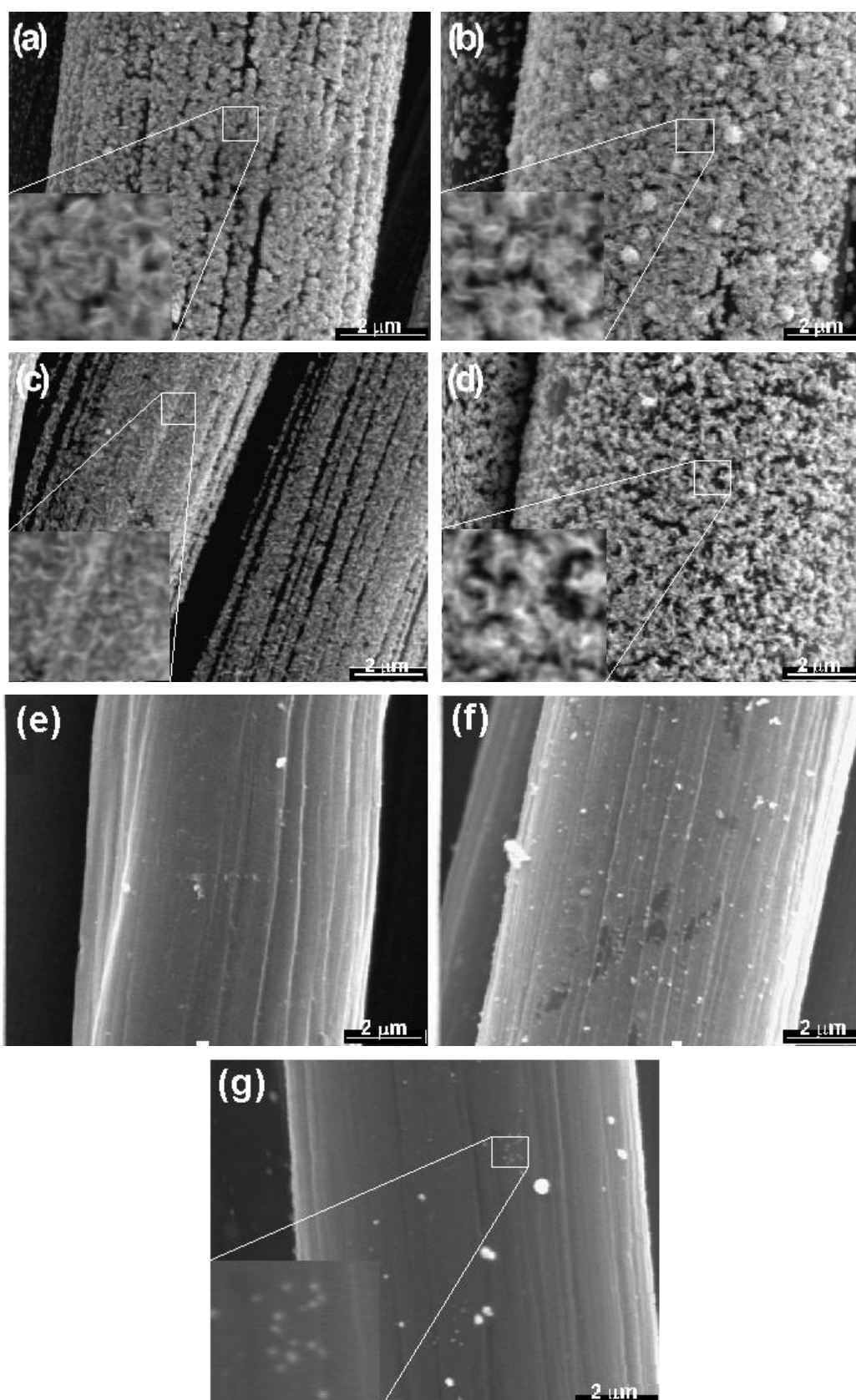
**Figura 2:** Curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10. (a) Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·) y AF (· · ·); (b) sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (· · ·) y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA (· · ·). Velocidad de barrido 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

Asimismo, la Figura 2(b) muestra las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10 utilizando Cit, Tar Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA en los baños de electrodeposición. El potencial al cual se produce la electrodeposición de los metales depende del electrolito. En presencia de un agente acomplejante el potencial de reducción de Pt (IV) y Ru (III) se desplaza hacia potenciales más negativos, debido a la formación de complejos mucho más estables entre los iones de Pt y Ru con los aniones polivalentes Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, lo que produce un aumento en el sobrepotencial de cristalización [20].

Puede observarse que la adición de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA solo produce una ligera disminución en la corriente de deposición, posiblemente debido a su baja concentración en la solución (debe notarse que la máxima solubilidad de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA en el baño de electrodeposición utilizado en este trabajo es de 4 mM). Por otro lado, la adición de Cit o Tar genera una fuerte disminución de la corriente, observándose además que el proceso de deposición de Pt y Ru se inicia a potenciales mucho más negativos. La disminución de la corriente puede deberse a la inhibición del proceso de deposición debido a la formación de complejos de Pt y Ru muy estables como fue observado por Oliveira *et al.* [21] para la electrodeposición de plata sobre GC utilizando Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA como agente estabilizante. Estos autores demostraron que los complejos formados presentaban muy bajos coeficientes de difusión lo que hacía más lenta la electrodeposición del metal. La disminución de la corriente durante el proceso de deposición también puede estar asociada a la adsorción específica de las moléculas de los agentes estabilizantes sobre las partículas metálicas dificultando el crecimiento de las cristalitas [16].

La composición atómica de los electrodos fue determinada por EDX. El contenido de Ru en la muestra sin acomplejante fue de alrededor del 20 % at., cantidades similares de Ru fueron determinadas para los electrodos preparados con EG y EtOH, mientras que para los electrodos preparados con AF fue de alrededor del 36 % at.. Por otro lado, el contenido de Ru en los electrodos preparados utilizando Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA como agentes acomplejantes fue cercano al 20 % at.

La Figura 3 muestra las micrografías SEM de los depósitos de Pt-Ru sobre GC-10. El método de electrodeposición utilizado genera islas rugosas con dendritas incipientes.



**Figura 3:** Imágenes SEM correspondientes a los depósitos bimetalicos Pt-Ru sobre GC-10. (a) Sin estabilizante, (b) EG, (c) EtOH, (d) AF, (e) Cit, (f) Tar y (g)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .

La formación de dendritas usualmente resulta de un proceso de deposición en las regiones donde la electrodeposición tiene lugar bajo control por transferencia de masa o control mixto. Este efecto acelera el crecimiento de las dendritas debido a la elevada velocidad de difusión de los iones metálicos en las puntas de las dendritas (similar al mecanismo de difusión en un microelectrodo [22,23], lo que da lugar a un proceso de nucleación secundaria [24].

**Tabla 1:** Tamaño medio de partícula, diámetro de cristalita y área superficial activa para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando diferentes estabilizantes.

Catalizadores	$d_p^a$ (SEM) / nm	$d_p^b$ (AFM) / nm	$d_c^c$ (XRD) / nm	$S^d$ / cm <sup>2</sup>
Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub>				
Sin estabilizador	100	100-125	30	61,81
EG	25	25	6	71,33
EtOH	25	25-50	7	92,76
AF	50	50	7	141,36
Cit	50	50-75	5	5,29
Tar	50	50-75	7	4,19
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	25-50	50	6	60,24

<sup>a</sup> Electrodo GC-10. <sup>b</sup> Electrodo GC. <sup>c</sup> Electrodo GC-10, tamaño de cristalita estimado usando la ecuación de Scherrer. <sup>d</sup> Determinado por Cu-UPD.  $d_p$ : tamaño medio de partícula.  $d_c$ : tamaño medio de cristalita.

La adición de agentes acomplejantes, agentes humectantes u otros aditivos dentro del baño de electrodeposición reduce la densidad de corriente en la punta de las dendritas [25] inhibiendo el proceso de formación/crecimiento de las mismas como es observado en las Figuras 3(e), (f) y (g). Las partículas son de menor tamaño que las observadas en la Figura 3(a), y algunas exhiben forma semiesférica, mientras que otras presentan formas irregulares.

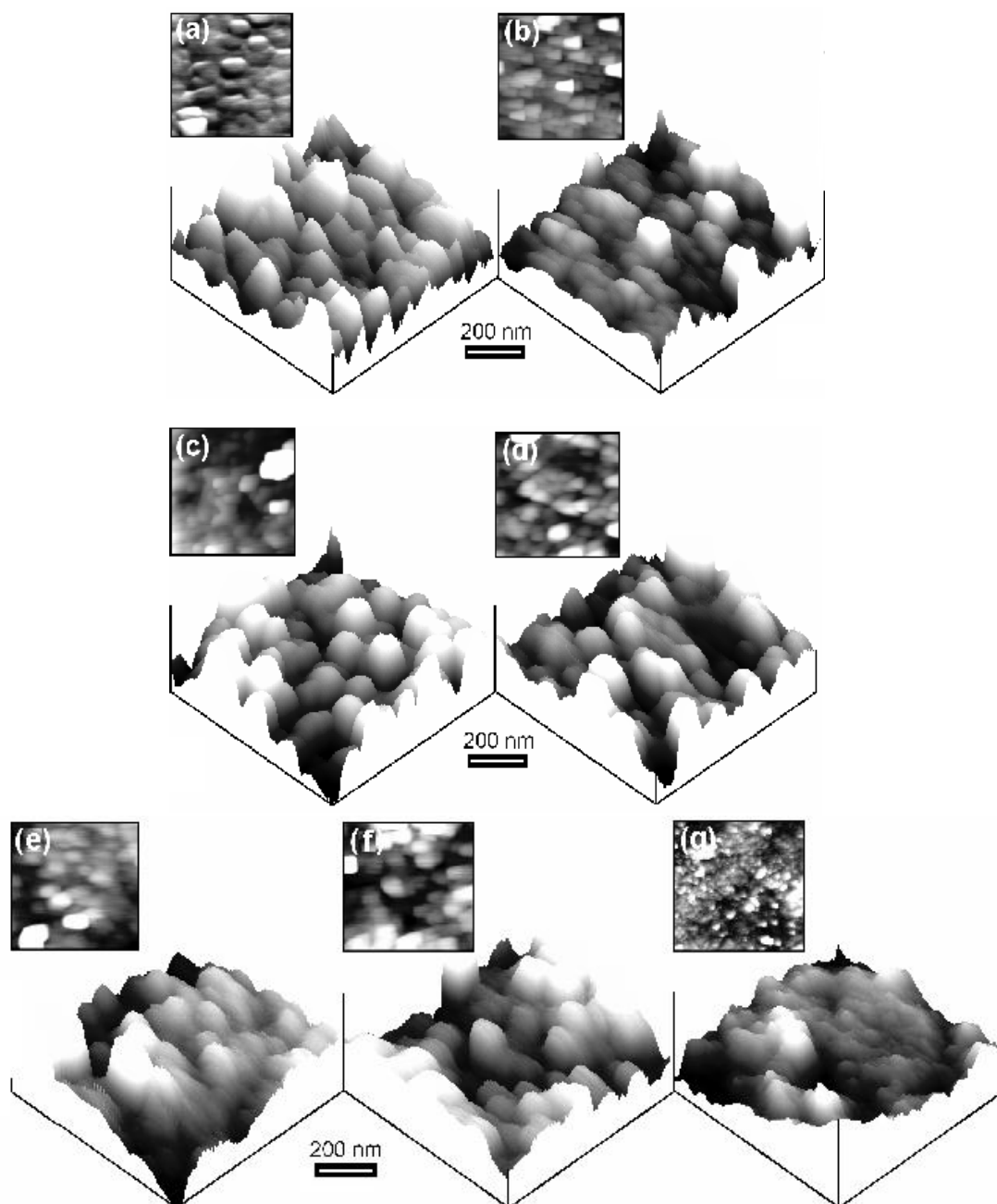
La Tabla 1 muestra que la adición de un agente estabilizante a la solución de electrodeposición tiene un efecto notable sobre el tamaño de las partículas. El diámetro promedio de las partículas disminuye tres veces con la adición de EG, EtOH y AF, mientras que disminuye dos veces con la adición de Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, en relación al electrodo preparado a partir de una solución sin estabilizador.

Del análisis de los espectros XRD se determinaron tamaños de cristalita entre 5 y 8 nm para los catalizadores que fueron preparados utilizando los agentes estabilizantes, mientras que en ausencia de ellos el tamaño medio de las cristalitas fue de 30 nm.

Por otro lado, se prepararon electrocatalizadores de Pt-Ru utilizando como material soporte carbono vítreo. Estos electrodos fueron empleados para estudiar los electrodepósitos bimetálicos por microscopía AFM (Figura 4).

Las imágenes AFM muestran la presencia de aglomerados metálicos constituidos por partículas de menor tamaño, con una elevada rugosidad superficial. Las partículas del catalizador se encuentran homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie del sustrato, de la misma forma que en los electrodos GC-10, pero no presentan la morfología dendrítica observada en las imágenes SEM. Esta diferencia es el resultado de la alteración de la imagen real de las partículas metálicas por efecto de la forma de la sonda de AFM. Los tamaños medios de partícula para todos los electrodos, determinados a partir de las imágenes AFM, son mostrados en la Tabla 1. Los valores medidos se encuentran en concordancia con aquellos determinados a partir de las micrografías SEM.

Cuando se adicionan estabilizantes al baño de electrodeposición se obtiene un notable efecto en el área superficial activa (Tabla 1). El área superficial activa para los diferentes electrocatalizadores sigue el siguiente orden: AF > EtOH > EG > sin estabilizador > Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA > Cit > Tar. Para los primeros tres compuestos (EtOH, EG y AF), el resultado obtenido puede ser racionalizado teniendo en cuenta una disminución en el tamaño de partícula y una distribución más homogénea del depósito de Pt-Ru sobre la superficie del sustrato debido a la adición de los estabilizantes al baño de deposición.



**Figura 4:** Imágenes AFM correspondientes a los depósitos bimetálicos Pt-Ru sobre GC. (a) Sin estabilizante, (b) EG, (c) EtOH, (d) AF, (e) Cit, (f) Tar y (g)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .

El valor del área superficial activa,  $S$ , para los electrodos preparados a partir de una solución que contiene  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  es similar al valor de  $S$  determinado para el electrodo preparado utilizando una solución sin acomplexante. Por otro lado, la adición de Cit o Tar no sólo provoca una disminución significativa en el tamaño de las partículas, sino que además produce una fuerte disminución en el área superficial activa. Este comportamiento, aunque contradictorio ya que se espera un aumento de  $S$  con la disminución del diámetro medio de las partículas, puede ser explicado considerando que el Cit o el Tar son estabilizantes más poderosos que el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  para la acomplexación de los iones de Pt y Ru en las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo, esto es la formación y crecimiento de núcleos metálicos se encuentra fuertemente inhibida. Esto puede inferirse de las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y

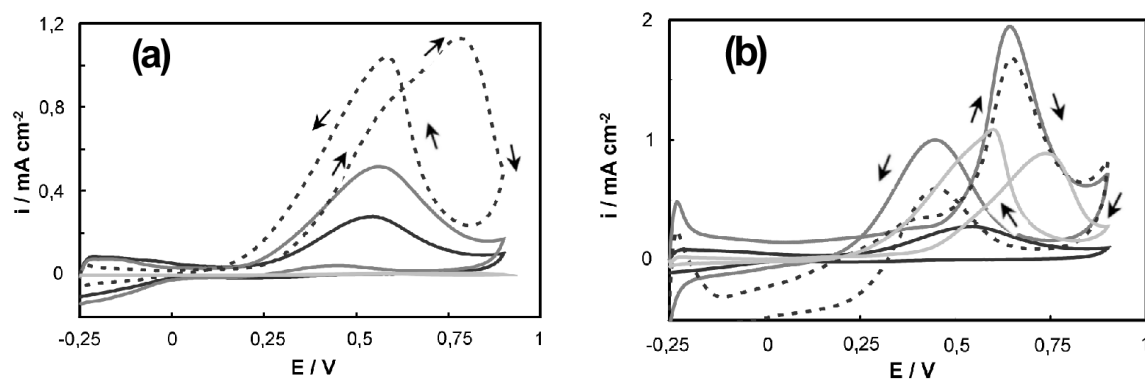
Ru sobre GC-10 (Figura 2(b)), que muestran que la deposición de Pt y Ru tiene lugar a potenciales mucho más negativos por efecto de la adición de Cit y Tar.

Las diferencias existentes en el proceso de codeposición de Pt y Ru en presencia de diferentes compuestos orgánicos pueden ser relacionadas con cuatro efectos diferentes: (1) la capacidad de los agentes estabilizantes para acomplejar a los iones metálicos, (2) la reducción de la polaridad de los electrolitos que mejora el proceso de intercambio de los iones Pt y Ru con los grupos oxigenados formados sobre la superficie del soporte, (3) la adsorción específica de las moléculas orgánicas sobre las partículas metálicas, y (4) el poder reductor de los compuestos orgánicos.

El primer punto está relacionado con la presencia de grupos funcionales, como carboxilo y amino (en el caso del EDTA), que pueden acomplejar a los iones metálicos o a las partículas coloidales gracias a la formación de quelatos [5]. Este efecto no es importante para EtOH, EG y AF debido a que la cantidad de grupos carboxílicos es muy reducida por la elevada acidez de la solución. Sin embargo, para Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  es el efecto que tiene mayor influencia sobre la deposición de los metales.

La tendencia de las moléculas orgánicas a desplazarse hacia la superficie del electrodo es favorecida por su naturaleza polar, siendo atraídas por la influencia de un fuerte campo eléctrico produciendo una elevada energía superficial en todo el sistema. La adsorción específica reversible de las moléculas en la superficie del electrodo inhibe la difusión superficial de los adátomos. Los pares de electrones libres de los grupos oxigenados de las moléculas orgánicas interactúan fuertemente con las partículas de Pt-Ru inhibiendo el crecimiento de las cristalitas, como ha sido observado para los sistemas nano-Cu/ácido cítrico [2], nano-Ni/sacarina [26], y nano-Ag/EDTA [21]. Este comportamiento puede ser relacionado con la repulsión electrostática inducida por los grupos carboxílicos desprotonados y los grupos hidroxílicos de los compuestos orgánicos adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas metálicas. No obstante, existen diferencias en la naturaleza de las especies que se pueden adsorber sobre las partículas del catalizador disperso y por ende diferencias en el efecto inhibitorio de crecimiento de las cristalitas. Dos características básicas van a determinar el proceso de adsorción: a) el tamaño de la molécula (efecto estérico) y b) el tipo de grupos funcionales (interacción electrostática). Por lo tanto, es de esperarse que las moléculas de mayor tamaño y con varios grupos carboxílicos desprotonados como Cit, Tar y EDTA generen mayor efecto de inhibición en el crecimiento de las partículas metálicas que las otras moléculas (EG, EtOH y AF) más pequeñas y en el caso de las dos primeras con sólo grupos -OH que van a interactuar con menor intensidad que los grupos -COO<sup>-</sup>.

La adición de EG (permitividad relativa,  $\epsilon_r = 37,8$ ), EtOH ( $\epsilon_r = 24$ ) y AF ( $\epsilon_r = 58,3$ ) puede reducir la conductividad iónica del electrolito [27]. Sin embargo este efecto es muy pequeño, aunque podría ser lo suficientemente importante como para influir en el tamaño de las partículas.



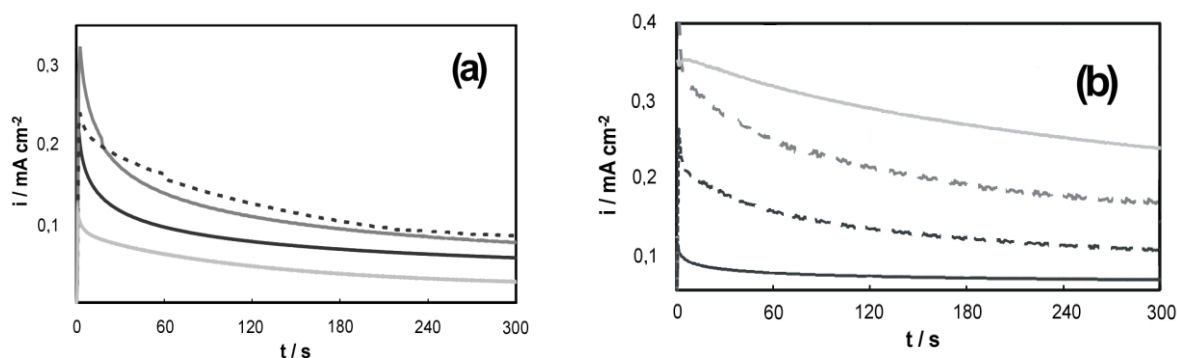
**Figura 5:** Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}/0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. (a) Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·) y AF (— · —); (b) Sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (· · ·) y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (— · —).

Las Figura 5(a) y 6(a) muestran los voltamogramas cíclicos registrados a una velocidad de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  y las curvas cronoamperométricas en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente para los electrodos Pt-Ru/GC-10 en presencia de EG, EtOH y AF. Los resultados correspondientes a la electrooxidación de metanol para los diferentes electrodos son resumidos en la Tabla 2.

Para el electrodo preparado utilizando EtOH la oxidación de metanol comienza a potenciales cercanos a 0,2 V, mientras que para los otros electrodos la reacción comienza a 0,25 V, esta pequeña



diferencia en el potencial al cuál comienza a tener lugar la reacción puede ser asociada con diferencias en la estructura morfológica de los depósitos. El comienzo de la oxidación del reactivo a potenciales bajos está asociado con la formación de especies hidroxiladas sobre los átomos de Ru, logrando que la disociación de las moléculas de agua se produzca a potenciales más negativos que en átomos de Pt, a través del llamado mecanismo bifuncional [28]. Los ensayos electroquímicos sugieren que el catalizador Pt-Ru/GC-10 preparado utilizando EtOH como estabilizante presenta la mayor actividad catalítica, seguido por el electrodo preparado utilizando EG como estabilizante.



**Figura 6:** Curvas cronoamperométricas a 0,4 V para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}/0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. (a) Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·) y AF (- · - ·); (b) Sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (· · ·) y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (- · - ·).

Además puede observarse que la actividad catalítica de los electrodos en la oxidación de metanol y el área superficial activa, aumentan con la disminución en el tamaño de las partículas del depósito bimetalico. No obstante, el diámetro de partícula no tiene influencia directa en la actividad de un catalizador pero si sobre parámetros como la densidad electrónica en la banda-d y la energía de adsorción del  $\text{CH}_3\text{OH}$  y sus intermediarios de reacción sobre Pt y de los grupos OH sobre Ru que si influyen en la actividad catalítica de los electrodos [29]. Sin embargo, esta buena correlación no es completamente satisfecha para los electrodos preparados utilizando AF. El comportamiento anómalo observado para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando AF como estabilizante son consecuencia de un mayor contenido de Ru (36 % at.) en el catalizador. Se conoce que aleaciones bimetalicas Pt-Ru con bajo contenido de Ru (entre 10 y 20 % at.) exhiben el mejor rendimiento en la reacción de oxidación de metanol a temperatura ambiente [30]. Altos contenidos de Ru disminuyen la cantidad de sitios superficiales posibles donde tiene lugar la reacción de adsorción de metanol, reduciendo la actividad del catalizador. Estos resultados pueden ser fácilmente explicados usando la interpretación estadística del mecanismo bifuncional de Pt-Ru sugerido por Gasteiger *et al.* [30].

Las Figs. 5(b) y 6(b) muestran los espectros voltaméricos y las curvas cronoamperométricas a 0,4 V registrados en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  en medio ácido para los electrodos preparados con diferentes soluciones como se muestra en la Tabla 2. La oxidación de metanol comienza a alrededor de 0,2 V. El electrodo Pt-Ru/GC-10 preparado utilizando Cit como estabilizante es el que presenta la mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol, seguido por el electrodo preparado utilizando Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  como estabilizantes. Además, puede observarse que la actividad de los electrodos preparados con Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  presentan actividades catalíticas diez, ocho y cuatro veces superior que la actividad catalítica de los electrodos preparados sin agente estabilizante, respectivamente.

Las diferencias existentes entre los electrodos se encuentran notablemente relacionadas con el tamaño de las partículas del depósito bimetalico Pt-Ru y una excelente dispersión de las mismas sobre la superficie del sustrato carbonoso. Los electrodos preparados usando Cit y Tar como agentes estabilizantes presentan las áreas superficiales activas más pequeñas, con depósitos bimetalicos constituidos por partículas pequeñas.

Por otro lado, los electrodos preparados utilizando  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  como estabilizante presentan el menor tamaño de partícula, pero con áreas superficiales mucho mayores que las determinadas para los electrodos anteriormente mencionados. La disparidad observada en la actividad catalítica de los electrodos puede ser asociado a diferencias en la morfología, tamaño de partícula, área superficial activa, estructura cristalina y composición superficial del depósito bimetalico.

**Tabla 2:** Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10.

Datos tomados de los voltamogramas cíclicos y de las curvas cronoamperométricas.

Electrodo Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10	S / cm <sup>2</sup>	i <sub>p</sub> <sup>\$</sup> / mA cm <sup>-2</sup>	i <sub>p</sub> <sup>#</sup> / mA cm <sup>-2</sup>	i <sub>0,3 v</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	i <sub>0,4 v</sub> / mA cm <sup>-2</sup>
Sin estabilizante	61,8	17,0	0,28	0,027	0,064
EG	71,3	37,0	0,52	0,032	0,088
EtOH	92,8	104,3	1,12	0,043	0,094
AF	141,4	53,0	0,37	0,015	0,033
Cit	5,3	10,3	1,95	0,201	0,264
Tar	4,2	7,1	1,68	0,157	0,187
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	60,2	58,2	0,97	0,104	0,143

<sup>\$</sup> Por unidad de área geométrica. <sup>#</sup> Por unidad de área superficial activa

Asimismo, las diferencias en la actividad catalítica entre catalizadores que poseen tamaños de partículas y composición similar pueden tener diferentes orígenes. Las diferencias en el rendimiento pueden ser atribuidas a cambios en la morfología [31], orientación preferencial en una dada dirección cristalográfica [32], interacciones con el material soporte [29], o la presencia de una variedad de especies químicas (aleaciones bimetalicas Pt-Ru, óxidos de Ru, óxidos de Pt, Ru metálico, y mezclas de óxidos Pt-Ru) [33]. En este caso, es posible que la presencia de agentes acomplejantes originen diferencias en la morfología de las partículas y en la composición superficial.

Por ejemplo, el agregado de estabilizantes y acomplejantes podría generar la formación de gran cantidad de sitios conocidos como “bordes de grano” que dan lugar a la formación de estructuras multigranulares compuestas por partículas nanométricas. Estas discontinuidades en los planos cristalinos pueden actuar de forma similar a los sitios de baja coordinación (escalones y codos) en monocristales y otras superficies extendidas, los cuales exhiben muy elevada actividad catalítica para la oxidación de metanol [34]. Además las reacciones superficiales requieren una orientación geométrica específica y una apropiada configuración atómica en la superficie que les permita a los reactivos encontrarse en una situación adecuada para enlazarse, por ejemplo Hoster *et al.* [35] observó que el perímetro de islas de Ru sobre una superficie de Pt(111) tiene influencia en la oxidación de metanol.

#### 4 CONCLUSIONES

La adición de diferentes agentes estabilizantes al baño de electrodeposición produce una notable reducción en el tamaño de las partículas. Dentro de los agentes estabilizantes podemos diferenciar dos comportamientos diferentes: EG, EtOH y AF producen un aumento en el área superficial activa de los depósitos, mientras que Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA producen una disminución en los valores de S. Esta disminución puede asociarse con la elevada estabilidad de los complejos formados con los iones metálicos, esto es Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA inhiben la electrodeposición de Pt y Ru fuertemente.

La evaluación de la actividad catalítica de los electrodos preparados con diferentes aditivos en la oxidación de metanol muestra el siguiente orden decreciente: citrato > tartrato > etanol > Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA > etilenglicol > ácido fórmico > sin estabilizante. Este comportamiento se relaciona con diferencias en el área superficial activa, tamaño de partícula, dispersión de las partículas metálicas sobre el sustrato, estructura superficial y composición del depósito metálico.

#### 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCYT, CIC y SECyT UNS, Argentina por el soporte financiero del presente trabajo. J.M.S. agradece al CONICET el otorgamiento de una beca postdoctoral.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] FRELINK, T., VISSCHER, W., VAN VEEN, J.A.R., “Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 382, pp. 65-72, 1995.
- [2] NATTER, H., HEMPELMANN, R., “Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature, and pH”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, pp. 19525-19532, 1996.
- [3] GUAUS, E., TORRENT-BURGUÉS, J., “Tin–zinc electrodeposition from sulphate–tartrate baths”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 575, pp. 301-309, 2005.
- [4] ZARKADAS, G.M., STERGIU, A., PAPANASTASIOU, G.G., “Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO<sub>3</sub> solutions”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 5022-5031, 2005.
- [5] BOCK, C., PAQUET, C., COUILLARD, M., BOTTON G.A., MACDOUGALL, B.A., “Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, pp. 8028-8037, 2004.
- [6] GREEN, C.L., KUCERNAK, A., “Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. unsupported catalysts”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, pp. 1036-1047, 2002.
- [7] SIEBEN, J.M., DUARTE, M.M.E., MAYER, C.E., “Supported Pt and Pt-Ru catalysts prepared by potentiostatic electrodeposition for methanol electrooxidation”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, pp. 483-490, 2008.
- [8] RAVADULLAR, J.F., VERGARA, M.C., BLANCO, M.C., LÓPEZ-QUINTELA, M.A., RIVAS, J., “Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, pp. 8997-9004, 1997.
- [9] TERANASHI, T., HOSOE, M., TANAKA, T., MIYAKE, M., “Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, pp. 3818-3827, 1999.
- [10] PÂRVULESCU, V.I., COMAN, S., PALADE, P., MACOVEI, D., TEODORESCU, C.M., FILOTI, G., MOLINA, R., PONCELET, G., WAGNER, F.E., “Reducibility of ruthenium in relation with zeolite structure”, *Applied Surface Science*, v. 141, pp. 164-176, 1999.
- [11] CHEN, S., KIMURA, K., “Synthesis of thiolate-stabilized platinum nanoparticles in protolytic solvents as isolable colloids”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, pp. 5397-5403, 2001.
- [12] CHEN, Ch.-W., TAKEZAKO, T., YAMAMOTO, K., SERIZAWA, T., AKASHI, M., “Poly(N-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperature-responsive behavior in aqueous solution”, *Colloids and Surfaces A*, v. 169, pp. 107-116, 2000.
- [13] ZHOU, Z., ZHOU, W., WANG, S., WANG, G., JIANG, L., LI, H., XIN, Q., “Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes”, *Catalysis Today*, v. 93-95, pp. 523-528, 2004.
- [14] BAILAR, J.C. Jr., *The Chemistry of the Coordination Compound*, London, Ed. Chapman & Hall, 1956.
- [15] GERLOCH, M., CONSTABLE, E.C., *Transition Metal Chemistry*, Germany, Ed. VHC, 1994.
- [16] WANG, H., ZHAO, Y., JUSYS, Z., BHEM, R.J., “Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn catalysts—A comparative DEMS study”, *Journal of Power Sources*, v. 155, pp. 33-46, 2006.
- [17] ISRAELACHVILI, N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, Academic Press Ed., pp. 248, 1992.
- [18] BOUYER, F., FOISSY, A., “Electrophoretic deposition of silicon Carbide”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, pp. 2001-2010, 1999.

- [19] VARGAS, T., VARMA, R., In: Varma R., (ed.), *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, New York, John Wiley & Sons Ed., pp. 717, 1991.
- [20] HONG, B., JIANG, Ch.-H., WANG, X.-J., “Influence of complexing agents on texture formation of electrodeposited copper”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 7449-7452, 2007.
- [21] DE OLIVEIRA, G.M., BARBOSA L.L., BROGGI, R.L., CARLOS, I.A., “Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, pp. 151-158, 2005.
- [22] BARD, A.J., FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York, Wiley & Sons Ed., pp. 143, 1980.
- [23] FLEISCHMANN, M., PONS, S., ROLISION, D.R., SCHMIDT, P.P., In: Datatech Systems Inc. (ed.), *Scientific Publishing Division*, 1987.
- [24] GAVRILOV, A.N., PETRII, O.A., MUKOVNIN, A.A., SMIRNOVA, N.V., LEVCHENKO, T.V., TSIRLINA, G.A., “Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 2775-2784, 2007.
- [25] DIGGLE, J.W., DAMJANOVIC, A., “The electrocrystallization of zinc dendrites in high-purity, and inhibitor doped, alkaline zincate solutions”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 117, pp. 65-68, 1970.
- [26] NATTER, H., SCHMELZER, M., HEMPELMANN, R., “Nanocrystalline nickel and nickel-copper-alloys: Synthesis, characterization and thermal stability”, *Journal of Materials Research*, v. 13, pp. 1186-1197, 1998.
- [27] TSAI, M.-Ch., YEH, T.-K., TSAI, Ch.-H., “An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum–ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation”, *Electrochemistry Communications*, v. 8, pp. 1445-1452, 2006.
- [28] WATANABE, M., MOTOO, S., “Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, pp. 267-273, 1975.
- [29] MUKERJEE, S., “Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 20, pp. 537-548, 1990.
- [30] GASTEIGER, H.A., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N., CAIRNS, E.J., “Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, pp. 12020-12029, 1993.
- [31] LIMA, F.H.B., LIZCANO-VALBUENA, W.H., TEXEIRA-NETO, E., NART, F.C., GONZALEZ, E.R., TICIANELLI, E.R., “Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 52, pp. 385-393, 2006.
- [32] CHRZANOWSKI, W., WIECKOWSKI, A., “Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis”, *Langmuir*, v. 14, pp. 1967-1970, 1998.
- [33] DINH, H.N., REN, X., GARZÓN, F.H., ZELENAY, P., GOTTESFELD, S., “Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 491, pp. 222-233, 2000.
- [34] GAVRILOV, A.N., SAVINOVA, E.R., SIMONOV, P.A., ZAIKOVZKII, V.I., CHEREPANOVA, S.V., TSIRLINA, G.A., PARMON, V.N., “On the influence of the metal loading on the structure of carbon-supported PtRu catalysts and their electrocatalytic activities in CO and methanol electrooxidation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, pp. 5476-5489, 2007.
- [35] HOSTER, H.E., BERGBREITER, A., ERNE, P.M., HAGER, T., RAUSCHER, H., BEHM, R.J., “Pt<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>/Ru(0001) surface alloys - formation and atom distribution”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, pp. 3812-3823, 2008.