

UTILIZACIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS PARA LA PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS Pt-Ru

Juan M. Sieben
jmsieben@uns.edu.ar
Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur
Marta M.E. Duarte
mduarte@criba.edu.ar.
Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur
de Buenos Aires (CIC).
Carlos E. Mayer
cmayer@uns.edu.ar
Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur

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 H_2PtCl_6 y $RuCl_3$ en presencia de diferentes aditivos orgánicos: 1) etilenglicol, 2) etanol, 3) ácido fórmico, 4) citrato de sodio, 5) tartrato de sodio y 6) Na_2H_2EDTA . 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). Se evaluó la actividad catalítica de los electrodos preparados con diferentes aditivos en la oxidación de metanol obteniéndose el siguiente orden decreciente: citrato > tartrato > etanol > Na_2H_2EDTA > 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 Clave: Electrodeposición, Catalizadores bimetalicos soportados Pt-Ru, Aditivos orgánicos

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF BIMETALLIC Pt-Ru SUPPORTED CATALYSTS USING ORGANIC ADDITIVES

Abstract. The simultaneous codeposition of Pt and Ru on carbon materials was carried out potentiostatically at -0.5 V using H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ aqueous solutions in presence of different organic additives: 1) ethylene glycol, 2) ethanol, 3) formic acid, 4) sodium citrate, 5) sodium tartrate and 6) Na_2H_2EDTA . The electrodeposition process was influenced thermodynamically and kinetically by the stabilizers. SEM and AFM analysis of the electrodes showed that the particle size and the active surface area were notably influenced by the stabilizing agents.

The dissimilar 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 that inhibits the particle growth, and (3) the reduction capability of the organic compounds.

The catalytic activity of the electrodes synthesized with the different additives in the methanol oxidation reaction obtaining the following decreasing order: citrate > tartrate > ethanol > Na_2H_2EDTA > ethylene glycol > formic acid > without stabilizer. This comportment can be related to the 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 (Frelink et al., 1995). 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 (Natter et al., 1996). 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 (Guaus et al., 2005; Zarkadas et al. 2005). Asimismo, la adición de un alcohol, como el etilenglicol, a la solución de electrodeposición puede prevenir y limitar la formación de aglomerados de partículas (Bock et al., 2004). Este proyecto 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 (Na₂H₂EDTA, 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 cm² de área geométrica, respectivamente. Los ensayos electroquímicos fueron realizados en celdas de vidrio de tres compartimentos utilizando un potenciostato 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 CH₃OH en 0,5 M H₂SO₄ por voltametría cíclica a 50 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 microscopia electrónica de barrido (SEM, JEOL 100) y microscopia 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 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 H₂PtCl₆ + 2 mM RuCl₃ en 0,5 M H₂SO₄) 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 Na₂H₂EDTA). Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos de grado analítico y agua bidestilada.

La electrodeposición de los metales fue llevada a cabo potencioestáticamente 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 mV s $^{-1}$ en una solución $0,5$ M H $_2$ SO $_4$. Todas las muestras analizadas por EDX presentan una composición de Ru cercana a 25 % at.. El área superficial activa de todos los catalizadores bimetálicos Pt-Ru fue determinada por deposición de Cu a subpotencial (Green et al., 2002). Los detalles experimentales del procedimiento utilizado se encuentran descriptos en un trabajo reciente (Sieben et al., 2008). Las densidades de corriente para la actividad de oxidación del metanol son referidas al área superficial activa del catalizador.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

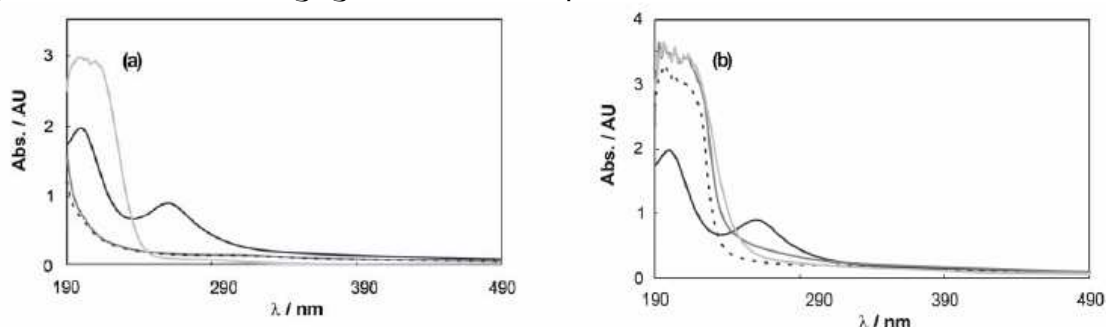


Figura 1 Espectros UV-vis de soluciones de H $_2$ PtCl $_6$ + RuCl $_3$ en presencia de diferentes compuestos orgánicos: (a) sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·), y AF (- · -); (b) sin acomplexante (—), Cit (---), Tar (· · ·), y Na $_2$ H $_2$ EDTA (- · -).

En el espectro de la solución de H $_2$ PtCl $_6$ y RuCl $_3$ sin estabilizador se observan dos picos de absorción en ~ 200 y ~ 260 nm, característicos de la absorción de los complejos PtCl $_4$ -2 y PtCl $_6$ -2, respectivamente (Ravadullar et al., 1997; Teranashi et al., 1999). 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 PtCl $_6$ -2 (Teranashi et al., 1999). Sin embargo, la absorción característica de los iones Ru $^{+3}$ o de los hidroxocomplejos del rutenio en 436 nm (Pârvaescu et al., 1999) 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 (Chen et al., 2001). 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 ~ 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 PtCl $_4$ -2 producidos por la reducción parcial de los iones PtCl $_6$ -2, mientras que el segundo pico puede ser asociado con la absorbancia de las partículas coloidales de Pt (Chen et al., 2000; Zhou et al. 2004). En la Fig. 1(b) puede observarse que la banda característica a 260 nm desaparece después de la adición de Cit, Tar y Na $_2$ H $_2$ 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 Na $_2$ H $_2$ EDTA, los cuales actúan como ligandos polidentados desplazando a los iones cloruro de los iones complejos PtCl $_6$ -2. Los complejos de Pt formados con los ligandos polidentados son más estables en solución que los formados con los iones cloruro (Bailar Jr., 1956; Gerloch et al., 1994). La Fig. 2(a) muestra las curvas voltamétricas para la electrodeposición de Pt y Ru sobre GC-10 en un baño de electrodeposición que contiene H $_2$ PtCl $_6$, RuCl $_3$ y H $_2$ SO $_4$ sin agente estabilizante y con EG, EtOH y AF. En todas las soluciones 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 (Sieben et al., 2008). 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 (Wang et al., 2006). Además, la adición de los compuestos estabilizantes a la solución produce una reducción en la concentración de H_2PtCl_6 y $RuCl_3$. 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: un proceso de migración hacia el electrodo y una etapa de deposición que tiene lugar por una superposición compleja de los fenómenos electroquímicos y de agregación (Israelachvili, 1992; Bouyer et al., 1999). 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 (Vargas et al., 1991). Este proceso no puede ser observado en las curvas voltamétricas ya que no es faradáico. No obstante, hasta el momento, no resulta claro cual de los dos mecanismos es el predominante, el de electrodeposición o el electroforético, y esto será objeto de estudio en el futuro.

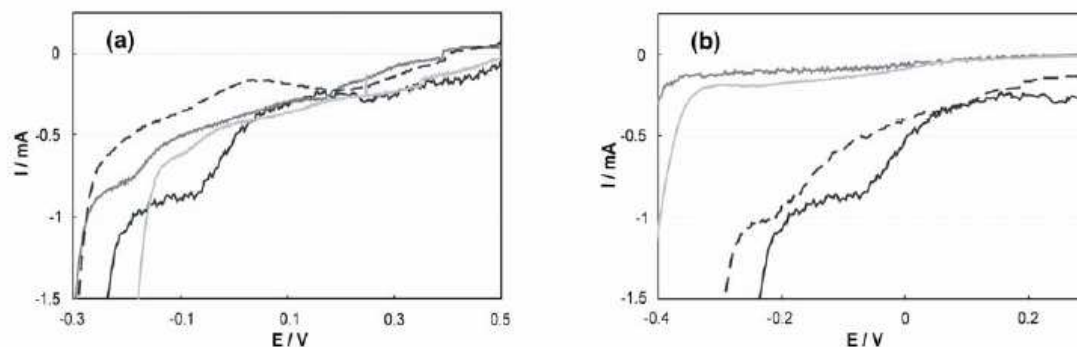


Figura 2 Curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10. (a) Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (···), y AF (- · - ·); (b) sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (···), y Na_2H_2EDTA (- · - ·). Velocidad de barrido $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Asimismo, la Fig. 2(b) muestra las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10 utilizando Cit, Tar Na_2H_2EDTA 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 polidentados Cit, Tar y Na_2H_2EDTA , lo que produce un aumento en el sobrepotencial de cristalización (Hong et al., 2007). Puede observarse que la adición de Na_2H_2EDTA 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_2H_2EDTA 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. (2005) para la electrodeposición de plata sobre GC utilizando Na_2H_2EDTA 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 (Wang et al., 2006).

La Fig. 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.

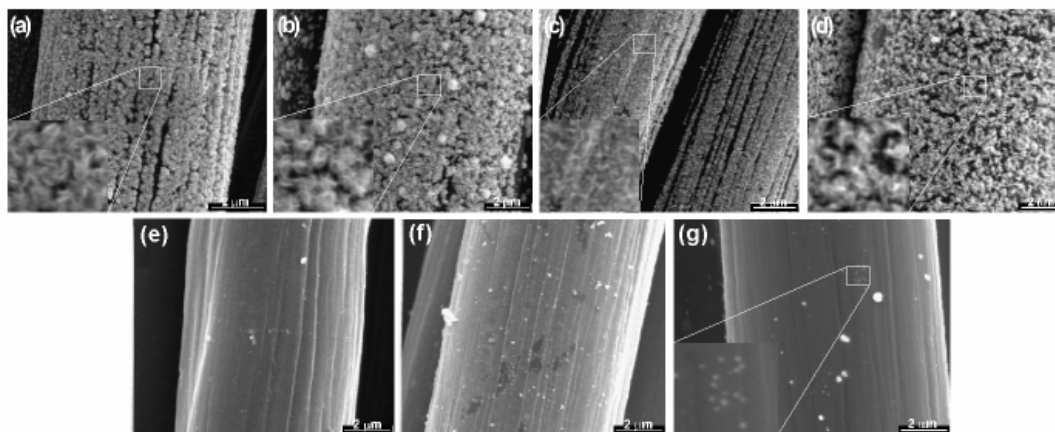


Figura 3 Imágenes SEM correspondientes a los depósitos bimetálicos Pt-Ru sobre GC-10. (a) Sin estabilizante, (b) EG, (c) EtOH, (d) AF, (e) Cit, (f) Tar, y (g) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

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 (Bard et al., 1980; Fleischmann et al., 1987)), lo que da lugar a un proceso de nucleación secundaria (Gavrilov et al., 2007).

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

Catalizadores $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$	d^a (SEM) / nm	d^b (AFM) / nm	d^c (XRD) / nm	S^d / cm^2
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
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	25-50	50	6	60,24

^a Electrodo GC-10. ^b Electrodo GC. ^c Electrodo GC-10, calculado usando la ecuación de Scherrer. ^d Determinado por Cu-UPD.

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 (Diggle et al., 1971) inhibiendo el proceso de formación/crecimiento de las dendritas como es observado en las Figs. 3(e), (f) y (g). Las partículas son de menor tamaño que las observadas en la Fig. 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 Na₂H₂EDTA, en relación al electrodo preparado a partir de una solución sin estabilizador. Del análisis de los espectros XRD se determinaron tamaños de partícula 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 partículas fue de 30 nm.

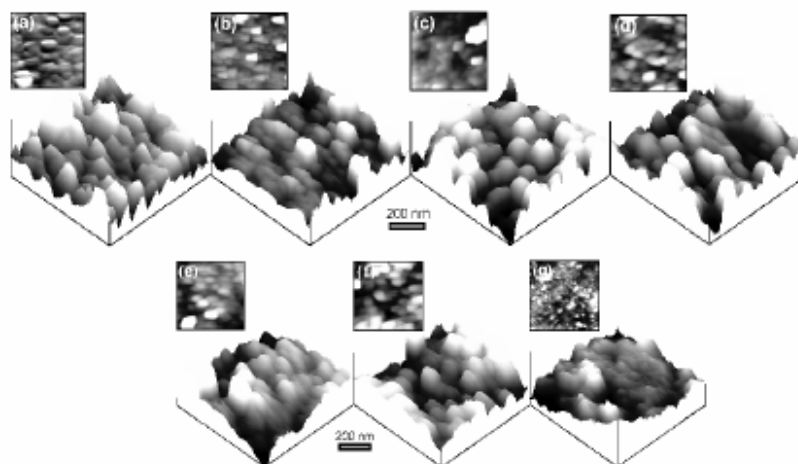


Figura 4 Imágenes AFM correspondientes a los depósitos bimetálicos Pt-Ru sobre GC. (a) Sin estabilizante, (b) EG, (c) EtOH, (d) AF, (e) Cit, (f) Tar, y (g) Na₂H₂EDTA.

Por otro lado, se prepararon electrocatalizadores de Pt-Ru utilizando como material soporte carbono vítreo. Estos electrodos fueron empleados para estudiar los electrodepositos bimetálicos por microscopía AFM (Fig. 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 > Na₂H₂EDTA > 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.

El valor del área superficial activa, *S*, para los electrodos preparados a partir de una solución que contiene Na₂H₂EDTA 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 puede ser explicado considerando que el Cit o el Tar son estabilizantes más poderosos que el Na₂H₂EDTA para la acomplexación de los iones de Pt y Ru en las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo. Esto puede inferirse de las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10 (Fig. 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.

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 (Bock et al., 2004). 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 Na₂H₂EDTA es el efecto que tiene mayor influencia sobre la deposición de los metales. 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 (Natter et al. 1996), nano-Ni/sacarina (Natter et al., 1998), y nano-Ag/EDTA (Oliveira et al., 2005). 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 (Tsai et al., 2006). Sin embargo este efecto es muy pequeño, aunque podría ser lo suficientemente importante como para influir en el tamaño de las partículas. La Fig. 5(a) muestra los voltamogramas cíclicos registrados a una velocidad de 50 mV s⁻¹ en una solución 1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente para los electrodos Pt-Ru/GC-10. Los resultados correspondientes a la electrooxidación de metanol para los diferentes electrodos son resumidos en la Tabla 2.

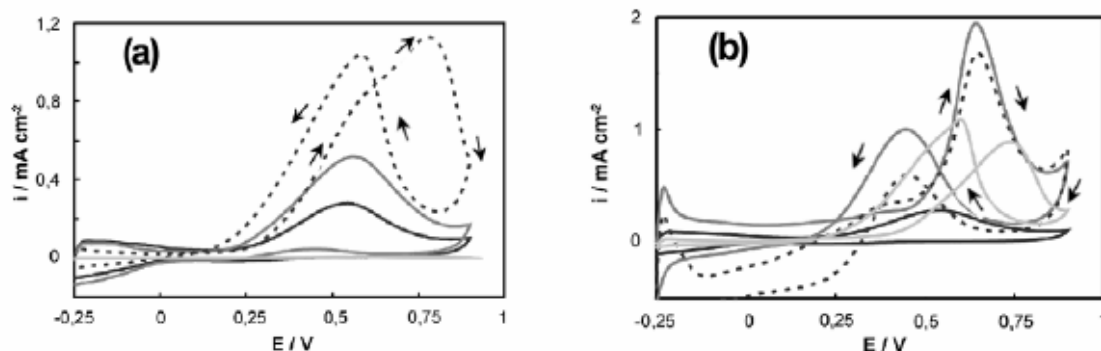


Figura 5 Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M CH₃OH/0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente. (a) Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (· · ·), y AF (- · -); (b) Sin acomplejante (—), Cit (---), Tar (· · ·), y Na₂H₂EDTA (- · -).

Tabla 2 Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10. Datos tomados de los voltamogramas cíclicos.

Electrodo	S / cm ²	i _p [§] / mA cm ⁻²	i _p [#] / mA cm ⁻²	E _p / V
Pt _{0,75} Ru _{0,25} /GC-10				
Sin estabilizante	61,8	17,0	0,28	0,55
EG	71,3	37,0	0,52	0,56
EtOH	92,8	104,3	1,12	0,65
AF	141,4	53,0	0,37	0,57
Cit	5,3	10,3	1,95	0,65
Tar	4,2	7,1	1,68	0,65
Na ₂ H ₂ EDTA	60,2	58,2	0,97	0,75

§ Por unidad de área geométrica. # Por unidad de área superficial activa

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 esta 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 (Watanabe et al., 1975). Los espectros voltamétricos 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.

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 bimetálico. Sin embargo, esta buena correlación no es completamente satisfecha para los electrodos preparados utilizando AF. Este efecto anómalo puede ser consecuencia de una baja rugosidad superficial de las partículas constituyentes del depósito metálico. Por lo tanto, para considerar la actividad catalítica de un electrodo es necesario tener en cuenta tanto el área superficial activa como el tamaño de partícula y no solo uno de ellos. Sin embargo, la actividad de los electrodos preparados con diferentes agentes estabilizantes no puede ser explicada en función del tamaño de partícula y del área superficial activa. Probablemente estas diferencias puedan ser debidas a cambios en la composición superficial y/o en la estructura cristalina de los depósitos (Mukerjee, 1990).

La Fig. 5(b) muestra los espectros voltamétricos registrados en una solución 1 M CH₃OH 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 Na₂H₂EDTA como estabilizantes. Además, puede observarse que la actividad de los electrodos preparados con Cit, Tar y Na₂H₂EDTA 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 bimetálico Pt-Ru. Los electrodos preparados usando Cit y Tar como agentes estabilizantes presentan las áreas superficiales activas más pequeñas, con depósitos bimetálicos constituidos por partículas pequeñas. Por otro lado, los electrodos preparados utilizando Na₂H₂EDTA 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 de los depósitos bimetálicos. 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 (Lima et al., 2006), orientación preferencial en una dada dirección cristalográfica (Chrzanowski et al., 1998), interacciones con el material soporte (Mukerjee, 1990), o la presencia de una variedad de especies químicas (aleaciones bimetálicas Pt-Ru, óxidos de Ru, óxidos de Pt, Ru metálico, y mezclas de óxidos Pt-Ru) (Dinh et al., 2000). En este caso, es posible que la presencia de agentes acomplejantes originen diferencias en la morfología de las partículas y en la composición superficial.

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 Na₂H₂EDTA producen una disminución en los valores de S. 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 > Na₂H₂EDTA > etilenglicol > ácido fórmico > sin estabilizante. Este comportamiento se relaciona con diferencias en el área superficial activa, tamaño de partícula y la estructura superficial del depósito metálico.

Derechos Reservados Los autores somos los únicos responsables por lo publicado en este trabajo.
Agradecimientos Los autores agradecen a ANCYPT, CIC y SECYT-UNS por el aporte financiero. J.M.S. agradece la beca doctoral otorgada por CONICET.

REFERENCIAS

- Bailar J. C. Jr., 1956. *The Chemistry of the Coordination Compound*. Chapman & Hall, London.
- Bard A. J., Faulkner L. R., 1980. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley & Sons, New York pp. 143.
- Bock C., Paquet C., Couillard M., Botton G. A., MacDougall B. A., 2004. Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 126 8028.
- Bouyer F., Foissy A., 1999. Electrophoretic deposition of silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 2001.
- Chen Ch.-W., Takezako T., Yamamoto K., Serizawa T., Akashi M., 2000. Poly(N-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperature-responsive behavior in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A*, 169 107.
- Chen S., Kimura K., 2001. Synthesis of Thiolate-Stabilized Platinum Nanoparticles in Protolytic Solvents as Isolable Colloids. *J. Phys. Chem B* 105 5397.
- Chrzanowski W., Wieckowski A., 1998. Surface Structure Effects in Platinum/Ruthenium Methanol Oxidation Electrocatalysis. *Langmuir* 14 1967.
- Oliveira G. M., Barbosa L. L., Broggi R. L., Carlos I. A., 2005. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films. *J. Electroanal. Chem.* 578 151.
- Dinh H. N., Ren X., Garzón F. H., Zelenay P., Gottesfeld S., 2000. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 491 222.
- Fleischmann M., Pons S., Rolison D. R., Schmidt P. P., 1987. In Datatech Systems Inc. ed. Scientific Publishing Division.
- Frelink T., Visscher W., van Veen J. A. R., 1995. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *J. Electroanal. Chem.* 382 65.
- Gavrilov A. N., Petrii O. A., Mukovnin A. A., Smirnova N. V., Levchenko T. V., Tsirlina G. A., 2007. Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes. *Electrochim. Acta* 52 2775.
- Gerloch M., Constable E. C., 1994. *Transition Metal Chemistry*. VHC, Weinheim, Germany.
- Guaus E., Torrent-Burgués J., 2005. Tin-zinc electrodeposition from sulphate-tartrate baths. *J. Electroanal. Chem.* 575 301.
- Hong B., Jiang Ch.-H., Wang X.-J., 2007. *Surf. & Coat. Technol.* Influence of complexing agents on texture formation of electrodeposited copper. 201 7449.
- Israelachvili N., 1992. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. Academic Press, New York pp. 248.
- Lima F. H. B., Lizcano-Valbuena W. H., Texeira-Neto E., Nart F. C., Gonzalez E. R., Ticianelli E. R., 2006. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in HSO and HSO/CHOH electrolytes. *Electrochim. Acta* 52 385.
- Mukerjee S., 1990. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *J. Appl. Electrochem.* 20 537.
- Natter H., Hempelmann R., 1996. Nanocrystalline Copper by Pulsed Electrodeposition: The Effects of Organic Additives, Bath Temperature, and pH. *J. Phys. Chem.* 100 19525.
- Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R., 1998. Nanocrystalline nickel and nickel-copper-alloys: Synthesis, characterization and thermal stability. *J. Mater. Res.* 13 1186.
- Ravadullar J. F., Vergara M.C., Blanco M. C., López-Quintela M. A., Rivas J., 1997. Optical Properties of Platinum Particles Synthesized in Microemulsions. *J. Phys. Chem. B* 101 8997.
- Sieben J. M., Duarte M. M. E., Mayer C. E., 2008. Supported Pt and Pt-Ru catalysts prepared by potentiostatic electrodeposition for methanol electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.* 38 483.
- Tsai M.-Ch., Yeh T.-K., Tsai Ch.-H., 2006. An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation. *Electrochem. Commun.* 8 1445.
- Teranashi T., Hosoe M., Tanaka T., Miyake M., 1999. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. B* 103 3818.
- Vargas T., Varma R., 1991. *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. In Varma R., ed. John Wiley & Sons, New York pp. 717 ISBN: 0-471-82499-2.

- Watanabe M., Motoo S., 1975. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *J. Electroanal. Chem.* 60 267.
- Wang H., Zhao Y., Jusys Z., Bhém R. J., 2006. Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts—A comparative DEMS study. *J. Power Sources* 155 33.
- Zarkadas G. M., Stergiou A., Papanastasiou G. G., 2005. Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO solutions. *Electrochim. Acta* 50 5022.
- Zhou Z., Zhou W., Wang S., Wang G., Jiang L., Li H., Xin Q., 2004. Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes. *Catal. Today* 93-95 523.