

Cinthia Alegre Gresa

# Xerogeles de carbono como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible

Departamento  
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio  
Ambiente

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús  
Moliner Álvarez, Rafael

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

# XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Autor

Cinthia Alegre Gresa

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús  
Moliner Álvarez, Rafael

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2014



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



---

**XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE  
ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE  
COMBUSTIBLE**

---

TESIS DOCTORAL

CINTHIA ALEGRE GRESA

2014

Instituto de Carboquímica (CSIC)  
Miguel Luesma Castán 4  
50018 Zaragoza (Spain)  
Tel: (+34) 976733977  
Fax: (+34) 976733318

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



---

# **XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE**

---

## **MEMORIA**

Presentada en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza, para optar al grado de Doctor, por Cinthia Alegre Gresa.

Zaragoza, a 20 de marzo de 2014



Los doctores **Dña. María Jesús Lázaro Elorri** y **D. Rafael Moliner Álvarez**, Investigadora Científica y Profesor de Investigación, respectivamente, del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada

“XEROGELAS DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONO”

corresponde al trabajo realizado por Dña. Cinthia Alegre Gresa en el citado centro, de acuerdo al Proyecto de Tesis aprobado por el Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza con fecha 16/01/2013, y autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Y para que así conste, firman este certificado en Zaragoza, a 20 de marzo de 2014

Fdo.: Dra. Dña. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri

Fdo.: Dr. D. Rafael Moliner Álvarez





La doctora **Dña. María Jesús Lázaro Elorri**, Directora del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente memoria titulada

“XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONO”

ha sido realizado en dicho instituto por Dña. Cinthia Alegre Gresa bajo la dirección de los doctores Dña. María Jesús Lázaro Elorri y D. Rafael Moliner Álvarez para optar al grado de Doctor.

Y para que así conste, firmo este certificado en Zaragoza, a 20 de marzo de 2014

Fdo.: Dra. Dña. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri



“Observar sin pensar es tan peligroso como pensar sin observar”

Santiago Ramón y Cajal

"Convendría sentir menos curiosidad por las personas y más por las ideas."

Marie Curie



*A mis padres*



## Agradecimientos

*En primer lugar me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los Dres. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro y Rafael Moliner, directores de esta tesis. A Rafael Moliner por ser el primero en abrirme las puertas al mundo de la investigación, y a M<sup>a</sup> Jesús Lázaro por la confianza depositada en mi desde el primer momento. Gracias a los dos por vuestro asesoramiento, confianza y apoyo durante todos estos años.*

*A los directores del instituto durante este periodo, el Dr. Juan Adánez y la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro, por permitirme realizar los estudios de doctorado en las instalaciones del centro.*

*A todos los compañeros del grupo de Conversión de Combustibles con los que he coincidido en estos años, por prestarse siempre a echar una mano cuando tantas veces ha hecho falta. En especial a los que han llenado momentos con risas y compañerismo, tanto dentro como fuera del instituto: Elena, David, Sara, Sonia, Dani y Ana (que aunque no es del grupo, como si lo fuera). No me olvido de mis chiquetas de proyectos, Isabel T., Isabel A. y Estela, unas currantas excepcionales y de las que me siento más que orgullosa. No quiero olvidarme tampoco de dos personas que pasaron brevemente por el grupo pero que dejaron una huella maravillosa, Irene y Silvia, por su manera de entender el trabajo y por su amistad.*

*Quiero agradecer especialmente a Elena Gálvez, por todo su trabajo, por sus enseñanzas, por su compañerismo y sobre todo por transmitirme siempre la pasión por el mundo de la investigación. Una gran parte de esta tesis, es tan tuya como mía.*

*Al resto de becarios y post-docs que han pasado por el instituto a lo largo de estos años, por el buen ambiente que han sabido crear siempre, por las cenas, por las "excursiones" al Plata, etc, etc. En especial a Manoli, Silvia, Javi, José Miguel, Merche, David N., Pablo, Alejandro, Juan Daniel, Isabel M., Ana Luisa, Teresa, Ana, MA, Anabel, Begoña, Carmen, Pilar...seguro que me dejo a gente. Memoria de pez!! (sigue nadando, sigue nadando...)*

*A todo el personal del Instituto de Carboquímica, a todos los niveles, sin cuya mayor o menor participación no hubiera sido posible nada de esto, desde administración, compañeros de despacho y hasta mantenimiento, todos ellos. En especial, a todo aquél que me ha dedicado una sonrisa sincera al cruzarnos por el pasillo.*

*Al personal del Servicio de Análisis por su buena disposición, su ayuda y su saber hacer en todo momento. En especial a Isaías, Natalia, Nuria y Elvira, por atender siempre mil dudas e inquietudes. Mención especial para Ciriaco, Ana Mata, Ana Díaz e Isabel R., por su compañerismo en el tiempo que compartí con ellos en la sección de caracterización de combustibles. Por su manera de entender el trabajo, su paciencia y por todo lo que aprendí con ellos.*

*A la Dra. Elena Pastor por su colaboración siempre abierta, por las correcciones y por las enseñanzas en el campo de la electroquímica. Al Dr. Francisco José Maldonado por su inestimable ayuda en los inicios de esta tesis.*



*A los compañeros del Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia de Messina. Vorrei ringraziare Enzo Baglio e Nino Aricò per avermi dato l'opportunità di svolgere due stage a Messina e per tutto quello che mi hanno insegnato sulle celle a combustibile, catalizzatori e metodologia di lavoro... e non solo, anche per la loro ospitalità, accoglienza e costante allegria. Un ringraziamento speciale a Sandro, per la sua infinita pazienza e disponibilità per qualsiasi necessità. A Stefania, che rende molto facile svolgere il lavoro di tutti giorni ed alla sua capacità di non farmi mancare casa mia (sempre a parlare di cibo). A Sabrina, per la sua amicizia e modo di lavorare. Infine, non vorrei concludere senza ringraziare tutti i colleghi del CNR per avermi fatto sentire a casa. Vivere lontano diventa più facile in Sicilia ed in particolare all'ITAE e per questo vorrei rivolgere un grazie speciale a: Alessandra, Claudia, Ester, Laura, Mariarita, Antonio, Giorgio, Massimo, Matteo e Tino.*

*A mis chicas, mi "Biblioteam", por estar siempre apoyando, por las risas, los viajes, los miles de buenos momentos, y también los malos, porque en su compañía siempre han sido más que llevaderos. Por vuestra infinita paciencia aguantando historias. Por vuestra confianza en mí, siempre levantando mi autoestima. Espero que todos vuestros ánimos y buenos deseos se vean reflejados de algún modo en este documento. ¡¡Qué normales sois!! ¡¡Valéis un valer y me tenéis loca!! A Sandra y a Tere, que han seguido estas andanzas, por escucharme siempre en esos cafés demasiado infrecuentes.*

*A mis padres, mi hermana y mi tío Pepe, por estar siempre a mi lado. A mi hermana por ser tan payasa, y a mi tío Pepe, por ser el mejor tío y piloto del mundo. En especial a mis padres por su apoyo, su paciencia, por hacer lo imposible para facilitarme la vida, por la educación y los principios que me han transmitido, por su honestidad, por su inagotable espíritu viajero, que me alegro tanto de haber heredado (no puedo decir lo mismo de la nariz y las rodillas) y ante todo, por su infinito buen sentido del humor, que hacen más fácil llevar todas las cosas.*

*A David, por absolutamente todo, por su infinita paciencia, por su inagotable ayuda, por dejarlo todo cuando te necesito, por todo lo que me enseñas no solo profesionalmente sino personalmente. Por hacer que nunca haya faltado en mi día una sonrisa, cuando no más de una carcajada, estando Contigo.*

---

## ÍNDICE

	Página
Índice .....	i
Resumen .....	viii
Abstract.....	xi

### **Capítulo 1: Introducción y objetivos ..... 1**

---

1.1. GELES DE CARBONO .....	3
1.1.1. Descripción .....	3
1.1.2. Síntesis .....	4
1.1.2.1. <i>Primera etapa: reacción de adición</i> .....	5
1.1.2.2. <i>Segunda etapa: reacción de condensación</i> .....	5
1.1.2.3. <i>Tercera etapa: secado</i> .....	7
1.1.2.4. <i>Cuarta etapa: pirólisis</i> .....	7
1.1.3. Tipos .....	8
1.1.4. Propiedades.....	9
1.1.5. Aplicaciones.....	12
1.2. XEROGELAS DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE.....	17
1.2.1. Pilas de combustible .....	17
1.2.1.1. <i>Estado del arte</i> .....	17
1.2.1.2. <i>Fundamentos y tipos</i> .....	21
1.2.2. Soportes carbonosos de electrocatalizadores. Geles de carbono .....	24
1.3. OBJETIVOS.....	28

### **Capítulo 2: Procedimiento experimental ..... 29**

---

2.1. SÍNTESIS DE XEROGELAS DE CARBONO .....	31
2.2. FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS OXIGENADOS .....	36
2.3. DOPADO CON NITRÓGENO.....	38
2.4. FUNCIONALIZACIÓN CON AZUFRE .....	40
2.5. SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES.....	43
2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	45
2.6.1. Fisorción de nitrógeno.....	45
2.6.2. Picnometría de helio .....	45

2.6.3. Análisis elemental .....	46
2.6.4. Desorción a temperatura programada (TPD) .....	46
2.6.5. Termogravimetría en aire .....	48
2.6.6. Conductividad eléctrica.....	48
2.6.7. Espectroscopía Raman .....	50
2.6.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	50
2.6.9. Espectrometría de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-AES).....	51
2.6.10. Difracción de rayos X.....	52
2.6.11. Microscopía electrónica .....	53
2.6.11.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	53
2.6.11.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
<b>2.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>55</b>
2.7.1. Dispositivos y configuraciones utilizadas .....	55
2.7.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica ...	56
2.7.2.1. Activación.....	57
2.7.2.2. Voltamperometría cíclica .....	57
2.7.2.3. Cronoamperometría en presencia de metanol .....	59
2.7.2.4. Voltamperometría lineal o polarización.....	59
2.7.2.7. Interrupción de corriente.....	60
2.7.3. Técnicas de degradación acelerada.....	61
2.7.3.1. Degradación por ciclado continuo de potencial.....	61
2.7.3.2. Degradación por corrosión del carbono.....	61

## **Capítulo 3: Propiedades de los xerogeles de carbono ..... 63**

---

3.1. INTRODUCCIÓN .....	65
3.2. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES DE XEROGELAS DE CARBONO .....	68
3.2.1. Propiedades texturales de los xerogeles de carbono.....	69
3.2.1.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial) .....	69
3.2.1.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído .....	74
3.2.1.3. Influencia del disolvente.....	77
3.2.2. Composición, estructura y morfología de los xerogeles de carbono.....	79
3.2.2.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial) .....	81
3.2.2.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído .....	86
3.2.2.3. Influencia del disolvente.....	87
3.2.3. Medida de la conductividad eléctrica.....	91

3.2.3.1. <i>Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)</i> .....	91
3.2.3.2. <i>Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído</i> .....	95
3.2.3.3. <i>Influencia del disolvente</i> .....	98
3.2.4. Química superficial de los xerogeles de carbono.....	101
3.2.4.1. <i>Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)</i> .....	101
3.2.4.2. <i>Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído</i> .....	104
3.2.4.3. <i>Influencia del disolvente</i> .....	106
3.3. CONCLUSIONES .....	108

## **Capítulo 4: Funcionalización y dopado de xerogeles de carbono..... 111**

---

4.1. INTRODUCCIÓN .....	113
4.2. FUNCIONALIZACIÓN DE CXG CON OXÍGENO .....	115
4.2.1. Química superficial .....	116
4.2.2. Propiedades texturales .....	122
4.2.3. Propiedades estructurales .....	125
4.2.4. Conductividad eléctrica.....	128
4.3. DOPADO DE CXG CON NITRÓGENO .....	135
4.3.1. Análisis químico .....	138
4.3.2. Propiedades texturales .....	142
4.3.3. Propiedades estructurales .....	146
4.3.4. Conductividad eléctrica.....	149
4.4. FUNCIONALIZACIÓN DE CXG CON AZUFRE.....	153
4.4.1. Análisis químico .....	153
4.4.2. Propiedades texturales .....	156
4.4.3. Propiedades estructurales .....	158
4.4.4. Conductividad eléctrica.....	160
4.5. CONCLUSIONES .....	164

## **Capítulo 5: Catalizadores soportados en xerogeles de carbono..... 167**

---

5.1. INTRODUCCIÓN .....	169
5.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LOS XEROGELAS DE CARBONO.....	171

5.3. INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN Y EL DOPADO DE LOS XEROGELES DE CARBONO.....	178
5.3.1. Funcionalización con oxígeno .....	178
5.3.2. Dopado con nitrógeno .....	181
5.3.3. Funcionalización con azufre .....	185
5.4. CONCLUSIONES .....	190

## **Capítulo 6: Xerogeles de carbono como soporte de catalizadores para la electro-reducción de oxígeno..... 193**

---

6.1. INTRODUCCIÓN .....	195
6.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LOS XEROGELES DE CARBONO.....	200
6.3. INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN Y EL DOPADO DE LOS XEROGELES DE CARBONO.....	203
6.4.1. Funcionalización con oxígeno .....	203
6.4.2. Dopado con nitrógeno .....	206
6.4.3. Funcionalización con azufre .....	208
6.4. COMPARACIÓN CON MATERIALES DE REFERENCIA .....	211
6.4.1. Influencia del soporte.....	211
6.4.2. Influencia de la funcionalización y el dopado .....	211
6.5. CONCLUSIONES .....	214

## **Capítulo 7: Xerogeles de carbono como soporte de catalizadores para la electro-oxidación de metanol..... 217**

---

7.1. INTRODUCCIÓN .....	219
7.2. CATALIZADORES DE PLATINO.....	222
7.2.1. Influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono .....	224
7.2.1.1. Oxidación de monóxido de carbono .....	224
7.2.1.2. Oxidación de metanol .....	227
7.2.2. Influencia de la funcionalización con oxígeno .....	229
7.2.2.1. Oxidación de monóxido de carbono .....	229
7.2.2.2. Oxidación de metanol .....	231
7.2.3. Influencia del dopado con nitrógeno.....	232
7.2.3.1. Oxidación de monóxido de carbono .....	232
7.2.3.2. Oxidación de metanol .....	234
7.2.4. Influencia de la funcionalización con azufre .....	236

7.2.4.1. Oxidación de monóxido de carbono .....	236
7.2.4.2. Oxidación de metanol .....	237
7.3. COMPARACIÓN CON MATERIALES DE REFERENCIA .....	239
7.4. CONCLUSIONES .....	242

## **Capítulo 8: Durabilidad de catalizadores soportados en xerogeles de carbono..... 245**

---

8.1. INTRODUCCIÓN .....	247
8.2. CORROSIÓN DE LOS XEROGEL DE CARBONO.....	249
8.3. DURABILIDAD DE LOS CATALIZADORES Pt/CXG.....	255
8.3.1. Influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono .....	255
8.3.2. Influencia de la funcionalización con oxígeno .....	257
8.3.3. Influencia del dopado con nitrógeno.....	258
8.3.4. Influencia de la funcionalización con azufre .....	260
8.4. CONCLUSIONES .....	262

Referencias bibliográficas.....	263
---------------------------------	-----

## **Summary..... 287**

---

S.1. INTRODUCTION .....	289
S.1.1. Carbon xerogels .....	289
S.1.2. Polymer electrolyte fuel cells.....	291
S.1.3. Objectives.....	293
S.2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON XEROGELS .....	294
S.2.1. Carbon xerogels' synthesis .....	294
S.2.2. Carbon xerogels' porous structure .....	294
S.2.3. Carbon xerogels' composition and structure.....	296
S.2.3. Carbon xerogels' electrical conductivity .....	299
S.3. FUNCTIONALIZATION AND DOPING OF CARBON XEROGELS .....	303
S.3.1. Functionalization with oxygen .....	303
S.3.2. Functionalization with sulfur .....	305
S.3.3. Doping with nitrogen.....	307
S.4. CXG-SUPPORTED CATALYSTS .....	312
S.4.1. Influence of the properties of carbon xerogels .....	312

S.4.1.1. <i>Physico-chemical characterization</i> .....	312
S.4.1.2. <i>Activity towards the oxygen reduction reaction</i> .....	314
S.4.1.3. <i>Activity towards the metanol oxidation reaction</i> .....	315
S.4.2. Influence of the functionalization with oxygen of carbon xerogels .....	317
S.4.2.1. <i>Physico-chemical characterization</i> .....	317
S.4.2.2. <i>Activity towards the oxygen reduction reaction</i> .....	318
S.4.2.3. <i>Activity towards the metanol oxidation reaction</i> .....	319
S.4.3. Influence of the functionalization with sulfur of carbon xerogels .....	320
S.4.3.1. <i>Physico-chemical characterization</i> .....	320
S.4.3.2. <i>Activity towards the oxygen reduction reaction</i> .....	322
S.4.3.3. <i>Activity towards the metanol oxidation reaction</i> .....	323
S.4.4. Influence of the doping with nitrogen of carbon xerogels .....	323
S.4.4.1. <i>Physico-chemical characterization</i> .....	323
S.4.4.2. <i>Activity towards the oxygen reduction reaction</i> .....	325
S.4.4.3. <i>Activity towards the metanol oxidation reaction</i> .....	326
<b>S.5. DURABILITY OF CXG-SUPPORTED CATALYSTS</b> .....	<b>327</b>
S.5.1. Corrosion of carbon xerogels .....	327
S.5.2. Durability of Pt/CXG catalysts .....	329
S.5.2.1. Influence of the properties of carbon xerogels .....	330
S.5.2.2. Influence of the functionalization with sulfur of carbon xerogels .....	330
S.5.2.3. Influence of the doping with nitrogen of carbon xerogels .....	331
<b>S.6. CONCLUSIONS</b> .....	<b>332</b>
References .....	335
Anexos .....	343





## **RESUMEN**

Los xerogeles de carbono (CXGs) son materiales porosos con una estructura reticular formada por partículas interconectadas compuestas principalmente de carbono, de forma esferoidal y tamaño nanométrico. La versatilidad de sus propiedades en cuanto a estructura, forma y textura favorece su aplicación en muy diversos campos: catálisis, conversión y almacenamiento de energía, etc.

El trabajo presentado en esta memoria describe el estudio de la influencia de condiciones de síntesis de los CXGs en sus propiedades. Se analiza el efecto de la composición de la mezcla de precursores del gel de carbono y el pH sobre la estructura porosa, el ordenamiento del carbono, la química superficial así como la conductividad eléctrica. Determinadas condiciones favorecen la obtención de CXGs con una elevada porosidad y un elevado grado de entrecruzamiento.

Se ha modificado la composición de los CXG con distintos heteroátomos: O, N y S, mediante oxidación, dopado y vulcanización, respectivamente. Dichos tratamientos han permitido enlazar fuertemente estos heteroátomos a la superficie del carbón, modificando propiedades como su grado de ordenación, química superficial, conductividad eléctrica y porosidad.

El estudio se centra posteriormente en el uso de los CXG como soporte de electro-catalizadores basados en Pt para pilas de combustible de metanol directo. Este tipo de dispositivos convierten eficientemente la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Las características del soporte determinan las propiedades de los electro-catalizadores. El uso de CXGs con elevada porosidad como soporte electro-catalítico resulta ventajoso debido a la mejora de la difusión de reactivos y productos tanto para la reacción de oxidación de metanol como para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). La modificación de la composición de los CXG, particularmente cuando se introduce S y N en el CXG aumenta la actividad electrocatalítica particularmente para la ORR. Tanto los CXGs como los catalizadores se han sometido a procesos de degradación acelerada, observándose que es preferible emplear CXGs con porosidades intermedias para obtener catalizadores más resistentes a la degradación, a costa de una ligera menor actividad.





## **ABSTRACT**

Carbon gels are porous materials with a reticular structure formed by interconnected spherical carbon nanoparticles. The versatility of their properties in terms of structure, form and texture favors their application in many fields: catalysis, energy conversion and storage, etc.

The work presented herein deals with the study of the influence of synthesis conditions on the properties of carbon xerogels (CXGs). The study analyzes the effect of the composition of the mixture of carbon gel precursors and the pH, on the porous structure, the arrangement of carbon, the surface chemistry and the electrical conductivity. Certain conditions allow to obtain CXGs with a high porosity and a high degree of cross-linking.

CXGs composition has been modified by the introduction of various heteroatoms: O, N and S, by oxidation, doping and vulcanization, respectively. Such treatments strongly bind these heteroatoms to the carbon surface, modifying properties such as their ordering degree, surface chemistry, electrical conductivity and porosity.

Subsequently, the study focuses on the use of CXGs as electrocatalyst support for fuel cells. These kinds of devices directly and efficiently convert the chemical energy of a fuel to electrical energy, which has caused an increasing interest in research and development. The electrocatalysts, based on platinum supported on carbon, are responsible of this energy conversion electrochemical process. The use of carbon xerogels as electrocatalytic support is advantageous given that improves the diffusion of reactants and products. In this work, the effect of CXG as support for Pt on the electrocatalytic activity has been investigated. The support properties determine the catalyst features. The use of CXGs with high porosity as electro-catalytic support is advantageous due to the improvement of the diffusion of reactants and products, for both the methanol oxidation reaction and the oxygen reduction reaction (ORR). Changing the composition of CXGs, particularly with S and N, increases the electrocatalytic activity of catalysts, particularly for the ORR. Both CXGs and catalysts were subjected to accelerated degradation processes, noting that it is preferable to use CXGs with intermediate porosities to obtain catalysts more resistant to degradation, at the expense of a slightly lower activity.



---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---

En este capítulo se describen los geles de carbono, las diferencias entre los distintos tipos de geles y sus propiedades más importantes. Se revisan las aplicaciones que han recibido mayor atención en la literatura, en particular su aplicación como soporte de catalizadores en distintos procesos catalíticos y electroquímicos.

A continuación se revisa el estado del arte de las pilas de combustible, en particular aquellas alimentadas con metanol, aplicación a la que se han dedicado las investigaciones de esta tesis doctoral sobre xerogeles de carbono. Por último se presentan los objetivos de la tesis doctoral.



## 1.1. GELES DE CARBONO

### 1.1.1. Descripción

Los geles de carbono son materiales porosos con una estructura reticular formada por partículas interconectadas compuestas principalmente de carbono, de forma esférica y tamaño nanométrico. Estos materiales se obtienen mediante carbonización de geles orgánicos derivados de la policondensación de bencenos hidroxilados (resorcinol, fenol, catecol, hidroquinona, etc.) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc.) [Job, 2004]. En realidad, no son geles propiamente dichos, ya que un gel está compuesto por una fase sólida y una fase líquida [Fricke, 1997]. No obstante, puesto que se obtienen a partir del secado y la carbonización de geles orgánicos, se ha mantenido la nomenclatura de gel para el material carbonoso.

La porosidad de estos materiales se localiza tanto en el interior de las partículas que componen el material, caracterizada por microporos, como entre las partículas, que dan lugar a mesoporos y macroporos [Yoshizawa, 2003] En la Figura 1.1 se pueden apreciar dichas diferencias, donde se comparan a modo cualitativo dos geles con distinta densidad.

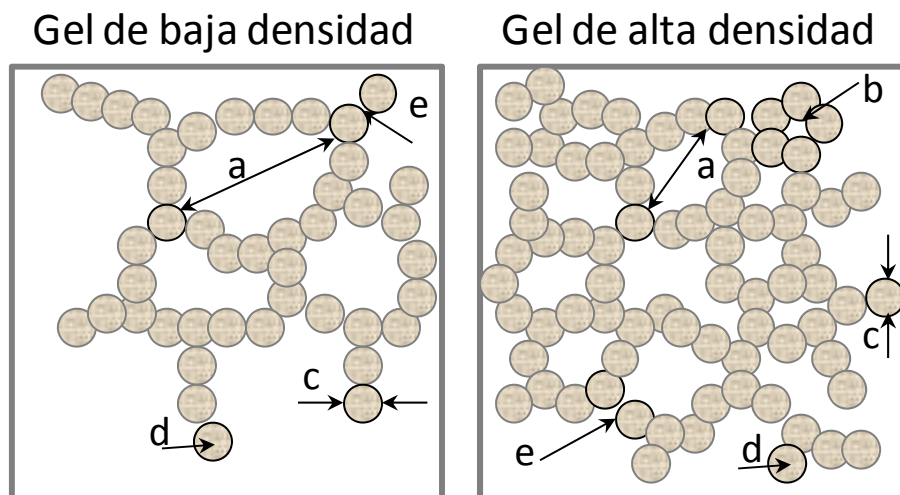


Figura 1.1. Esquema de la microestructura de un gel de carbono en función de su densidad: (a) mesoporos entre las cadenas de partículas interconectadas, (b) microporo entre varias partículas, (c) partícula individual, (d) microporos dentro de las partículas, (e) cuello entre partículas contiguas. Adaptado de [Fung, 1995].

Este tipo de nanoestructura es la responsable de unas singulares propiedades que permiten la aplicación de estos materiales en multitud de campos, tales como



supercondensadores [Saliger, 1998; Pekala, 1998; Li, 2003; Li, 2006; Fernández, 2012; Moreno-Castilla, 2012; Staiti, 2012], adsorbentes [Meena, 2005; Maldonado-Hódar, 2007], aislantes térmicos y acústicos [Mrowiec-Biało, 1998; Smith, 1998], soporte de catalizadores para distintos procesos [Mahata, 2007; Machado, 2012; Maia, 2009; Rodrigues, 2012] y dispositivos catalíticos como las pilas de combustible [Gloria, 2001; Smirnova, 2005; Arbizzani, 2007; Job, 2009].

La característica más destacable de este tipo de materiales radica en la posibilidad de ajustar sus propiedades texturales durante el método de preparación para satisfacer la aplicación deseada. Además los geles de carbono presentan la ventaja de que se pueden obtener en varias formas: monolitos, polvo, películas, microesferas, etc. [Yamamoto, 2002; Horikawa, 2004; Moreno-Castilla, 2005; Zhang, 2012], lo que favorece su utilización en muy diversos campos.

En 1989, Pekala [Pekala, 1989] describió por primera vez la síntesis de un gel orgánico a partir de la policondensación de resorcinol y formaldehído, de forma análoga a la síntesis sol-gel empleada para óxidos inorgánicos [Fricke, 1997]. A partir de estos estudios preliminares, han aparecido gran número de publicaciones que describen tanto las condiciones de síntesis y procesado que pueden utilizarse para obtener geles orgánicos y carbonosos, como los efectos de dichas condiciones en la estructura final del gel [Al-Muhtaseb, 2003]. En capítulos posteriores, se analizará con más detalle el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades finales de los geles obtenidos en esta tesis doctoral.

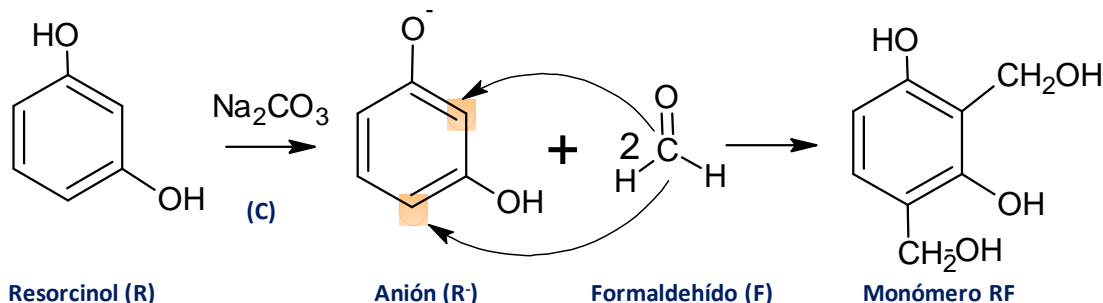
### **1.1.2. Síntesis**

La síntesis de geles de carbono se lleva a cabo generalmente en cuatro etapas: en la primera etapa tiene lugar la formación del gel orgánico mediante policondensación de los reactivos; en la segunda etapa los agregados que forman el gel se entrecruzan para formar la estructura porosa reticular, en un proceso que suele denominarse curado; en la tercera etapa se procede al secado y en una última etapa, se lleva a cabo la pirólisis del gel orgánico, que dará lugar al material carbonoso y que denominaremos gel de carbono.

### 1.1.2.1. Primera etapa: reacción de adición

Generalmente se suelen emplear resorcinol y formaldehído como reactivos precursores del gel. No obstante son varias las formulaciones estudiadas en la literatura [Pekala, 1995; Li, 2003]. La molécula de resorcinol es un anillo bencénico con dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3, que inducen un efecto electro-donador en las posiciones *orto*- y *para*- del anillo bencénico, lo que permite la adición de formaldehído (mediante sustitución electrófila aromática) en las posiciones 2, 4 y 6 del anillo [Pekala, 1989; Pekala, 1990].

Para que se produzca la adición de formaldehído, uno de los grupos  $-OH$  de la molécula de resorcinol debe desprotonarse, para lo cual se suelen emplear bases como el  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ , etc (que llamaremos agentes basicantes). Así en la primera etapa, denominada de adición, el anillo de resorcinol activado (anión resorcinol) adiciona formaldehído, formando grupos *hidroximetil* ( $-CH_2OH$ ), como se muestra en la [Figura 1.2](#).



**Figura 1.2.** Mecanismo de polimerización entre las moléculas resorcinol y formaldehído: Reacción de adición.

### 1.1.2.2. Segunda etapa: reacción de condensación

En una segunda etapa, denominada de condensación ([Figura 1.3](#)), los grupos hidroximetil condensan formando grupos *metileno* ( $-CH_2-$ ) y *puentes metilén-éter* ( $-CH_2OCH_2-$ ) [Pekala, 1990] en forma de agregados. Estos agregados forman partículas entrecruzadas de tipo coloidal con diámetros de entre 3 y 20 nm. El tamaño y el número de los agregados generados durante la polimerización dependen de la relación resorcinol/agente basicante.

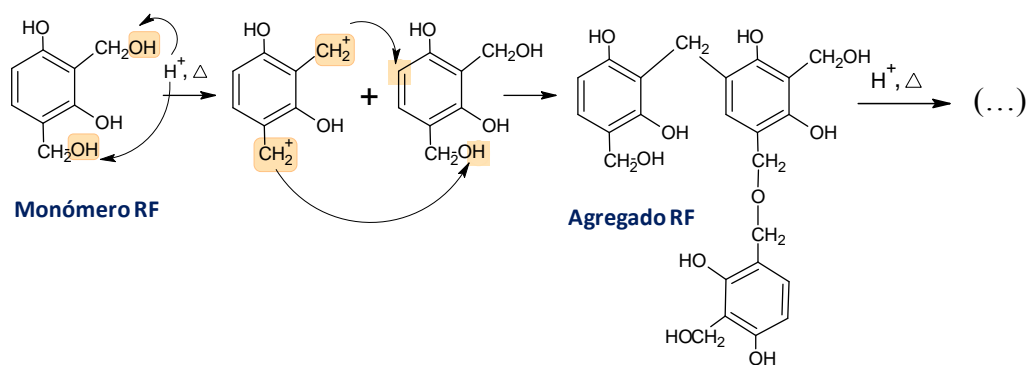


Figura 1.3. Mecanismo de polimerización entre las moléculas resorcinol y formaldehído: Reacción de condensación.

Tras esta etapa, las partículas del polímero comienzan a agregarse en una estructura interconectada que recuerda a un coral y que ocupa el volumen original de la disolución, como se muestra en el esquema de la Figura 1.4.

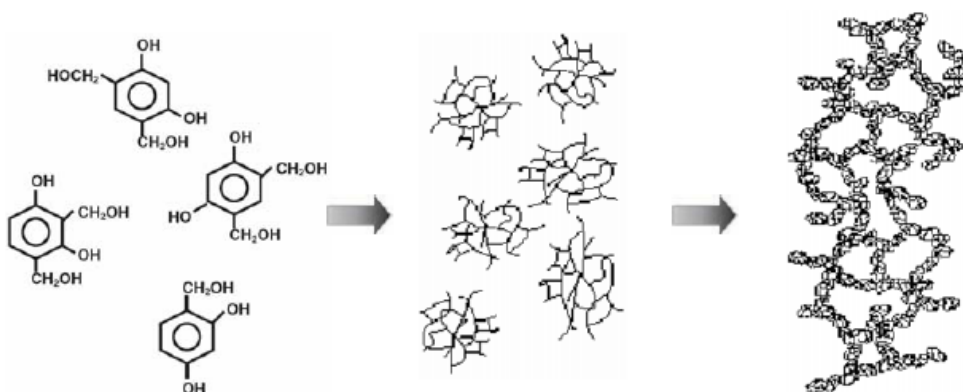


Figura 1.4. Esquema representativo del proceso de formación del gel.

La adición de un agente de carácter básico (denominado catalizador en la literatura) es importante para la formación inicial de los aniones de resorcinol en la reacción de adición, activando de esta forma el anillo bencénico para formar el grupo hidroximetil, que es esencial para las siguientes reacciones de condensación. Estrictamente hablando, el carbonato de sodio (generalmente empleado como catalizador básico), no es un catalizador propiamente dicho. Su papel principal es el de aumentar el pH de la disolución acuosa de resorcinol-formaldehído, y por lo tanto, favorecer la desprotonación del anillo bencénico. Se ha demostrado que la relación resorcinol/agente basificante influye en las propiedades finales del gel, es decir, una

mayor o menor cantidad de agente basificante, y por lo tanto, un pH más o menos básico, dará lugar a geles con distintas propiedades fisico-químicas [Al-Muhtaseb, 2003], variable que se estudiará en profundidad en capítulos posteriores.

### **1.1.2.3. Tercera etapa: secado**

En ocasiones, los geles son sometidos a un tratamiento previo al secado que consiste en la sustitución del disolvente (agua), restante en el gel tras su curado, por otro disolvente de naturaleza distinta (orgánica), como por ejemplo acetona, metanol, isopropanol, etc. La sustitución del disolvente evita parcialmente el colapso de la estructura porosa del gel durante el secado, debido a las tensiones superficiales generadas por la evaporación del disolvente [Al-Muhtaseb, 2003]. Los disolventes empleados como sustitutos poseen una menor tensión superficial que el agua, y por lo tanto, las tensiones generadas en los poros al evaporarse son menores ( $\gamma_{\text{Agua}(20\text{ }^{\circ}\text{C})} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{Acetona}(20\text{ }^{\circ}\text{C})} = 23,7 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) [Job, 2005], permitiendo que se conserve mejor la estructura porosa original.

Posteriormente, se lleva a cabo el secado del gel orgánico. La elección de uno u otro método de secado, dará lugar a distintos tipos de materiales, *aerogeles* (secado super-crítico), *xerogeles* (secado sub-crítico, bien sea por evaporación [Saliger, 1997], convección [Job 2006<sup>a</sup>-2006<sup>b</sup>], o microondas [Zubizarreta, 2008]) y *criogeles* (secado criogénico) [Al-Muhtaseb, 2003], como se detallará en el siguiente apartado.

### **1.1.2.4. Cuarta etapa: pirólisis**

Finalmente, el gel orgánico una vez seco, se somete a una pirólisis en atmósfera inerte a alta temperatura (generalmente entre 700-1050°C) para obtener el material carbonoso. La velocidad de calentamiento debe ser pequeña para evitar grandes tensiones en el esqueleto del gel debido a la salida de gases desde el interior del mismo procedentes de la pirólisis de los precursores orgánicos (por rotura de los enlaces C–O y C–H). La pérdida de masa durante la pirólisis suele rondar el 50% dependiendo de la temperatura. El proceso de pirólisis aumenta el número de microporos, lo que conduce a un aumento del área superficial del gel de carbono.

### 1.1.3. Tipos

Los geles de carbono se clasifican atendiendo al proceso de secado empleado en su síntesis.

Los **aerogeles de carbono (CAG)** son geles que, en general, conservan la estructura original del gel orgánico de partida; obteniéndose mediante secado supercrítico del mismo. Para ello, se sustituye el disolvente empleado por otro con menor tensión superficial (generalmente CO<sub>2</sub> líquido, aunque también se ha descrito el secado supercrítico con acetona [Pajonk, 1998; Liang, 2000; Amaral-Labat, 2012]). Posteriormente, se lleva el disolvente a condiciones supercríticas (por ejemplo, en el caso de emplear CO<sub>2</sub>: a 45°C y 11 MPa [Fairén-Jiménez, 2006]), donde desaparece el menisco entre las dos fases (gel sólido y disolvente líquido), minimizando la tensión superficial entre las mismas, lo que permite mantener la estructura porosa del gel. Aunque el secado supercrítico se considera el mejor para mantener la estructura porosa del gel orgánico, no siempre es garantía de preservar dicha estructura. Si las condiciones de síntesis no son las adecuadas, se obtienen geles con una baja resistencia mecánica, que no resisten las sobrepresiones debidas a la tensión superficial creada al evaporarse el disolvente, lo que conduce al colapso de la estructura porosa [Job, 2005].

Cabe destacar, que muchos de los estudios descritos en la bibliografía sobre aerogeles de carbono, emplean erróneamente el término aerogeles, ya que el método de secado que emplean es un secado sub-crítico, y por lo tanto, lo que obtienen son xerogeles, un error ampliamente cometido en la bibliografía [Al-Muhtaseb, 2003].

Los **criogeles de carbono (CCG)** son geles ligeros y mesoporosos que, al igual que los aerogeles, conservan la estructura original del gel orgánico. A diferencia de los CAG, los CCG se obtienen mediante secado criogénico, esto es, se congela el disolvente en el interior del gel y se elimina mediante sublimación, sorteando la formación de una interfase vapor-líquido. Antes de comenzar este secado, es muy importante intercambiar el disolvente acuoso con otro disolvente que no tenga variaciones importantes en su densidad cuando cambia a estado sólido, como por ejemplo, el terc-butanol. En comparación con un aerogel sintetizado bajo las mismas condiciones de síntesis, la textura porosa de un criogel no se altera por la congelación, y como las tensiones capilares se eliminan (o son despreciables en comparación con la

resistencia del polímero), la muestra no colapsa como sí puede ocurrir en el secado supercrítico [Job, 2005].

Por último, encontramos los **xerogeles de carbono (CXG)**, material que ocupará el tema central de esta tesis doctoral. Se trata de geles muy densos y algo colapsados respecto a la estructura del gel orgánico original. Se obtienen mediante secado subcrítico, bien sea por evaporación, convección, o microondas. Este secado es más rápido, simple y barato que cualquier otro proceso [Al-Muhtaseb, 2003], y es una de las ventajas fundamentales de estos materiales frente a los aerogeles y criogeles.

Cabe destacar que el colapso de la estructura porosa debida al secado, termina antes en el caso de los aerogeles, que en el de los xerogeles. Por otro lado, el colapso durante la pirólisis es mayor en el caso de los criogeles y aerogeles, que en el caso de los xerogeles, que ven menos afectada su textura porosa. No obstante se ha demostrado en literatura que, con una correcta selección de las condiciones de síntesis y procesado de los xerogeles, es posible minimizar el colapso de la estructura porosa del material [Léonard, 2005].

#### 1.1.4. Propiedades

Las propiedades de los geles de carbono son muy sensibles a las condiciones de síntesis, lo que supone un gran potencial en su diseño para aplicaciones específicas. Son varios los factores que afectan a las propiedades finales del gel, principalmente: la naturaleza y concentración de reactivos empleados en la síntesis, la concentración y naturaleza del “catalizador” (agente empleado para desprotonar el resorcinol), el tipo de disolvente, el pH de la solución inicial y la temperatura de pirólisis. Dichas variables y su efecto en las propiedades finales del gel, se analizarán en profundidad en capítulos posteriores. Este apartado se limitará a describir las propiedades de cada uno de los tipos de geles de carbono descritos.

Los **aerogeles de carbono (CAG)**, al igual que sus análogos orgánicos, poseen una elevada porosidad (superior al 80%) con áreas superficiales de entre 400 y 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, elevados volúmenes de poro (de entre 0,20 y 2,8 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> [Léonard, 2008]) y tamaños de poro de hasta 50 nm. Esta elevada porosidad los convierte en materiales con una densidad muy baja (entre 0,05 y 2,0 g cm<sup>-3</sup>) [Pekala, 1992; Tamon, 1998]. Son buenos conductores, con valores de conductividad entre 5-100 S cm<sup>-1</sup> [Hwang, 2004; Li,

2006]. Sin embargo, la naturaleza conductora de la electricidad no está clara en la bibliografía: algunos autores [Even, 1995] describen a estos materiales como sólidos amorfos, de naturaleza turboestrática, con un bajo grado de ordenación (en las regiones cercanas a la superficie), mientras que otros autores [Lin, 1997; Kuhn, 1998], describen la presencia de una estructura nanocristalina desordenada, entre el grafito y el carbón activado.

Los CAG destacan también por presentar una baja conductividad térmica ( $0,012 \text{ W m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; por ejemplo la conductividad térmica del aire es de  $0,02 \text{ W m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [Lu, 1993], por lo que suelen emplearse como aislantes térmicos, especialmente para vehículos hipersónicos y vehículos espaciales, sometidos a temperaturas muy elevadas. Presentan cierta resistencia mecánica, con valores de módulo de Young descritos en la literatura de hasta 850 MPa [Gallegos-Suárez, 2012].

Los **criogeles de carbono (CCG)** son geles con superficies por encima de los  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $900\text{-}1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y volúmenes de poro superiores a los  $0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [Al-Muhtaseb, 2003], ligeramente inferiores a los de los aerogeles. Si bien se han descrito valores de área superficial en la literatura de hasta  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dichos criogeles, demostraron ser inestables con el tiempo [Czakkel, 2005]. La literatura acerca de las propiedades de los criogeles de carbono es más escasa, por lo que no se dispone de datos acerca de su conductividad eléctrica y resistencia mecánica.

Por último, los **xerogeles de carbono (CXG)** son materiales con un menor desarrollo textural que los aerogeles y los criogeles, con valores de área superficial entre  $150\text{-}840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volúmenes de poro entre  $0,11\text{-}2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y tamaños de poro de hasta 45 nm [Job, 2005; Job, 2006<sup>a</sup>-2006<sup>b</sup>]. También son materiales conductores, con valores de conductividad eléctrica entre 2,6 y  $50 \text{ S cm}^{-1}$  [Job, 2004; Hwang, 2004] (aunque algunos estudios han descrito valores de conductividad eléctrica de hasta  $155 \text{ S cm}^{-1}$  [Kuhn, 1998]) y con una buena resistencia mecánica, con valores descritos en la literatura de hasta 1720 MPa [Gallegos-Suárez, 2012], superiores incluso a los descritos para los aerogeles de carbono.

Aunque a priori, los xerogeles de carbono se presentan como materiales con prestaciones inferiores a sus análogos (aerogeles y criogeles) son varios los estudios [Job, 2005; Job, 2006<sup>a</sup>-2006<sup>b</sup>; Leonard, 2008] que han demostrado, que con una buena

selección de las condiciones de síntesis, no sólo es posible evitar en gran medida el colapso de la estructura porosa del gel, sino también obtener un material competitivo en muchas de las aplicaciones de estos materiales, con la ventaja añadida de su menor coste de producción en comparación con aerogeles y criogeles [Job, 2008].

En general, a igualdad de condiciones de síntesis de la mezcla inicial de reacción, tanto aerogeles como criogeles desarrollan más porosidad que los xerogeles de carbono [Job, 2005]. Sin embargo, es difícil conseguir criogeles con forma monolítica, ya que las tensiones debidas al shock térmico son suficientes para romper el gel, lo que presenta una desventaja (que no sufren ni aerogeles ni xerogeles) para según qué aplicaciones. Conviene destacar por otro lado, que las propiedades de los aerogeles de carbono son más sensibles a las condiciones (tanto de síntesis como de procesado) que los xerogeles. Esto confiere un mayor potencial a la hora de diseñar los aerogeles para una aplicación específica, pero un mayor control de la síntesis y procesado, para los xerogeles.

A continuación se muestra una tabla resumen de las propiedades más estudiadas de los distintos tipos de geles de carbono: aerogeles, criogeles y xerogeles, con el fin de facilitar su comparación.

**Tabla 1.1.** Tabla comparativa de las propiedades de los distintos geles de carbono: CAG, CCG y CXG.

Propiedad		CAG	CCG	CXG
<b>Área superficial esp.</b>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	400 - 1200	900 - 1200	150 - 840
<b>V<sub>poro</sub></b>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,2 - 2,8	0,3 - 4,0	0,1 - 2,0
<b>Densidad</b>	g cm <sup>-3</sup>	0,05 - 2,16	0,15 - 2,20	0,3 - 1,2
<b>Conductividad</b>	S cm <sup>-1</sup>	5 - 100	-	2,6 - 50
<b>Resistencia mecánica (Módulo de Young)</b>	MPa	850	-	1720



### 1.1.5. Aplicaciones

Las propiedades de los geles de carbono los han convertido en materiales objeto de estudio en multitud de aplicaciones. Los geles de carbono, y en particular, los aerogeles de carbono (CAG) han sido ampliamente estudiados como adsorbentes para la eliminación de distintos contaminantes, como por ejemplo compuestos orgánicos volátiles (COVs) del aire. Los COVs se emiten a partir de gran variedad de fuentes antropogénicas como combustión, almacenamiento y transporte de combustibles, empleo de disolventes y emisiones procedentes de la industria. Estos compuestos juegan un papel clave en la formación de ozono troposférico y de otros agentes oxidantes de la atmósfera, que pueden dar lugar a fenómenos dañinos como el smog fotoquímico [Fairén-Jiménez, 2006].

Los geles de carbono han sido ampliamente usados como adsorbentes, dada la facilidad de controlar la estructura porosa de este tipo de materiales para satisfacer una aplicación específica [Fairén-Jiménez, 2006]. El hecho de poder sintetizar dichos materiales en forma monolítica, con alta resistencia mecánica, los hace idóneos para este tipo de procesos, en el que se requieren tiempos de contacto del lecho adsorbente con los gases lo suficientemente altos para que se adsorban los COVs, pero sin incurrir en elevadas caídas de presión a través del lecho.

Son varios los autores que han empleado geles de carbono como adsorbentes en distintos procesos. Maldonado-Hódar *et al.* poseen varios trabajos dedicados a la adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre aerogeles de carbono monolíticos [Maldonado-Hódar, 2007; Maldonado-Hódar, 2011]. Otros autores [Wu, 2004; Girgis, 2011; Zhou, 2011; Wu, 2012; Ribeiro, 2012] estudiaron la capacidad adsorbente de aerogeles y/o xerogeles de carbono en la eliminación de colorantes. Por otro lado, Sánchez-Polo *et al.* [Sánchez-Polo, 2007] emplearon aerogeles de carbono dopados con plata para eliminar iones haluros del agua. Todos estos estudios muestran la versatilidad de los geles de carbono en variedad de procesos cuando se emplean como adsorbentes.

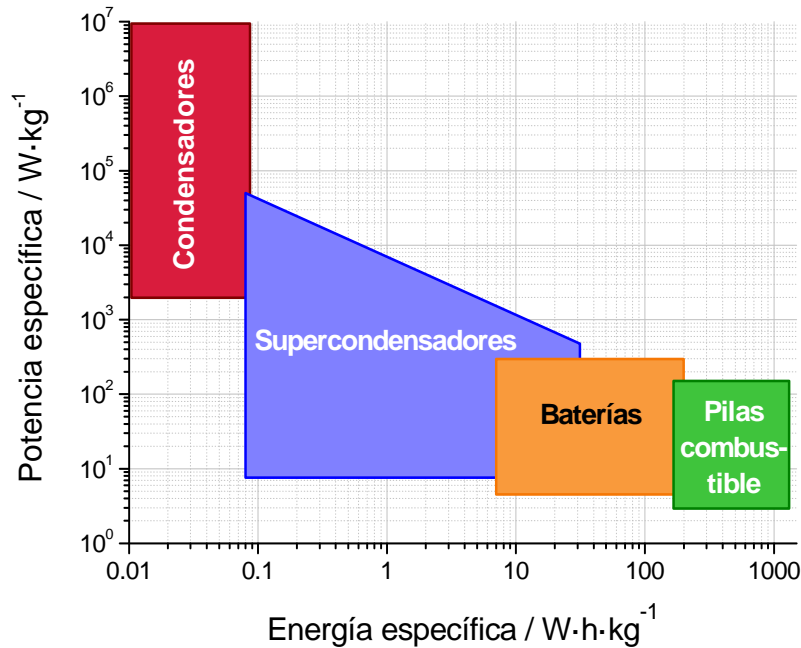
Los geles de carbono han sido también investigados para el almacenamiento de combustibles como hidrógeno o metano. El empleo de sistemas porosos, en comparación con otros métodos como el almacenamiento de H<sub>2</sub> comprimido, en hidruros metálicos o licuado, presenta la ventaja de una mayor capacidad volumétrica

de almacenamiento de H<sub>2</sub>, ya que la densidad del gas adsorbido es superior a la del gas comprimido. Además se trata de un proceso más seguro, debido a la menor presión necesaria para llevar a cabo el almacenamiento con respecto al H<sub>2</sub> comprimido y a una menor temperatura respecto al H<sub>2</sub> licuado [Zubizarreta, 2009; Candelaria, 2012].

El resultado de varias investigaciones propone que la cantidad de gas adsorbida es proporcional al área superficial específica del material carbonoso. Si bien, otros autores han demostrado que, además de una gran superficie específica, es necesario que los materiales carbonosos posean un gran volumen de microporos, y que además éstos posean un tamaño determinado ( $\leq 0,7$  nm). Por ello, los geles de carbono, se presentan como materiales prometedores como adsorbentes no sólo de H<sub>2</sub>, sino también de otros gases como el CH<sub>4</sub>, dada la posibilidad de ajustar y controlar sus propiedades texturales finales [Zubizarreta, 2009]. Algunos ejemplos son los trabajos de Kabbour [Kabbour, 2006], que describen porcentajes de almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre aerogeles de carbono de hasta un 5% en peso de H<sub>2</sub> adsorbido (para áreas superficiales de 3200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 77 K y 20-30 bares de presión). Como referencia, cabe mencionar que otros materiales como los carbones mesoporosos ordenados (con la misma área) mostraron hasta un 7% en peso de hidrógeno adsorbido, frente a un 1,5% en peso para nanotubos de carbono (tanto de pared múltiple como de pared única) y con 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área en condiciones ambientales. Otros trabajos [Zubizarreta, 2010] describen porcentajes de almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre xerogeles de carbono dopados con Ni (con áreas superficiales alrededor de 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) de hasta un 6% en peso de H<sub>2</sub> adsorbido (a 77 K y 40 bares de presión).

Otros dispositivos en los que se ha investigado el uso de geles de carbono son las baterías, los supercondensadores y las pilas de combustible. El creciente aumento de la energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables (solar, eólica, geotérmica, procedente de mareas) respecto a la producción total de electricidad, y el incremento del uso de dispositivos electrónicos, hace necesaria la implementación de tecnologías de almacenamiento y conversión de energía más eficientes [Li, 2012]. Además, la creciente preocupación por el cambio climático debido al uso de combustibles fósiles, ha forzado la búsqueda de alternativas al modelo de producción energética actual, lo que ha llevado a investigar dispositivos limpios de conversión de energía.

Históricamente, las baterías recargables, como las baterías de ión-Li, han actuado como principal solución para el almacenamiento de energía. Sin embargo, su corto ciclo de vida (*ca.* 1000 ciclos) y su baja densidad de potencia (ver [Figura 1.5](#)) no pueden competir con las demandas, cada vez mayores, de estabilidad y potencia de los dispositivos electrónicos [Li, 2012].



**Figura 1.5.** Densidad de potencia frente a densidad energética de varios sistemas de almacenamiento/conversión de energía.

Una alternativa prometedora son los supercondensadores (SC), unos dispositivos electrónicos capaces de almacenar en su interior carga eléctrica y liberarla con extraordinaria rapidez generando corrientes eléctricas muy intensas. Éstos poseen densidades de potencia desde 5 a 55 kW kg<sup>-1</sup> y una densidad energética media (4 a 8 W·h kg<sup>-1</sup>), como se muestra en la [Tabla 1.2](#). Además poseen una estabilidad elevada de hasta 100.000 ciclos de carga/descarga. Poseen valores de capacitancia entre 20-200 veces mayores por unidad de volumen o masa que los condensadores convencionales [Zhang, 2009].

**Tabla 1.2.** Tabla comparativa de las propiedades de los distintos dispositivos de almacenamiento de energía.

Dispositivo	Baterías ión Li	Supercondensadores	Pilas de Combustible
Densidad de potencia (kW kg <sup>-1</sup> )	0,4 – 3	5 – 55	5 – 100
Densidad energética (W·h kg <sup>-1</sup> )	120 – 200	4 – 8	100 – 1000
Ciclos de carga/descarga; Durabilidad (h)	500 - 2.000	>100.000	50.000 h
Tiempo de descarga	0,3 – 3 h	1 – 30 s	-
Tiempo de carga	1 – 5 h	1 – 30 s	-

Todos estos dispositivos tienen en común el empleo de materiales de carbono nano-estructurados dada su elevada conductividad eléctrica, su elevada área superficial específica, su resistencia a la corrosión, su estabilidad a altas temperaturas y la posibilidad de ajustar su estructura porosa a la aplicación deseada; además de su bajo coste y su mayor estabilidad. Entre los materiales más estudiados, se encuentran los carbones activos, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, el grafeno y sus composites, así como los geles de carbono, cuyo papel en estos dispositivos se detallará a continuación.

En el campo de los SC, los carbones porosos son unos materiales sumamente atractivos y competitivos para ser empleados como electrodos, dada su elevada accesibilidad porosa, su excelente estabilidad térmica y química, así como su coste relativamente bajo. Los carbones activados, con áreas superficiales de hasta 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> han sido ampliamente investigados como electrodos, pero a menudo se requiere un *binder* (un aglomerante que les proporcione la forma necesaria), lo que puede bloquear parcialmente los poros disponibles, reduciendo la conductividad eléctrica, y por lo tanto, el rendimiento del SC, en comparación con otros electrodos monolíticos. Los geles de carbono presentan una red mesoporosa tridimensional, una elevada área superficial, una distribución de tamaños de poro controlable (adaptada al tamaño de los iones [Wang, 2008]) y una buena conductividad eléctrica. Estas propiedades los convierten en una alternativa prometedora a los materiales empleados tradicionalmente, ya que además, no requieren de la presencia de un aglomerante (como los carbones activados), dada la posibilidad de fabricarlos en la forma deseada (monolitos, polvo...). Son numerosos los estudios en los que se han empleado aerogeles de carbono como

electrodos para supercondensadores [Pekala, 1998; Saliger, 1998; Li, 2003; Liu, 2012; Zapata-Benabithé, 2012], demostrando que estos materiales son competitivos con los productos de carbono comercialmente disponibles [Hwang, 2004], con valores de densidad capacitiva entre los 100-220 F g<sup>-1</sup>. Actualmente, el mejor resultado disponible para un producto comercial ronda los 130 F g<sup>-1</sup> de la compañía Maxwell's Boost-Cap [Candelaria, 2012]. Debido a las desventajas del secado supercrítico de cara a una producción industrial, se han dedicado esfuerzos dirigidos a la obtención de materiales más baratos (como los xerogeles y los criogeles de carbono [Sepehri, 2009; Kraiwattanawong, 2013]), manteniendo las prestaciones de los aerogeles [Hwang, 2004; Li, 2006; Zhang, 2007; Lazzari, 2008]. Por ejemplo, Fernández *et al.* [Fernández, 2012] sintetizaron xerogeles de carbono como electrodos para SC, obteniendo valores muy elevados de densidad capacitiva, de hasta 280 F g<sup>-1</sup>. Por otro lado, Wang *et al.* [Wang, 2008] sintetizaron xerogeles de carbono y los sometieron a un procedimiento de activación con KOH, obteniendo materiales con densidades capacitiva superiores a los 200 F g<sup>-1</sup>. La activación de geles de carbono con KOH ha sido ampliamente estudiada para aumentar las propiedades texturales de los materiales y así conseguir mayores valores de capacitancia [Wang, 2008; Zubizarreta, 2008; Fernández, 2012].

Los geles de carbono también se han empleado como soporte de catalizadores para diversidad de procesos catalíticos [Moreno-Castilla, 1999; Gomes, 2004; Job, 2005; Meena, 2005; Liu, 2006; Girgis, 2011; Rodrigues, 2012], como por ejemplo en la epoxidación de alquenos [Mahata, 2007; Maia, 2009], y en la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo de aldehídos  $\alpha,\beta\gamma$ -insaturados [Machado, 2009; Machado, 2012], entre otras muchas reacciones. Por ejemplo, Job *et al.* y Lambert *et al.* [Job, 2006<sup>c</sup>; Lambert, 2009], han llevado a cabo diversos estudios de catalizadores de Pt soportados sobre xerogeles de carbono para la hidrogenación de benceno en ciclohexano, determinando que la actividad de los catalizadores de Pt sobre xerogeles es entre 4 y 10 veces mayor que la actividad de los catalizadores soportados sobre carbones activos, lo que se atribuye a la presencia de meso- y macroporos en el xerogel [Job, 2006<sup>c</sup>]. Es decir, la estructura porosa de estos materiales facilita la correcta difusión de los reactivos hasta los centros activos, aumentando la actividad del catalizador.

En el apartado siguiente se analizan las investigaciones llevadas a cabo en la aplicación de geles de carbono como soporte de catalizadores para pilas de combustible.

## **1.2. XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE**

### **1.2.1. Pilas de combustible**

#### **1.2.1.1. Estado del arte**

En las últimas décadas, las pilas de combustible han despertado un gran interés, al tratarse de dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica, con una elevada eficiencia energética y de manera continua. Además, al emplear combustibles como el hidrógeno, las emisiones de contaminantes son potencialmente nulas [Hoogers, 2003].

A diferencia de las técnicas que emplean combustión, en las pilas de combustible la oxidación del combustible y la reducción del oxidante se producen en lugares físicos distintos, de manera que se recupera una parte importante de la energía puesta en juego directamente en forma de electricidad. La conversión electroquímica asegura un alto rendimiento de la transformación frente al que se obtiene en la conversión con máquinas térmicas, que presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot. Es importante destacar cómo la mayor parte de procesos involucrados en la obtención de energía eléctrica mediante los métodos tradicionales implica una menor eficiencia, debido principalmente a las pérdidas asociadas a cada una de las conversiones. Inicialmente se produce una conversión de la energía química del combustible en energía calorífica. Esta energía calorífica se convierte en energía mecánica. Finalmente esta energía mecánica se convierte en energía eléctrica. En una pila de combustible, la conversión de la energía química del combustible en eléctrica es directa, sin ninguna conversión intermedia, por lo que las pérdidas son mucho menores.

Las pilas de combustible, aunque poseen componentes y características similares a las baterías, difieren de ellas en varios aspectos. En primer lugar, la batería es un dispositivo de almacenamiento de energía, por tanto, la máxima energía disponible en una batería viene determinada por la cantidad de reactantes químicos almacenados en ellas. Las pilas de combustible, sin embargo, son dispositivos de conversión de energía que tienen la capacidad de producir electricidad continuamente, siempre que se alimente combustible y oxidante a los electrodos.

La expansión comercial de este tipo de dispositivos se prevé para corto-medio plazo, principalmente en tres aplicaciones: transporte, generación estacionaria de potencia y aplicaciones portátiles.

La posibilidad de utilizar combustibles alternativos, obtenidos a partir de energías renovables, como hidrógeno y alcoholes, hace de las pilas de combustible un dispositivo muy atractivo para el sector transporte. A esto se suma la muy baja emisión de gases de efecto invernadero (GHG) junto con la posibilidad de garantizar el abastecimiento de combustible a partir de recursos locales. En contraposición con las baterías, las pilas de combustible proporcionan una mayor autonomía del vehículo, y más cercana a lo que los usuarios de automóviles están acostumbrados hoy en día. A pesar del éxito de los vehículos eléctricos en esta última década, éstos siguen sin proporcionar las autonomías requeridas por los usuarios [Ryan, 2012], por lo que diversas empresas de automoción (Daimler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Nissan, Toyota...) han desarrollado prototipos de vehículos propulsados mediante sistemas de pila de combustible, generalmente, con hidrógeno como combustible. Actualmente, muchos de esos prototipos están siendo fabricados, o lo serán en un breve plazo de tiempo, con el fin de ser comercializados para todos los públicos. En particular, tres compañías líderes en automoción han hecho públicos sus planes de comercialización de vehículos basados en pilas de combustible (FCEV, *Fuel Cell Electrical Vehicles*) para el año 2015. Honda ha anunciado la fabricación de una nueva generación de FCEV a partir del 2015, empezando dicha comercialización en Japón, seguida de EEUU y por último Europa. Por otro lado, Toyota anunció su progreso en el desarrollo de un FCEV, con un nuevo *stack* que proporciona más del doble de densidad de potencia, con la mitad de tamaño y peso, que los de sus versiones anteriores. También confirmaron planes de fabricación en serie del Toyota Prius en versión FCV en 2014, y posterior comercialización en 2015, en Japón, EEUU y Europa. Por último, Hyundai ha anunciado la producción de 1.000 vehículos hasta el 2015, como el que se muestra en la fotografía de la [Figura 1.6](#), y de 10.000 vehículos anuales a partir de esta fecha.



Figura 1.6. Vehículo propulsado mediante pila de combustible de Hyundai.

La generación estacionaria es otro de los campos en los que encuentran aplicación las pilas de combustible. Las inversiones crecientes en energías renovables (particularmente solar y eólica) a lo largo del mundo, debidas a la inseguridad del suministro energético (por excesiva dependencia de los combustibles fósiles, que generalmente son importados de otros países) junto con la seguridad de las centrales nucleares en entredicho a raíz del accidente de Fukushima (Japón) en 2011, han reforzado la necesidad de almacenar el exceso de energía procedente de este tipo de fuentes. En este sentido, la producción de  $H_2$  a través de electrolizadores, y el posterior almacenamiento de dicho  $H_2$  para ser empleado en pilas de combustible que proporcionen la energía eléctrica, allá donde sea necesaria, se ve cada vez más como una alternativa real. Son varias las compañías que ya trabajan en electrolizadores y sistemas de pila de combustible para satisfacer estas necesidades. Por ejemplo, empresas como Hydrogenics en colaboración con Enbridge (dedicada al transporte de gas natural) están trabajando para desarrollar soluciones de almacenamiento de hidrógeno a escala utilitario. Por otro lado, en Alemania, empresas como EON, Waterfall y Greenpeace Energy construirán un electrolizador alimentado por energía eólica, cuyo hidrógeno se distribuirá a través de la red de gas natural [Wing, 2012]. Otros ejemplos de generación estacionaria se encuentran ya en aplicación en Japón, donde la casa comercial Panasonic ha distribuido 14.000 micro-sistemas combinados de calor y potencia (m-CHP) basados en pilas de combustible para uso doméstico; y prevé



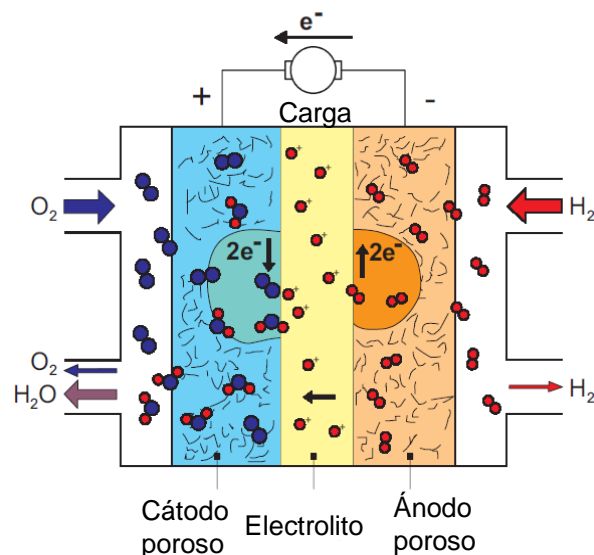
ampliar el mercado internacionalmente para el año 2015 [Carter, 2012]. También en Alemania se han llevado a cabo demostraciones con pilas PEM que proporcionan 5 kW de electricidad y 12 kW de calor.

Tanto la generación estacionaria, como el uso de electrolizadores en combinación con las pilas de combustible para “almacenar” el excedente de energía eólica y solar, ayudaría no sólo a aumentar la seguridad energética, sino también a que la producción de hidrógeno para que los FCEV fueran rentables, favoreciendo el total desarrollo de los mismos [Wing, 2012].

Las aplicaciones portátiles (ordenadores, tablets, móviles, etc) también están introduciendo las pilas de combustible en el mercado. El segmento portátil o de micropilas en el mercado actual se caracteriza principalmente por kits de pila de combustible y juguetes, dispositivos electrónicos de consumo, y pequeños cargadores de baterías. Existen diversos modelos de micro-pilas de combustible o de dispositivos portátiles en el mercado, comercializados por ejemplo, por Horizon, MyFC y SFC Energy, con potencias que van desde los 2,5-5 W hasta los 100 W [Fuel Cell Technologies Market Report, 2011]. El mercado de las pilas de combustible en la electrónica de consumo continúa enfrentando desafíos, relacionados principalmente con la miniaturización, la eficacia relativa de las baterías modernas, y la capacidad de los fabricantes de dispositivos para mejorar la eficiencia. No obstante, en el 2011 se presentaron diversos dispositivos dotados de pilas de combustible como una Tablet (de Fluid Computer Systems, con pila de combustible proporcionada por Horizon Fuel Cell Technologies). Además, Apple presentó al menos dos patentes de pilas de combustible en 2011: “*sistemas de pilas de combustible para alimentación de dispositivos informáticos portátiles*” y “*sistema de pila de combustible acoplado a un dispositivo de computación portátil*”. Otros avances presentados en el 2011 incluyen los desarrollados por el Instituto Tecnológico de Dinamarca, que ha desarrollado una pila de combustible de metanol para reemplazar a las pilas de los audífonos. La pila de combustible se puede recargar en tan sólo 30 segundos y extendería significativamente el tiempo de funcionamiento [Fuel Cell Technologies Market Report, 2011].

### 1.2.1.2. Fundamentos y tipos

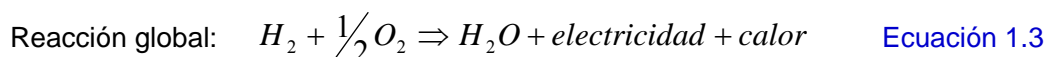
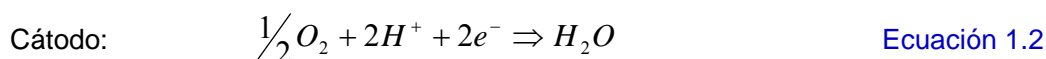
Una pila de combustible está formada por el ensamblaje o apilamiento de celdas o células elementales. El término “pila” de combustible no proviene como se podría pensar en un principio de su carácter electroquímico, sino que está asociado al término inglés “*fuel cell stack*”, cuya traducción literal es “apilamiento de celdas de combustible”. Así pues, aunque muchas veces se hable en español de pilas de combustible, realmente se estará haciendo mención en ocasiones a la celda elemental de una pila de combustible, y en otras a la propia pila o conjunto de celdas. En la [Figura 1.7](#) se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con los reactivos (combustible y oxidante), productos y la dirección del flujo de iones a través de la celda.



**Figura 1.7.** Esquema básico de una pila de combustible de electrólito polimérico (PEM) alimentada con  $H_2$  y  $O_2$  (Adaptado de [Carrette, 2001]).

Como se observa en la figura, una celda de combustible está constituida básicamente por: el *ánodo*, electrodo negativo en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible; el *cátodo*, electrodo positivo en el que se lleva a cabo la reducción del oxidante y, el *electrolito*, una sustancia que permite el paso de los iones entre los compartimentos anódico y catódico, y por lo tanto completa el circuito eléctrico de la celda. Además proporciona una barrera física para impedir que las corrientes de gas combustible y oxidante se mezclen directamente.

Las reacciones electroquímicas, que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica continua. A modo de ejemplo, en una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

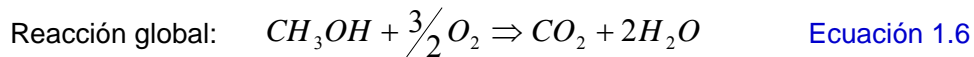
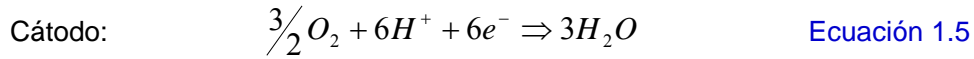
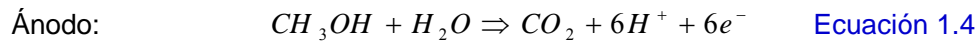


Las pilas de combustible se pueden clasificar atendiendo a distintos criterios, entre los cuales los más comunes son su clasificación según la temperatura de trabajo y según el electrolito utilizado [Hoogers, 2003].

**Tabla 1.3.** Tipos de pilas de combustible con sus características y aplicaciones.

Tipo de pila	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Eficiencia eléctrica (sistema)	Rango de potencia/ Aplicaciones
<b>Alcalina (AFC)</b>	Hidróxido potásico	90-220	H <sub>2</sub>	35-55%	< 5 kW Puntuales
<b>Membrana de Intercambio Protónico (PEM)</b>	Polímero sólido (nafión)	60-100	H <sub>2</sub>	35-45%	5-250 kW Vehículos, portátiles
<b>Metanol directo (DMFC)*</b>	Polímero sólido (nafión)	20-110	CH <sub>3</sub> OH	35-45%	5-250 kW Portátiles, equipos electrónicos
<b>Carbonato fundido (MCFC)</b>	Carbonato de potasio-litio	650	H <sub>2</sub> /CO/HC reformados	>50%	200 kW-MW Propulsión naval, ciclo combinado
<b>Acido Fosfórico (PAFC)</b>	Acido fosfórico	150-220	H <sub>2</sub> /HC reformados	40%	200 kW Sector terciario
<b>Oxido sólido (SOFC)</b>	Óxido sólido (itrio, zirconio)	800-1000	H <sub>2</sub> /CO/HC reformados	>50%	2 kW-MW Aplicaciones estacionarias

Otra opción altamente interesante consiste en la utilización de combustibles líquidos. Así, la pila de combustible de metanol directo (DMFC, de sus siglas en inglés *Direct Methanol Fuel Cell*) opera con una mezcla de agua, metanol y aire como se muestra en las Ecuaciones 1.4 a 1.6.



Las DMFCs tienen en las aplicaciones portátiles las mejores perspectivas, compitiendo con los sistemas convencionales de pila de combustible alimentada con  $\text{H}_2$ . Su esquema se muestra en la Figura 1.8.

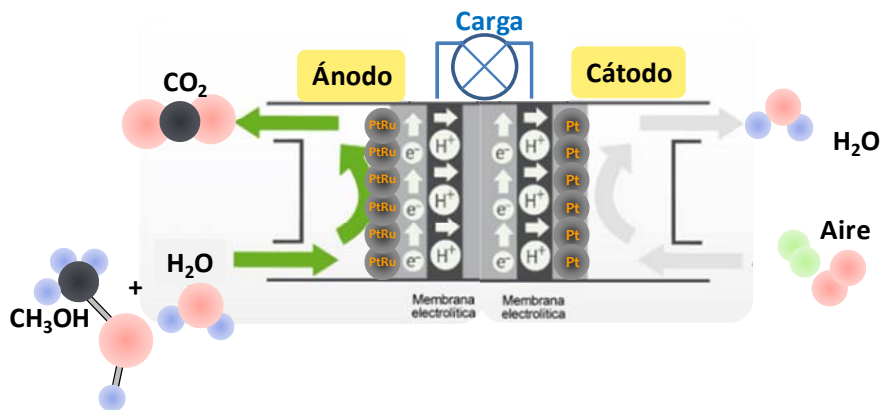


Figura 1.8: Esquema de una pila de combustible de metanol directo.

Las DMFCs utilizan como electrolito una membrana polimérica de intercambio iónico, en la mayoría de los casos, compuesta por ácidos sulfónicos perfluorados. Los catalizadores suelen ser en el ánodo, de Pt-Ru soportados sobre carbono o Pt-Ru no soportados, y de Pt en el cátodo. Este tipo de pilas presentan la ventaja de emplear un combustible líquido, fácilmente almacenable y transportable, que se suministra directamente al ánodo de la pila. Por este motivo, supondría una alternativa muy atractiva para dispositivos portátiles así como en el transporte, dada la facilidad de uso de un combustible líquido. Supone además la ventaja de que podría aprovecharse la infraestructura existente para distribuir otros combustibles, como la gasolina, para suministrarlo al público, con lo que la inversión necesaria para poner en marcha un

sistema basado en este tipo de pilas, se reduciría considerablemente si la comparamos con la inversión necesaria para implantar un sistema basado en pilas de hidrógeno [Aricò, 2010]. Sin embargo, la baja temperatura de trabajo de las DMFCs (entre 30 y 120°C), supone una densidad de corriente y una eficiencia significativamente más bajas que para las pilas de combustible que operan con hidrógeno, debido a la lenta cinética de oxidación del metanol. Además un importante problema añadido es el fenómeno conocido como “*cross-over* o permeación” del metanol desde el ánodo hasta el cátodo, es decir, el metanol atraviesa la membrana, alcanza el cátodo donde se forma un potencial mixto al reaccionar directamente con oxígeno, y en consecuencia, disminuye el rendimiento de la celda. Las típicas membranas ácidas perfluorosulfonadas usadas en las DMFCs actuales, por ejemplo Nafion® (Dupont), presentan una cierta permeabilidad al transporte del metanol, reduciendo la utilización eficiente de combustible en el dispositivo. Un aumento de la densidad de corriente se puede conseguir aumentando la temperatura de operación de la celda para aumentar la cinética de oxidación del metanol. Desafortunadamente, las membranas utilizadas se deshidratan a elevadas temperaturas, lo que conduce a una elevada caída óhmica y a un pobre rendimiento de la celda. Además, para algunas aplicaciones como por ejemplo, sistemas portátiles, la operación a bajas temperaturas es preferible [Aricò, 2010]. Por otro lado, la mejora de la cinética de oxidación, pasa por la mejora de las prestaciones de los electrocatalizadores [Aricò, 2005]. En este sentido son varias las direcciones tomadas en los últimos años como por ejemplo, utilizar catalizadores multifuncionales compuestos por aleaciones metálicas (con o sin Pt), utilizar catalizadores altamente dispersos (mediante el empleo de soportes carbonosos avanzados) y reducir el espesor de la capa catalítica (aumentando la carga de metal en el electrodo).

### **1.2.2. Soportes carbonosos de electrocatalizadores. Geles de carbono**

Los electrocatalizadores soportados han recibido especial atención dado que la naturaleza del soporte así como la interacción entre el mismo y el metal es de extrema importancia, ya que determinan no sólo la dispersión y la estabilidad de las partículas metálicas, sino también las propiedades electrónicas del metal [Figueiredo, 2006]. En los electrocatalizadores soportados la fase catalíticamente activa se encuentra dispersa

en una matriz porosa en forma de nanopartículas metálicas, lo que hace aumentar la superficie expuesta de la partícula de electrocatalizador.

En particular, los avances recientes han permitido sintetizar varios tipos de materiales de carbono para su utilización como soportes de la fase activa de electrocatalizadores debido a que presentan buena conductividad eléctrica, química superficial modificable, buenas propiedades mecánicas y textura porosa ajustable en función de las condiciones de síntesis [Gómez de la Fuente, 2009]. Entre estos materiales destacan los nanotubos de carbono (CNTs) [Gomes, 2004; Sieben, 2013;], nanofibras de carbono (CNFs) [Sebastián, 2012], nanoespirales de carbono (CNC) [Lázaro, 2011], carbones mesoporosos ordenados (OMCs) [Calvillo, 2007], y los geles de carbono.

En los electrodos de una pila de electrolito polimérico, como son las pilas alimentadas por hidrógeno o metanol (PEMFC o DMFC), tiene lugar el suministro de reactivos a las zonas activas donde el catalizador (metal noble) está en contacto con el conductor protónico (ionómero) y el conductor electrónico (soporte carbonoso), llamados *sitios reactivos trifásicos* (en inglés, *three-phase boundary reactive sites*). Por ello, es necesario que el soporte carbonoso posea una elevada mesoporosidad, preferiblemente de tipo ancho, para que se puedan alojar correctamente la fase activa (metal noble) y el ionómero, y quede sitio disponible para la adsorción y desorción de los reactivos y productos [Sebastián, 2012].

En este sentido es donde los geles de carbono se presentan como materiales prometedores frente a los soportes convencionales, ya que sus propiedades texturales pueden diseñarse a voluntad, mediante una correcta selección de las condiciones de síntesis, para conseguir un soporte carbonoso no sólo de elevada área superficial (lo que permitirá mejorar la dispersión de la fase activa), sino también con un volumen y tamaño de poros lo suficientemente ancho, para que la difusión de reactivos y productos se vea favorecida. Diversos estudios han mostrado una mayor actividad de los metales soportados sobre los geles de carbono que sobre negros de carbono comúnmente utilizados [Samant, 2005; Job, 2006<sup>c</sup>; Arbizzani, 2007].

Samant *et al.* [Samant, 2005], sintetizaron un catalizador de Pt (al 10% wt.) sobre un xerogel de carbono altamente mesoporoso, y analizaron su actividad en la oxidación

de metanol tanto en medio ácido como en medio alcalino, comparándolo con un catalizador comercial soportado en Vulcan-XC-72R. La actividad hacia la oxidación de metanol resultó mayor para el catalizador soportado sobre el xerogel (aproximadamente el doble) que para el catalizador comercial soportado sobre Vulcan.

Por otro lado, Arbizzani *et al.* [Arbizzani, 2007], sintetizaron criogeles y xerogeles de carbono con distintas relaciones molares de reactivos (resorcinol/catalizador) y distintas relaciones de dilución. Prepararon catalizadores de PtRu soportados sobre los soportes sintetizados, así como sobre Vulcan, mediante dos vías de síntesis (deposición electroquímica y deposición química), y analizaron su actividad en la oxidación de metanol. Nuevamente en este caso, la actividad catalítica en la oxidación de metanol de los catalizadores soportados sobre xerogeles y criogeles de carbono, dobló la actividad del catalizador soportado sobre Vulcan. En este estudio, se atribuyó la mayor actividad a la textura porosa de los materiales sintetizados, cuyo tamaño de poro era superior a los 20 nm, lo que garantizaría un mejor contacto entre la fase activa, el iónomero (Nafion) y el combustible ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). El catalizador soportado sobre el criogel con la mayor área específica, con poros por encima de los 20 nm, fue el que obtuvo la mayor actividad catalítica, (para un porcentaje de Pt de alrededor del 20% wt), siendo la magnitud de dichos poros, la que facilitó el transporte tanto del combustible como de los protones en la capa catalítica, maximizando así la actividad del catalizador.

La modificación de la química superficial del material carbonoso se ha descrito como otra posible vía de mejorar tanto la actividad catalítica [Gómez de la Fuente, 2006], como la durabilidad de los catalizadores [Bae, 2013]. Existen diversos modos de modificar la química superficial de un material carbonoso. Uno de ellos es la funcionalización con oxígeno mediante oxidación. La presencia de una determinada cantidad de grupos superficiales oxigenados puede disminuir la hidrofobicidad del material, haciendo su superficie más accesible al precursor metálico durante la impregnación con soluciones acuosas [Fraga, 2002; Zainoodin, 2010]. Algunos estudios [Figueiredo, 2006], han demostrado que la presencia de dichos grupos superficiales oxigenados favorece un mayor porcentaje de reducción de las especies metálicas sobre la superficie del soporte, requisito indispensable para la oxidación del metanol, mejorando la actividad del catalizador en la oxidación del mismo.

Por otro lado, el dopado con nitrógeno [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013] ha demostrado mejorar no sólo la actividad de los catalizadores, sino también su durabilidad debido tanto al tipo de función como a los defectos estructurales que se generan al introducir N en la estructura carbonosa. La durabilidad de los catalizadores es un aspecto de suma importancia, ya que los materiales carbonosos al estar sometidos a elevados potenciales, sufren fuertes procesos de degradación, por lo que resulta vital mejorar la resistencia de estos materiales con el fin de obtener un catalizador no sólo activo, sino también duradero.

Algunos estudios consideran que el dopado con azufre podría mejorar el anclado de las partículas metálicas sobre el soporte, como sucede en los casos en los que se emplea Vulcan como soporte de catalizadores. El enlace químico que tiene lugar entre las funciones de azufre y la partícula metálica disminuyen el efecto de disolución y recristalización (*Ostwald ripening*) de las partículas catalíticas, lo que supondría una fuerte disminución del rendimiento de la pila [Baker, 2004].

Son varios los estudios dedicados en los últimos años al dopado de xerogeles de carbono con nitrógeno [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013], mientras que en el caso del dopado con azufre, la literatura es más bien escasa [Baker, 2004], por lo que resulta necesario profundizar en los fundamentos del efecto de dichos heteroátomos tanto en las propiedades de los xerogeles como en las propiedades de los catalizadores y su actividad catalítica.

En resumen, los geles de carbono, y en particular los xerogeles, se presentan como soportes de electrocatalizadores prometedores para incrementar la eficiencia en el uso de los metales nobles a un bajo coste comparado con geles similares (criogeles y aerogeles). Es posible modificar ciertas propiedades relacionadas con la porosidad y el orden estructural de los mismos mediante tratamientos in-situ y tratamientos post-síntesis (funcionalización), pero todavía se desconoce cómo se dispersan las partículas metálicas en este tipo de soportes, y cómo afecta la variación de las condiciones de síntesis a sus propiedades, y por extensión, a las propiedades de los catalizadores soportados sobre los mismos. En consecuencia, los objetivos propuestos en este trabajo son los siguientes.



### **1.3. OBJETIVOS**

1. Estudiar la influencia de la variación de determinadas condiciones de síntesis en las propiedades físico-químicas de xerogeles de carbono (CXG), analizando propiedades como su conductividad eléctrica, poco estudiada en literatura.
2. Modificación de la química superficial, mediante funcionalización con oxígeno y azufre, y dopado con nitrógeno de los CXG, con el fin de analizar el efecto que tienen estos heteroátomos en las propiedades físico-químicas de los CXG, entre las que nuevamente se incluye la conductividad eléctrica, variable no estudiada en literatura. El objetivo de estos tratamientos es mejorar la impregnación del soporte con los precursores metálicos, así como mejorar la posterior actividad y durabilidad de los catalizadores.
3. Síntesis de catalizadores basados en Pt soportados en CXG, con el fin de estudiar la influencia de las propiedades de los CXG en las propiedades finales de los catalizadores. Además, se pretende determinar la influencia de los tratamientos de funcionalización y dopado de los CXG en la composición y estructura de los catalizadores.
4. Estudio de la actividad electro-catalítica tanto en la reacción de oxidación de metanol (MOR; o reacción anódica de una DMFC), como en la reacción de reducción de oxígeno (ORR; o reacción catódica de una PEMFC-H<sub>2</sub> o una DMFC) de catalizadores soportados sobre CXG, con el fin de determinar la influencia de sus propiedades físico-químicas así como el efecto de la funcionalización con oxígeno y azufre, y del dopado con nitrógeno.
5. Análisis de la durabilidad tanto de los xerogeles de carbono como de los catalizadores objeto de estudio, en un entorno y en unas condiciones de trabajo similares a las de una pila de combustible.

---

## **CAPÍTULO 2**

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido en la síntesis de los xerogeles de carbono, los tratamientos de funcionalización y dopado, y los métodos de síntesis de electrocatalizadores de Pt soportados. Se detallarán asimismo las técnicas de caracterización, físico-química y electroquímica, empleadas.



## 2.1. SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBONO

El procedimiento experimental para la síntesis de xerogeles de carbono (CXG) se basó en el descrito por Lin [Lin, 1997] y Czakkel [Czakkel, 2005]. Se prepara una disolución con las cantidades adecuadas de resorcinol (Sigma-Aldrich), carbonato de sodio (Panreac) y disolvente (agua desionizada o acetona, Panreac), que se mezclan en un contenedor cerrado. En una primera etapa, el carbonato de sodio promueve la desprotonación del resorcinol [Al-Muhtaseb, 2003], tal y como se muestra en la [Figura 2.1 \(a\)](#). A continuación se añade el volumen requerido de formaldehído, lo que da lugar a la reacción de polimerización (adición) con el anión de resorcinol, como se puede ver en la [Figura 2.1 \(b\)](#), dejando la mezcla de reacción en agitación 30 minutos.

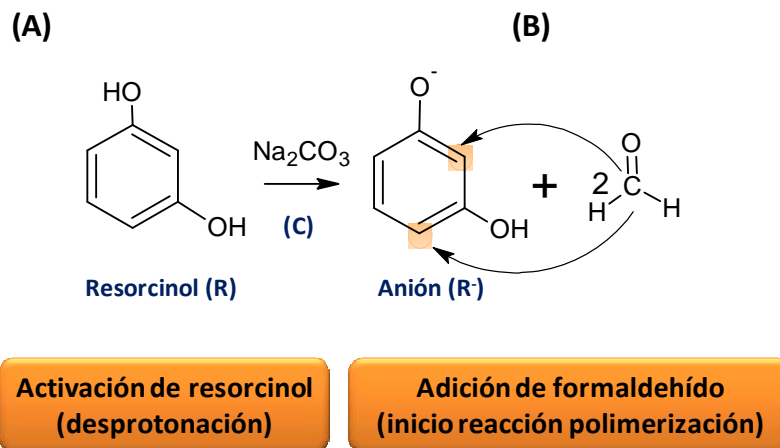


Figura 2.1. Diagrama de la reacción de síntesis de un gel de carbono.

Seguidamente se ajusta el pH a 6 con una disolución 2N de HNO<sub>3</sub> (Panreac). La adición de este ácido sirve para promover la reacción de condensación del gel (catalizada por los iones H<sup>+</sup>) [Lin, 1997], como se muestra en la [Figura 2.2](#).

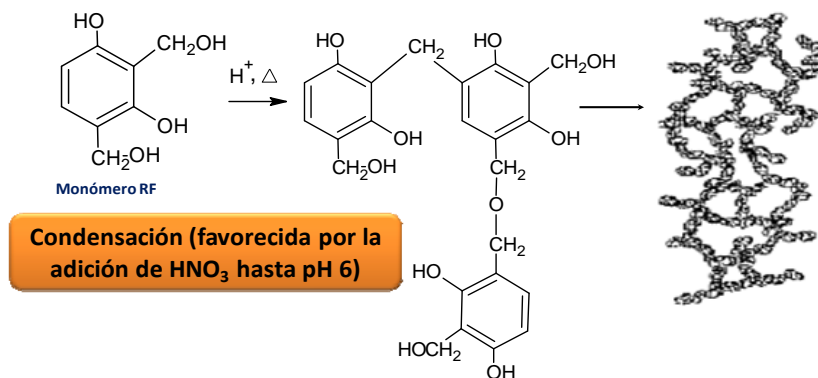


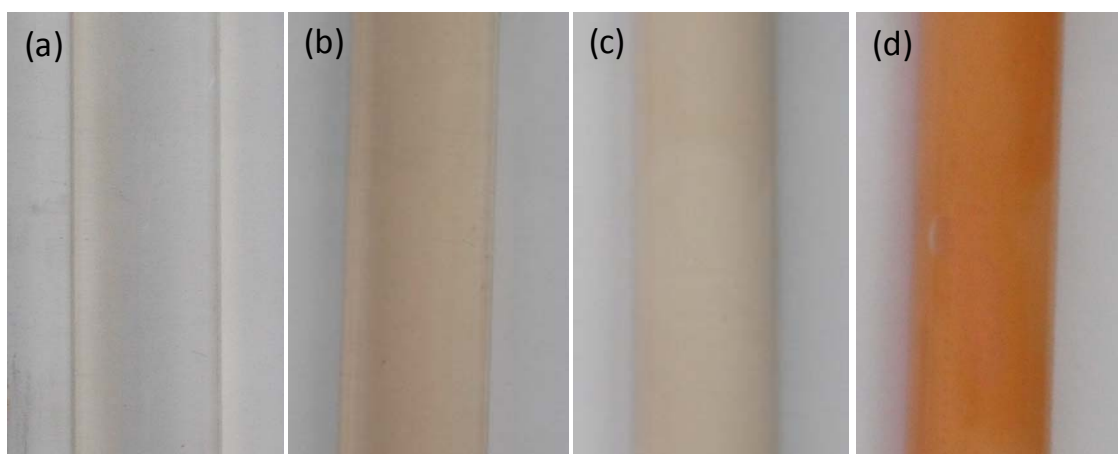
Figura 2.2. Diagrama de la reacción de síntesis de un gel de carbono.

Una vez ajustado el pH, se mantiene la mezcla en agitación magnética durante otros 30 minutos, transcurridos los cuales, se trasvasa a unos viales de vidrio cerrados de 250 mm de largo por 15 mm de diámetro (ver [Figura 2.3](#)), con 40 cm<sup>3</sup> de capacidad. Entonces comienza la gelificación y curado de los geles orgánicos, lo que dará lugar a la estructura entrecruzada y de aspecto coralino de la [Figura 2.2](#).



[Figura 2.3](#). Viales en los que se lleva a cabo la gelificación y curado de los geles orgánicos.

Para llevar a cabo la gelificación y el curado, se mantienen los viales cerrados 24 horas a temperatura ambiente, 24 horas a 50 °C y 120 horas a 85 °C, según el procedimiento descrito en [[Czakkel, 2005](#); [Fairén-Jiménez, 2006](#)]. En la [Figura 2.4](#) se muestran distintas fotografías del cambio de coloración y consistencia que sufren los geles a lo largo del proceso de gelificación y curado.



[Figura 2.4](#). (a) Mezcla precursora previa a la gelificación; (b) Mezcla precursora tras 24 h a temperatura ambiente (inicio de la gelificación); (c) Mezcla precursora tras 24 h a 50 °C (gelificación, continuación); (d) Mezcla precursora tras 120 h a 85 °C (gel orgánico curado).

La mezcla inicialmente incolora y transparente, se va tornando rosácea (manteniendo su transparencia), a continuación blanca-rosácea y opaca (momento en el que finaliza la gelificación y comienza el curado, es decir, una vez que la mezcla inicial pierde la capacidad de fluir en el contenedor), hasta convertirse en un gel de color naranja, totalmente opaco.

Una vez gelificado y curado el gel orgánico, se procede a realizar un tratamiento previo al secado, consistente en la sustitución del disolvente (agua) por acetona. Como se explicó anteriormente, la sustitución del disolvente ayuda a evitar, al menos parcialmente, que durante el secado las tensiones producidas en los poros colapsen la estructura del gel. La tensión superficial generada por la acetona es considerablemente menor que la generada por el agua en los poros del material [Al-Muhtaseb, 2003]. Para llevar a cabo este proceso, el gel obtenido del curado se muele y se lava con acetona. Una vez lavado, se mantiene sumergido en acetona, bajo agitación magnética, durante 3 días, remplazándola cada día con acetona nueva. Posteriormente se somete al gel a una etapa de secado por evaporación (*secado sub-crítico*), 5 horas a 65 °C y 5 horas a 110 °C en una estufa convencional. En la [Figura 2.5](#) se muestra una fotografía del aspecto del gel tras el proceso de lavado con acetona.



[Figura 2.5](#). Aspecto del gel orgánico tras el lavado con acetona.

Por último, se pirolizan los xerogeles orgánicos para transformarlos en xerogeles de carbono. Dicho proceso se lleva a cabo en un reactor cilíndrico fabricado en acero Khantal de 680mm de largo x 27 mm de diámetro (como se muestra en la [Figura 2.6](#)), haciendo pasar una corriente de 100 mLSTP/min de N<sub>2</sub> con calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100°C con una rampa de temperatura de 5°C/min. Alcanzada esta temperatura, se mantiene durante 30 min, para eliminar la posible

humedad del material. Posteriormente, se calienta (aplicando la misma rampa de temperatura) hasta 800°C, manteniendo dicha temperatura 180 minutos.



Figura 2.6. Planta donde se lleva a cabo la pirólisis.

En la [Tabla 2.1](#), se recogen las distintas condiciones de síntesis empleadas para la preparación de los geles orgánicos. En primer lugar, se sintetizaron tres geles orgánicos con relaciones molares resorcinol/carbonato de sodio (R/C) de 50, 800 y 1050, y con relación molar resorcinol/formaldehído (R/F) estequiométrica, es decir, igual a 0,5. La relación R/C, o lo que es lo mismo, el pH inicial, influye en el tamaño de los agregados que se forman entre el resorcinol y el formaldehído, lo que definirá la porosidad del gel final [[Tamon, 1998](#); [Yamamoto, 2001](#); [Job, 2004](#)].

A su vez se sintetizaron geles orgánicos con relación molar resorcinol/formaldehído (R/F) distinta a la estequiométrica, tanto por defecto (R/F = 1) como por exceso (R/F = 0,25). Un exceso de formaldehído (R/F = 0,25) es equivalente a aumentar la relación de dilución, lo que favorecería la porosidad del gel [[Tamon, 1997](#); [Petričević, 2001](#)]; mientras que un defecto de formaldehído (R/F = 1,00), puede dar lugar a un gel con elevados volúmenes de poro con un menor grado de entrecruzamiento, según se ha descrito en la literatura [[Maldonado-Hódar, 1999](#)].

Por último, se estudió también la síntesis de los xerogeles empleando acetona como disolvente, con el fin de evitar el largo proceso de intercambiar el agua. Sin embargo, la sustitución total del agua por acetona no fue posible debido a que, o bien no

se conseguía disolver los reactivos en acetona, o bien a que el material carbonoso obtenido resultaba ser no poroso. Por este motivo, se substituyó únicamente parte del agua (un 8,6%) por acetona.

**Tabla 2.1.** Condiciones de síntesis empleadas en la preparación de los distintos xerogeles de carbono.

Variable	Condiciones de síntesis				
	R/C	R/F	D	Disolvente	Agente basificante
Relación resorcinol/catalizador (R/C)	50	0,50	40,8	Agua	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	800		5,7		
	1050		5,7		
Relación resorcinol/formaldehído (R/F)	50	0,25	40,8	Agua	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		0,50	40,8		
		1	40,8		
Disolvente	800	0,50	5,7	Agua + acetona (9%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

(relaciones molares: R/C = resorcinol/carbonato de sodio; R/F = resorcinol/formaldehído; D = dilución (moles de disolvente/moles de reactivos)).

Conviene señalar las distintas relaciones de dilución, D (ver [Ecuación 2.1](#)), empleadas en la preparación de los xerogeles. Inicialmente se partió de una elevada relación de dilución ( $D = 41$ ), con el fin de obtener materiales porosos, principalmente mesoporosos, dado que la meso- y macroporosidad de los geles viene determinada no sólo por la relación molar R/C, sino también por los espacios vacíos que deja el disolvente al evaporarse [[Fairén-Jiménez, 2006](#)]. Sin embargo, se comprobó experimentalmente que, para relaciones R/C altas ( $R/C = 800$  y  $1050$ ), un factor de dilución elevado ( $D = 41$ ), impedía la gelificación, por lo que fue necesario disminuir D hasta un valor de 5,7, que es el comúnmente utilizado en la literatura [[Al-Muhtaseb, 2003](#); [Job, 2004](#)].

$$D = \frac{\text{moles del disolvente}}{(\text{moles resorcinol} + \text{moles formaldehído} + \text{moles de carbonato sódico})} \quad \text{Ecuación 2.1}$$



## 2.2. FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS OXIGENADOS

Una vez obtenidos los distintos xerogeles de carbono, se seleccionaron dos de ellos con diferentes propiedades texturales con el fin de someterlos a diversos tratamientos de funcionalización mediante oxidación. La finalidad de estos tratamientos consiste en la creación de grupos oxigenados superficiales de manera que, éstos puedan servir de anclaje para el metal que actuará como fase activa del electro-catalizador [Mahata, 2008], mejorando además la actividad del mismo [Figueiredo, 2006; Gómez de la Fuente, 2009]. Los tratamientos de funcionalización realizados se detallan a continuación:

i) **Oxidación sólido-gas con oxígeno (5% O<sub>2</sub>):** El tratamiento se lleva a cabo introduciendo 1 g de muestra en un reactor de cuarzo (como el que se esquematiza en la Figura 2.7) y haciendo pasar un caudal de 200 mLSTP/min de una mezcla al 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, que se lleva a 400°C, con una rampa de temperatura de 10°C/min, manteniendo dicha temperatura durante 5 horas.

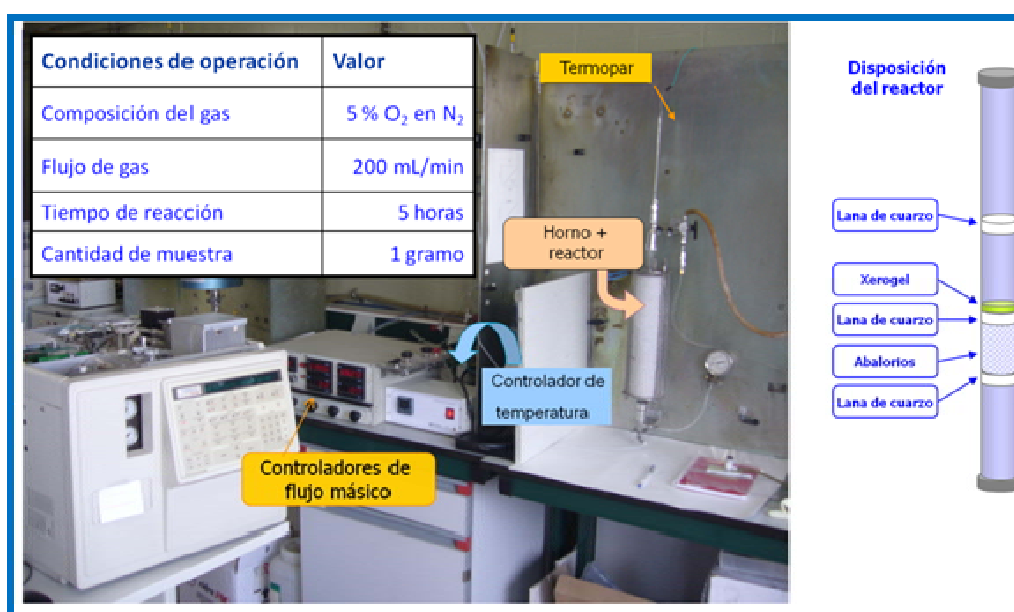


Figura 2.7. Montaje para llevar a cabo la oxidación con O<sub>2</sub> en fase gas.

ii) **Oxidación sólido-líquido con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>):** Se emplearon dos concentraciones de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 2M y 65% en peso) durante 30 y 120 minutos respectivamente. Se pesan 3 g de muestra carbonosa, que se ponen en contacto con 80 mL de agente oxidante, bajo agitación magnética y con reflujo durante el tiempo

requerido, como se muestra en la [Figura 2.8](#). Transcurrido el tiempo de oxidación, se filtra la dispersión y se lava con abundante agua desionizada para eliminar los restos de ácido, hasta obtener pH neutro. Por último, se seca la muestra en una estufa a 108°C durante 24h.



[Figura 2.8](#). Montaje oxidación en fase líquida.

## 2.3. DOPADO CON NITRÓGENO

La introducción de nitrógeno en el seno de una estructura carbonosa (denominada generalmente como dopado) ha demostrado mejorar no sólo la actividad de los catalizadores soportados, sino también su durabilidad, debido tanto a los cambios estructurales que se generan al introducir N en la estructura carbonosa como a las funciones nitrogenadas introducidas [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013].

Existen varias formas de introducir nitrógeno en la estructura de un material carbonoso. En la presente tesis, se empleó melamina como precursor nitrogenado durante el proceso de síntesis del xerogel, dado que este compuesto es capaz de participar en las reacciones de adición y policondensación que dan lugar a la formación del gel.

Las distintas condiciones de síntesis empleadas para la preparación de xerogeles de carbono dopados con nitrógeno, se muestran en la [Tabla 2.2](#). Se sintetizaron distintos xerogeles, tanto con precursores nitrogenados como sin ellos, con el fin de comparar el efecto de la introducción de N en las propiedades físico-químicas de los materiales así obtenidos.

**Tabla 2.2.** Condiciones de síntesis empleadas en la preparación de los distintos xerogeles de carbono.

Xerogel de carbono	Condiciones de síntesis				
	R/C	R/F	R/M	Disolvente (D = 5,7)	Agente basificante
CXG-130	130	0,50	-	Agua	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CXG-300	300				
CXG-800	800				
MCX-130	130	0,50	5	Agua	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
MCX-300	300				
MCX-800	800				

(relaciones molares: R/C = resorcinol/carbonato de sodio; R/F = resorcinol/formaldehído; R/M = resorcinol/melamina).

La síntesis de los xerogeles se llevó a cabo en base al procedimiento descrito en [Gorgulho, 2009]. Inicialmente se mezclan las cantidades necesarias de resorcinol (Sigma-Aldrich), melamina (Fischer), carbonato de sodio (Panreac) y disolvente (agua

desionizada), agitando magnéticamente y calentando hasta 90 °C, hasta que la disolución se torna de color naranja. A continuación se enfría la disolución hasta 40 °C, y se añade la cantidad necesaria de formaldehído (Sigma-Aldrich). Seguidamente se trasvasa la mezcla a los viales de vidrio en los que tiene lugar la gelificación y curado del gel, durante 3 días a 85 °C (en estufa). Tras este tiempo los geles se tornan de color rojo oscuro. Por último los geles orgánicos ya curados, se secan en una estufa a 108 °C durante 3 días. Finalmente se someten a un tratamiento de pirólisis (en la misma planta mostrada en el apartado anterior) en una corriente de 100 mLSTP/min de N<sub>2</sub> con el siguiente programa de temperatura: 120 minutos a 150 °C, 60 minutos a 300 °C, 60 minutos a hasta 600 °C y por último, 120 minutos a 800 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

## **2.4. FUNCIONALIZACIÓN CON AZUFRE**

Algunos estudios consideran que la funcionalización o dopado con azufre de materiales carbonosos podría mejorar el anclado de las partículas metálicas sobre el soporte, como sucede en los casos en los que se emplea el negro de carbono comercial, Vulcan, como soporte de catalizadores. El enlace químico que tiene lugar entre los grupos funcionales de azufre y la partícula metálica disminuye el efecto de disolución y recristalización (*Ostwald ripening*) de las partículas catalíticas, fenómeno que conlleva la disminución del rendimiento de la pila [Baker, 2004].

La funcionalización con azufre puede llevarse a cabo por varias vías. En la presente tesis se han utilizado las siguientes: (i) *in situ*, introduciendo un precursor con S en una de las etapas de la síntesis del xerogel (según el procedimiento seguido por Baker *et al.* [Baker, 2004]; (ii) mediante impregnación con tiosulfato de sodio y posterior tratamiento térmico (según el procedimiento descrito por Rao *et al.* [Rao, 2012]) y por último, (iii) mediante vulcanización con azufre elemental del material carbonoso. Las vías (i) e (ii) no tuvieron éxito en la introducción de S en la superficie del carbón, si bien, se describirá igualmente el procedimiento seguido.

**(i) Funcionalización “*in situ*”.** Se procede a sintetizar el gel de la forma habitual (descrita en el apartado 2.1), con las siguientes condiciones de síntesis: relación molar resorcinol/carbonato de sodio ( $R/C = 800$ ); relación molar resorcinol/formaldehído estequiométrica ( $R/F = 0,5$ ), agua como disolvente ( $D = 5,7$ ) y  $Na_2CO_3$  como agente basificante. Tras la mezcla de los reactivos (resorcinol, catalizador, agua y formaldehído) y su posterior gelificación y curado, los xerogeles se ponen en contacto con una disolución 40 mM de 2-tiofeno-carboxaldehído en dicloruro de ftaloilo, durante 2 días a 50 °C (cambiando el disolvente una vez), con el fin de que el 2-tiofeno-carboxaldehído se introduzca en la estructura del gel, tal cual se esquematiza en la [Figura 2.9](#). Posteriormente se lava con etanol 3 veces en un intervalo de 24 horas, y se aclara con acetona 6 veces en un periodo de 2 a 3 días. Finalmente se seca el gel orgánico en estufa 5 horas a 65 °C y a continuación 5 horas a 108 °C. La pirólisis se realiza bajo una corriente de 100 mLSTP/min de  $N_2$  con el siguiente programa: 15 minutos a 150 °C (rampa de 2 °C/min), 60 minutos a 400 °C (rampa de 5 °C/min), 120 minutos a 800 °C (rampa de 5 °C/min).

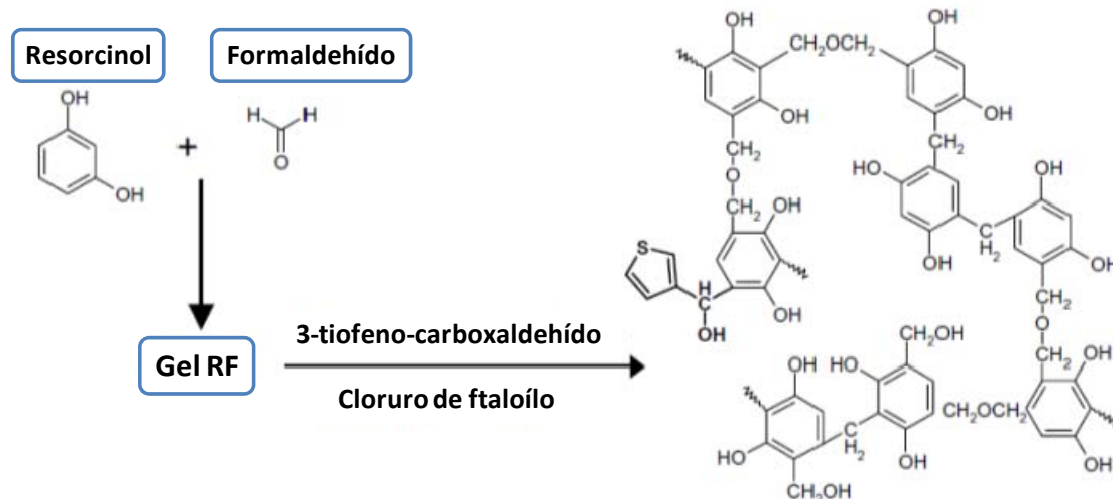
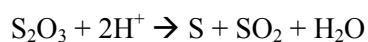


Figura 2.9. Esquema de la funcionalización *in situ* con azufre [Baker, 2004].

(ii) **Funcionalización mediante impregnación con tiosulfato de sodio:** Se escoge un xerogel de carbono sintetizado con una relación R/C = 800, R/F = 0,5, agua como disolvente (D = 5,7) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente basificante. El xerogel de carbono se mezcla con una disolución de tiosulfato de sodio (con la cantidad necesaria para que el porcentaje final de azufre en el CXG sea de: 1, 3, 5 y 7 % en peso) bajo agitación ultrasónica durante una hora. A continuación, se valora esta disolución con 200 mL de una disolución 2M de HCOOH (ácido fórmico, Panreac) y 5mM/L de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich), a una velocidad de 30-40 gotas/min. Se forma un precipitado, que se filtra y lava con acetona (Panreac) y agua desionizada sucesivas veces hasta eliminar todas las sales e impurezas. Posteriormente se seca el material obtenido a 50°C durante 24h en estufa. Por último, se somete al sólido a un tratamiento térmico durante 12h en corriente de 30 mLSTP/min de Ar a 120 °C, en un horno de cuarzo en forma de U como se muestra en la Figura 2.10. La finalidad de dicho tratamiento es convertir el tiosulfato en azufre elemental, tal y como se muestra en la Ecuación 2.2.



Ecuación 2.2

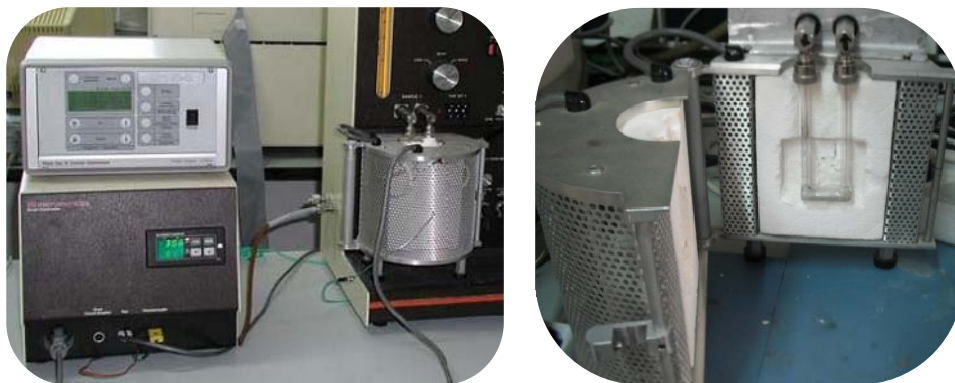


Figura 2.10. Dispositivo utilizado para el tratamiento térmico con azufre.

**(iii) Funcionalización mediante vulcanización con azufre elemental:** Al igual que para la funcionalización con tiosulfato de sodio, se escogió nuevamente el CXG sintetizado con relación molar  $R/C = 800$ . Se mezcla mecánicamente en un mortero el CXG con la cantidad necesaria de azufre elemental (para obtener porcentajes de azufre en el material carbonoso de 1, 3, 5 y 7% en peso). Se somete al sólido a un tratamiento térmico durante 12h en corriente de Ar a 120 °C, en un horno de cuarzo en forma de U como se muestra en la [Figura 2.10](#), con el fin de fundir el azufre para que se distribuya bien por la superficie del CXG.

## **2.5. SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES**

Existen multitud de métodos de preparación de catalizadores basados en metales nobles soportados sobre materiales de carbono, descritos en la literatura [Wee, 2007]. La elección de uno u otro método debe estar basada en las características del catalizador que se desea lograr, puesto que las particularidades de cada método de síntesis (precursor metálico, agente reductor, temperatura de reducción, etc) determinarán las propiedades finales del catalizador. Características como el tamaño de cristal y el tamaño de partícula, la dispersión metálica, el estado químico de las partículas metálicas y su interacción con el soporte, cambiarán dependiendo de las condiciones empleadas en la síntesis del catalizador. Del mismo modo, el tipo de soporte determinará las características del catalizador. Por este motivo resulta necesario hacer una buena selección del método de síntesis en función del material sobre el que se vaya a depositar la fase activa. En la presente tesis se ha escogido un método de síntesis de impregnación y reducción con ácido fórmico [Lizcano, 2002], en base a los mejores resultados obtenidos en varios estudios con esta metodología de síntesis ver referencias [Alegre, 2013<sup>c</sup> y Alegre, 2014] en los anexos.

En primer lugar se dispersa el material de carbono en una disolución acuosa 2 M de ácido fórmico (Panreac) con agitación en ultrasonidos. Se calienta la mezcla a 80 °C y se añade lentamente una disolución 4 mM de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich). Finalmente se filtra y lava el catalizador con abundante agua ultrapura y se seca a 60°C durante una noche (Figura 2.11).

Los catalizadores preparados por impregnación presentan distribuciones de tamaño de partícula anchas, ya que el control del crecimiento de las nanopartículas resulta complejo, y es función, entre otras variables, de la estructura y la química superficiales del soporte.



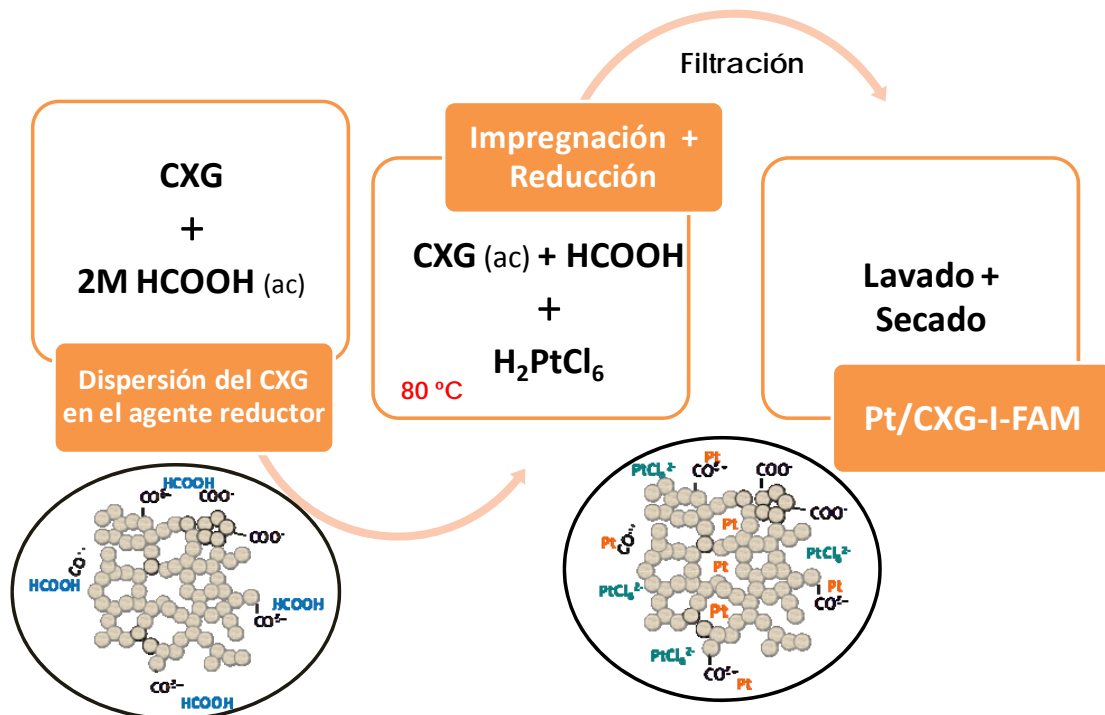


Figura 2.11. Esquema de síntesis por impregnación y reducción con ácido fórmico (I-FAM).

## **2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA**

### **2.6.1. Fisisorción de nitrógeno**

La adsorción de física de nitrógeno en materiales carbonosos es una de las técnicas más empleadas en el estudio de la textura porosa. Esta técnica permite determinar parámetros como el área superficial específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros del material objeto de estudio. Para ello se adsorbe un gas a temperatura constante, en este caso,  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273K, obteniéndose así una isoterma de adsorción. Dicha isoterma se determina bien gravimétricamente (donde se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas), y/o bien volumétricamente (donde la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción). Con la isoterma de adsorción de  $N_2$  se obtiene información de poros inferiores a 2 nm hasta poros de 400 nm. Mientras que con la isoterma de adsorción de  $CO_2$  se obtiene información de poros inferiores a 2 nm.

El análisis de los resultados de las isotermas de adsorción puede llevarse a cabo a través de varios métodos semi-empíricos. En la presente tesis se ha utilizado el método BET (*Brunauer, Emmett y Teller*) para calcular el área superficial específica, junto con el método BJH (*Barrett, Joyner y Halenda*) para el cálculo del volumen de mesoporo y el método de *t-plot* para el cálculo del volumen de microporo. Además se ha utilizado la adsorción de  $CO_2$  junto con el método Dubinin-Raduskevich para la determinación del volumen de microporo estrecho. Dichos análisis se han llevado a cabo en el equipo para medidas volumétricas de adsorción *Micromeritics ASAP 2020*.

### **2.6.2. Picnometría de helio**

La determinación de la densidad relativa de las partículas sólidas en un picnómetro (del griego puknos, "densidad"), se basa en el desplazamiento de volúmenes, es decir, en una medición muy precisa del volumen real de un sólido, basada en el principio de Arquímedes. El picnómetro es un recipiente de volumen estable que se llena con un fluido de densidad conocida. Cuando posteriormente se introduce la muestra cuya densidad o peso específico se quiere conocer, ésta desplaza

un cierto volumen de fluido. El volumen de fluido desplazado, generalmente determinado por la diferencia de peso del conjunto, equivale al volumen de la muestra objeto de estudio. Conocida la masa o el peso de la muestra con gran exactitud, es posible calcular su densidad o su peso específico respectivamente, independientemente de que la morfología de la muestra sea más o menos regular o irregular o se encuentre en bloque o en polvo. Los análisis de picnometría se llevaron a cabo en un picnómetro de helio AccuPyc II 1340 de Micromeritics, capaz de determinar volúmenes de sólidos desde 0,01 a 350 cm<sup>3</sup>.

### **2.6.3. Análisis elemental**

Para determinar el contenido de azufre y nitrógeno introducido tras los tratamientos de funcionalización, se empleó el análisis elemental. Se trata de una técnica que proporciona el contenido total (*% en peso*) de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras (de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas). La técnica está basada en la oxidación (completa e instantánea) de la muestra mediante una combustión con O<sub>2</sub> puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, son transportados (mediante el gas portador, He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los análisis se realizaron en un analizador Thermo Flash 1112 para la determinación de C, H, N y S, en un rango entre el 0.05% y 99.95%, que cumple las normas EN establecidas.

### **2.6.4. Desorción a temperatura programada (TPD)**

La química superficial de los materiales funcionalizados se analizó mediante TPD. Esta técnica de caracterización consiste en analizar las especies que se desorben de un material sólido, CO y CO<sub>2</sub>, cuando se somete a un programa de temperatura entre unos ciertos valores, en una corriente de gas inerte. De este modo se obtiene información sobre la cantidad y naturaleza de los grupos oxigenados superficiales de los materiales de carbono estudiados. Las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> desorbidas a una cierta

temperatura se pueden identificar con los grupos oxigenados que los generan [Figueiredo, 1999]. Así pues, a bajas temperaturas los ácidos fuertes tales como los grupos carboxílicos, anhídridos y lactonas se descomponen y producen  $\text{CO}_2$ . Por otro lado los grupos básicos, neutros y los ácidos débiles tales como grupos fenoles, carbonilos y quinonas se descomponen en  $\text{CO}$  a elevadas temperaturas (como se muestra en la Figura 2.12).

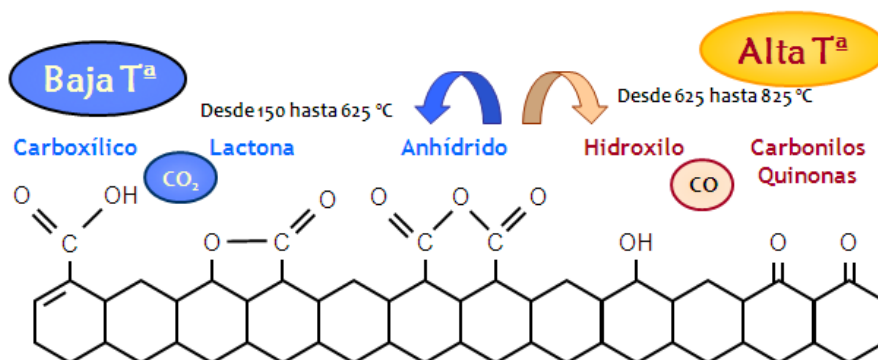


Figura 2.12. Grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de un sólido con grupos superficiales oxigenados.

El equipo utilizado para los análisis TPD es un Micrometrics Pulse Chemisorb 2700. El reactor utilizado es de lecho fijo, fabricado en cuarzo con forma de U por el que se hace pasar continuamente un caudal de 30 mLSTP/min de helio. El reactor se coloca en el interior de un horno dotado de un controlador de temperatura Micrometrics que calienta el reactor a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde la temperatura inicial de  $150^\circ\text{C}$  hasta la temperatura final de  $1050^\circ\text{C}$ , a la que se consideran desorbidos todos los grupos que se forman durante el proceso de oxidación al que se someten los xerogeles. Los gases desorbidos de la muestra ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  junto con el helio) fueron recogidos en bolsas separadas en intervalos de  $100^\circ\text{C}$  y el análisis de los gases contenidos se realizó mediante cromatografía de gases. La deconvolución de los perfiles de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo mediante ajuste de mínimos cuadrados, suponiendo contribuciones Gaussianas, centradas a las temperaturas correspondientes a la descomposición de los diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales tal y como se ha descrito anteriormente en la literatura [Figueiredo, 1999; Lázaro, 2007; Sebastián, 2010].

### 2.6.5. Termogravimetría en aire

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante, por ejemplo aire, de un sólido de naturaleza carbonosa ofrece información sobre su reactividad y su resistencia a la oxidación, aspecto directamente relacionado con su estructura. Esta técnica también es útil en la cuantificación de la concentración de metales en los catalizadores soportados sobre los xerogeles (Pt).

Los análisis TGA-aire se llevaron a cabo en una termobalanza atmosférica Setaram. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C.

### 2.6.6. Conductividad eléctrica

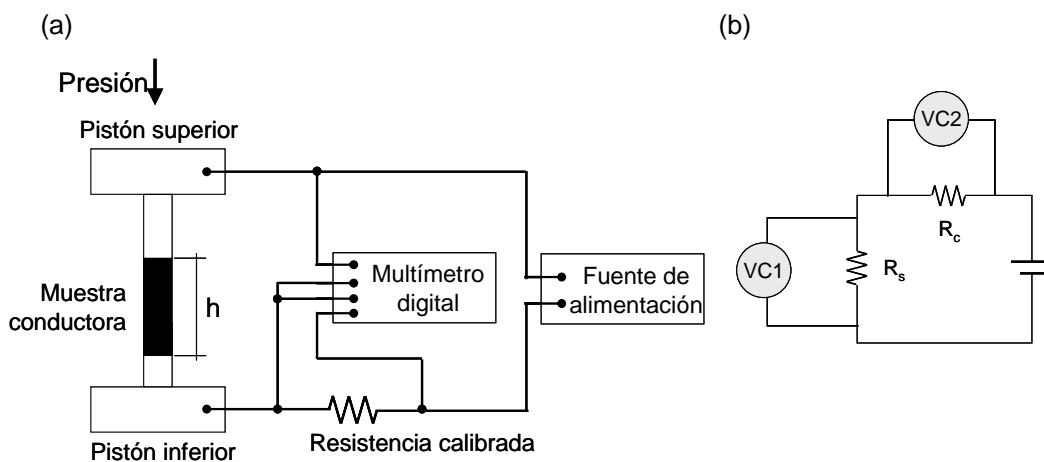
Una de las propiedades deseadas en los soportes electrocatalíticos es que sean buenos conductores de la electricidad, por lo que resulta importante medir la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos. La resistencia eléctrica que un material en polvo ofrece al paso de la corriente eléctrica es una combinación de las resistencias individuales tanto de los propios granos como de los contactos entre ellos. Es por ello que la medida de la conductividad de un material en polvo requiere la presurización del mismo para garantizar el contacto entre granos.

Las medidas se llevaron a cabo en un aparato diseñado en el grupo de Conversión de Combustibles [Sebastián, 2011], basado en el publicado por Euler [Euler, 1978] y utilizado por Celzard *et al.* [Celzard, 2002] en la medida de la conductividad eléctrica de negros de carbono. El dispositivo consiste en un cilindro de PVC de 60 mm de longitud y pared gruesa con un diámetro interno de 8 mm. La muestra se introduce en dicho cilindro y se presuriza con la acción de un émbolo construido en acero entre dos bases de latón, como se muestra en la [Figura 2.13](#). Ambas bases de latón están aisladas del resto del conjunto por unas piezas de PVC. La muestra queda encerrada por una base de latón en su parte inferior y un émbolo de acero inoxidable en su parte superior, que puede desplazarse al aplicar presión sobre el mismo. El conjunto queda aislado eléctricamente del exterior y conectado eléctricamente a los instrumentos de medida.

En cada ensayo se dispone 1 cm<sup>3</sup> de sólido dentro de la cámara de compresión descrita y se somete a presiones variables con una prensa hidráulica. Para cada valor de

presión aplicado se determina la altura de la muestra con un micrómetro de precisión ( $\pm 0,01$  mm) marca Mitutoyo.

La resistencia eléctrica de la muestra ( $R_m$ ) se calcula a partir de la representación de la caída de potencial frente a la corriente que circula a su través, aplicando potenciales variables, de modo que la corriente varíe valores hasta 20 mA. La resistencia se calcula entonces del ajuste por mínimos cuadrados de la caída de potencial en la muestra, representada frente a la corriente que circula por la misma, siguiendo la ley de Ohm. La corriente se calcula utilizando una resistencia calibrada ( $R_c$ ), conectada en serie a la resistencia problema, como se esquematiza en la [Figura 2.14](#). De este modo, la determinación de la caída de potencial no afecta a la corriente que circula por el circuito eléctrico puesto que el multímetro actúa como un circuito abierto. Antes de cada medida se determina la resistencia del sistema mediante un “blanco”, que básicamente incluye las resistencias de los cables y los contactos eléctricos (del orden de 0,10-0,15  $\Omega$ ). La resistencia del sistema es descontada de la resistencia experimental determinada para la muestra.



**Figura 2.14:** (a) Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la conductividad eléctrica; (b) esquema eléctrico.

Con la geometría de la muestra (altura  $h$  y área  $A$ ,  $0,5 \text{ cm}^2$ , del cilindro en el que queda conformada), se puede calcular la resistividad ( $\rho$ ) y su inversa, la conductividad ( $\sigma$ ) con la [Ecuación 2.3](#). Dichas medidas se efectuaron para valores de presión entre 0,5 MPa y 30 MPa.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{h}{AR_m} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

De manera sencilla se puede calcular además, la densidad aparente de la muestra para cada valor de presión aplicada, a partir del volumen que ocupa ( $A \cdot h$ ) y de la masa de la muestra, medida con anterioridad al ensayo, con precisión de 0,1 mg.

### 2.6.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización empleada en el análisis de la estructura de materiales de carbono [Ferrari, 2000], permitiendo distinguir entre carbono cristalino y amorfo. Para ello se irradia la muestra con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando diversos cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la frecuencia de la radiación incidente.

Se utilizó un espectroscopio Micro-Raman confocal modelo Horiba Jobin Yvon HR800 UV, dotado con dos tipos de láser diferente (rojo y verde), óptica preparada para láser UV y detector CCD.

### 2.6.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El XPS permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la superficie de una muestra, así como la identificación del estado de oxidación de estos elementos y el tipo de entorno en el que se encuentran. En la presente tesis se ha utilizado esta técnica para estudiar el tipo de grupos funcionales de O, N y S introducidos en el soporte mediante los distintos tratamientos llevados a cabo sobre los xerogeles (por deconvolución de las bandas correspondientes a los orbitales C1s, O1s, N1s y S2s), así como para la determinación del estado de oxidación del Pt soportado sobre los xerogeles (mediante la deconvolución de las bandas correspondientes a los orbitales Pt4f).

Se trata de una técnica basada en el efecto fotoeléctrico y en el análisis de los fotoelectrones emitidos por una superficie cuando ésta se irradia con Rayos X. Cuando se irradia una muestra con fotones de una energía superior a la energía de enlace de los

electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de enlace. El número de fotoelectrones depende de la intensidad de la luz, y su energía, de la longitud de onda de la luz.

Cada elemento se caracteriza por tener una energía de enlace asociada a cada orbital atómico, es decir, cada elemento dará lugar a una serie de picos característicos en el espectro fotoelectrónico a unas energías cinéticas, determinadas por la energía del fotón y las respectivas energías de enlace. La presencia de picos a unas energías concretas indica por lo tanto la presencia de un elemento específico en la muestra objeto de estudio. Además, la intensidad de los picos está relacionada con la concentración del elemento en la región de la muestra estudiada.

Las energías de enlace no sólo son específicas de cada elemento sino que también contienen información química, porque los niveles de energía de los electrones dependen ligeramente del estado químico del átomo. Los cambios químicos ocurren normalmente en el rango de 0 – 3 eV.

Los espectros se adquirieron en un ECSA Plus Omicron, equipado con un ánodo de Mg (1253,6 eV) trabajando a 150 W (15 mA, 10 kV). El área de muestreo fue de 1,75 x 2,75 mm. Inicialmente se adquirió un espectro de mapeo desde 0 a 1000 eV, a 0,5 eV de paso, durante 0,2 s y 50 eV de energía de paso. Posteriormente se analizaron las regiones C1s (278-295 eV), O1s (526-541 eV), N1s (398-492 eV), S2p (160-170 eV), Pt4f (65-85 eV) a un paso de 0,1 eV, durante 0,5 s y a 20 eV de energía de paso. El tratamiento de los datos y la deconvolución de las bandas se realizaron con el software Casa XPS.

### **2.6.9. Espectrometría de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-AES)**

La determinación del contenido metálico de los catalizadores de Pt se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-AES). La espectrometría de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo se emplea en la determinación tanto cuantitativa como cualitativa de elementos (generalmente metálicos) en muestras de origen diverso. Esta técnica se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos



químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

Las muestras a analizar deben estar en estado líquido, para lo cual se oxidaron los catalizadores de Pt durante 4 horas a 600°C, para eliminar todo el soporte carbonoso. El residuo se atacó con 15 mL de agua regia (3HCl:HNO<sub>3</sub>) durante 4 horas bajo agitación magnética, que posteriormente se enrasó en un matraz de 50 mL con agua milli-Q, que se llevó directamente al equipo ICP.

El equipo utilizado para los análisis fue un espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Yvon 2000 de configuración radial.

### **2.6.10. Difracción de rayos X**

Las características estructurales de los catalizadores se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD). Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo entonces de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción las muestras policristalinas se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino y se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X o difractograma, que es característico.

Esta técnica ha sido también ampliamente utilizada en el estudio de las nanopartículas metálicas soportadas para dilucidar su estructura, cristalinidad, espaciado de red y tamaño de cristal. El tamaño promedio de cristal de Pt se calculó

a partir del ensanchamiento y posición del pico (220) utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4):

$$d_{Pt} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{220} \cos \theta_{220}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde  $d_{Pt}$  es el tamaño de cristal promedio,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm),  $\beta_{220}$  es la anchura de pico a media altura, obtenida del ajuste del pico a una función pseudo-Voigt mediante el algoritmo de Marquardt y corregida la contribución del equipo, y  $\theta_{220}$  es el valor del ángulo de difracción del pico. La elección del pico (220) se debe a la alta fiabilidad que supone en el análisis de catalizadores soportados en carbono, dado que en esta región ( $2\theta = 67-68^\circ$ ) no se encuentran señales derivadas de las reflexiones de la estructura del carbono, que sí aparecen alrededor de los picos (111) y (100). Mediante la Ecuación 2.5 se puede calcular el parámetro de red ( $a_{fcc}$ ) a partir del pico (220):

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\text{sen}\theta_{220}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Los análisis se realizaron con un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2.

## 2.6.11. Microscopía electrónica

### 2.6.11.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido se obtiene una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra, lo que da datos directos acerca de la morfología, la estructura y el tamaño de la misma, además de cierta información acerca de su composición química.

La técnica consiste en la proyección de un delgado haz de electrones acelerados (haz primario) que barre la superficie de la muestra. Debido a que la muestra es opaca a los electrones, cuando estos inciden sobre la superficie se generan dos tipos de

electrones: electrones secundarios de baja energía ( $E < 50$  eV) y electrones retrodispersados. Los electrones secundarios de baja energía resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie). Generan una imagen tridimensional de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones del propio haz incidente que han interactuado (colisionando) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Las micrografías SEM se obtuvieron con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable (hasta 270 Pa) con analizador EDX Röntec Xflash de Si (Li).

#### **2.6.11.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

A diferencia de la microscopía electrónica de barrido (SEM), la de transmisión (HRTEM) no aporta imágenes en tres dimensiones pero permite observar la estructura del material con gran resolución (0,28 nm). La microscopía TEM es especialmente útil por el alto contraste entre los átomos metálicos, ofreciendo información acerca del tamaño, distribución de tamaños, dispersión e incluso la morfología de las nanopartículas.

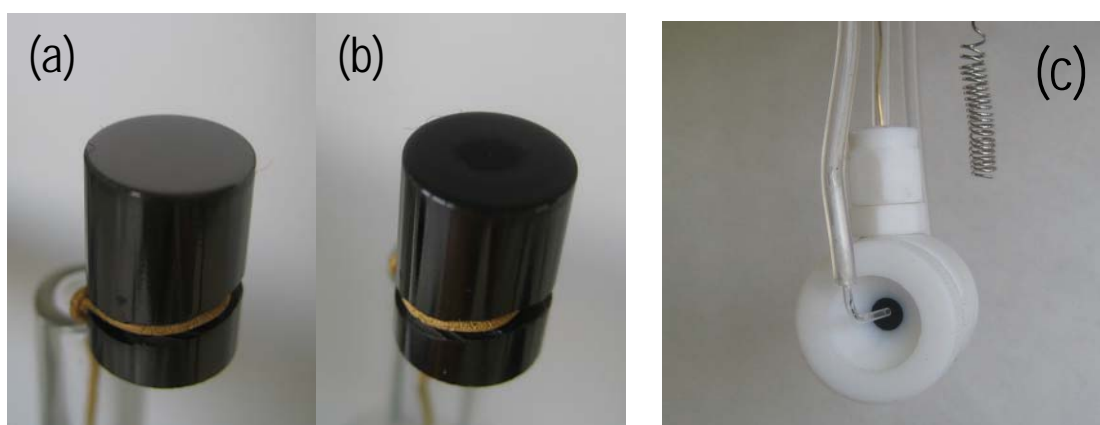
El mecanismo de este tipo de microscopía consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra a analizar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra mientras que otros la atraviesan, generando un difractograma que puede ser transformado directamente en una imagen mediante lentes magnéticas, que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. El equipo de microscopía electrónica de transmisión utilizado en esta tesis es un JEOL-2000 FXII (200kV) con una resolución punto a punto de 0,28 nm, presente en el Servicio de Microscopía Electrónica del Centro Politécnico Superior, en la Universidad de Zaragoza.

## **2.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

### **2.7.1. Dispositivos y configuraciones utilizadas**

Para el análisis de la actividad electroquímica de los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo ensayos en semi-celda electroquímica convencional de tres electrodos.

Para el estudio de la MOR se empleó como electrodo de trabajo, un disco de carbón vítreo (GCWE), de 7 mm de diámetro. Antes de depositar la tinta del catalizador, el GCWE se somete a un tratamiento de pulido “a espejo”, [Figura 2.15 \(a\)](#), con una dispersión de alúmina en agua. Una vez pulido, se depositan 40  $\mu\text{L}$  de tinta del catalizador, compuesta por el electrocatalizador objeto de estudio, el ionómero (Nafion<sup>®</sup>) y agua o agua-etanol, que se dispersa en un baño de ultrasonidos durante al menos 30 minutos. Se deja secar una gota sobre el GCWE bajo atmósfera de nitrógeno y 80°C, [Figura 2.15 \(b\)](#). Durante las medidas de actividad, el disco de carbón vítreo se dispone formando un menisco con la disolución electrolítica, de modo que sólo la superficie cubierta del catalizador entra en contacto con la misma. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) fabricado en platino en un tubo de vidrio, cerrado por un extremo, y que se prepara en el momento de la medición, haciendo burbujear hidrógeno en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M. Como contra-electrodo se utilizó una barra de carbón vítreo de 2 mm de diámetro y 65 mm de longitud.



**Figura 2.15.** A la izquierda, detalle del GCWE empleado en la reacción de oxidación de metanol: (a) limpio y pulido, (b) con la capa de catalizador e ionómero; (c) imagen del electrodo de difusión de gas para la reacción de reducción de oxígeno (GDWE).

Para los ensayos de actividad electroquímica en la ORR se utilizó un electrodo de difusión de gas, mostrado en la [Figura 2.15 \(c\)](#). Este diseño de electrodo permite el paso continuo de gas por el lado posterior del material bajo estudio, mientras que por el lado anterior está en contacto directo con la disolución electrolítica [[Srinivasan, 2006](#)]. Los electrodos de difusión de gas se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito por [Baglio et al.](#) [[Baglio, 2005](#)]. Se prepara una tinta compuesta por el catalizador objeto de estudio, una disolución acuosa de Nafion (5 ó 10 wt%) y agua. Se dispersa en ultrasonidos a 80 °C y se deja al menos 30 minutos para obtener una mezcla húmeda en forma de pasta o *slurry*. Posteriormente se dispersa dicha mezcla sobre una capa difusora hidrófoba comercial (ELAT-LT 1200W, ETEK), compuesta por una tela de carbono y una capa difusora, formada a su vez por un negro de carbono y PTFE. Este tipo de GDL con alto contenido en PTFE se eligió para evitar problemas de inundación del electrodo GDWE. La cantidad de tinta se añade para lograr la carga de platino deseada ( $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) que se comprueba gravimétricamente tras la impregnación. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio (MSE). Como contraelectrodo se empleó platino en forma de alambre de 0,5 mm de diámetro y 23 cm de longitud.

### **2.7.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica**

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica de los distintos catalizadores estudiados se utilizaron diversas técnicas: voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y cronoamperometría, que se diferencian entre sí en la forma en la que se hace variar el potencial aplicado frente al tiempo. También se utilizó la técnica de interrupción de corriente, para la determinación de la contribución resistiva de carácter puramente óhmico.

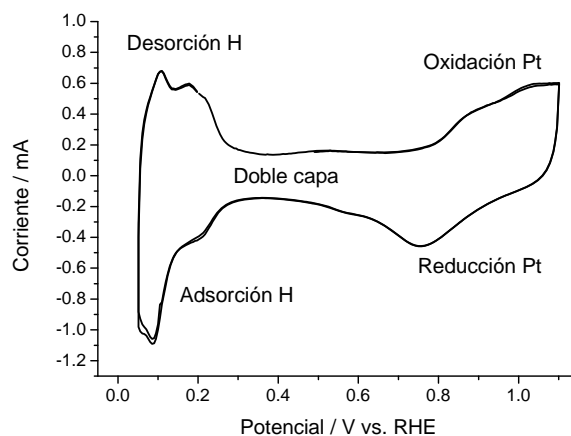
Se utilizó un potenciostato/galvanostato de Autolab, modelo Micro Autolab Type III (*disponible en el grupo en el Insituto de Carboquímica*). Una completa descripción de los fundamentos y aplicaciones de todas estas técnicas se pueden consultar en la bibliografía especializada [[Bard, 2001](#); [Orazem, 2008](#); [Wu, 2008](#)]. No obstante, a continuación se resumen los distintos procedimientos utilizados:

### 2.7.2.1. Activación

Para limpiar y activar la superficie del electrodo, éste se somete a un ciclado de potencial entre +0,05 V y +1,10 V para los catalizadores de Pt/C, y de +0,05 V; a velocidad de barrido relativamente alta de 500 mV/s, en el electrolito base desaireado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M) y a temperatura ambiente, hasta lograr un voltamperograma estable.

### 2.7.2.2. Voltamperometría cíclica

Esta técnica consiste en un ciclado de potencial mientras se registra la corriente. Generalmente se emplean velocidades bajas, como 20 mV/s ó 50 mV/s, entre dos valores de potencial dados (+0,05 V y +1,10 V), y en el electrolito base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M), como se observa en el gráfico de la [Figura 2.16](#).



[Figura 2.16](#). Ejemplo de voltamperograma de un catalizador de Pt/C obtenido en el electrolito base a 20 mV/s.

En los catalizadores de platino, el voltamperograma permite el cálculo del área electroactiva (ECSA, de sus siglas en inglés *electrochemical surface area*,  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ), es decir, la cantidad real de catalizador que es catalíticamente activo, a partir de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno, que aparecen entre 0,05 V y 0,4 V, aproximadamente.

La oxidación de monóxido de carbono (o *stripping* de CO) es una técnica de caracterización ampliamente empleada. Esta técnica también permite determinar el área superficial electroquímicamente activa del catalizador (ECSA), que además da una idea de la dispersión de la fase activa sobre el soporte (cuanto mayor es el ECSA, mayor es la dispersión). Cabe destacar también, que dado que el CO es un veneno para los

catalizadores de Pt, esta técnica puede dar una idea de la tolerancia de los mismos a este compuesto. Para llevarla a cabo se pasa una corriente de CO por la disolución electrolítica (ca.  $100 \text{ cm}^3_{\text{NTP}}/\text{min}$ ), con el electrodo de trabajo inmerso y aplicando un potencial de +0,2 V, con una duración de 10 minutos. Posteriormente se burbujea nitrógeno durante 15 minutos para eliminar el CO disuelto en el electrolito. A continuación, se realiza una voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s. En el primer ciclo se obtiene el pico de oxidación de CO, mientras que los siguientes ciclos presentan la misma forma que el voltamperograma en el electrolito base (Figura 2.17). A partir de la integración del área bajo el pico de CO se puede calcular el ECSA del catalizador, al igual que con los picos de adsorción/desorción de H.

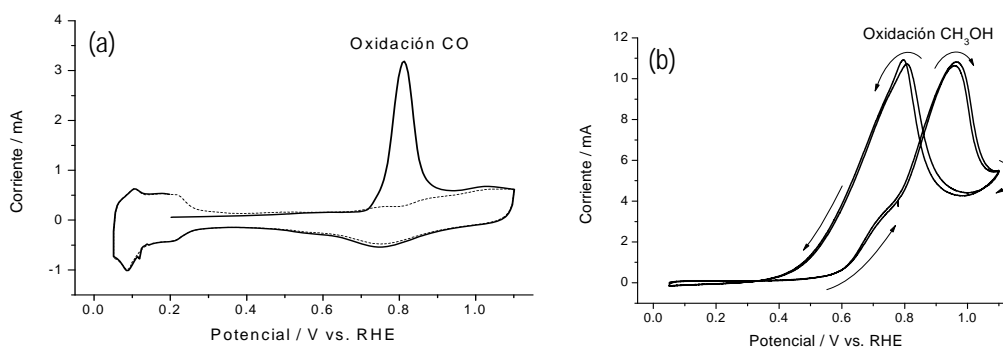


Figura 2.17 (a). Ejemplo de voltamperograma obtenido en un *stripping* de CO. (b) Ejemplo de voltamperograma obtenido en la oxidación de metanol.

La reacción de oxidación de metanol puede estudiarse mediante varias técnicas. Una de ellas es la voltamperometría cíclica en presencia de metanol. Para ello se preparó una disolución 2M de CH<sub>3</sub>OH en ácido sulfúrico 0,5 M. Los voltamperogramas se registraron a una velocidad de barrido de 20 mV/s entre los mismos valores de potencial que los utilizados en la voltamperometría cíclica en el electrolito base, registrándose de este modo los picos correspondientes a la oxidación del metanol (Figura 2.17 (b)). Cuanto mayor sea la corriente registrada, más activo es el catalizador en la oxidación de metanol. A su vez, cuánto antes empiece dicha oxidación, más activo resulta el catalizador.

### 2.7.2.3. Cronoamperometría en presencia de metanol

La cronoamperometría en presencia de metanol es otra técnica que permite evaluar la actividad del catalizador, además de que permite medir la estabilidad en el tiempo del mismo. Esta técnica consiste en aplicar un potencial constante durante un determinado tiempo (en la presente tesis, durante 15 minutos) y registrar la corriente derivada de la oxidación del metanol (Figura 2.18).

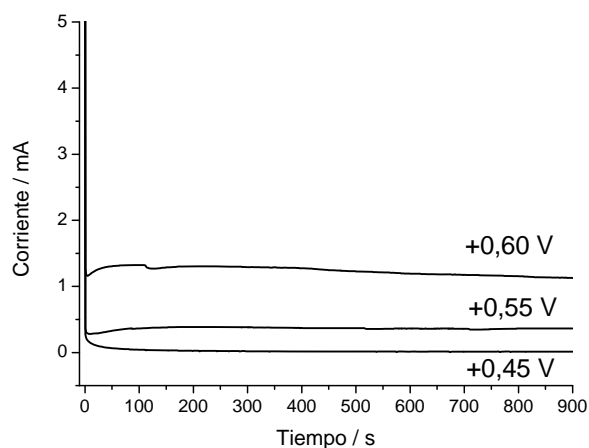


Figura 2.18. Ejemplo de cronoamperograma obtenido en la oxidación de metanol.

Los cronoamperogramas se obtuvieron a 600 mV, un valor de potencial cercano a la zona de inicio de oxidación del metanol. La corriente disminuye paulatinamente con el tiempo, lo cual indica la estabilidad del catalizador en unas condiciones dadas.

### 2.7.2.4. Voltamperometría lineal o polarización

Los análisis de actividad hacia la reducción de oxígeno (ORR) se llevaron a cabo mediante voltamperometría lineal o polarización, utilizando para ello el electrodo de difusión de gas (GDWE) y alimentando oxígeno al mismo con un caudal de ca. 150  $\text{cm}^3_{\text{NTP}}/\text{min}$ . El barrido lineal catódico de potencial comienza entonces en el valor de potencial a circuito abierto (OCV), que normalmente se encuentra entre +0,35 V y +0,4 V vs. MSE, hasta un potencial de -0,2-0,3 V vs. MSE (Figura 2.19). Una curva de polarización consiste en la determinación de la corriente en función del potencial, lo que da información acerca de una reacción electroquímica, en este caso, la ORR.



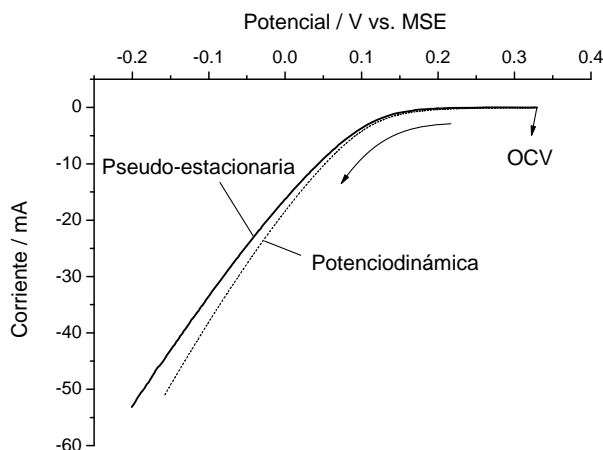


Figura 2.19. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la polarización en oxígeno.

En este caso se emplearon dos técnicas de barrido: la primera, potenciodinámica para verificar el estado del electrodo, con un barrido lineal a una velocidad de 20 mV/s; la segunda, para análisis de actividad, en régimen pseudo-estacionario, con paso de potencial de 0,5 mV, se deja que cada punto llegue al estado estacionario de corriente antes de cambiar al siguiente valor de potencial.

### 2.7.2.5. Interrupción de corriente

La resistencia de carácter óhmico también se evaluó mediante la técnica de interrupción de corriente. Al interrumpir la corriente eléctrica, la variación de potencial puede dividirse en dos componentes: una componente instantánea, debida a la resistencia puramente óhmica ( $\Delta E = iR$ ), que se manifiesta por un salto brusco de potencial, y una componente con variación exponencial, debida a la contribución del sobrepotencial de activación (cinética) y del sobrepotencial por concentración (transferencia de materia).

Se aplicaron diferentes valores de corriente, en forma de escalones, según la curva de polarización del catalizador en oxígeno (o aire) al electrodo de difusión de gas y se registraron los cambios instantáneos de potencial en intervalos de 5 microsegundos cuando la corriente se ve interrumpida repentinamente, como se ilustra en la [Figura 2.20](#).

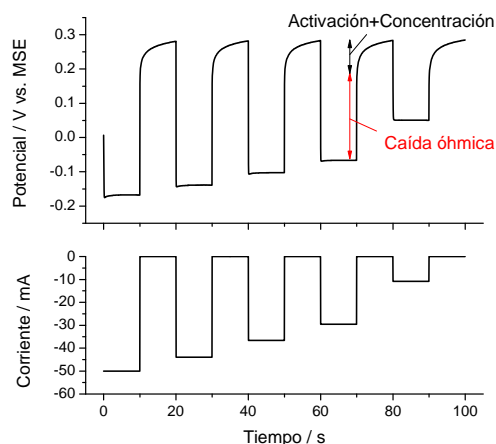


Figura 2.20. Ejemplo de experimento de interrupción de corriente.

### 2.7.3. Técnicas de degradación acelerada

Uno de los requisitos que debe presentar un electrocatalizador es una buena estabilidad en condiciones severas de trabajo, dado que el rendimiento se ve afectado por fenómenos de sinterizado y/o disolución de la fase activa (platino y aleaciones) o la corrosión del soporte carbonoso. Por este motivo se llevaron a cabo análisis de degradación acelerada, utilizando el electrodo de trabajo de difusión de gas (GDWE), con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M como electrolito y alimentando un gas inerte al electrodo (nitrógeno).

#### 2.7.3.1. Degradación por ciclado continuo de potencial

La degradación de la fase activa (platino) se evaluó mediante ciclado triangular continuo de potencial entre +0,6 V y +1,2 V, esto es, en la región donde el platino es menos estable, a una velocidad de 20 mV/s hasta completar un total de 1000 ciclos redox.

#### 2.7.3.2. Degradación por corrosión del carbono

La degradación del soporte carbonoso se evaluó mediante cronoamperometría a un potencial constante de +1,2 V durante un tiempo 90 minutos.



---

## **CAPÍTULO 3**

# **PROPIEDADES DE LOS XEROGELES DE CARBONO**

---

En este capítulo se describe la influencia de las condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono en sus propiedades. Se analiza el efecto de la composición de la mezcla de precursores del gel de carbono y el pH sobre características de interés para su uso como soporte electro-catalítico que incluyen: la estructura porosa, el ordenamiento del carbono, la química superficial así como otras propiedades físicas como la conductividad eléctrica.



### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Las propiedades que presentan los geles de carbono son muy sensibles a las condiciones de síntesis. Esta característica les dota de una gran versatilidad en el diseño de materiales para aplicaciones específicas [Al-Muhtaseb, 2003]. El efecto de las condiciones de síntesis en las características de los xerogeles de carbono, uno de los tipos de geles como se ha descrito en el capítulo introductorio, se analizará en profundidad en este capítulo.

La síntesis de geles de carbono suele partir de la policondensación de resorcinol (R) y formaldehído (F), normalmente en relación molar estequiométrica ( $R/F = 0,5$ ), en presencia de un agente basificante (comúnmente llamado catalizador en la literatura), aunque también existen varios estudios en los que se emplean agentes ácidos [Berthon, 2001; Brandt, 2004; Fairén-Jiménez, 2006]. Las condiciones que más influyen en las propiedades del gel son: el pH de la disolución, la concentración y naturaleza de los reactivos, (como se mencionaba previamente, generalmente resorcinol y formaldehído, aunque existen numerosos estudios que emplean otros precursores como cresol, furfural, etc.) y el tipo de secado. Otras variables como la temperatura y el tiempo de gelificación y curado [Job, 2006], la temperatura de carbonización [Kuhn, 1998], y el disolvente [Qin, 2001; Fairén-Jiménez, 2008] presentan a su vez un efecto significativo sobre las propiedades del gel.

Pekala *et al.* [Pekala, 1989; Pekala, 1990; Pekala 1992<sup>a</sup>; Gross, 1997; Pekala, 1998] fueron los primeros en sentar las bases sobre la influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades finales de estos materiales. Sus estudios se dedicaron en gran medida a determinar y describir en detalle las reacciones químicas que dan lugar a la formación de los aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono. Entre las variables que analizaron se encuentran la relación molar resorcinol/agente basificante (carbonato de sodio) así como la relación de dilución (la cantidad de disolvente respecto a los precursores orgánicos). En estos estudios analizaron una gran variedad de propiedades como la densidad, propiedades texturales como el área superficial y el volumen de poro, propiedades mecánicas, acústicas, ópticas, térmicas y eléctricas. De este modo, determinaron que la densidad de entrecruzamiento (enlace covalente entre los agregados RF) y el área superficial tienen un gran efecto sobre las propiedades macroscópicas mencionadas [Pekala, 1995]. En particular, los autores describieron que el empleo de

cantidades elevadas de agente basificante (R/C bajas alrededor de 50) dan lugar a materiales con elevada área superficial pero bajo volumen de poro, debido al colapso de la estructura porosa; mientras que cantidades bajas de agente basificante (R/C alrededor de 300), conducen a materiales con área superficial ligeramente menor, pero mayor volumen de poro. Por otro lado una relación de dilución baja conlleva un menor tiempo de gelificación, pero una mayor densidad del material carbonoso final. Estudios posteriores de Pekala *et al.* comprendieron el empleo de otros precursores aromáticos como melamina [Pekala, 1992] o fenol [Pekala, 1995], así como el estudio de la influencia de la temperatura de pirólisis, que afecta principalmente al área superficial del material carbonoso [Reichnacher, 1998].

A estos estudios iniciales, e incluso en colaboración con Pekala *et al.* [Lu, 1995; Reichenauer, 1998], les siguieron los estudios del grupo de J. Fricke, de la Universidad de Würzburg, Alemania, impulsor en 1985 del primer Simposio Internacional en Aerogeles (*ISA, International Symposium on Aerogels*). Sus estudios se centraron principalmente en cómo afectan tanto la relación molar resorcinol/agente basificante (carbonato de sodio) como el tiempo de gelificación a las propiedades de los geles de carbono, incluyendo en estos estudios tanto aerogeles como xerogeles, siendo los primeros en utilizar el secado sub-crítico. Sus estudios demostraron que es posible obtener geles de elevada porosidad, (minimizando el colapso de la estructura porosa) optimizando el tiempo de gelificación y empleando bajas concentraciones de agente basificante (relaciones R/C entre 500 y 1500) [Saliger, 1997], así como mayores concentraciones de sólidos (10-60 % en peso) que las estudiadas por Pekala *et al.* (5-20 % en peso) [Bock, 1998].

Son asimismo destacables los trabajos realizados en la Universidad de Lieja (Bélgica) por el grupo de N. Job y J.P. Pirard, que han dirigido grandes esfuerzos a la síntesis de geles de carbono (aerogeles y criogeles), y en particular, xerogeles de carbono, optimizando tanto las condiciones de síntesis (pH inicial, tiempo y temperatura de gelificación y curado, relación de dilución, etc), como las condiciones de secado sub-crítico (secado con aire por convección) con el fin de evitar el colapso de la estructura porosa [Job, 2004; 2005; 2006<sup>a</sup> y 2006<sup>b</sup>; 2007]. Sus estudios demuestran que es posible obtener xerogeles de carbono mediante secado sub-crítico, con una textura porosa muy desarrollada, evitando el colapso de la estructura del gel orgánico de partida. Además han demostrado que se pueden obtener materiales diseñados específicamente,

microporosos, micro-mesoporosos y meso-macroporosos, mediante una correcta selección de las condiciones de síntesis.

Entre otros grupos de investigación dedicados al estudio de geles de carbono, destacan los trabajos del grupo de J.L. Figueiredo de la Universidad de Oporto (Portugal) que se han dedicado principalmente a la modificación de la química superficial de xerogeles de carbono con distintas estructuras porosas [Gomes, 2004; Samant, 2005; Figueiredo, 2006; Mahata, 2008]. También son destacables los trabajos del grupo de J. Menéndez y A. Arenillas del Instituto Nacional del Carbón en Oviedo (INCAR-CSIC) que han introducido un nuevo método de secado por microondas, que acorta considerablemente el proceso de síntesis de xerogeles de carbono, manteniendo las propiedades de los geles obtenidos por otros métodos de secado sub-crítico (secado por convección) [Zubizarreta, 2008; Menéndez, 2012]. Otros trabajos reseñables son los estudios del grupo de C. Moreno-Castilla y F.J. Maldonado-Hódar de la Universidad de Granada, que han sintetizado aerogeles y xerogeles de carbono dopados con distintos metales (Pd, Ag, Pt, etc), como adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles [Maldonado-Hódar, 1999; Moreno-Castilla, 2005].

En la presente tesis se ha estudiado el efecto de la concentración de los distintos reactivos (resorcinol, formaldehído y carbonato de sodio) y el disolvente en las propiedades finales de los xerogeles de carbono. Se analizará un conjunto de propiedades de interés para la aplicación de este tipo de materiales como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible, como la conductividad eléctrica, poco descrita en bibliografía.

Las variables estudiadas en este capítulo se dividen en tres grupos: (i) variación de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (R/C), con valores de R/C de 50, 800 y 1050; (ii) la variación de la relación molar resorcinol/formaldehído (R/F), con valores de R/F de 0,25, 0,5 y 1; y (iii) la variación del disolvente, agua por una mezcla de agua-acetona, con el fin de simplificar el proceso, eliminando uno de los pasos del procedimiento de síntesis, como es el intercambio del disolvente.



### **3.2. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES DE XEROGELES DE CARBONO**

La variación de las condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono conlleva la modificación de sus propiedades físico-químicas. En esta sección se describirá cómo afectan tres parámetros de síntesis: la relación molar resorcinol/carbonato de sodio, la relación molar resorcinol/formaldehído y el disolvente, a las propiedades de los materiales objeto de estudio.

En la [Tabla 3.1](#) se recoge la nomenclatura utilizada para los xerogeles de carbono obtenidos de acuerdo a las condiciones de síntesis, divididos en tres bloques en función de la variable modificada. Cada xerogel se nombrará con las siglas CXG (de *carbon xerogel*, en inglés), seguido de las siglas correspondientes a la variable modificada, junto con el valor de la misma. Por ejemplo, CXG-RC-50, se corresponde con el xerogel de carbono sintetizado con una relación resorcinol/carbonato de sodio (RC) de 50. En el caso de los xerogeles sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído, el valor de la variable modificada se multiplicará por 100, por ejemplo: CXG-RF-50 se corresponderá con un xerogel sintetizado con relación R/F = 0,5.

**Tabla 3.1.** Condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono.

Variable modificada	Nomenclatura	Condiciones de síntesis		
		R/C	R/F	Disolvente
Relación resorcinol/carbonato de sodio (R/C)	CXG-RC-50*	50	0,50	Agua
	CXG-RC-800	800	0,50	Agua
	CXG-RC-1050	1050	0,50	Agua
Relación resorcinol/formaldehído (R/F)	CXG-RF-25	50	0,25	Agua
	CXG-RF-50*	50	0,50	Agua
	CXG-RF-100	50	1,00	Agua
Disolvente	CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	800	0,50	Agua + Acetona

**Nota:** R/C = relación molar resorcinol/carbonato de sodio; R/F = relación molar resorcinol/formaldehído; D = relación de dilución (D=moles de disolvente/moles de soluto).

\*Obsérvese que los xerogeles CXG-RC-50 y CXG-RF-50 son el mismo.

### 3.2.1. Propiedades texturales de los xerogeles de carbono

Las propiedades texturales de los distintos soportes sintetizados se analizaron mediante fisisorción de  $N_2$  y de  $CO_2$ . Los valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poro ( $V_{poro}$ ), volumen de microporo ( $V_{micro}$ ) y volumen de mesoporo ( $V_{meso}$ ), así como el tamaño medio de poro ( $d_{poro}$ ), derivados de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y de  $CO_2$  adquiridas para los distintos materiales objeto de estudio se analizarán a continuación en tres bloques, organizados según la variable de síntesis modificada.

#### 3.2.1.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)

La cantidad relativa de carbonato de sodio en la mezcla inicial, o lo que es lo mismo, el pH inicial, condiciona la reacción de polimerización. La función del carbonato de sodio es la de basificar el medio para desprotonar el anillo de resorcinol, por lo que una mayor o menor cantidad de carbonato, condicionará las propiedades del gel. Los xerogeles de carbono CXG-RC-50, CXG-RC-800 y CXG-RC-1050 se sintetizaron usando relaciones molares resorcinol/carbonato de sodio (R/C) crecientes. En la [Figura 3.1 \(a\)](#) se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . Los materiales sintetizados con una relación molar R/C de 50 y 800, presentan isotermas de tipo IV, que corresponden a sólidos mesoporosos.

El xerogel CXG-RC-50 presenta un ciclo de histéresis de tipo H2, mientras que el xerogel sintetizado con R/C = 800, presenta un ciclo de histéresis de tipo H1, como se puede ver en la [Figura 3.1 \(a\)](#). La histéresis aparece a mayores presiones relativas para el xerogel CXG-RC-800, lo que denota una diferencia en el tamaño del poro de ambos geles de carbono, como también puede observarse en la [Tabla 3.2](#). Por otro lado, el xerogel sintetizado con R/C = 1050, presenta una isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H3, propia de materiales microporosos [[Sing, 1985](#)].

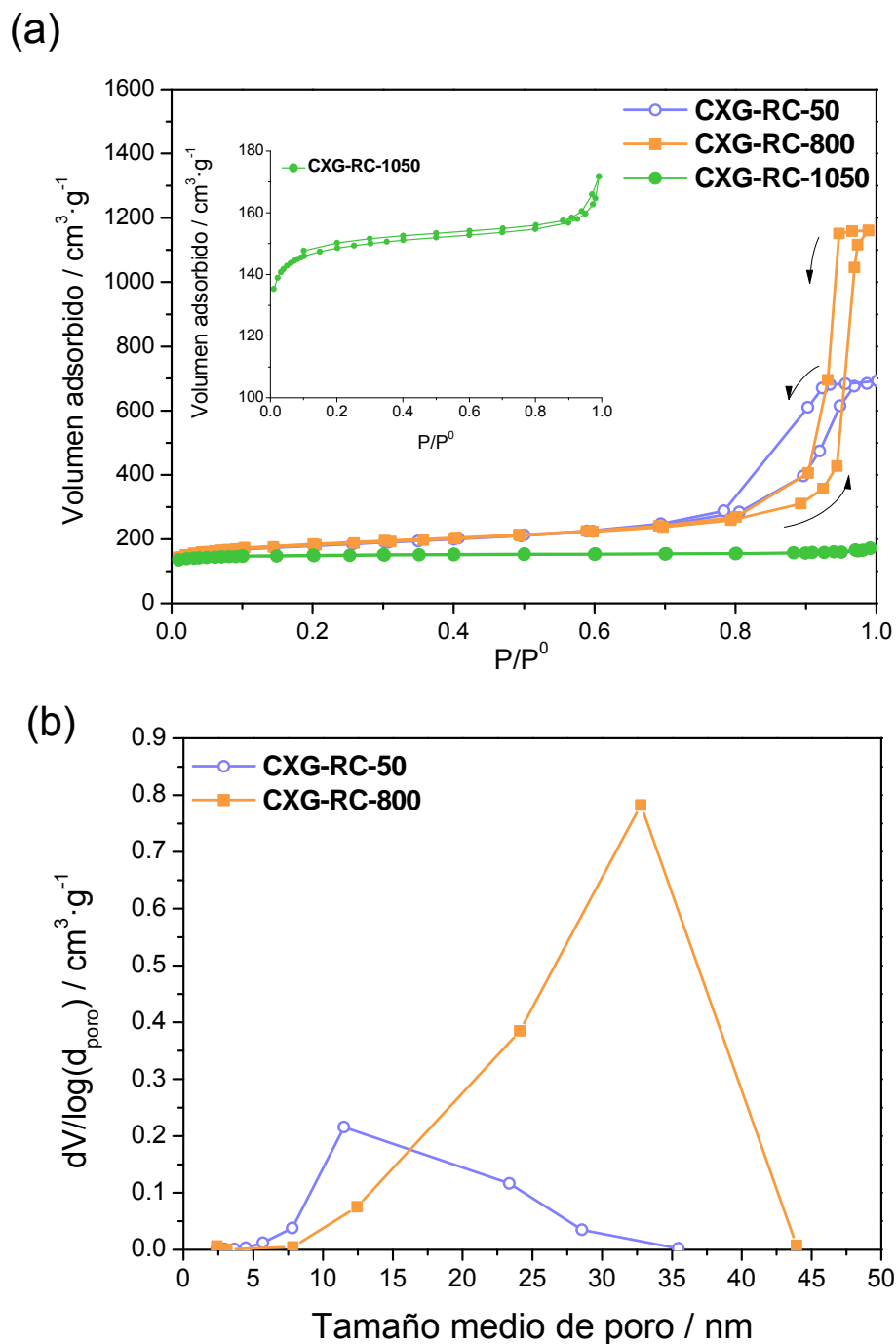


Figura 3.1. (a) Isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  y (b) Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de  $\text{N}_2$  aplicando el método BJH, para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar R/C.

La distribución de tamaños de poro (PSD, de sus siglas en inglés, *pore size distribution*), se representa en la Figura 3.1 (b). El xerogel sintetizado con una baja relación R/C ( $R/C = 50$ ) presenta una PSD ancha centrada alrededor de 11 nm, mientras que en el xerogel CXG-RC-800 dicha distribución se centra a mayores tamaños de poro, alrededor de 33 nm. En cuanto al xerogel sintetizado con relación  $R/C = 1050$ , no se

muestra la PSD ya que se trata de una muestra microporosa, en la que el análisis de PSD mediante el método BJH no es fiable.

La utilización de una relación molar R/C baja ( $R/C = 50$ , pH más básico) da lugar a geles de carbono micro-mesoporosos. A medida que esta relación molar aumenta, o lo que es lo mismo, el pH inicial de la disolución disminuye ( $R/C = 800$ ), el tamaño del mesoporo crece. En el caso del CXG-RC-1050, el menor desarrollo de la textura porosa (en comparación con los otros materiales) puede deberse a un colapso de la estructura durante los procesos de secado y pirólisis.

**Tabla 3.2.** Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volúmenes de poro ( $V_{\text{poro}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  y  $V_{\text{meso-BJH}}$ ) y tamaño medio de poro, obtenidos de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y de  $CO_2$  para los xerogeles de carbono preparados.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{poro}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{micro}} (CO_2)$	$V_{\text{meso-BJH}}$	$d_{\text{poro}}$
	$m^2 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$				nm
CXG-RC-50	534	1,07	0,11	0,24	0,96	11,7
CXG-RC-800	528	1,79	0,15	0,22	1,64	23,1
CXG-RC-1050	405	0,27	0,06	0,21	0,22	6,2

Los CXG sintetizados presentan áreas superficiales entre 405 y  $534 m^2 \cdot g^{-1}$ , y volúmenes de poro entre  $0,27$  y  $1,79 cm^3 \cdot g^{-1}$ , como se observa en la [Tabla 3.2](#). El xerogel CXG-RC-50 presenta la mayor área superficial, la cual disminuye paulatinamente con el aumento de la relación R/C, esto es, con la acidez del medio. La polimerización en un medio más básico (R/C baja) produce partículas poliméricas pequeñas (de entre 3 y 5 nm), lo que da lugar a mayores valores de área. En cambio, los xerogeles sintetizados a pH inicial más ácido (R/C alta), están formados por partículas poliméricas grandes, con tamaños entre 16 y 200 nm, produciendo un material carbonoso con un área superficial mayor [[Pekala, 1989](#); [Al-Muhtaseb, 2003](#)]. En lo que respecta al volumen de poro, el mayor valor se obtiene para CXG-RC-800, esto es, el xerogel caracterizado por una relación R/C intermedia. El aumento de la relación R/C, hasta un valor de 1050, conduce a un xerogel de carbono con una estructura porosa menos desarrollada. En comparación con los materiales sintetizados con menores relaciones R/C de 50 y 800, este hecho puede deberse a la presencia de macroporos ( $>50$  nm) en el xerogel [[Job, 2005](#); [Job, 2006<sup>a</sup>](#)] que colapsan durante el proceso de secado y pirólisis.

En todos los casos, el volumen de microporos, obtenido por fisisorción de CO<sub>2</sub>, es superior al obtenido por fisisorción de N<sub>2</sub>, lo que indica la presencia de microporosidad estrecha, que no es accesible para el N<sub>2</sub>, y sí para el CO<sub>2</sub> (dado su tamaño y configuración lineal).

La variación de las propiedades de los gels de carbono con la relación resorcinol/carbonato, o equivalentemente, con el pH, ha sido estudiada en la literatura [Pekala, 1990; Tamon, 1998; Al-Muhtaseb, 2003; Job, 2004]. Para comprender el efecto de dicha variable sobre las propiedades del gel, conviene revisar la reacción de polimerización entre el resorcinol y el formaldehído, que se muestra en la Figura 3.2. Nótese que mientras la reacción de adición está favorecida a pH alto, la polimerización de los monómeros resorcinol-formaldehído (MRF) para dar lugar a agregados (ARF) está favorecida a pH bajo.

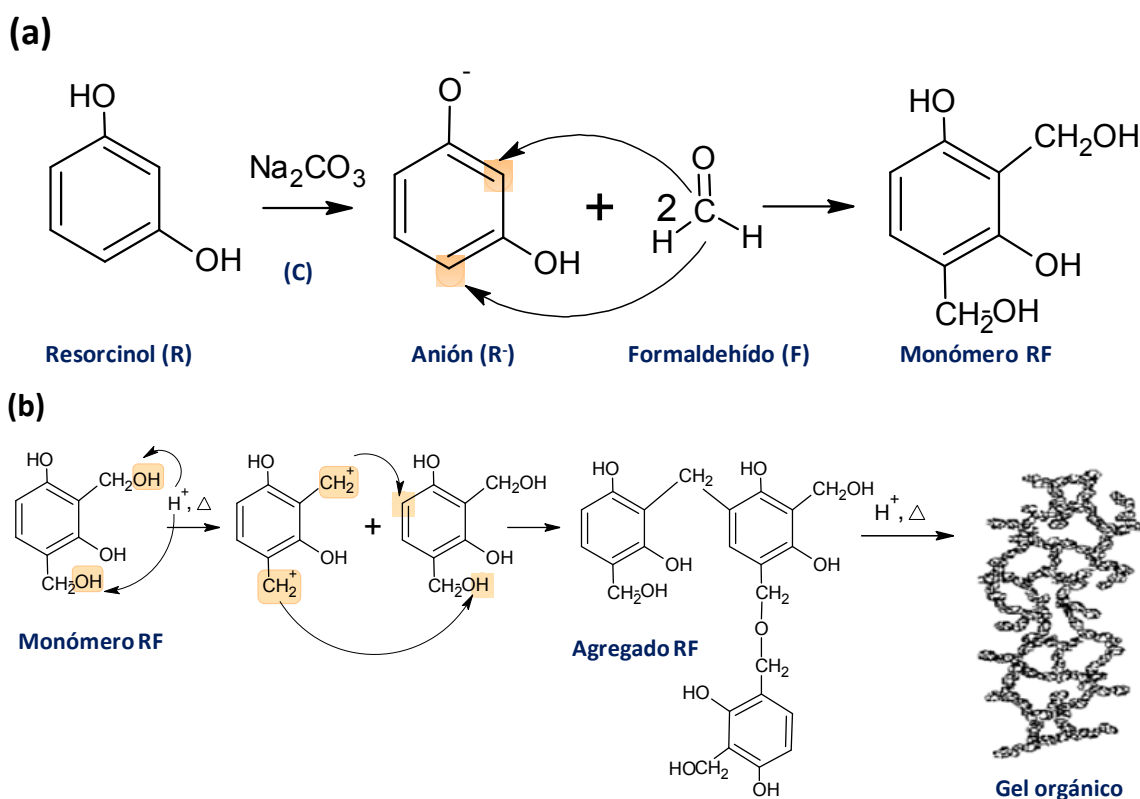
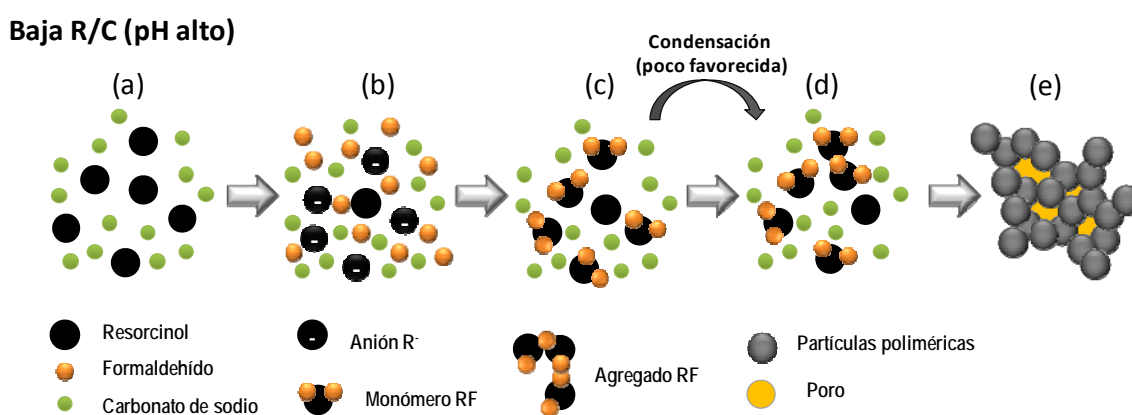


Figura 3.2. (a) Mecanismo de la reacción de **adición** entre resorcinol y formaldehído. (b) Mecanismo de la reacción de **condensación** entre los agregados de resorcinol y formaldehído.

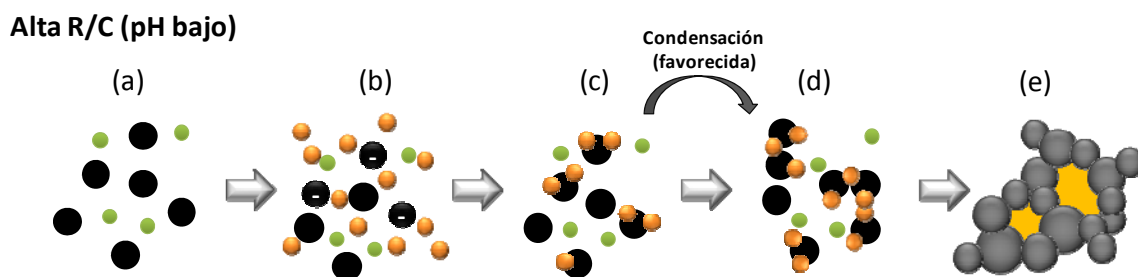
Una elevada cantidad de agente basicante (*i.e.* baja relación molar, R/C = 50), es decir, un pH alto, produce un gran número de monómeros resorcinol-formaldehído

(MRF), dado que la desprotonación del anillo de resorcinol, [Figura 3.2 \(a\)](#), se ve favorecida a pH básico [[Pekala, 1990](#); [Tamon, 1998](#); [Al-Muhtaseb, 2003](#); [Job, 2004](#)]. A continuación se produce la condensación y el crecimiento de estos monómeros, [Figura 3.2 \(b\)](#), lo que dará lugar a agregados resorcinol-formaldehído (ARF). Dado que esta etapa está favorecida a pH ácido, para relaciones R/C bajas (pH básico), dicho crecimiento está poco favorecido, dificultando el crecimiento de los agregados, lo que da lugar a partículas poliméricas de tamaño pequeño (de entre 3 y 5 nm) [[Job, 2004](#)]. Si la cantidad de dichos agregados es relativamente baja, las partículas primarias tienden a aglomerarse formando geles más compactos, lo que da lugar a un menor tamaño de poro (como se aprecia en el esquema de la [Figura 3.3](#)) [[Sharma, 2009](#); [Job, 2004](#)]. Pekala *et al.* [[Pekala, 1990](#)] describieron a su vez que las partículas primarias de tamaño muy bajo, aunque dan lugar a valores de área superficial mayores (como es el caso del xerogel CXG-RC-50), son susceptibles de sufrir un mayor colapso durante el proceso de pirólisis.



**Figura 3.3.** Esquema representativo de la formación de un gel orgánico sintetizado con baja relación R/C ( $\approx 50$ ), donde (a) activación del resorcinol por el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) mezcla del anión resorcinol con el formaldehído; (c) formación de agregados (mediante la adición de formaldehído al resorcinol); (d) condensación de los agregados; (e) gel orgánico.

Por otro lado, relaciones molares R/C altas ( $R/C = 800$ ), es decir, pHs bajos, dan lugar a partículas poliméricas grandes (entre 16 y 200 nm de diámetro) [[Job, 2004](#)], produciendo un material carbonoso con un mayor volumen de poro, como se observa en el esquema de la [Figura 3.4](#). En este sentido, el xerogel CXG-RC-800 posee un mayor volumen de mesoporo, así como un mayor tamaño de poro, en comparación con el xerogel CXG-RC-50.



**Figura 3.4.** Esquema representativo de la formación de un gel orgánico sintetizado con alta relación R/C ( $\approx 800$ ), donde (a) activación del resorcinol por el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) mezcla del anión resorcinol con el formaldehído; (c) formación de agregados (mediante la adición de formaldehído al resorcinol); (d) condensación de los agregados; (e) gel orgánico.

Un aumento de la relación molar R/C desde 800 a 1050 conduce, en nuestro caso, a un xerogel de carbono con un diámetro de poro y un volumen de poros claramente inferiores a los otros xerogeles, lo que no se corresponde con otros estudios consultados en la literatura [Job, 2005; Job, 2006<sup>b</sup>; Zubizarreta, 2009<sup>a</sup>]. El secado por evaporación a presión atmosférica del presente estudio, puede resultar demasiado agresivo si la estructura porosa del gel es menos densa. De este modo la estructura resultante de una relación R/C alta, esto es, caracterizada por mesoporos anchos y macroporos [Leonard, 2005; Job, 2006<sup>a</sup>], no resiste presumiblemente el proceso de pirólisis, colapsando la estructura del material, y dando lugar a poros más pequeños.

### 3.2.1.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído

En la Figura 3.5 (a), se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , de los xerogeles CXG-RF-25, CXG-RF-50 y CXG-RF-100. Los dos primeros presentan isotermas de tipo IV con histéresis de tipo H2, propias de sólidos mesoporos. En el caso del xerogel CXG-RF-100, cuya isoterma se representa en detalle en un recuadro en la parte superior izquierda de la Figura 3.5 (a), dicha isoterma es de tipo I, propia de materiales microporosos.

La distribución de tamaños de poro de los materiales se representa en la Figura 3.5 (b). Los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación R/F presentan PSDs anchas y centradas alrededor de 10 nm para los xerogeles CXG-RF-50 y CXG-RF-25, respectivamente. En el caso del xerogel CXG-RF-100, totalmente microporoso, su distribución de tamaño de poro no se representa dado que el método BJH (empleado para el cálculo del volumen de mesoporo y del tamaño medio de poro) no es apropiado para este tipo de material con poros por debajo de 7 nm.

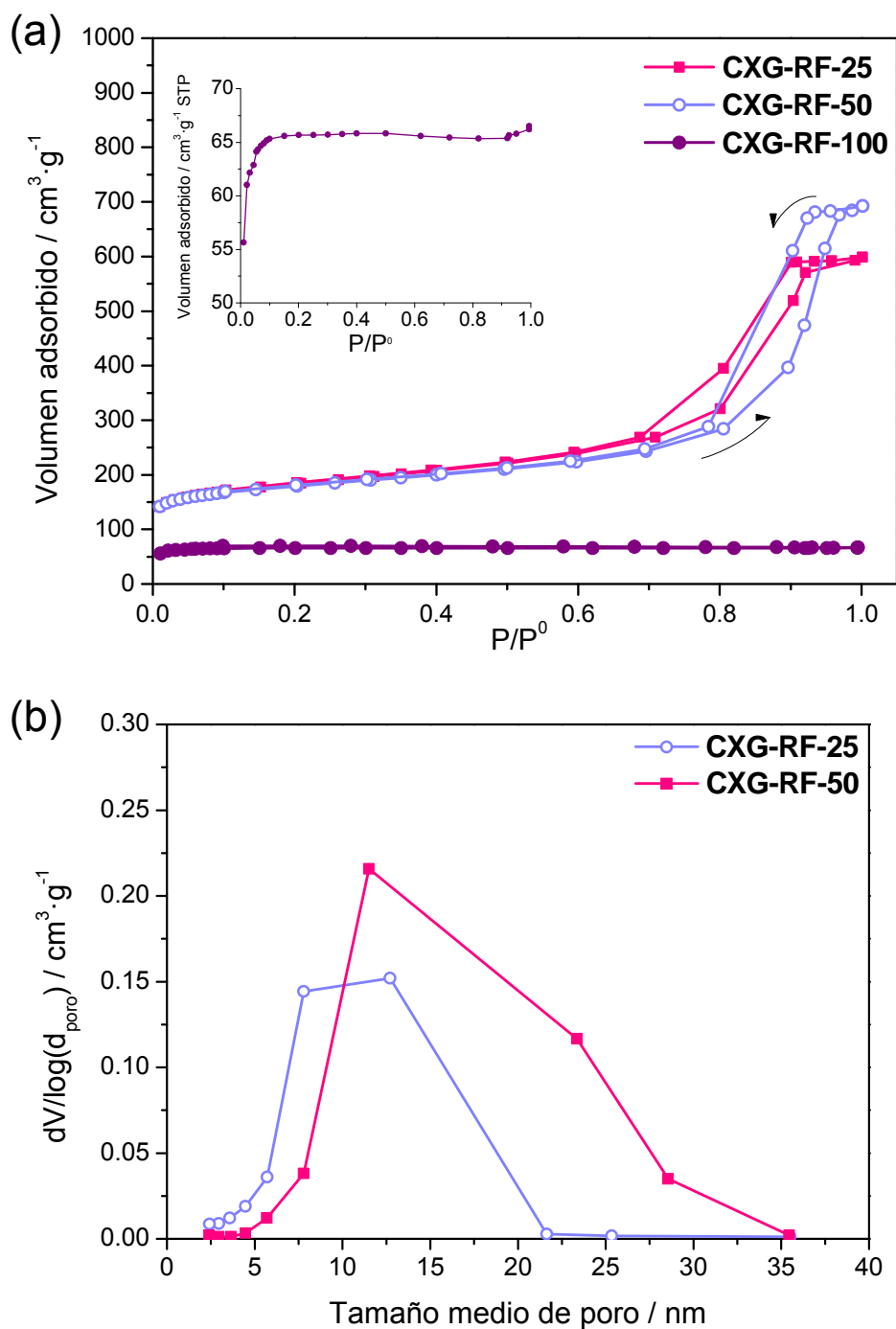


Figura 3.5. (a) Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  de los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación R/F. (b) Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de  $N_2$  aplicando el método BJH para los xerogeles de carbono sintetizados distinta relación molar resorcinol/formaldehído.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores calculados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .



**Tabla 3.3.** Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volúmenes de poro ( $V_{\text{total}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  y  $V_{\text{meso}}$ ) y tamaño medio de poro para los xerogeles de carbono.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{micro}}(\text{CO}_2)$	$V_{\text{meso}}$	$d_{\text{poro}}$
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$				nm
CXG-RF-25	554	0,93	0,10	0,21	0,83	8,9
CXG-RF-50	534	1,07	0,11	0,24	0,96	11,7
CXG-RF-100	176	0,10	0,10	0,21	0	1,5*

\* Determinado mediante fisisorción de  $\text{CO}_2$ .

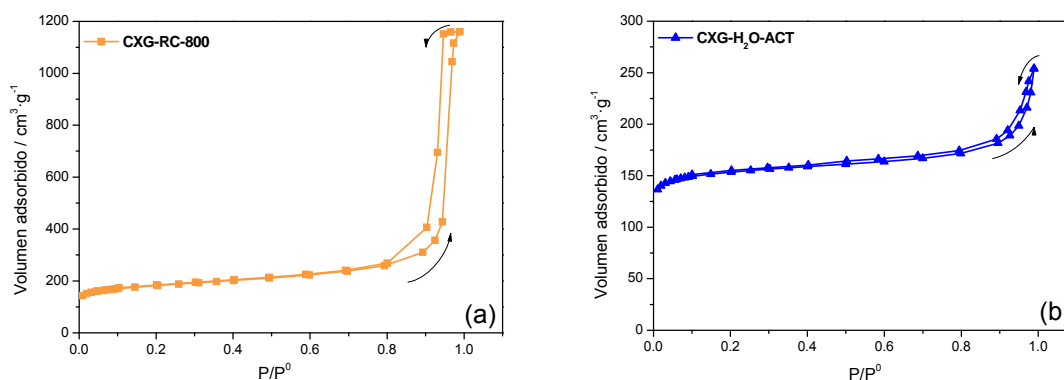
Cuando la relación molar R/F se encuentra por debajo de la estequiométrica resulta en un exceso de formaldehído y, por lo tanto, en una mayor dilución de los reactivos, lo que conduce a mayores tamaños de partícula, cerca del límite de gelificación [Al-Muthaseb, 2003]. De este modo, la estructura del gel sufre un colapso parcial con el secado, dando lugar a un material carbonoso (CXG-RF-25) con menor tamaño medio de poro y menor volumen de poro ( $V_{\text{total}}$ ), en comparación con el xerogel CXG-RF-50, sintetizado empleando una relación molar resorcinol/formaldehído estequiométrica. Tamon *et al.* describieron previamente un colapso similar de la estructura mesoporosa, debido a la presencia de formaldehído remanente después de la policondensación sol-gel [Tamon, 1997]. En cambio, este colapso parcial no parece afectar al valor del área superficial específica, que depende como hemos visto anteriormente, del tamaño de las partículas primarias del gel. Cuando el reactivo limitante es el resorcinol, el área BET se conserva en torno a los  $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Por otro lado, un defecto de formaldehído ( $R/F = 1$ ), da lugar a un material carbonoso, CXG-RF-100, predominantemente microporoso. Tamon *et al.* describieron dificultades en el secado de un gel preparado usando una relación molar  $R/F = 1$ , debido a una gelificación incompleta del sol [Tamon, 1997]. A su vez, Maldonado-Hódar *et al.* [Maldonado-Hódar, 1999] describieron la obtención de aerogeles de carbono (sintetizados usando relaciones molares  $R/F = 1$ ) con elevados volúmenes de poro y tamaño de poro aunque si bien, con un menor grado de entrecruzamiento y menores áreas superficiales en comparación con aerogeles sintetizados con relación estequiométrica R/F. Además, describieron gelificaciones incompletas (con la parte exterior del gel de consistencia dura y la parte interior blanda) lo que puede deberse a la dificultad de completar la reacción de condensación, debido a la falta de moléculas de formaldehído. La presencia de resorcinol en exceso parece dificultar la condensación

del gel. Esto resulta en una estructura menos desarrollada que, en nuestro caso, no tiene la resistencia suficiente para soportar el proceso de pirólisis. En consecuencia, los poros formados durante la síntesis colapsan obteniéndose un material fundamentalmente microporoso.

### 3.2.1.3. Influencia del disolvente

Como disolvente, además de agua se estudió la utilización de una mezcla agua-acetona y acetona pura. Esta última mezcla no fue eficaz en la disolución de resorcinol, por lo que en este apartado se verán tan sólo las diferencias entre utilizar agua (CXG-RC-800) y la mezcla agua-acetona (CXG-H<sub>2</sub>O-ACT). En la [Figura 3.6 \(a\)](#) se muestran las isothermas de adsorción para los xerogeles sintetizados variando el disolvente. El xerogel sintetizado con agua como disolvente (CXG-RC-800) presenta una isoterma de tipo IV, con ciclo de histéresis tipo H1, [Figura 3.6 \(a\)](#), mientras que el xerogel sintetizado con una mezcla de agua y acetona como disolvente (CXG-H<sub>2</sub>O-ACT), [Figura 3.6 \(a\)](#), presenta una isoterma de tipo IV pero con un ciclo de histéresis tipo H3, propia de materiales microporosos [[Sing, 1985](#)].



**Figura 3.6.** Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para los xerogeles de carbono sintetizados con distinto disolvente.

La distribución de tamaños de poro, mostrada en la [Figura 3.7](#), se centra en poros alrededor de 30 nm para el xerogel CXG-RC-800, [Figura 3.7 \(a\)](#), mientras que el xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, [Figura 3.7 \(b\)](#), presenta dos contribuciones, una en la región de los microporos y una en la zona de los macroporos. Parece que el empleo de acetona podría favorecer en cierta medida la creación de mesoporos anchos y macroporos.

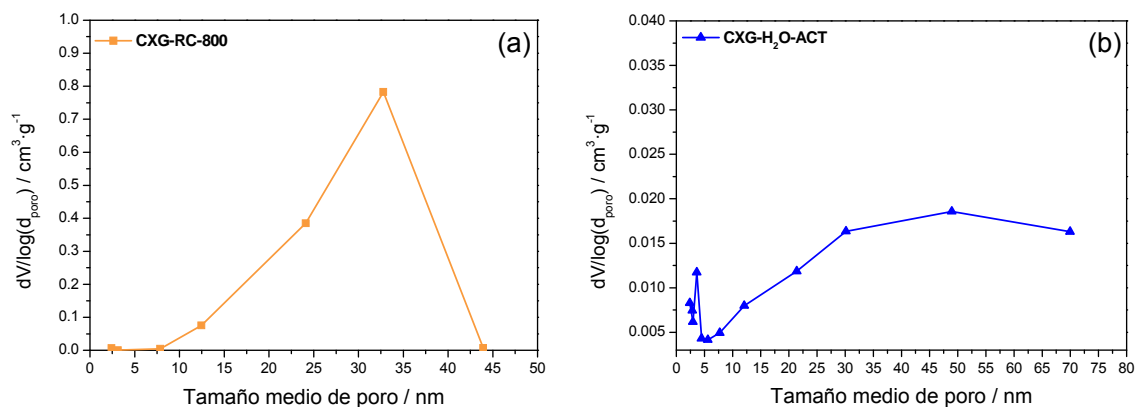


Figura 3.7. Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de N<sub>2</sub> aplicando el método BJH, para los xerogeles de carbono sintetizados con distinto disolvente.

En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades texturales de los CXGs sintetizados con una relación molar R/C = 800, con una mezcla de agua y acetona (CXG-H<sub>2</sub>O-ACT) y un xerogel con agua como disolvente (CXG-RC-800), a modo comparativo.

Tabla 3.4. Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volúmenes de poro ( $V_{Total}$ ,  $V_{micro}$  y  $V_{meso}$ ) y tamaño medio de poro, obtenidos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para los xerogeles de carbono preparados.

Xerogel de carbono	$S_{BET}$	$V_{total}$	$V_{micro}$	$V_{micro}$ (CO <sub>2</sub> )	$V_{meso}$	$d_{poro}$
	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>				nm
CXG-RC-800	528	1,79	0,15	0,22	1,64	23,1
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	0,35	0,19	0,24	0,16	10,9

La adición de una cierta cantidad de acetona al disolvente mayoritario conduce a un xerogel con propiedades texturales menos desarrolladas que cuando se emplea agua como disolvente único. El xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT presenta una disminución de su área superficial, así como de su volumen y tamaño de poro en comparación con el xerogel CXG-RC-800, hecho que también fue descrito por Fairén-Jiménez *et al.* para aerogeles de carbono [Fairén-Jiménez, 2008].

Según estudios previos descritos en la literatura [Qin, 2001], la adición de una cierta cantidad de acetona al disolvente mayoritario (agua) produce una gelificación más lenta. Además, se sabe que los agregados RF se disuelven peor en acetona (un disolvente aprótico), lo que provoca que el sistema esté menos tiempo en el régimen de nucleación, dando lugar a partículas primarias de menor tamaño, y por lo tanto a un gel

con poros más pequeños. Otros autores, también describieron efectos similares cuando se emplea acetona como disolvente. Según Berthon-Fabry *et al.* [Berthon-Fabry, 2004] la solubilidad del carbonato de sodio es baja (siendo soluble sólo en el agua que proviene del formaldehído), lo que provoca que la formación de grupos hidroximetil sea lenta, traduciéndose en una gelificación incompleta. Para ayudar a que la policondensación tenga lugar, suelen añadirse ácidos durante la etapa de gelificación. En nuestro caso, se ajustó el pH a 6 con una disolución 2N de HNO<sub>3</sub>. De esta forma, los protones reaccionan con el grupo hidroxilo de los grupos hidroximetil para formar puentes metilén, aumentando así el grado de entrecruzamiento, si bien, no conduce a la obtención de un material con propiedades texturales mejoradas respecto al obtenido cuando se emplea agua como único disolvente.

En resumen, los resultados obtenidos de la caracterización textural de los distintos xerogeles de carbono preparados indican que se pueden obtener materiales carbonosos de estructuras porosas muy diversas (microporosas, mesoporosas o macroporosas), modificando parámetros tales como la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (R/C), la relación molar resorcinol/formaldehído (R/F) y el disolvente empleado, usando en todos los casos un método de secado a presión atmosférica.

### **3.2.2. Composición, estructura y morfología de los xerogeles de carbono**

Las propiedades químicas y estructurales de los distintos CXG sintetizados se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico (TGA) en aire. La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) proporciona información de la composición elemental, del estado de oxidación de los elementos, y en determinados casos, de la dispersión de una fase sobre otra. En el estudio de materiales carbonosos permite determinar la composición de su química superficial, así como el tipo enlaces C-C y C-O del material [Estrade-Szwarczkopf, 2004; Gómez de la Fuente, 2006; Hernández-Fernández, 2010]. Sin embargo, cabe ser cauteloso con el análisis cuantitativo que proporciona, ya que existen diversos efectos que pueden dificultar la interpretación de los espectros, como son: (i) la presencia de huecos externos de los

sólidos carbonosos porosos, que contribuyen al espacio muestreado y por tanto rebajan, de forma artificial, la concentración de las especies superficiales; (ii) la naturaleza de las superficies en las condiciones de alto vacío en que se obtienen los espectros de XPS, puede ser diferente de la que presentan en condiciones ambiente, debido a reestructuraciones superficiales; (iii) los picos del espectro se ven modificados por efectos, tanto de carga acumulada en la superficie, como de relajación; y (iv) la deconvolución de los picos C1s, O1s y N1s en sus componentes individuales no resulta trivial, encontrándose en la literatura varias interpretaciones posibles de las deconvoluciones [Zubizarreta, 2009<sup>b</sup>].

En la presente tesis, las bandas del orbital C1s se deconvolucionaron en cinco componentes según se ha descrito en [Hernández-Fernández, 2010]. La [Tabla 3.5](#) muestra la correspondencia entre los distintos grupos que se extraen de la deconvolución del pico C1s y su energía de enlace.

**Tabla 3.5.** Energías de enlace de los grupos que componen la banda C1s del espectro XPS.

<b>Especie</b>	<b>Energía de enlace (eV)</b>
C-C (carbono grafitico)	284,5 – 284,6
C <sub>defectos</sub> (carbono grafitico)	284,9 – 285,3
C <sub>oxidado</sub> (C-O)	286,7
C <sub>oxidado</sub> (C=O)	287,8
Transiciones $\pi$ - $\pi^*$ (grafito puro)	290

La contribución a 284,5-284,6 eV puede asociarse a la presencia de enlaces C-C en carbono grafitico. Un pico entre 284,9 y 285,3 eV suele estar relacionado con la presencia de defectos en la estructura grafitica del material carbonoso. Mientras que los picos a *ca.* 286,7 eV y 287,8 eV se relacionan con la presencia de carbono oxidado en forma de especies C-O y C=O, respectivamente. Por último, una banda ancha y de baja intensidad alrededor de 290 eV se atribuye tradicionalmente a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , características de grafito puro o de materiales con enlaces  $\pi$ , por lo que a veces se consideran como una forma indirecta de medir el carácter grafitico de los materiales de carbono.

### 3.2.2.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)

En la [Figura 3.8](#), se muestran dos ejemplos de la deconvolución llevada a cabo para el orbital  $C_{1s}$  de dos xerogeles de carbono, CXG-RC-50 y CXG-RC-800. En ambos casos, el pico correspondiente al enlace C-C viene acompañado por una contribución significativa de los picos correspondientes al carbono oxidado C-O y C=O. En el CXG-RC-50, éstos últimos generan una banda que aparece como un pico separado y no sólo como un hombro en la contribución de la señal del enlace C-C. La presencia de estas contribuciones correspondientes a carbono oxidado (C-O y C=O) son debidas a la química superficial de los xerogeles. Como se demostrará más adelante, los CXG presentan una cierta cantidad de grupos superficiales oxigenados.

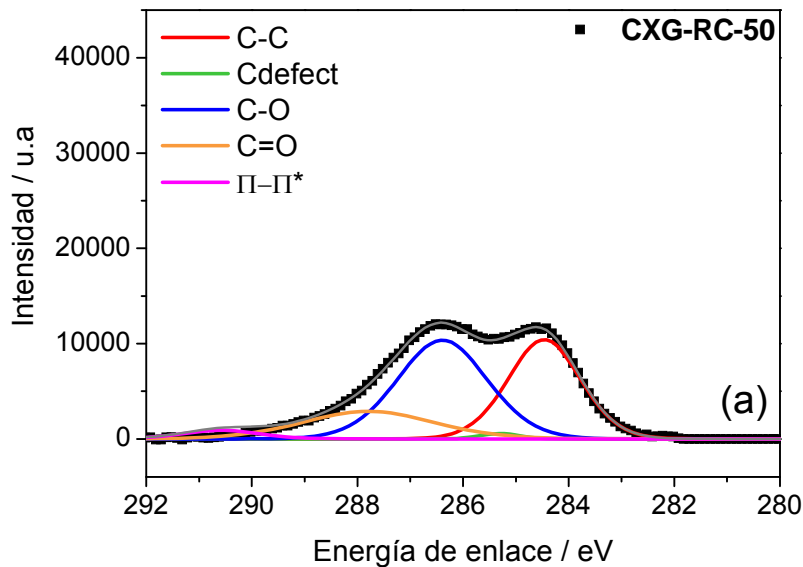


Figura 3.8 (a). Espectro XPS del orbital  $C_{1s}$  para el xerogel CXG-RC-50.

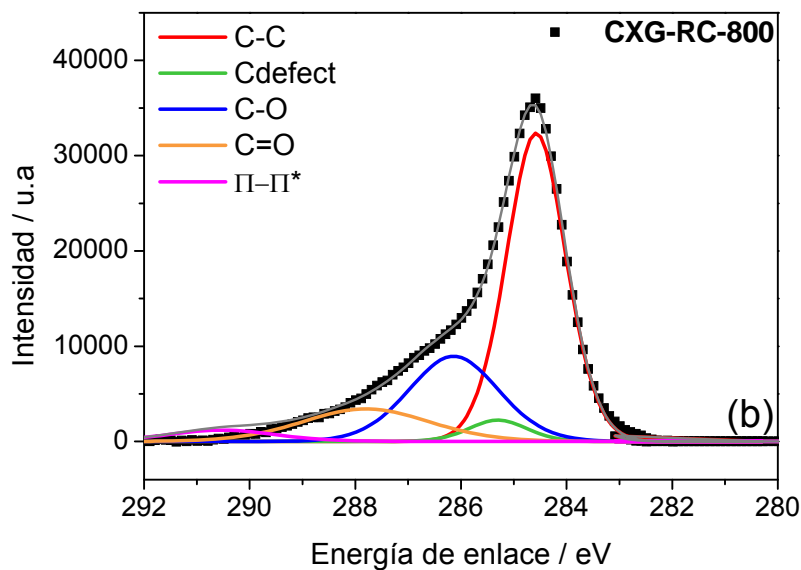


Figura 3.8 (b). Espectro XPS del orbital  $C_{1s}$  para el xerogel CXG-RC-800.

En la [Tabla 3.6](#) se muestran los distintos porcentajes atómicos obtenidos de la deconvolución de la señal  $C_{1s}$  del espectro XPS. La cantidad de agente basificante,  $Na_2CO_3$ , empleada en la síntesis parece crucial en la disposición estructural de las partículas que conforman los xerogeles. Una relación molar R/C alta (baja cantidad de  $Na_2CO_3$ , pH ácido), conduce a un material con un elevado grado de polimerización, lo que favorece la organización de los enlaces C-C durante la pirólisis, dando lugar a un xerogel con un mayor grado de ordenación, como se deduce de la mayor contribución de los enlaces C-C ([Tabla 3.6](#)). Los xerogeles CXG-RC-800 y CXG-RC-1050 presentan una contribución del enlace C-C del 53% y del 51%, considerablemente superior a la contribución C-C del 35% para el CXG-RC-50, lo que indica un mayor orden estructural para estos dos materiales. Por otro lado, el contenido en  $C_{oxidado}$  es superior para el xerogel sintetizado con la menor relación R/C (elevada cantidad de  $Na_2CO_3$ , pH básico), lo que podría deberse al mayor número de monómeros y agregados RF que se forman a pH básico, que no han condensado por completo durante la síntesis, y quedan remanentes tras la pirólisis.

Tabla 3.6. Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda C1s.

Soporte carbonoso	C-C	C <sub>defectos</sub>	C <sub>oxidado</sub>		Transiciones $\pi$ - $\pi^*$ (aromático)
	(carbono grafitico)		(C-O)	(C=O)	
CXG-RC-50	34,8	1,2	45,0	10,3	8,7
CXG-RC-800	53,4	8,8	22,7	5,3	9,7
CXG-RC-1050	51,4	14,0	16,0	8,6	10,0

Las propiedades estructurales de los materiales también se estudiaron mediante espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente conocida y utilizada para dilucidar cambios en el orden estructural a bajo rango de materiales carbonosos. El espectro Raman del grafito perfecto muestra un pico estrecho de primer orden a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , conocido como banda G, asociado al estiramiento de los enlaces C-C de los anillos hexagonales [Bustin, 1995; Angoni, 1993; Ferrari, 2000]. Sin embargo, en el grafito imperfecto, la banda G suele venir acompañada de otra banda, alrededor de  $1360\text{ cm}^{-1}$  conocida como banda D, y que normalmente se asocia a la presencia de defectos en la estructura grafitica, y por lo tanto, también se conoce como banda de defectos. La variación en la posición de la banda G, así como la variación de las intensidades relativas de las bandas D y G en el espectro Raman son, por lo tanto, características de diferencias estructurales entre materiales carbonosos.

Los resultados derivados del ajuste de los espectros para los distintos materiales objeto de estudio se resumen en la Tabla 3.7. Se muestran los valores promedio del ajuste de varios espectros (entre tres y seis) para cada muestra. En general, la relación de intensidades entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) es menor cuanto mayor es el grado de ordenamiento estructural del carbono.

Tabla 3.7. Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G.

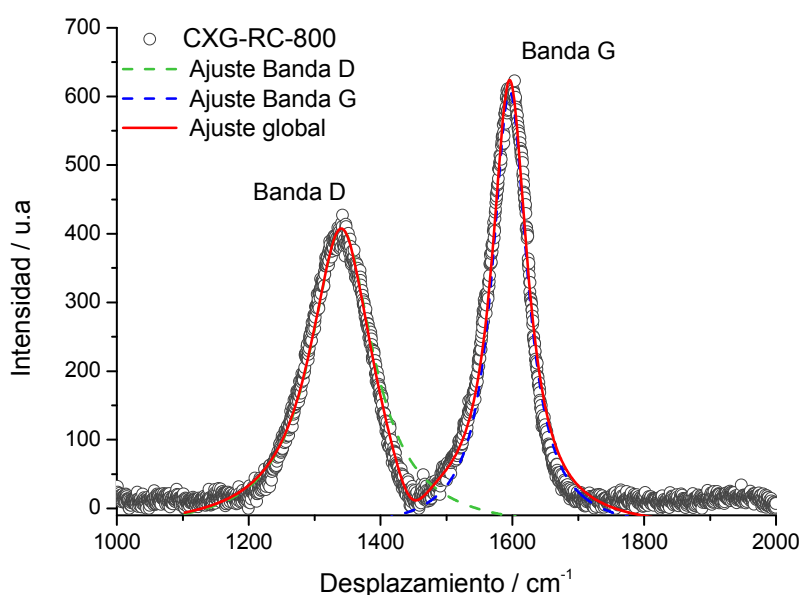
Xerogel de carbono	$I_D/I_G$	Posición banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )
CXG-RC-50	0,91	1595,7
CXG-RC-800	0,68	1590,9
CXG-RC-1050	0,77	1596,3

La relación de intensidades  $I_D/I_G$  disminuye con el aumento de la relación molar resorcinol/carbonato desde 50 a 800, y vuelve a aumentar, de 800 a 1050. Además, la banda G se desplaza hacia valores de frecuencia ligeramente inferiores con la relación



molar R/C (de 50 a 800), pero vuelve a aumentar ligeramente al aumentar R/C hasta 1050.

En la [Figura 3.9](#), se muestra un ejemplo de un espectro Raman adquirido para uno de los xerogeles preparados (CXG-RC-800), junto con su deconvolución. Los picos se ajustaron mediante la función de Lorentz. Se tuvo en cuenta la contribución de las bandas D y G en todos los espectros.



[Figura 3.9](#). Ajuste de los picos en los espectros Raman del xerogel CXG-RC-800.

El resultado de la deconvolución de los espectros está de acuerdo con los resultados obtenidos del XPS. Los xerogeles sintetizados con baja cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (R/C alta, pH ácido) son materiales con mayor grado de ordenación que el xerogel sintetizado con elevada cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (R/C baja, pH básico). En particular, el espectro Raman, indica que el xerogel CXG-RC-800 posee el mayor grado de ordenación de la serie de tres xerogeles. Como se explicaba anteriormente, la baja cantidad de carbonato de sodio usada en la síntesis de los materiales carbonosos con R/C 800 y 1050 conduce a la obtención de un gel orgánico muy polimerizado, con un elevado grado de entrecruzamiento, que tras la pirólisis se convierte en un material carbonoso más organizado, y con un menor número de defectos estructurales, que cuando se emplea un pH inicial básico.

El comportamiento en atmósfera oxidante de los xerogeles de carbono sintetizados se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) en aire. El perfil de oxidación del carbono con la temperatura da una idea de su grado de ordenamiento así como de su homogeneidad, siendo mayor la temperatura de oxidación cuanto mayor es el grado de ordenamiento [González, 2007].

En la Figura 3.10 se representan las curvas TGA en aire obtenidas a 5 °C/min. El inicio de la oxidación es similar para los tres xerogeles, a una temperatura de unos 430°C. La oxidación presenta, sin embargo, diferentes velocidades en función del CXG. Como se aprecia en las curvas diferenciales derivadas de las anteriores (Figura 3.10 (b)), el xerogel CXG-RC-800 presenta un pico estrecho, mientras que para los otros dos materiales se obtiene un pico más ancho, lo que podría indicar diferencias en la homogeneidad del material. Este comportamiento indica un mayor grado de polimerización y ordenación alcanzados por el material CXG-RC-800, frente a los otros materiales de la serie.

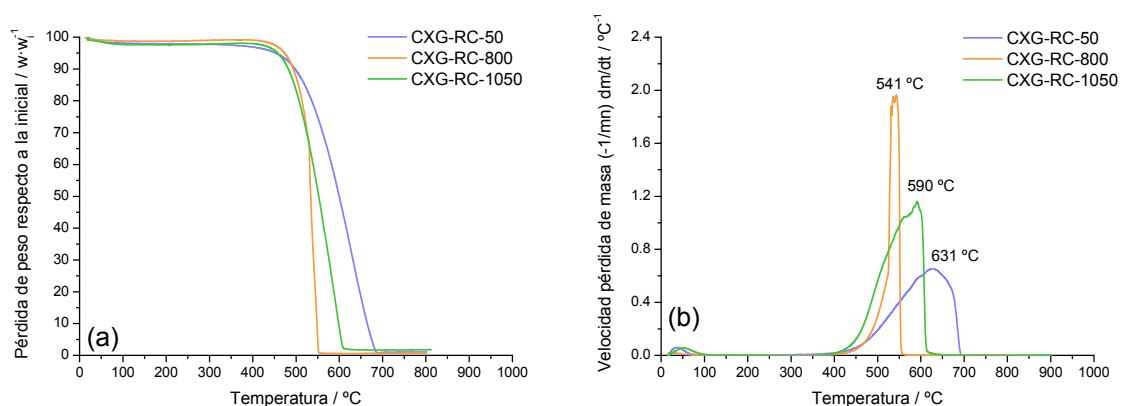


Figura 3.10. Curvas termogravimétricas de los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio: (a) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura.

Como se mencionaba previamente, una baja relación R/C (pH básico) puede dar lugar a un material que no ha gelificado por completo, es decir, con una polimerización incompleta, lo que explicaría la forma de las curvas de oxidación para el xerogel CXG-RC-50. En el caso del xerogel CXG-RC-1050, sintetizado a pH ácido al igual que el xerogel CXG-RC-800, la inhomogeneidad del material podría deberse al colapso parcial de su estructura porosa durante el proceso de secado.

### 3.2.2.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído

La deconvolución de los espectros XPS para los xerogeles sintetizados con distinta relación molar R/F se recoge en la [Tabla 3.8](#). La mayor contribución del enlace C-C la presenta CXG-RF-50, esto es, el xerogel obtenido en condiciones estequiométricas. Una relación R/F por debajo de la estequiométrica (es decir, un defecto de formaldehído), da lugar a un material carbonoso con una gran contribución de  $C_{\text{oxidado}}$  (tanto C-O como C=O) de alrededor del 64%, que puede deberse a los restos de resorcinol que quedan sin polimerizar. El empleo de una relación molar resorcinol/formaldehído por encima de la estequiométrica, conduce a un material de carbono con un bajo grado de ordenación (contribución del enlace C-C de un 20% atómico), con una amplia contribución del  $C_{\text{oxidado}}$  (tanto C-O como C=O), con casi un 65%.

**Tabla 3.8.** Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda  $C_{1s}$ .

Xerogel de carbono	C-C	$C_{\text{defectos}}$	$C_{\text{oxidado}}$		Transiciones $\pi-\pi^*$ (aromático)
	(carbono graffítico)		(C-O)	(C=O)	
CXG-RF-25	25,1	3,7	37,9	26,1	7,4
CXG-RF-50	34,8	1,2	45,0	10,3	8,7
CXG-RF-100	19,4	1,8	1,8	63,4	13,6

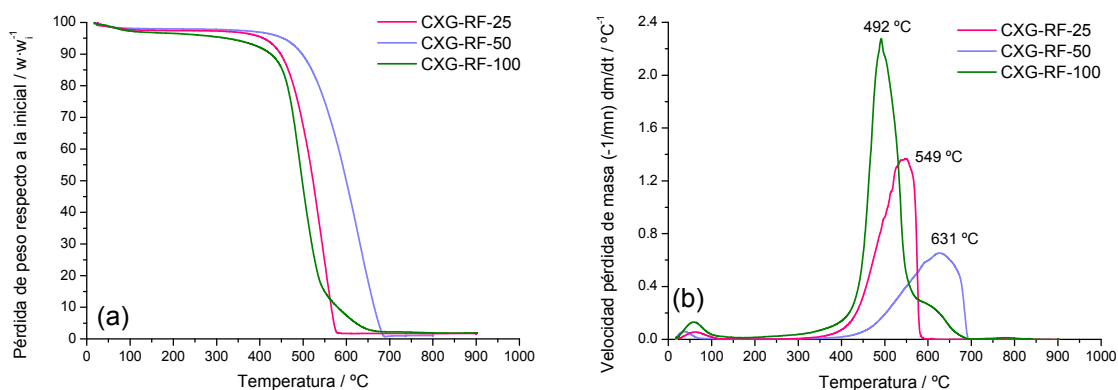
El uso de una relación R/F estequiométrica ( $R/F = 0,5$ ) da lugar a un material ligeramente más ordenado, con un mayor grado de polimerización que el obtenido a  $R/F = 0,25$ , aunque con una contribución aún considerable de  $C_{\text{oxidado}}$ , lo que puede deberse tanto a la elevada relación de dilución empleada en su síntesis como al elevado número de agregados RF que se forman durante la síntesis (favorecidos por el pH básico) y que quedan sin polimerizar.

El análisis de los espectros Raman se muestra en la [Tabla 3.9](#). Cabe destacar que los xerogeles obtenidos variando la relación R/F no presentan diferencias estructurales significativas en términos de la relación  $I_D/I_G$ . En cambio, el desplazamiento de la banda G a menores frecuencias para el xerogel CXG-RF-25 con respecto a los otros dos materiales, podría indicar un ligero mayor ordenamiento para el primero.

**Tabla 3.9.** Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G.

Xerogel de carbono	$I_D/I_G$	Posición banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )
CXG-RF-25	0,91	1590,7
CXG-RF-50	0,91	1595,7
CXG-RF-100	0,91	1594,3

De acuerdo al análisis termogravimétrico (Figura 3.11), el xerogel sintetizado con exceso de resorcinol (CXG-RF-100) presenta la menor resistencia a la oxidación, seguido del xerogel sintetizado con exceso de formaldehído (CXG-RF-25). Estos dos CXG son menos ordenados que el sintetizado en condiciones estequiométricas de acuerdo al análisis XPS, lo que justifica las temperaturas de oxidación observadas en TGA. Por otro lado, cabe mencionar la presencia de un hombro de oxidación alrededor de 620 °C para el xerogel CXG-RF-100, que puede deberse a la presencia de dos fases carbonosas. Atendiendo a la relativa baja área de dicha contribución en comparación con el pico mayoritario y a los resultados hasta ahora analizados, esta fase minoritaria podría ser resultado del resorcinol en exceso no reaccionado (presumiblemente polimerizado) y resistente al proceso de pirólisis.



**Figura 3.11.** Curvas termogravimétricas de los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído: (a) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura.

### 3.2.2.3. Influencia del disolvente

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de la deconvolución del orbital  $C1s$  del espectro XPS para los xerogeles obtenidos con distinto disolvente. El uso de una mezcla de agua y acetona como disolvente, conlleva una gelificación incompleta del gel

orgánico, como se ha visto con anterioridad, lo que se traduce en un mayor porcentaje de carbono oxidado (C-O) en comparación con el xerogel CXG-RC-800 (sintetizado usando agua como disolvente), como se muestra en la [Tabla 3.10](#). El mayor contenido en carbono presente como C-C del CXG obtenido en agua (53% atómico) frente al obtenido en una mezcla de agua y acetona (41%) confirma que la utilización de agua como disolvente genera un xerogel de carbono con un mayor orden estructural.

**Tabla 3.10.** Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda C1s.

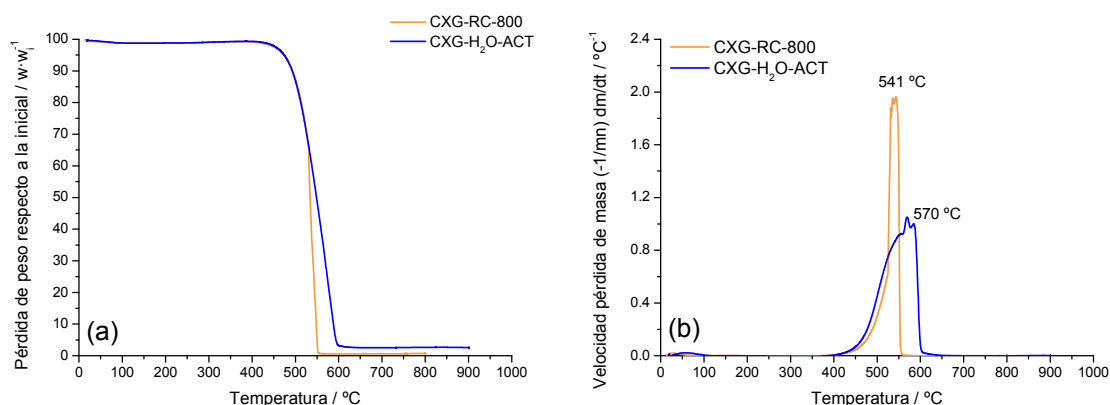
Xerogel de carbono	C-C	C <sub>defectos</sub>	C <sub>oxidado</sub>		Transiciones $\pi$ - $\pi^*$ (grafito puro)
	(carbono grafitico)		(C-O)	(C=O)	
CXG-RC-800	53,4	8,8	22,7	5,3	9,7
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	41,2	7,9	38,3	3,1	9,5

Los parámetros extraídos de los espectros Raman se muestran en la [Tabla 3.11](#). Las diferencias entre ambos materiales son significativas, y corroboran los resultados extraídos de la técnica XPS, esto es, el xerogel sintetizado con mezcla de agua y acetona como disolvente presenta un menor orden estructural que el xerogel obtenido en agua, tanto en términos de la relación  $I_D/I_G$  como la posición de la banda G.

**Tabla 3.11.** Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G.

Xerogel de carbono	$I_D/I_G$	Posición banda G (cm <sup>-1</sup> )
CXG-RC-800	0,68	1590,9
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	0,82	1593,0

La [Figura 3.11](#) recoge, de modo análogo a las secciones anteriores, las curvas TGA en aire de ambos CXG. El xerogel sintetizado con agua y acetona como disolvente, se oxida más lentamente que el CXG obtenido en agua, indicando que el primero es un material menos homogéneo. Este comportamiento concuerda con los resultados extraídos del XPS y la espectroscopía Raman, según los cuales, el xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT presenta una polimerización incompleta, debido a la dificultad de disolver el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en un medio aprótico.



**Figura 3.12.** Curvas termogravimétricas de los xerogeles de carbono sintetizados variando el disolvente: (a) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura.

En resumen, los resultados obtenidos de la caracterización de los xerogeles mediante XPS, espectroscopía Raman y TGA en aire, confirman que la modificación de las condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono, condiciona el grado de polimerización y ordenamiento del material carbonoso. En concreto, el empleo de relaciones molares resorcinol/carbonato elevadas (800 y 1050), es decir, pHs ácidos, conduce a materiales con una disposición más ordenada. Esto se debe a que el grado de polimerización aumenta conforme disminuye el pH inicial de la disolución, lo que se traduce en una organización más favorecida de los enlaces C-C durante el proceso de pirólisis. Se entiende dicho grado de ordenación como una ordenación a corto alcance, dado que no podemos considerar a estos materiales como carbones cristalinos, como podría ser un carbono grafitico.

La morfología de los materiales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figuras 3.13 (a), 3.13 (b) y 3.13 (c) se muestran las micrografías tomadas para los xerogeles obtenidos variando la relación molar resorcinol/carbonato; mientras que en la Figura 3.13 (d) se muestra la imagen SEM obtenida para el xerogel obtenido con agua y acetona como disolvente (CXG-H<sub>2</sub>O-ACT). Las imágenes para el resto de muestras a la misma escala son muy similares a las de la muestra CXG-RC-50 y por ello no se incluyen.

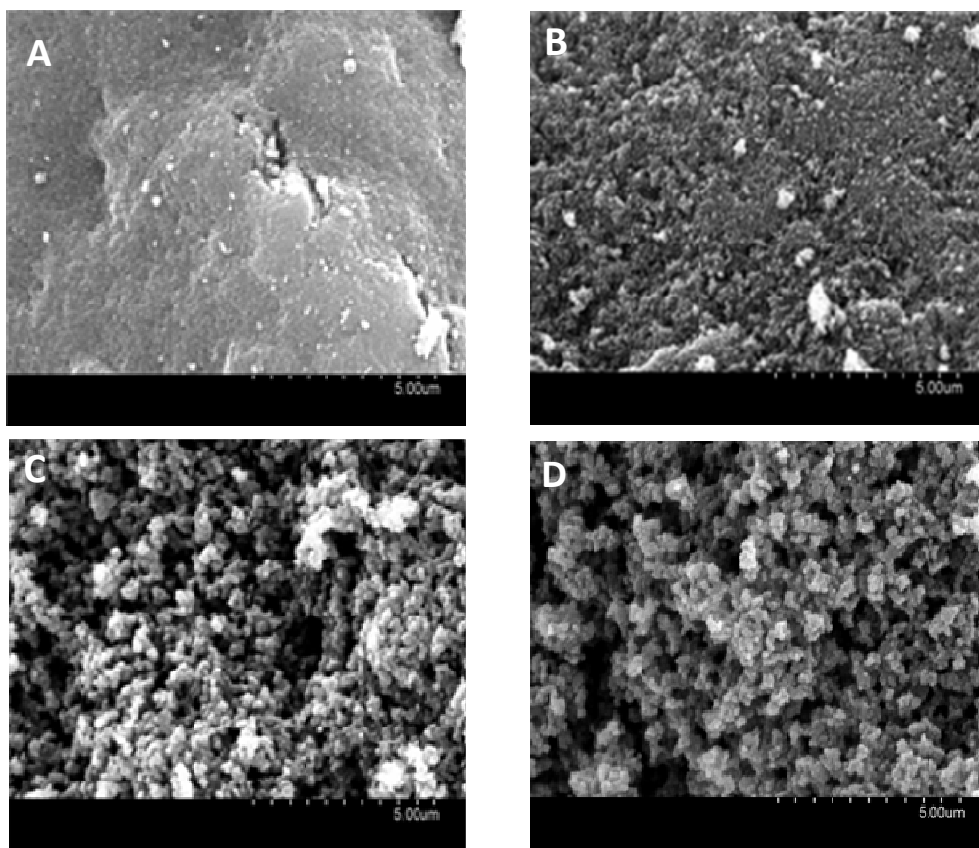


Figura 3.13. Fotografías SEM de las diferentes muestras sintetizadas: (a) CXG-RC-50; (b) CXG-RC-800 (c) CXG-RC-1050; (d) CXG-H<sub>2</sub>O-ACT.

Las muestras presentan la estructura típica de geles de carbono, que ha sido descrita previamente como un entramado tridimensional de partículas primarias cuya forma tiende a ser esférica, y cuyo tamaño y grado de solapamiento depende de las condiciones de síntesis [Pekala, 1990; Moreno-Castilla, 2005]. Para elevadas cantidades de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (bajo R/C), las partículas primarias son más pequeñas y consecuentemente se obtienen CXG más densos y con porosidad más estrecha, como se evidencia en la Figura 3.13 (a), en la que claramente se aprecia la elevada densidad de la muestra. Por el contrario, para pequeñas cantidades de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (alto R/C), las partículas primarias son de mayor tamaño, dejando cavidades también de mayor tamaño entre las mismas y por lo tanto mucho menos densas, como puede apreciarse en las micrografías de las Figuras 3.13 (b), 3.13 (c) y 3.13 (d), sintetizadas con relaciones R/C elevadas (800 y 1050). Estos resultados están de acuerdo con el análisis de la estructura porosa realizado en la sección 3.2.1 de este capítulo.

### 3.2.3. Conductividad eléctrica

La conductividad electrónica o eléctrica se define como la capacidad de un material para transportar electrones y es de gran importancia en un amplio número de aplicaciones. Los materiales de carbono con hibridación tipo  $sp^2$  deben su conductividad electrónica a la deslocalización de los electrones del orbital  $\pi$  que pueden desplazarse libremente a través del mismo.

En el grafito ordenado, la conductividad eléctrica es anisotrópica, siendo mucho mayor (aproximadamente dos órdenes de magnitud) en la dirección paralela a las láminas grafénicas ( $\sim 2,5 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) que en la dirección perpendicular a las mismas ( $1 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$ ) [Kinosita, 1988; Charlier, 1996]. En un material desordenado como los geles de carbono, la conductividad intrínseca del material se debe al mayor o menor grado de ordenamiento de las partículas primarias del gel. En cualquier caso, la conductividad eléctrica del material conformado por agregados de partículas, generalmente en forma pulverulenta, difiere de la conductividad eléctrica del material a escala nanoscópica, debido a la presencia de varias contribuciones resistivas, que dependen en gran medida de la porosidad del material, y del entramado que formen las partículas primarias de carbono. El número de caminos conductores a través del empaquetamiento puede variar de tal modo que el valor global de conductividad no es fácilmente predecible, siendo necesaria entonces su determinación empírica. En el caso concreto de los geles de carbono, la densidad de caminos conductores está íntimamente relacionada con el grado de entrecruzamiento de las partículas primarias, o en otras palabras, el análisis del comportamiento de la conductividad eléctrica aparente puede resultar de gran utilidad para determinar el grado de entrecruzamiento de un gel de carbono.

#### 3.2.3.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)

La medida de la conductividad eléctrica de los xerogeles de carbono permite obtener más evidencias del grado de ordenamiento de algunos de estos materiales sintéticos en función de las condiciones de síntesis. La [Figura 3.14](#) presenta las medidas de conductividad eléctrica aparente en función de la presión aplicada para los distintos xerogeles objeto de estudio. El CXG sintetizado con una relación R/C intermedia



(CXG-RC-800) presenta la mayor conductividad eléctrica, considerablemente superior a la del xerogel CXG-RC-1050, con un grado de ordenamiento similar, y que sin embargo, presenta una conductividad eléctrica incluso por debajo del xerogel CXG-RC-50, con un menor grado de ordenamiento, según los análisis XPS y Raman vistos con anterioridad.

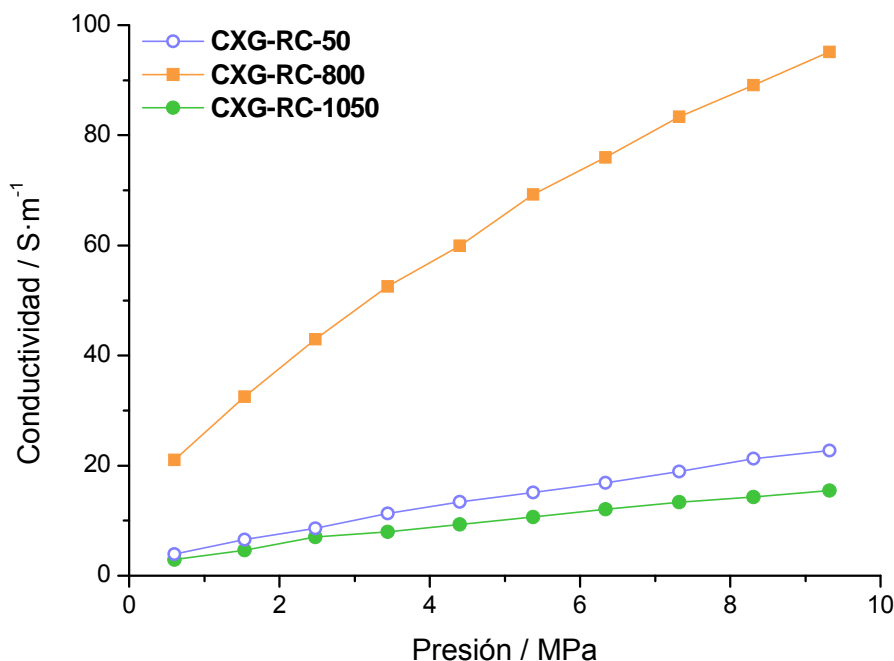


Figura 3.14. Conductividad eléctrica frente a presión aplicada para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio.

En primer lugar es necesario analizar los cambios que produce la presión en la densidad aparente de cada material, ya que un mayor grado de compactación, conlleva generalmente una mayor conductividad eléctrica. La Figura 3.15 muestra la variación de dicha densidad aparente con la presión aplicada. El xerogel más denso es el CXG-RC-50 (con densidades entre 0,43 y 0,52 g·cm<sup>-3</sup>), notablemente más denso que CXG-RC-800 y CXG-RC-1050 (0,30 – 0,37 g·cm<sup>-3</sup>). Esto está de acuerdo con los resultados explicados en la sección 3.2.1 de propiedades texturales y con las micrografías SEM analizadas en la sección anterior, esto es, el menor tamaño de las partículas primarias para CXG-RC-50, conlleva una mayor densidad comparado con xerogeles formados por partículas primarias más grandes (R/C más altas), independientemente de la presión aplicada.

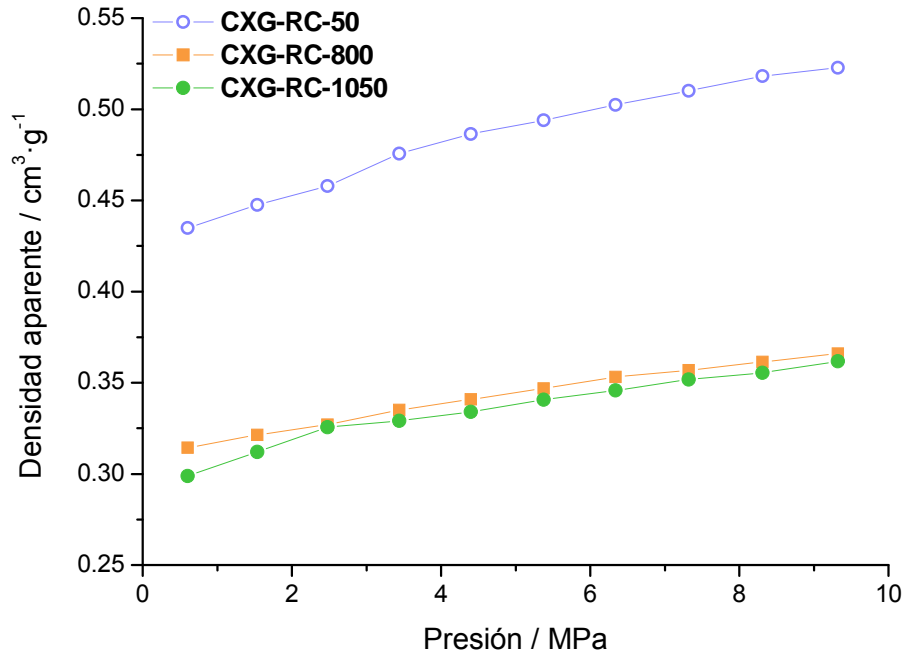


Figura 3.15 Densidad aparente frente presión para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio.

Por lo tanto, la considerablemente mayor conductividad eléctrica de CXG-RC-800 no se debe a una mayor densidad y cabe entonces analizar su variación con la fracción volumétrica de fase conductora,  $\phi(P)$ . Esta fracción volumétrica se define como el volumen relativo ocupado por el sólido respecto al volumen total ocupado por el material en polvo, y se puede calcular como:

$$\phi(P) = \frac{\rho(P)}{\rho_r} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde  $\rho(P)$  es la densidad aparente a una presión dada,  $P$ , y  $\rho_r$ , es la densidad real determinada por picnometría de helio. La variación de la conductividad eléctrica con la fracción volumétrica se muestra en la Figura 3.16. La conductividad eléctrica de un material poroso en forma pulverulenta, es decir, compuesto por una fase conductora (el sólido) y una fase no conductora (el aire presente en la porosidad), se ha descrito por la teoría de la percolación [Ehrburger-Dolle, 1994] y más recientemente por la teoría del medio efectivo [Celzard, 2002]. Según esto, por encima de una fracción volumétrica umbral, ( $\phi_c$ ), la conductividad aparente de un sólido carbonoso viene descrita por:

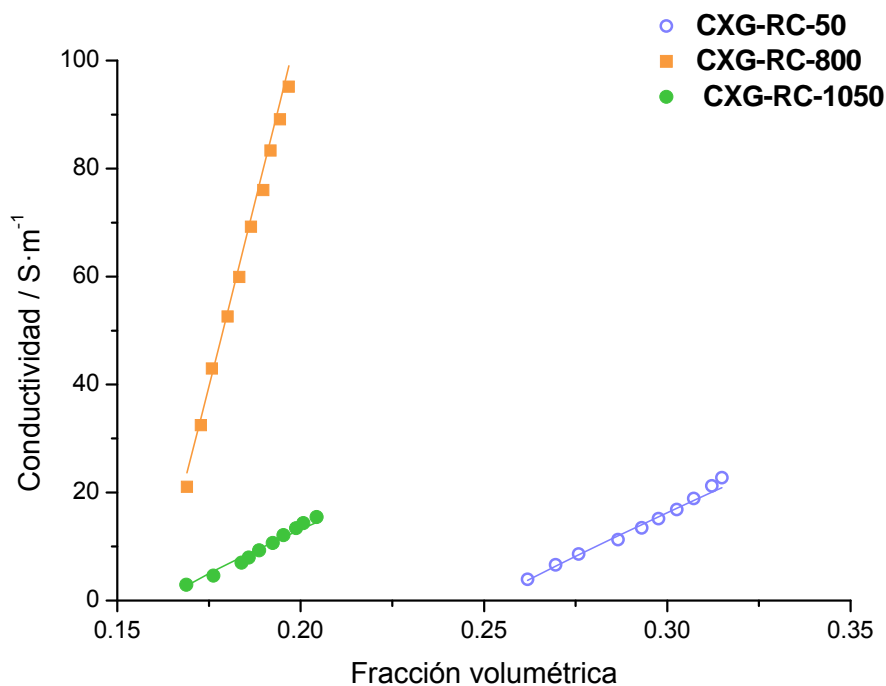
$$\sigma(P) = \sigma_i \left( \frac{\phi(P) - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^t \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde  $\sigma_i$  es la conductividad eléctrica intrínseca,  $\phi_c$  es la fracción volumétrica umbral y  $t$  es un exponente que depende principalmente de la morfología de las partículas (valor unidad para partículas esféricas). Nótese que el valor de  $\sigma_i$  representa la conductividad eléctrica del material cuando todo el volumen está ocupado por el sólido conductor ( $\phi = 1$ ). De modo análogo, la fracción volumétrica umbral representa la mínima fracción volumétrica por debajo de la cual el contacto físico entre partículas es tan débil que no da lugar a transporte eléctrico. La [Tabla 3.12](#) resume los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la [Ecuación 3.2](#).

**Tabla 3.12.** Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y exponente  $t$ ) así como densidad real obtenida por picnometría de He.

Xerogel de carbono	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Fracción volumétrica umbral	$t$	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
CXG-RC-50	209	0,252	0,93	1,66
CXG-RC-800	2407	0,160	1,02	1,86
CXG-RC-1050	192	0,163	0,86	1,77

La [Figura 3.16](#) incluye dichos ajustes en forma de líneas continuas para cada conjunto de datos discretos, observándose un buen ajuste de la ecuación a los datos experimentales. En primer lugar, cabe destacar que la conductividad eléctrica intrínseca de CXG-RC-800 es un orden de magnitud mayor que la de los otros dos CXG. Este CXG se caracteriza, como se ha visto en secciones anteriores por el mayor grado de ordenamiento de acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis XPS y Raman, esto es, una importante contribución del pico correspondiente al enlace C-C grafitico (284.5 eV, XPS, [Figura 3.7 \(b\)](#)), una alta intensidad relativa de la banda G del análisis Raman respecto a la banda D, y con una frecuencia desplazada hacia valores menores de desplazamiento Raman ([Tabla 3.8](#)). Adicionalmente, CXG-RC-800 presenta la mayor densidad real (1,86 g·cm<sup>-3</sup>) indicando un mayor grado de compactación de sus partículas primarias (no del entramado de las mismas) en comparación con los otros dos CXG.



**Figura 3.16** Conductividad eléctrica frente a fracción volumétrica de sólido para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio.

Por otro lado, el análisis de la variación de la conductividad aparente con la fracción volumétrica de fase conductora nos permite comparar el grado de entrecruzamiento de los CXG. Nótese que un elevado grado de entrecruzamiento significa una elevada densidad de contactos entre partículas primarias, incluso a bajos valores de fracción volumétrica, esto es, una alta conductividad. En otras palabras, cuanto mayor es el valor de fracción volumétrica umbral, menor es el grado de entrecruzamiento. En este sentido, obsérvese que los CXG obtenidos a alta R/C presentan valores de  $\phi_c$  similares, alrededor de 0,160 (véase [Tabla 3.12](#)), mientras que CXG-RC-50 tiene una  $\phi_c$  considerablemente mayor (0,252), sugiriendo que el entrecruzamiento de los CXG está favorecido a pH ácidos, que conlleven altos grados de polimerización, como ya se ha descrito anteriormente en los *apartados 3.2.1 y 3.2.2*, relativos a las *propiedades texturales y a las propiedades estructurales de los xerogeles de carbono*.

### 3.2.3.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído

La [Figura 3.17](#) presenta las medidas de conductividad en función de la presión aplicada para los distintos xerogeles objeto de estudio. Los xerogeles sintetizados con R/F 0,25 y 0,50 presentan los mayores valores de conductividad eléctrica. Ambos

xerogeles presentan un grado de ordenamiento similar, según los resultados obtenidos en XPS, y superior al xerogel sintetizado con  $R/F = 1$ , lo que justificaría esta diferencia entre sus conductividades eléctricas.

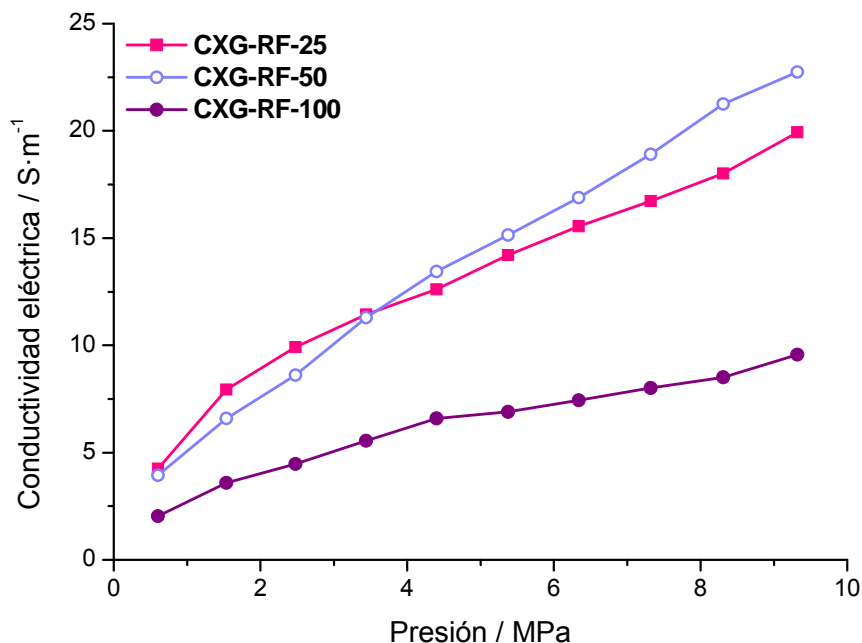


Figura 3.17 Conductividad eléctrica frente a presión para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído.

Igualmente, se deben analizar los cambios que produce la presión en la densidad aparente de cada material, ya que como ya se ha mencionado anteriormente, un mayor grado de compactación conlleva generalmente una mayor conductividad eléctrica. La Figura 3.18 muestra la variación de dicha densidad aparente con la presión aplicada. El xerogel más denso es el CXG-RF-100, con densidades entre  $0,99$  y  $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , notablemente mayores que para CXG-RF-25 y CXG-RF-50, cuyas densidades se encuentran entre  $0,43$  y  $0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Al igual que sucedía en el apartado anterior, esto indica que la mayor conductividad de los xerogeles CXG-RF-25 y CXG-RF-50 no se debe tan sólo a su mayor densidad, sino a su mayor grado de ordenación y entrecruzamiento, lo que analizaremos estudiando cómo varía la conductividad eléctrica frente a la fracción volumétrica.

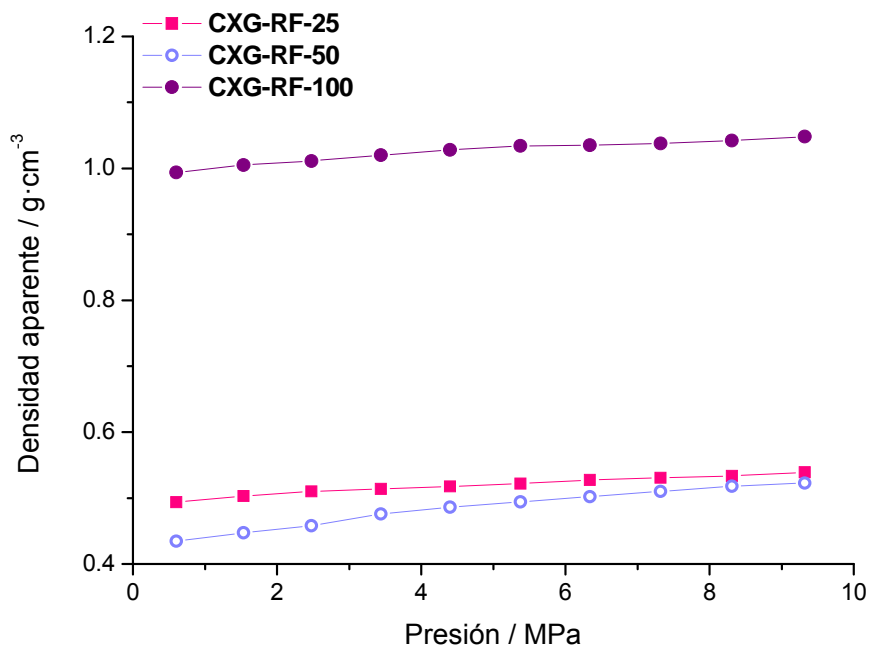


Figura 3.18 Densidad aparente frente a presión para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído.

La Tabla 3.13 resume los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 3.3; mientras que en la Figura 3.19, se representa la conductividad eléctrica frente a la fracción volumétrica, junto con el ajuste (en forma de líneas continuas) de los datos experimentales a la Ecuación 3.2.

Tabla 3.13. Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y coeficiente  $t$ ) junto con la densidad real obtenida por picnometría de He.

Soporte carbonoso	$\sigma_i$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	Fracción volumétrica umbral	$t$	Densidad real ( $g \cdot cm^{-3}$ )
CXG-RF-25	481	0,263	1,01	1,83
CXG-RF-50	209	0,252	0,93	1,66
CXG-RF-100	103	0,550	0,98	1,78

Cabe destacar que la conductividad eléctrica intrínseca,  $\sigma_i$ , del xerogel CXG-RF-25 es más del doble que la del xerogel CXG-RF-50, y hasta más de 4 veces la del xerogel CXG-RF-100. En este caso, los resultados extraídos de la caracterización estructural (XPS y Raman) indican que el material más ordenado de la serie es el sintetizado con relación molar estequiométrica, CXG-RF-50. A pesar del menor grado de ordenación del xerogel CXG-RF-25, su mayor conductividad eléctrica podría ser debida a su mayor densidad real, dado que el grado de entrecruzamiento es muy similar

al del xerogel CXG-RF-50 (ambos con fracciones volumétricas umbrales,  $\phi_c$  muy similares). Un exceso de formaldehído conlleva una mayor densidad real. Una mayor densidad significa un mayor número promedio de contactos eléctricos que dan lugar a una mayor conductividad eléctrica intrínseca.

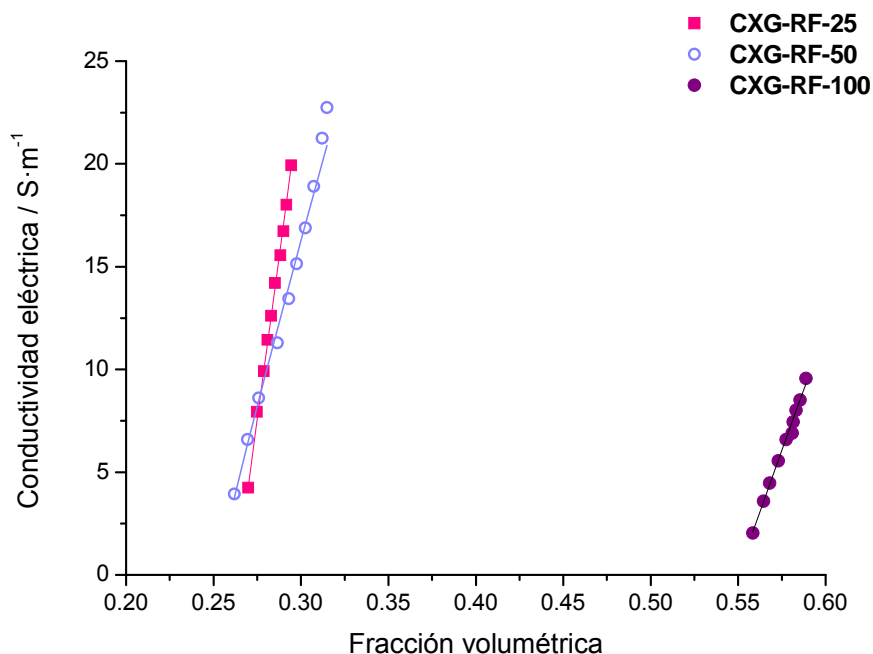


Figura 3.19 Conductividad eléctrica frente a fracción volumétrica de sólido para los xerogeles de carbono sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído.

### 3.2.3.3. Influencia del disolvente

El uso de una mezcla de agua y acetona como disolvente, reduce el grado de ordenación del material (respecto al sintetizado sólo con agua), como se observó por XPS y Raman. Este menor grado de ordenación se traduce en una disminución considerable de la conductividad eléctrica, como se observa en la Figura 3.20.

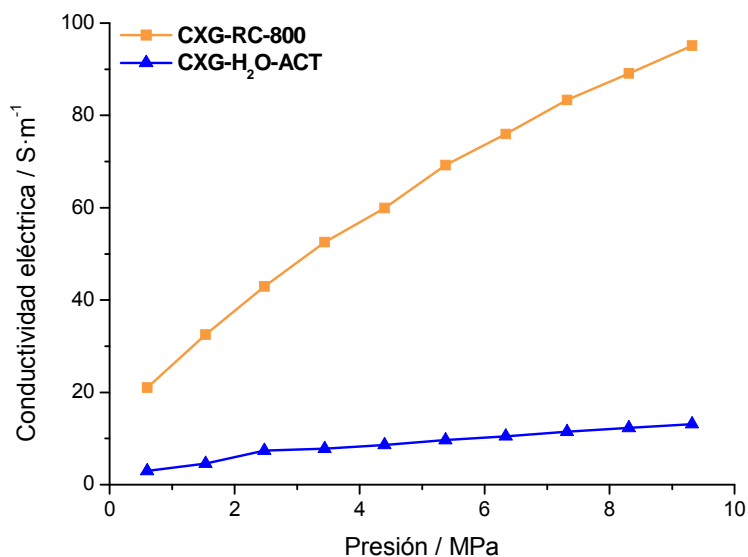


Figura 3.20. Conductividad eléctrica frente a presión para los xerogeles de carbono sintetizados con distinto disolvente.

De forma análoga a los análisis de apartados anteriores, la Figura 3.21 muestra la variación de la densidad aparente con la presión aplicada. Ambos xerogeles muestran densidades muy similares ( $0,31 - 0,37 \text{ g cm}^{-3}$ ), luego la diferencia en conductividad eléctrica se debe a otros factores. La Tabla 3.14 recoge los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 3.2.

Tabla 3.14. Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y coeficiente  $t$ ) junto con la densidad real obtenida por picnometría de He.

Soporte carbonoso	$\sigma_i$ S·m <sup>-1</sup>	Fracción volumétrica umbral	$t$	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
CXG-RC-800	2407	0,160	1,02	1,86
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	214	0,167	0,92	1,80

Dados los valores similares de fracción volumétrica umbral y densidad real, se corrobora que la disminución en la conductividad eléctrica para CXG-H<sub>2</sub>O-ACT se debe a su menor orden estructural, de acuerdo a los análisis XPS y Raman.



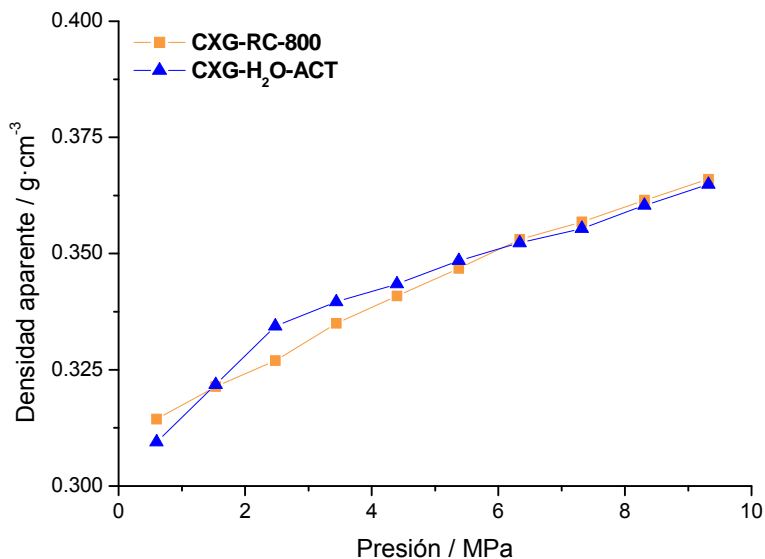


Figura 3.21. Densidad aparente frente a presión para los xerogeles de carbono sintetizados con distinto disolvente.

Por otro lado, el análisis de la variación de la conductividad aparente con la fracción volumétrica de fase conductora, representado en la Figura 3.22, nos permite comparar el grado de entrecruzamiento de los CXG.

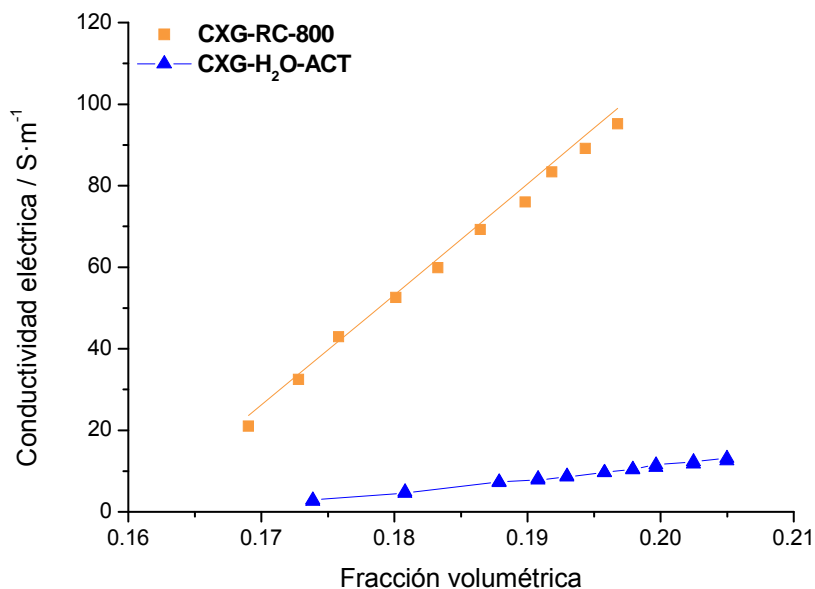


Figura 3.22 Conductividad eléctrica frente a fracción volumétrica de sólido para los xerogeles de carbono sintetizados con distinto disolvente.

Como se mencionaba anteriormente, cuanto mayor es el valor de fracción volumétrica umbral, menor es el grado de entrecruzamiento. En este sentido, obsérvese

que el xerogel obtenido con una mezcla de acetona y agua, presenta un valor más bajo que el xerogel sintetizado sólo con agua. Esto pone de manifiesto la importancia de una gelificación no sólo lenta, sino completa, en el entrecruzamiento de los materiales, como ya se ha descrito anteriormente.

### 3.2.4. Química superficial de los xerogeles de carbono

La química superficial de los xerogeles de carbono sintetizados se estudió mediante experimentos de desorción a temperatura programada así como mediante XPS, con el fin de analizar la influencia de las condiciones de síntesis en este parámetro.

#### 3.2.4.1. Influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio (influencia del pH inicial)

Las Figuras 3.23 (a) y 3.23 (b) muestran los perfiles de desorción de CO y CO<sub>2</sub> obtenidos para los xerogeles sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato.

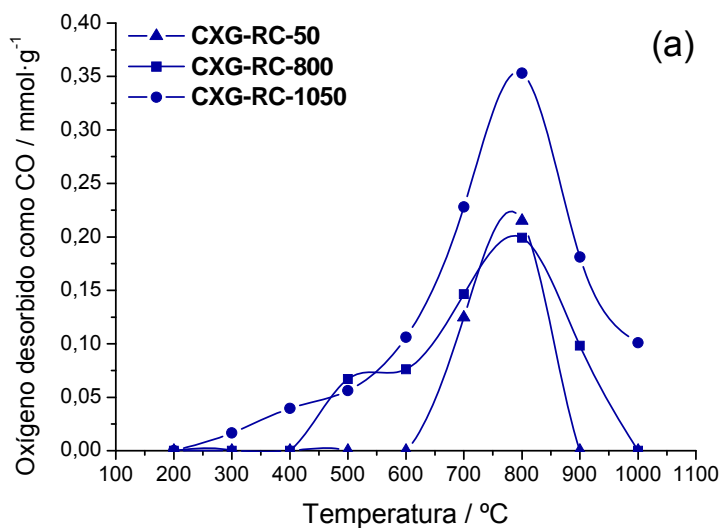


Figura 3.23 (a). Perfiles de desorción de CO para los xerogeles sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio.

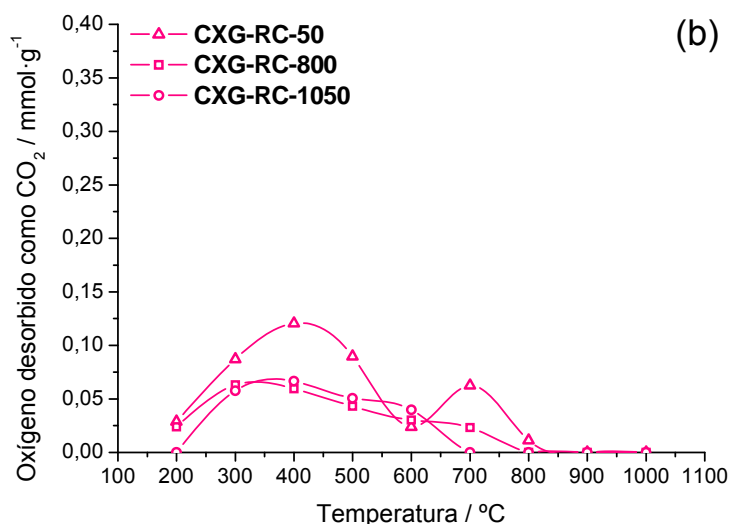


Figura 3.23. Perfiles de desorción de (b)  $\text{CO}_2$  para los xerogeles sintetizados con distinta relación molar resorcinol/carbonato de sodio.

Como se observa en la Figura 3.23, los tres materiales poseen un cierto contenido en oxígeno, que mayoritariamente se desorbe como CO a alta temperatura. Cabe destacar que el xerogel CXG-RC-50 posee más grupos que se desorben como  $\text{CO}_2$  que los otros dos xerogeles. Por otro lado el xerogel CX-RC-1050 posee más grupos que se desorben como CO que los otros dos xerogeles. Dichos grupos oxigenados pueden deberse al oxígeno presente en los monómeros RF que no han polimerizado, y que no han sido eliminados por completo en el proceso de pirólisis.

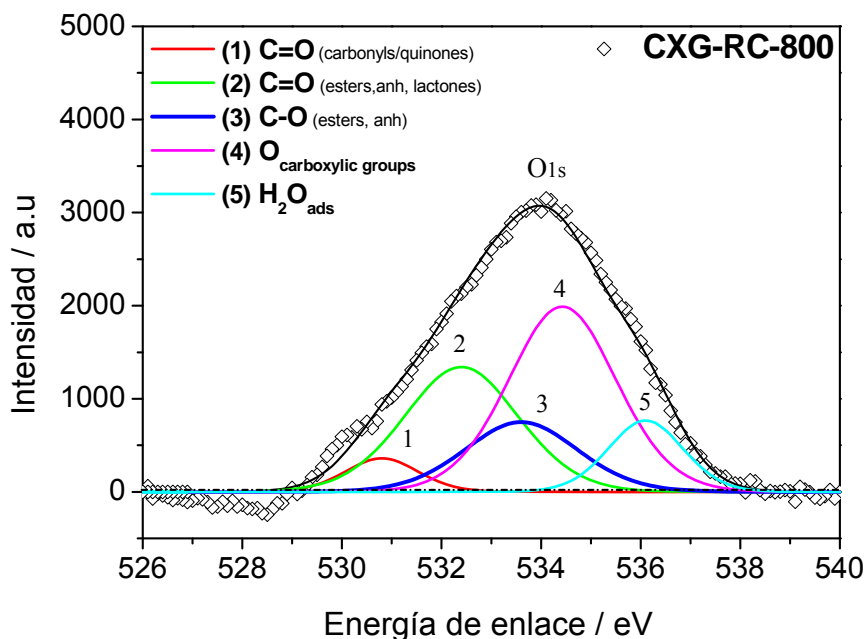
El contenido en oxígeno se evaluó además mediante XPS. La Tabla 3.15 muestra el contenido en oxígeno calculado a partir de la integración de la señal  $\text{O}1s$  del espectro XPS, así como a partir de los experimentos de desorción a temperatura programada, para los distintos materiales carbonosos estudiados, junto con los resultados de la deconvolución de los perfiles de TPD. Los CXG sintetizados difieren en su contenido en oxígeno, que en todos los casos es superior cuando se calcula con XPS que el obtenido de los experimentos TPD. Conviene mencionar que el XPS sólo tiene en cuenta la composición de unos pocos nanómetros en superficie, mientras que la técnica TPD tiene en cuenta todo el material, con lo que la relación molar O/C es obviamente mayor en los análisis XPS que en los de TPD dado que los grupos oxigenados se encuentran preferencialmente en superficie, si bien, la tendencia en ambas técnicas es la misma.

**Tabla 3.15.** Contenido de oxígeno determinado por XPS (% en peso) y TPD (% en peso), composición de grupos oxigenados superficiales obtenidos de la deconvolución de los perfiles TPD de CO y CO<sub>2</sub> para los soportes sintetizados.

Soporte carbonoso	Contenido de oxígeno		Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
	XPS	TPD					
CXG-RC-50	12,1	1,9	0,33	0,01	0,08	0,10	0,23
CXG-RC-800	9,5	1,7	0,16	0,02	0,06	0,31	0,26
CXG-RC-1050	9,7	2,4	0,08	0,09	0,05	0,25	0,75

**Cbx:** Ácidos Carboxílicos, **Anh:** Anhídridos, **Lac:** Lactonas, **Ph:** Fenoles, **Cbn/Qn:** Carbonilos/Quinonas

Además en la [Figura 3.24](#) se muestra un ejemplo de la deconvolución de la señal O<sub>1s</sub> del espectro XPS para el xerogel CXG-RC-800.



**Figura 3.24.** Espectro XPS del orbital O<sub>1s</sub> del xerogel CXG-RC-800.

De acuerdo a los resultados extraídos del TPD, los xerogeles CXG-RC-50 y CXG-RC-1050, presentan los mayores contenidos en peso de oxígeno (1,9 y 2,4 % en peso, respectivamente), lo que se hace más evidente, mediante XPS. Ambos xerogeles podrían presentar restos de monómeros sin polimerizar, lo que daría lugar a este mayor contenido en oxígeno. En el caso del xerogel CXG-RC-50, el elevado pH inicial, da lugar a la formación de un gran número de monómeros RF, que sin embargo, no condensan por completo (recuérdese que la condensación de los monómeros está

favorecida a pH ácido). Por el contrario, en el xerogel CXG-RC-1050 el pH inicial es bajo, por lo que podría no ser suficiente para desprotonar el resorcinol, activando el anillo para dar lugar a la formación de monómeros, dejando restos de reactivo que no han polimerizado. Por el contrario, el xerogel CXG-RC-800 presenta el menor contenido en oxígeno (1,7 % en peso), lo que podría responder a su mayor grado de polimerización, lo que concuerda con la caracterización físico-química analizada previamente.

Respecto a la naturaleza de los grupos oxigenados presentes en los distintos materiales carbonosos (*ver Tabla 3.15*), se puede apreciar que la síntesis de xerogeles con relaciones R/C altas (R/C 800 y 1050), favorece la presencia de grupos oxigenados básicos, como fenoles, carbonilos y quinonas. El xerogel CXG-RC-800 posee mayor contenido en grupos fenol, mientras que el xerogel CXG-RC-1050 posee más grupos de tipo carbonilo/quinona. Por otro lado, la síntesis con R/C = 50, da lugar a una química superficial enriquecida en grupos de tipo ácido: carboxílicos, aunque también con una presencia considerable de grupos carbonilo/quinona, comparable al xerogel CXG-RC-800.

#### **3.2.4.2. Influencia de la relación molar resorcinol/formaldehído**

Los xerogeles sintetizados con relaciones molares resorcinol/formaldehído distintas a la estequiométrica, poseen un elevado contenido en oxígeno, como se muestra en la [Figura 3.25](#). En particular, el mayor contenido en oxígeno lo presenta el xerogel sintetizado con defecto de formaldehído (CXG-RF-100). Esto indica que los grupos oxigenados pueden provenir de una gelificación incompleta de la mezcla del gel orgánico, debido al exceso de reactivo, que conduce a la presencia de una importante fracción de material no polimerizado.

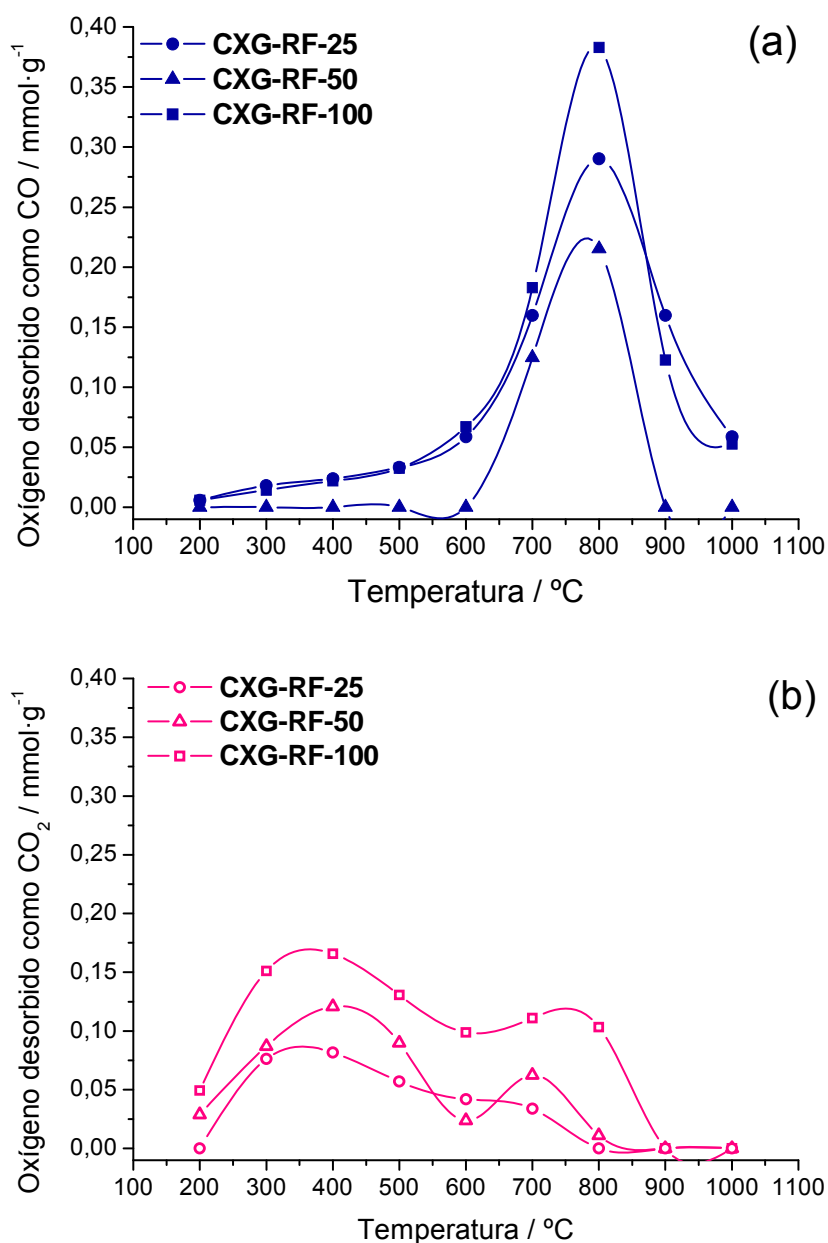


Figura 3.25. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO<sub>2</sub> para los xerogeles sintetizados con distinta relación molar resorcinol/formaldehído.

La deconvolución de los perfiles de TPD se muestra en la [Tabla 3.17](#), junto con el contenido en oxígeno determinado tanto por TPD como por XPS. Ambas técnicas confirman el mayor contenido en oxígeno determinado para el xerogel CXG-RF-100. Los xerogeles CXG-RF-50 y CXG-RF-25 muestran contenidos en oxígeno similares, siendo ligeramente superiores para este último. Respecto a la naturaleza de los grupos oxigenados, el xerogel CXG-RF-100 (sintetizado con defecto de formaldehído) presenta una química superficial particularmente enriquecida en grupos de tipo ácido, como ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles y en menor medida anhídridos. Por el contrario, el

xerogel sintetizado con exceso de formaldehído, CXG-RF-25, posee una química superficial enriquecida sobre todo en grupos carbonilo/quinona. El xerogel sintetizado en relación R/F estequiométrica, como ya se expuso previamente, presenta una química superficial con predominio de grupos carboxílicos y de tipo carbonilo/quinona.

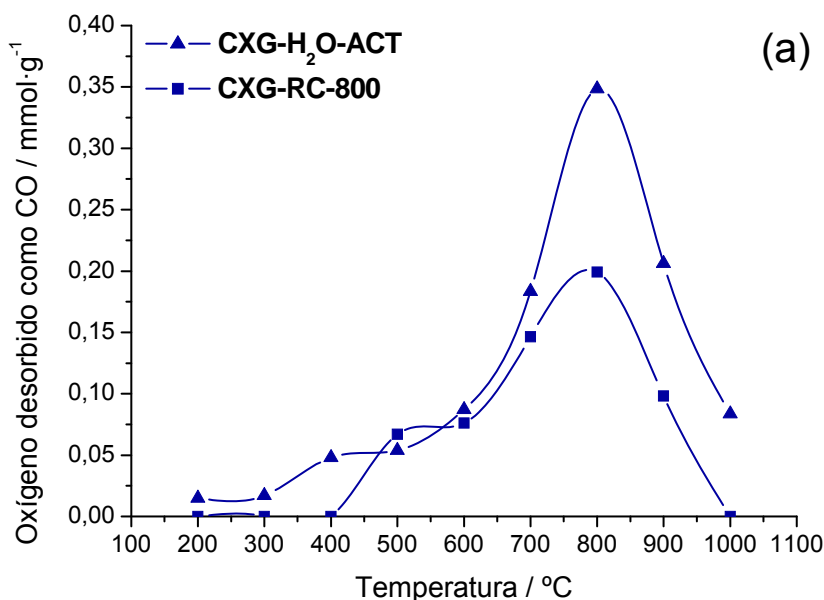
**Tabla 3.17.** Contenido de oxígeno determinado por XPS (contenido atómico) y TPD (contenido en peso), composición de grupos oxigenados superficiales obtenidos de la deconvolución de los perfiles TPD de CO y CO<sub>2</sub> para los soportes sintetizados.

Soporte carbonoso	Contenido de oxígeno		Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
	XPS	TPD					
CXG-RF-25	12,8	2,2	0,12	0,06	0,11	0,17	0,57
CXG-RF-50	12,1	1,9	0,33	0,01	0,08	0,10	0,23
CXG-RF-100	14,3	4,0	0,49	0,09	0,22	0,52	0,27

\***Cbx:** Carboxílicos, **Anh:** Anhídridos, **Lac:** Lactonas, **Ph:** Fenoles, **Cbn/Qn:** Carbonilo/Quinona

### 3.2.4.3. Influencia del disolvente

El uso de una mezcla de agua y acetona como disolvente da lugar a un mayor contenido en oxígeno como puede observarse en la [Figura 3.26](#).



**Figura 3.26 (a).** Perfiles de desorción de CO para los xerogeles sintetizados con distinto disolvente: CXG-RC-800 (agua), CXG-H<sub>2</sub>O-ACT (agua-acetona).

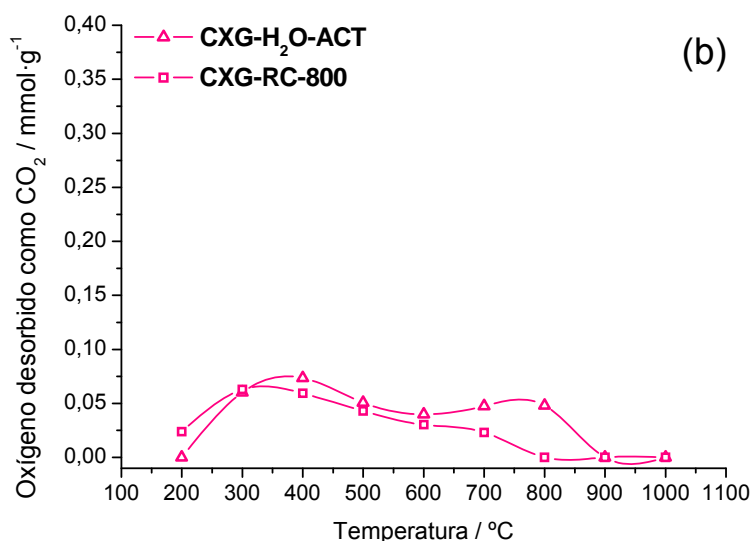


Figura 3.26. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO<sub>2</sub> para los xerogeles sintetizados con distinto disolvente: CXG-RC-800 (agua), CXG-H<sub>2</sub>O-ACT (agua-acetona).

El mayor contenido en O se debe probablemente a una gelificación incompleta del gel orgánico y por lo tanto a la presencia de una importante fracción de material no polimerizado, que se traduce en un mayor porcentaje de carbono oxidado (C-O), en comparación con el xerogel CXG-RC-800 (sintetizado con agua y con la misma relación R/C que el xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT). La deconvolución de los perfiles de desorción para CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, Tabla 3.19, indica una superficie particularmente enriquecida en carbonilos/quinonas y anhídridos, y en menor medida, lactonas.

Tabla 3.19. Contenido de oxígeno determinado por XPS (% peso) y TPD (% en peso), composición de grupos oxigenados superficiales obtenidos de la deconvolución de los perfiles TPD de CO y CO<sub>2</sub> para los soportes sintetizados.

Soporte carbonoso	Contenido de oxígeno		Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
	XPS	TPD					
CXG-RC-800	9,5	1,7	0,16	0,02	0,06	0,31	0,26
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	10,5	2,7	0,10	0,14	0,10	0,34	0,57

\*Cbx: Carboxílicos, Anh: Anhídridos, Lac: Lactonas, Ph: Fenoles, Cbn/Qn: Carbonilo/Quinona

En resumen, los CXGs presentan un entre un 2 y un 4 % wt. O de acuerdo al análisis TPD y entre un 10 y un 14 % wt. O según el análisis XPS. En general, se obtiene mayoritariamente grupos de tipo básico (carbonilos/quinonas y fenoles), salvo para los CXGs sintetizados con relaciones R/F distintas a la estequiométrica, que favorece la formación de grupos oxigenados de tipo ácido (carboxílicos y lactonas).



### **3.3. CONCLUSIONES**

Los xerogeles de carbono obtenidos en esta tesis presentan distintas propiedades físico-químicas como consecuencia de la modificación de sus condiciones de síntesis. Se ha demostrado que se pueden obtener materiales carbonosos con diverso grado de desarrollo textural así como con mayor o menor grado de ordenación y entrecruzamiento, con una correcta selección de la composición y del pH.

Dada su influencia en catálisis (como soportes), se han analizado las propiedades texturales de los xerogeles de carbono. El empleo de relaciones molares resorcinol/carbonato (R/C) elevadas, produce CXG con un elevado grado de polimerización y altamente mesoporosos, con una estructura más ordenada que en el caso de emplear relaciones R/C bajas, lo que a priori los convierte en los candidatos idóneos para su uso como soporte de electrocatalizadores. Por otro lado, el empleo de mezclas resorcinol-formaldehído distintas a la estequiométrica, conduce a CXG parcialmente polimerizados con una estructura porosa menos desarrollada que en el caso de una relación R/F estequiométrica. En particular, la síntesis con un exceso de resorcinol y una R/C baja (pH básico) permite la obtención de CXG microporosos, conservando valores similares de área superficial y poniendo de manifiesto la versatilidad de la estructura de los xerogeles en cuanto a la adaptación de sus propiedades. La adición de cierta cantidad de acetona al disolvente mayoritario, da lugar a una gelificación incompleta, que se traduce en un menor desarrollo textural y un menor orden estructural del xerogel.

Igualmente, el empleo de distintas condiciones de síntesis da lugar a materiales con distinta química superficial. Se han observado dos efectos independientes: relaciones resorcinol/formaldehído distintas a la estequiométrica conducen a la obtención de CXG más enriquecidos en grupos oxigenados de tipo ácido (ácidos carboxílicos y lactonas); por otro lado, el empleo de relaciones molares resorcinol/carbonato de sodio elevadas, conlleva la obtención de CXG con predominio de grupos oxigenados de tipo básico (carbonilos y quinonas).

Las distintas condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono determinan su estructura, lo que afecta directamente a la conductividad eléctrica. En general, cuanto mayor es el grado de ordenamiento del xerogel, mayor es su conductividad eléctrica.

Sin embargo, no es éste el único factor que influye. El grado de entrecruzamiento del material también es responsable de su mayor o menor conductividad eléctrica. En esta tesis, se ha analizado el grado de entrecruzamiento del xerogel en base a la fracción volumétrica umbral, esto es, la mínima fracción volumétrica para la que el CXG presenta conductividad eléctrica. Cuanto mayor es ésta, menor es el grado de entrecruzamiento del xerogel. En general, el empleo de relaciones molares R/C elevadas da lugar a CXG con elevado grado de entrecruzamiento. Por otro lado, relaciones molares R/F estequiométricas y sub-estequiométricas dan lugar a xerogeles con menores grados de entrecruzamiento, pero aún así superiores a cuando se emplean relaciones R/F por encima de la estequiométrica.



---

## CAPÍTULO 4

# FUNCIONALIZACIÓN Y DOPADO DE XEROGELES DE CARBONO

---

En el presente capítulo se describe y analiza el efecto de diversos tratamientos químicos en las propiedades de los xerogeles de carbono. El fin es modificar la química superficial u otras propiedades de los xerogeles, con el objetivo de mejorar su aplicación como soporte de catalizadores. Los tratamientos llevados a cabo han consistido en la introducción de distintos heteroátomos: O, N y S, mediante oxidación, dopado y vulcanización, respectivamente. Se analizan los efectos de dichos tratamientos sobre la química superficial, la porosidad, la estructura y la conductividad eléctrica de los xerogeles de carbono.



## **4.1. INTRODUCCIÓN**

La química superficial de un material de carbono es determinante para su uso como soporte de catalizadores. La presencia de una determinada cantidad de grupos superficiales oxigenados permite disminuir la hidrofobicidad de los materiales de carbono, haciendo su superficie más accesible al precursor metálico [Rodríguez-Reinoso, 1998; Fraga, 2002; Zainoodin, 2010]. Por otra parte, la modificación de la química superficial también mejora la actividad del catalizador soportado [Gómez de la Fuente, 2006; Antolini, 2009, Figueiredo, 2006].

Originalmente, el interés por introducir N en carbones porosos, comúnmente denominada dopado con nitrógeno, surgió por la necesidad de inducir basicidad en su superficie, mejorando las propiedades de adsorción. Si bien, los estudios más recientes indican que la presencia de N no sólo puede mejorar la interacción metal-soporte sino que incluso puede intervenir en la catálisis de algunas reacciones [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013], mejorando tanto la actividad como la durabilidad de los catalizadores [Strelko, 2000; Serp & Figueiredo, 2009], debido a la mejora de la interacción entre la fase activa y el soporte nitrogenado que reducen los fenómenos de sinterizado. La durabilidad de los catalizadores es un aspecto de suma importancia en el campo de las pilas de combustible, ya que los materiales carbonosos juegan un papel muy importante en la estabilización de la fase activa, pudiendo sufrir procesos de degradación a elevados potenciales.

El dopado o funcionalización con azufre, menos estudiado que los tratamientos anteriores en soportes carbonosos para pilas de combustible, puede mejorar el anclado de las partículas metálicas sobre el soporte, tal como se ha observado con el negro de carbono comercial, Vulcan, muy utilizado como soporte de catalizadores [Baker, 2004]. El enlace que tiene lugar entre las funciones de azufre y la partícula metálica disminuyen el efecto de disolución y recristalización (*Ostwald ripening*) de las partículas catalíticas, fenómeno conocido por su efecto negativo en el rendimiento de la pila de combustible [Baker, 2004]. Otros autores [Liang, 2012; Xu, 2013], han utilizado el S como co-dopante junto con el N, en materiales carbonosos como el grafeno, con el fin de obtener un catalizador para la reacción de reducción de oxígeno libre de Pt.

Los trabajos relativos a la funcionalización y dopado de geles de carbono son más escasos que los relativos a otros materiales de carbono como nanotubos, nanofibras o mesoporosos ordenados. Existen algunos estudios dedicados en los últimos años a la funcionalización con oxígeno [Figueiredo, 2006; Mahata, 2008], así como al dopado con nitrógeno de xerogeles de carbono [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013, Barbosa, 2012; Moreno-Castilla, 2012]. En el caso del dopado o funcionalización con azufre son pocos los trabajos encontrados en la literatura [Baker, 2004]. Resulta necesario por lo tanto profundizar en los fundamentos del efecto de dichos heteroátomos, tanto sobre las propiedades de los xerogeles de carbono como sobre las propiedades de los catalizadores soportados en los mismos y su actividad catalítica, aspecto que se analizará en capítulos posteriores.

## **4.2. FUNCIONALIZACIÓN DE CXG CON OXÍGENO**

El principal objetivo de los tratamientos de oxidación llevados a cabo sobre los xerogeles de carbono es el de aumentar la cantidad de grupos superficiales oxigenados, con el fin de favorecer el posterior anclaje de las partículas metálicas así como mejorar la actividad del catalizador.

Existen diversos modos de modificar la química superficial de un material carbonoso. Uno de ellos es la funcionalización con oxígeno mediante oxidación, bien sea con gases oxidantes como ozono, oxígeno, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc; o bien con disoluciones acuosas oxidantes tales como ácido nítrico, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, etc [Barton, 1997; Park, 2009]. En general, la oxidación de materiales carbonosos ha sido ampliamente estudiada como consecuencia de la necesidad de mejorar la hidrofiliidad, mejorar propiedades adsorbentes o favorecer el intercambio con otras funciones [Serp & Figueiredo, 2009]. El grado de oxidación y la naturaleza de los grupos dependen de factores como la reactividad del agente oxidante, la naturaleza del material carbonoso, la temperatura o el tiempo de tratamiento, entre otros.

A continuación se resumirán los principales resultados extraídos de la funcionalización de dos xerogeles de carbono con distintas propiedades físico-químicas. Se analizará cómo los distintos tratamientos afectan a la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados generados, y qué efectos tienen éstos últimos en las propiedades físico-químicas de los xerogeles. Se escogieron dos xerogeles de carbono, en base a sus propiedades texturales: los xerogeles CXG-RC-50 y CXG-RC-800 (sintetizados en relación estequiométrica resorcinol/formaldehído de 0,5; y relaciones molares resorcinol/catalizador de 50 y 800, respectivamente). Estos soportes presentaron los mayores desarrollos texturales de toda la serie de xerogeles preparados (Capítulo 3). Las condiciones de oxidación empleadas se resumen a continuación, si bien, los detalles del procedimiento experimental se describen en el Capítulo 2 de esta tesis:

- Oxidación con ácido nítrico diluido (2M) a temperatura ambiente (ca. 25°C) durante 30 minutos, tratamiento denominado *Nd*.



- Oxidación con ácido nítrico concentrado (65% peso) a temperatura ambiente (ca. 25°C) durante 120 minutos, denominado *Nc*.
- Oxidación con un 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> a 400°C durante 300 minutos, denominado O<sub>2</sub>.

#### 4.2.1. Química superficial

La determinación cualitativa y cuantitativa de los grupos oxigenados creados mediante los tratamientos de oxidación se llevó a cabo mediante ensayos de desorción a temperatura programada (TPD). Esta técnica permite cuantificar el oxígeno presente en la superficie y estimar la naturaleza de los grupos oxigenados, a partir del CO y CO<sub>2</sub> que desorben a ciertos valores de temperatura. Los datos experimentales obtenidos de los perfiles de CO y CO<sub>2</sub> se ajustan a la suma de las contribuciones de los diferentes grupos oxigenados. Para ello se tuvieron en cuenta una serie de consideraciones de acuerdo con publicaciones previas [Figueiredo, 1999; Zhou, 2007]. No obstante el ajuste de las curvas de TPD debe tomarse como una estimación debido a que el número de datos recopilados deja sólo tres grados de libertad al ajuste.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los perfiles de desorción de oxígeno en forma de CO<sub>2</sub> (a) y CO (b) para los xerogeles CXG-RC-50 y CXG-RC-800 antes y después de la funcionalización. Los CXG sin tratar poseen un cierto contenido en oxígeno.

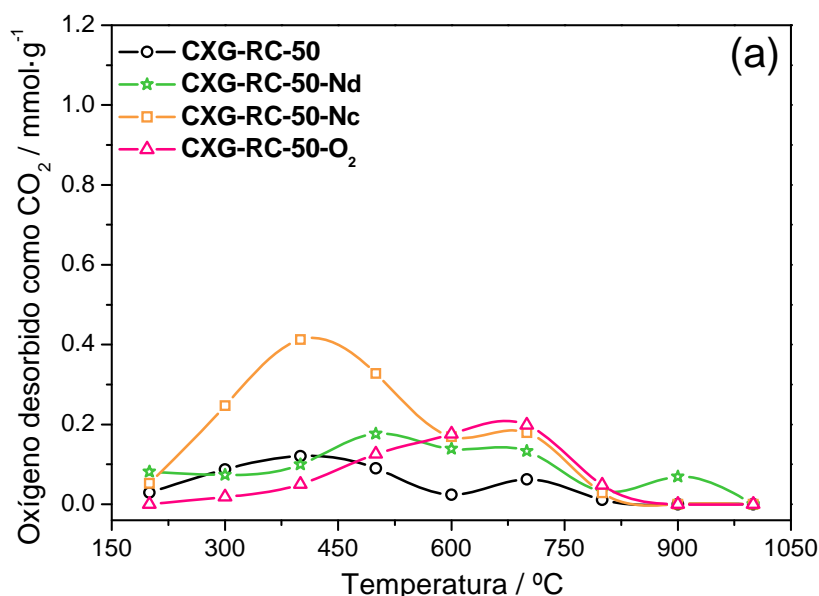


Figura 4.1 (a) Perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> para el xerogel CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de oxidación.

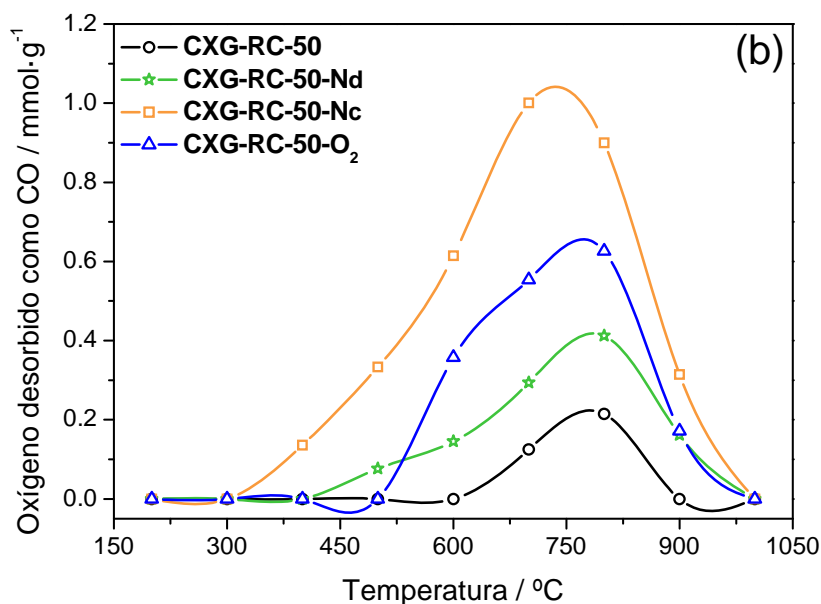


Figura 4.1. (b) Perfiles de desorción de CO para el xerogel CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de oxidación.

Tras los tratamientos de funcionalización, la cantidad de oxígeno desorbido tanto en forma de CO como de CO<sub>2</sub> aumenta conforme aumenta la severidad del tratamiento (de menos a más): tratamiento con ácido nítrico diluido (Nd) < oxígeno (O<sub>2</sub>) < ácido nítrico concentrado (Nc).

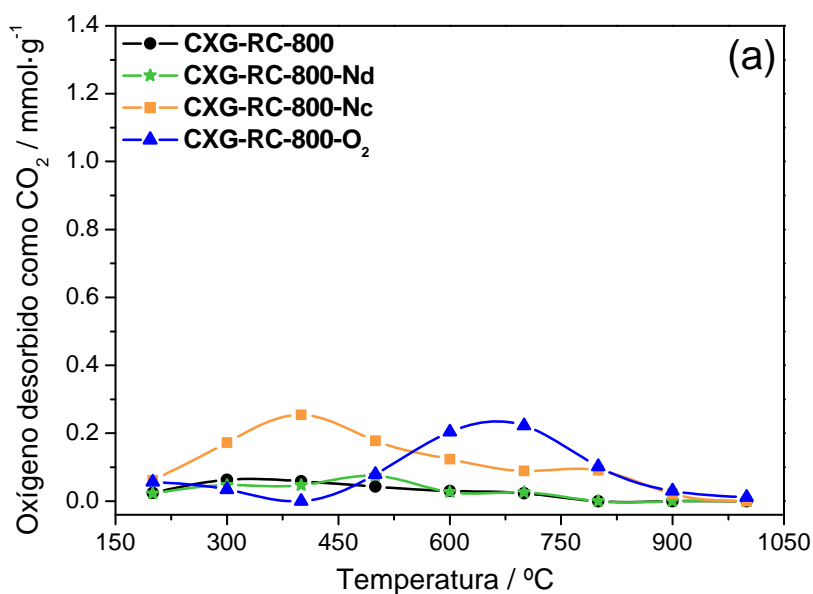


Figura 4.2. (a) Perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> para el CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

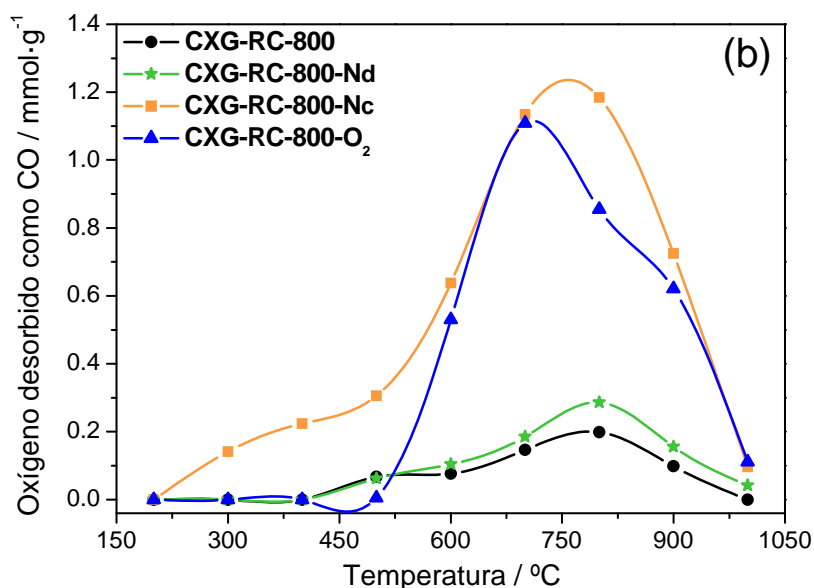


Figura 4.2. (b) Perfiles de desorción de CO para el CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

La deconvolución de los perfiles de CO (anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas) y CO<sub>2</sub> (ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas) permitió determinar la naturaleza y cantidad de los distintos grupos superficiales oxigenados presentes en los CXG, como se muestra en la [Tabla 4.1](#).

Tabla 4.1. Naturaleza y cantidad de grupos superficiales oxigenados antes y después de los tratamientos de funcionalización, obtenidas mediante deconvolución de los perfiles de CO y CO<sub>2</sub>.

Xerogel de carbono	Contenido oxígeno	Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
	% peso					
<b>CXG-RC-50</b>	1,9	0,30	0,01	0,11	0	0,33
<b>CXG-RC-50-Nd</b>	4,3	0,39	0,09	0,24	0,17	0,64
<b>CXG-RC-50-Nc</b>	9,8	0,77	0,30	0,35	1,95	1,05
<b>CXG-RC-50-O<sub>2</sub></b>	4,7	0,06	0	0,56	0,91	0,80
<b>CXG-RC-800</b>	1,7	0,15	0,02	0,07	0,33	0,24
<b>CXG-RC-800-Nd</b>	2,1	0,14	0,02	0,08	0,37	0,44
<b>CXG-RC-800-Nc</b>	10,3	0,16	0,49	0,35	2,67	1,29
<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	5,9	0,11	0,02	0,50	1,66	0,69

Cbx: ácidos carboxílicos; Anh: anhídridos; Lac: lactonas; Ph: fenoles; Cbn/Qn: carbonilos/quinonas

Cuantitativamente, el tratamiento de oxidación con ácido nítrico concentrado aumenta el contenido en oxígeno hasta un 9,8 % en peso para el xerogel CXG-RC-50 y

hasta un 10,3 % en peso para el xerogel CXG-RC-800. La funcionalización en presencia de ácido nítrico diluido resulta en una oxidación de la superficie más suave, con contenidos de oxígeno entre 2,1 y 4,3 % en peso para los xerogeles CXG-RC-800 y CXG-RC-50, respectivamente. Por último, el tratamiento de oxidación con O<sub>2</sub>, produce un grado de funcionalización intermedio entre las oxidaciones con ácido nítrico diluido y concentrado, con contenidos de oxígeno entre un 4,7 y un 5,9 % en peso.

En el caso del xerogel CXG-RC-50 sin tratar, los grupos superficiales oxigenados se desorben como CO<sub>2</sub> (0,41 mmol g<sup>-1</sup> entre ácidos carboxílicos y lactonas) y en menor medida como CO (0,33 mmol g<sup>-1</sup> carbonilos/quinonas). Por otro lado, el xerogel CXG-RC-800 sin tratar posee una química superficial más rica en grupos de tipo básico, que se desorben como CO (carbonilos/quinonas y fenoles) que grupos de tipo ácido, que se desorben como CO<sub>2</sub> (ácidos carboxílicos). La relación resorcinol/carbonato condiciona la química superficial, dando lugar a un CXG más básico cuanto mayor es dicha relación.

En lo que respecta a la composición de los grupos oxigenados se observa que el tratamiento en ácido nítrico concentrado y el tratamiento en oxígeno dan lugar a grupos de distinta naturaleza. Mientras que el ácido nítrico parece favorecer la formación de ácidos carboxílicos y anhídridos, el tratamiento de funcionalización con oxígeno, parece ser más selectivo a la creación de grupos del tipo carbonilo/quinona y fenol [Samant, 2005; Mahata, 2008]. De acuerdo con Fraga *et al.* [Fraga, 2002] los grupos fenol, junto con carbonilos y quinonas son responsables de una fuerte adsorción del Pt sobre el material carbonoso, lo que podría predecir un mejor anclado del Pt sobre los xerogeles funcionalizados con oxígeno (O<sub>2</sub>). En lo que respecta al tratamiento en ácido nítrico diluido, el incremento se debe fundamentalmente a la formación de grupos estables con la temperatura como carbonilos o, en menor medida, lactonas.

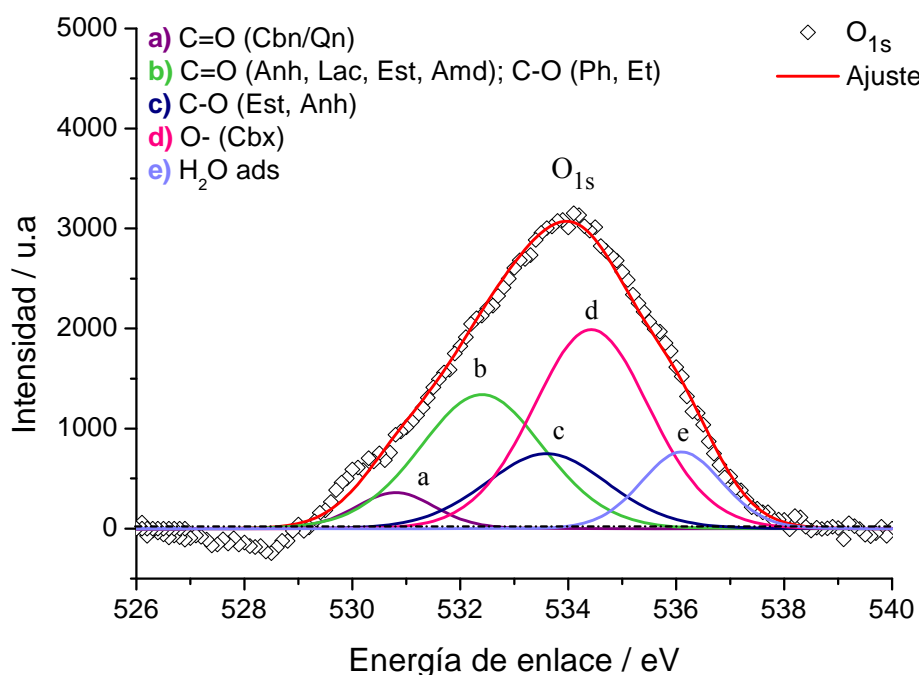
La química superficial del xerogel con el mayor desarrollo textural, *i.e.* CXG-RC-800, así como de sus correspondientes CXG funcionalizados, se analizó también mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, con objeto de completar la caracterización de la química superficial y compararla con los resultados obtenidos por TPD. El espectro del orbital O<sub>1s</sub> para los materiales carbonosos se deconvolucionó en 5 contribuciones según se ha descrito en [Zielke, 1996] y tal y como se muestra en la [Tabla 4.2](#):

**Tabla 4.2.** Energías de enlace de los grupos que componen la banda O<sub>1s</sub> del espectro XPS.

Especie	Energía de enlace (eV)
a) C=O (Cbn/Qn)	530,8 – 531,1
b) C=O (Est; Amd; Anh; Lac); C-O (Ph; Et)	532,1 – 532,4
c) C-O (Est; Anh)	533,2 – 533,5
d) O <sup>-</sup> (Cbx)	534,0 – 534,5
e) H <sub>2</sub> O adsorbida	536,1 eV

Cbn/Qn: carbonilos/quinonas; Est: ésteres; Amd: amidas; Anh: anhídridos; Lac: lactonas; Ph: fenoles; Et: éteres; Cbx: carboxílicos;

Como se observa en la [Tabla 4.2](#), (a) los enlaces C=O en carbonilos y quinonas (Cbn/Qn) aparecen entre 530,8 y 531,1 eV; (b) los enlaces C=O en ésteres (Est), amidas (Amd), anhídridos (Anh) y lactonas (Lac), así como los enlaces C-O de fenoles (Ph) y éteres (Et), que aparecen alrededor de 532,1-532,4 eV; (c) el enlace éter C-O en ésteres (Est) y anhídridos (Anh) que aparece sobre 533,2-533,5 eV; (d) los átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos (Cbx) aparecen alrededor de 534,0-534,5 eV y por último, (e) el agua adsorbida da lugar a una banda alrededor de 536,1 eV. En la [Figura 4.3](#) se muestra un ejemplo de la deconvolución del orbital O<sub>1s</sub>.



**Figura 4.3.** Deconvolución del orbital O<sub>1s</sub> del xerogel CXG-RC-800.

En la [Tabla 4.3](#) se muestran los resultados de la deconvolución de las bandas del orbital  $O_{1s}$  de los espectros XPS.

**Tabla 4.3.** Deconvolución de la banda  $O_{1s}$  del xerogel CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de funcionalización, obtenida mediante XPS.

Xerogel de carbono	Contenido oxígeno	C=O	C=O; C-O	C-O	O-	H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>
		Cbn/Qn	Est; Amd; Anh; Lac; Ph; Et	Est; Anh	Cbx	
% atómico						
<b>CXG-RC-800</b>	4,9	11,3	21,0	9,8	41,4	16,5
<b>CXG-RC-800-Nd</b>	5,3	8,1	18,6	7,5	40,4	25,4
<b>CXG-RC-800-Nc</b>	9,2	20,5	26,3	10,7	34,4	8,1
<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	7,8	15,3	19,4	19,8	34,2	11,3

Cbn/Qn: carbonilos/quinonas; Est: ésteres; Amd: amidas; Anh: anhídridos; Lac: lactonas; Ph: fenoles; Et: éteres; Cbx: carboxílicos;

Los resultados de esta deconvolución evidencian una química superficial muy similar para el xerogel sin tratar (CXG-RC-800) y para el tratado con ácido nítrico diluido (CXG-RC-800-Nd). De hecho, los contenidos atómicos de oxígeno determinados mediante XPS son muy similares en ambos materiales de carbono, *i.e.* 4,9 y 5,3 % atómico, lo que corrobora los resultados obtenidos mediante TPD (*i.e.* 1,7 y 2,1 % en peso) teniendo en cuenta las diferencias entre ambas técnicas. Asimismo, la naturaleza de los grupos funcionales es similar, con un ligero enriquecimiento de la contribución (e) atribuida a H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>.

La mayor severidad de los tratamientos de oxidación con ácido nítrico concentrado y con oxígeno también se refleja en el mayor contenido total de oxígeno determinado para los xerogeles CXG-RC-800-Nc y CXG-RC-800-O<sub>2</sub> (9,2 y 7,8 % atómico) respecto al CXG-RC-800 sin tratar (4,9 % atómico). En lo que respecta a la composición, el tratamiento con ácido nítrico concentrado enriquece la superficie en todo tipo de grupos superficiales oxigenados, *i.e.*, carbonilo/quinona y grupos ésteres, amidas, anhídridos, lactonas, fenoles y éteres. Mientras que el tratamiento con oxígeno da lugar a un enriquecimiento de la superficie del xerogel algo más selectivo, *i.e.*, grupos carbonilo/quinona, ésteres y anhídridos, lo que confirma los resultados obtenidos de la deconvolución de los perfiles de TPD (ver [Tabla 4.1](#)). No obstante, hay que tener en cuenta que mediante XPS sólo se analizan las capas más externas (alrededor de 10 nm)

del material carbonoso, por lo que es normal que los resultados difieran ligeramente de los obtenidos mediante TPD.

Estudios previos en la literatura evidencian que los carbones oxidados con agentes oxidantes líquidos sufren la funcionalización en mayor medida en la superficie que en el seno del material, mientras que la oxidación con gases, conduce a una distribución de los grupos oxigenados más uniforme, lo que concuerda con los resultados obtenidos en esta tesis [Figueiredo, 1999].

#### **4.2.2. Propiedades texturales**

Los tratamientos oxidantes descritos, además de modificar la química superficial, afectan a otras propiedades como la estructura carbonosa o la textura porosa del xerogel. Las propiedades texturales de los xerogeles de carbono, antes y después de ser funcionalizados, se analizaron mediante fisisorción de  $N_2$ . Las isotermas del xerogel CXG-RC-50 antes y después de ser sometido a los tratamientos de funcionalización, así como la distribución de tamaño de poro se muestran en las Figuras 4.4 (a) y 4.4 (b), respectivamente. El xerogel tras ser sometido a los tratamientos de funcionalización, o bien mantiene su capacidad de adsorción o sufre una disminución de la misma, como se deduce del volumen adsorbido a la máxima presión relativa. En el caso de la oxidación con ácido nítrico concentrado, dicha disminución es la más acusada. En cambio, CXG-RC-50- $O_2$  se caracteriza por la mayor capacidad de adsorción a presiones parciales menores a la unidad. Por otro lado, la distribución de tamaño de poro se desplaza ligeramente hacia menores tamaños de poro para los xerogeles funcionalizados con ácido nítrico concentrado y oxígeno, manteniéndose igual en el caso de funcionalizar con ácido nítrico diluido.

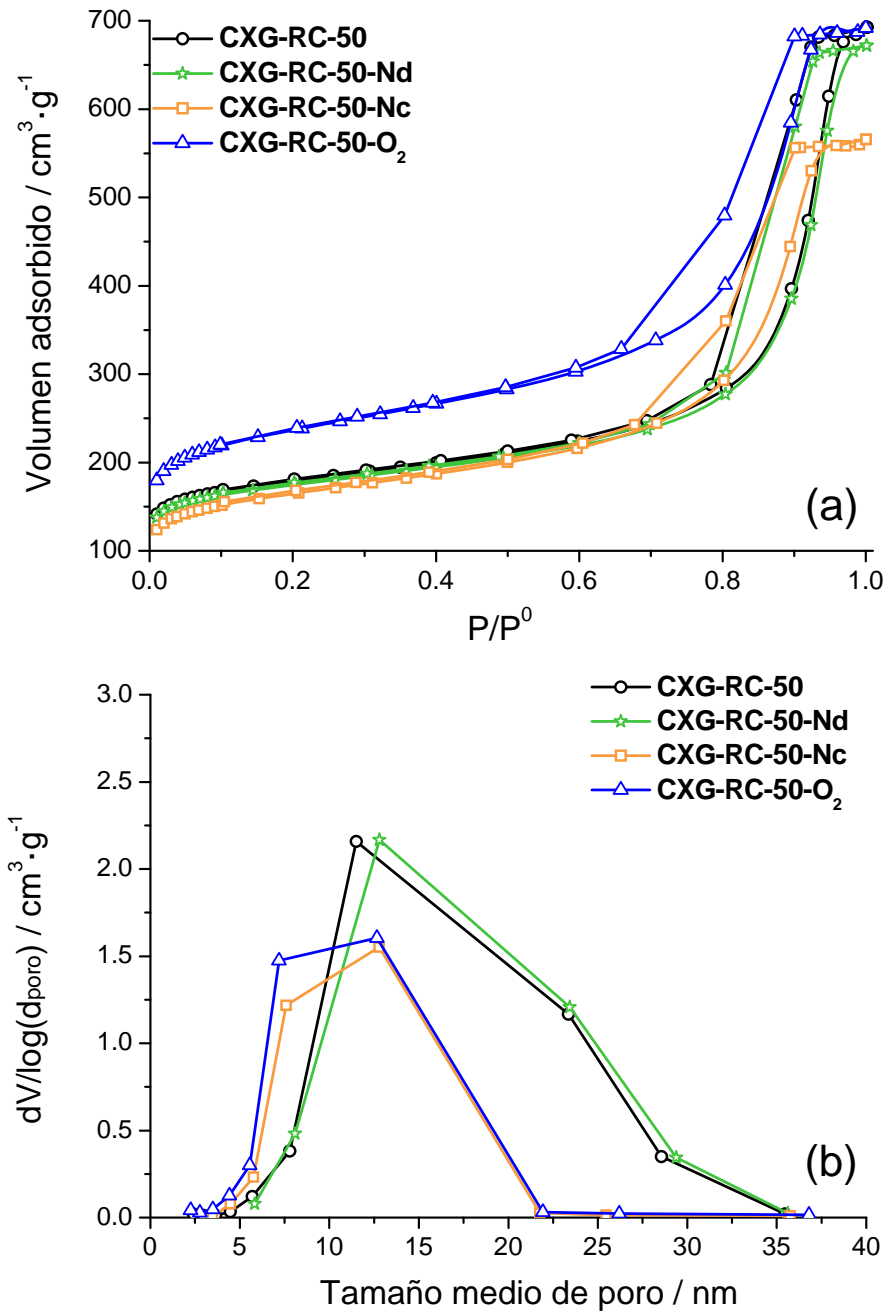


Figura 4.4. (a) Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (b) Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de N<sub>2</sub> aplicando el método BJH, para el xerogel de carbono CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de funcionalización.

En la [Tabla 4.4](#) se muestran los valores de área superficial y volumen de poro calculados de las isothermas de adsorción de nitrógeno de los dos xerogeles seleccionados y sometidos a tratamientos de funcionalización. El área superficial específica se calculó mediante la ecuación BET (Brunauer, Emmet, Teller). El volumen total de poro se calculó a  $P/P^0 = 0,99$  (punto único), mientras que para el cálculo del



volumen de mesoporo y del tamaño medio de poro se empleó el método BJH (Barret, Joyner, Halenda). El volumen de microporo se calculó mediante el método t-plot.

**Tabla 4.4.** Propiedades texturales de los CXG antes y después de los tratamientos de funcionalización.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{poro}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$\varnothing_{\text{medio poro}}$
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			nm
<b>CXG-RC-50</b>	534	1,07	0,11	0,96	11,7
<b>CXG-RC-50-Nd</b>	517	1,04	0,17	0,87	13,0
<b>CXG-RC-50-Nc</b>	497	0,88	0,06	0,82	9,0
<b>CXG-RC-50-O<sub>2</sub></b>	702	1,07	0,08	0,99	8,2
<b>CXG-RC-800</b>	528	1,79	0,15	1,64	23,3
<b>CXG-RC-800-Nd</b>	506	1,75	0,11	1,64	23,4
<b>CXG-RC-800-Nc</b>	441	1,79	0,14	1,65	23,0
<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	604	1,82	0,16	1,66	22,3

La oxidación con ácido nítrico, bien sea concentrado o diluido (Nc o Nd), resulta en una disminución tanto del área superficial como del volumen total de poro de los materiales, debido al colapso parcial de la estructura porosa del material [Figueiredo, 1999]. Dicha disminución afecta principalmente a la parte microporosa del material, lo que supone que parte de los microporos se ensanchan, probablemente a consecuencia de la destrucción de las paredes de los poros. La destrucción de las paredes se debe, según se ha descrito en literatura [Moreno-Castilla, 1998], tanto a la creación de grupos superficiales oxigenados, como a la tensión superficial que la solución oxidante crea sobre las paredes. La funcionalización con ácido nítrico diluido es más suave que con ácido nítrico concentrado, destruyendo en menor medida la estructura porosa del material. Por otro lado, los tratamientos con oxígeno (O<sub>2</sub>) resultan en un aumento tanto del área superficial específica como del volumen de poro, debido a la gasificación parcial del material (el material perdía entre un 7 y un 15 % de su masa respecto a la inicial).

El efecto de estos tratamientos, quedan reflejados igualmente en las isotermas de adsorción para el xerogel CXG-RC-800 que se muestran en la Figura 4.5, junto a la distribución de tamaño de poro. Se observa cómo el tratamiento con ácido nítrico concentrado destruye parte de la estructura porosa del xerogel, lo que se traduce en una disminución de su capacidad de adsorción. En el caso de la funcionalización con

oxígeno se observa un ligero aumento de la capacidad de adsorción en la isoterma. La distribución de tamaño de poro prácticamente se mantiene igual tras cada uno de los tratamientos de oxidación estudiados.

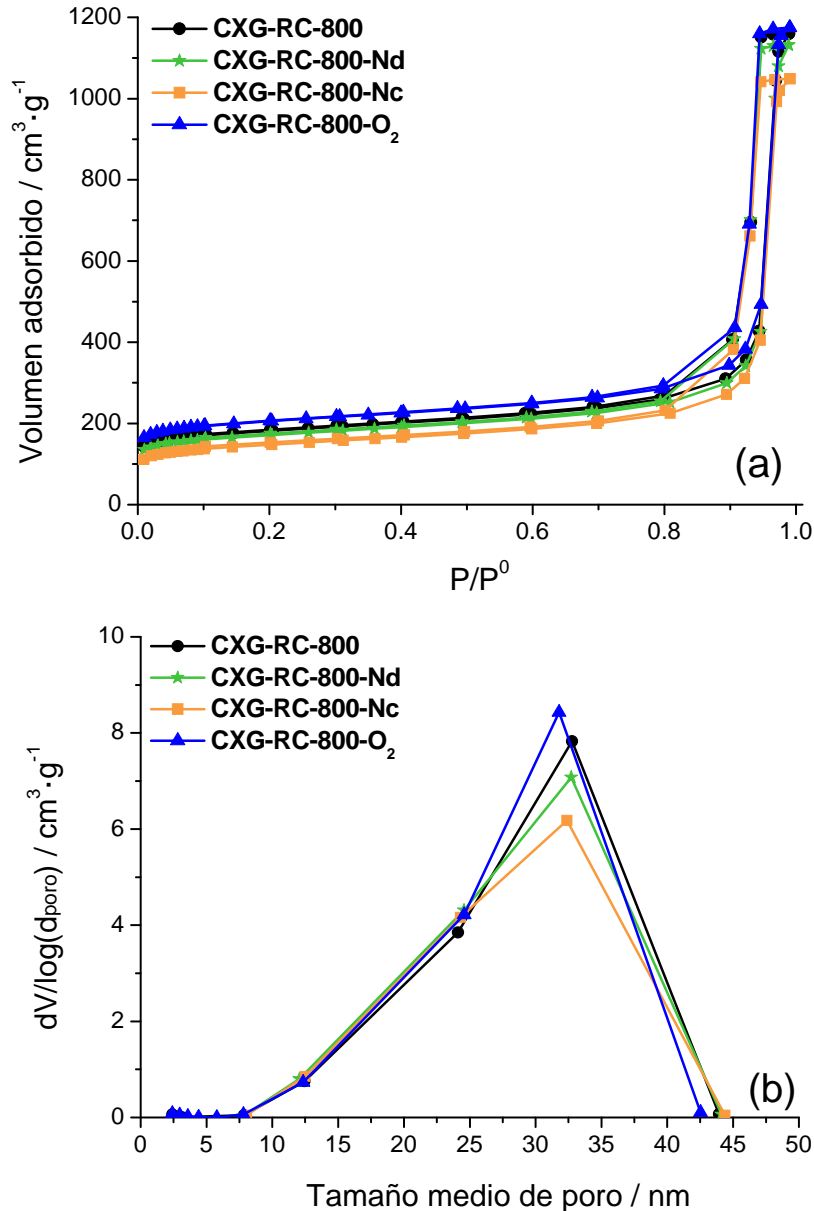


Figura 4.5. (a) Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (b) Distribución de tamaño de poro obtenidas aplicando el método BJH, para el xerogel de carbono CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de funcionalización.

### 4.2.3. Propiedades estructurales

Los xerogeles se analizaron mediante espectroscopía Raman antes y después de los tratamientos de funcionalización. Los resultados derivados del ajuste de los espectros se resumen en las Tablas 4.5 y 4.6. Se muestran los valores promedio del

ajuste de varios espectros (entre tres y seis) para cada muestra. En general, la relación de intensidades  $I_D/I_G$  aumenta gradualmente y la banda G se desplaza a mayores frecuencias, para los xerogeles sometidos a oxidación, lo que indica una disminución del orden estructural del material con los tratamientos. Cabría esperar que el tratamiento con ácido nítrico, CXG-RC-50-Nc, diera lugar al xerogel con menor orden estructural, dada la mayor severidad del tratamiento. Sin embargo, de acuerdo a los espectros Raman, el tratamiento con  $O_2$  es el que provoca una mayor destrucción de la estructura del xerogel.

**Tabla 4.5.** Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G para el xerogel CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de funcionalización.

<b>Xerogel de carbono</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>	<b>Posición banda G (cm<sup>-1</sup>)</b>
CXG-RC-50	0,91	1595,7
CXG-RC-50-Nd	0,94	1592,9
CXG-RC-50-Nc	0,97	1599,1
CXG-RC-50-O <sub>2</sub>	0,99	1602,9

La misma tendencia se observa para el xerogel CXG-RC-800: la funcionalización destruye parte del orden estructural del material, desplazando la banda G a mayores frecuencias, y aumentando la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , debido a la disminución de la intensidad de la banda G (como consecuencia de la destrucción del orden estructural del xerogel).

**Tabla 4.6.** Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G para el xerogel CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de funcionalización.

<b>Xerogel de carbono</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>	<b>Posición banda G (cm<sup>-1</sup>)</b>
CXG-RC-800	0,68	1590,9
CXG-RC-800-Nd	0,71	1594,4
CXG-RC-800-Nc	0,74	1594,9
CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	0,77	1595,3

Las propiedades estructurales de los CXG sometidos a tratamientos de oxidación controlada se analizaron a su vez, mediante termogravimetría en aire. En la [Figura 4.6](#) se representan tanto la pérdida de masa relativa como la velocidad de pérdida de masa relativa de cada CXG, antes y después de la funcionalización, frente a la temperatura.

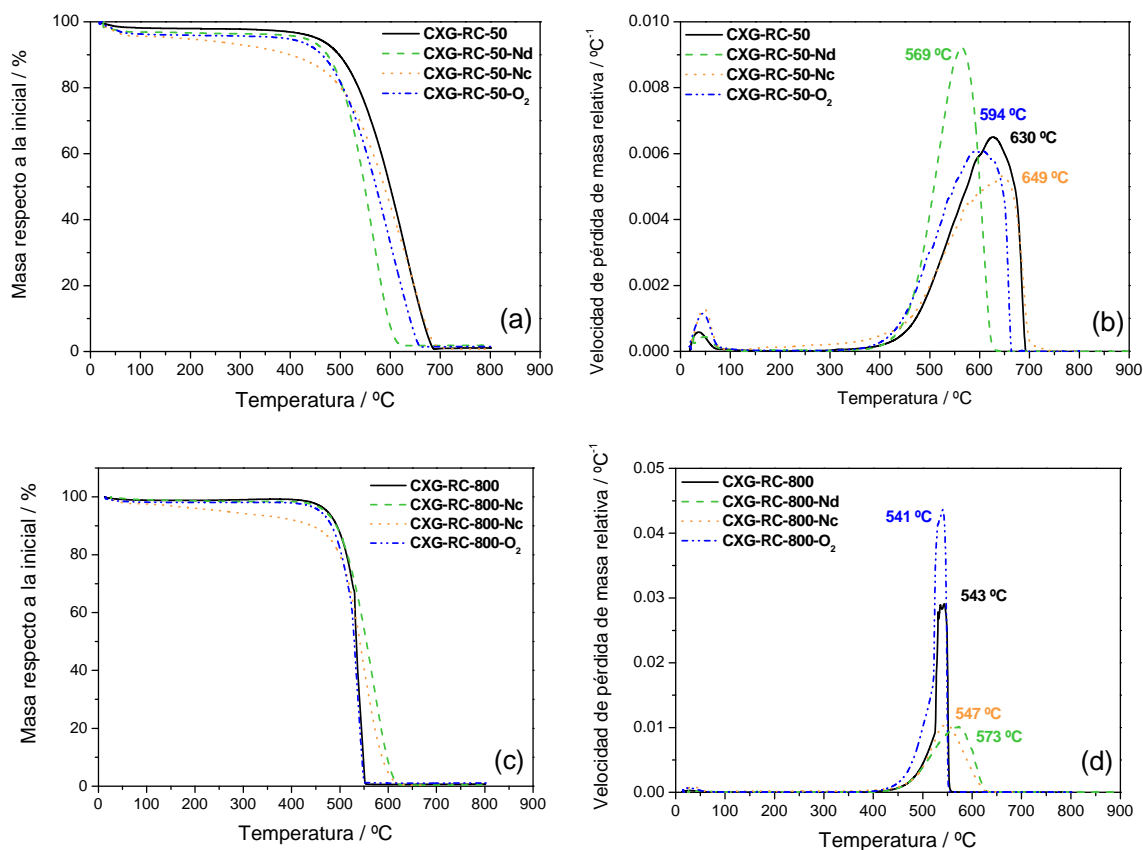


Figura 4.6. Curvas termogravimétricas: (a) y (c) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) y (d) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura para los xerogels de carbono CXG-RC-50 y CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

En general, la velocidad de pérdida de masa presenta un solo pico, lo que indica que los materiales son homogéneos, particularmente el xerogel CXG-RC-800, en el que se observa un pico muy estrecho. No obstante, en algunos casos, el pico de oxidación se ensancha lo que podría deberse a la presencia de grupos superficiales oxigenados o a una pérdida de homogeneidad del material. La funcionalización con oxígeno hace disminuir ligeramente la resistencia a la oxidación, particularmente en el caso del xerogel CXG-RC-50 (Figuras 4.6 (a) y 4.6 (b)). Por el contrario, la funcionalización con ácido nítrico concentrado parece aumentar ligeramente la resistencia a la oxidación, fenómeno ya observado en otros trabajos anteriores [Calvillo, 2009; Sebastián, 2011] y que puede deberse a la elevada presencia de grupos carbonilo o quinona, que favorecen el desplazamiento del pico de oxidación en aire a temperaturas más elevadas (Figuras 4.6 (a) a (d)).

#### 4.2.4. Conductividad eléctrica

El efecto de la funcionalización sobre la conductividad eléctrica de materiales carbonosos en general ha sido poco estudiado en literatura. Algunos trabajos han puesto de manifiesto la influencia que tiene el tipo de funcionalidad sobre la conductividad, como por ejemplo la presencia de oxígeno o azufre en negros de carbono [Pantea, 2001] o la presencia de nitrógeno como dopante en nanofibras de carbono, CNF [Ismagilov, 2009]. Si bien es cierto que el dopado, esto es, la sustitución de átomos de carbono por otros átomos como el nitrógeno en una adecuada proporción, puede contribuir a la mejora del paso de la corriente eléctrica, debido a la generación de un exceso de densidad electrónica, en general la presencia de átomos distintos al carbono hace disminuir la conductividad eléctrica del material en mayor grado cuanto mayor es su contenido.

Trabajos recientes [Sebastián, 2010<sup>a</sup>; Sebastián, 2010<sup>b</sup>] han mostrado el efecto de la funcionalización en la conductividad eléctrica de CNF. Se ha observado que la conductividad eléctrica de materiales en polvo, depende además de de la conductividad intrínseca del material, del grado de compactación de los agregados. Bajo presión, el número promedio de contactos eléctricos aumenta debido al acercamiento forzado de las partículas. La resistencia eléctrica en dichos contactos intergranulares es sensible a la química superficial del material, por lo que es de esperar que los tratamientos de funcionalización puedan afectar en mayor o menor medida la conductividad eléctrica del mismo [Sebastián, 2010<sup>b</sup>]. La disminución de la conductividad se debe no sólo a la destrucción de parte de la estructura ordenada a corto alcance, sino también a un peor contacto entre los granos del material, debido a los grupos superficiales oxigenados.

En la [Figura 4.7](#) se muestran los valores de conductividad en función de la presión aplicada del xerogel CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de funcionalización.

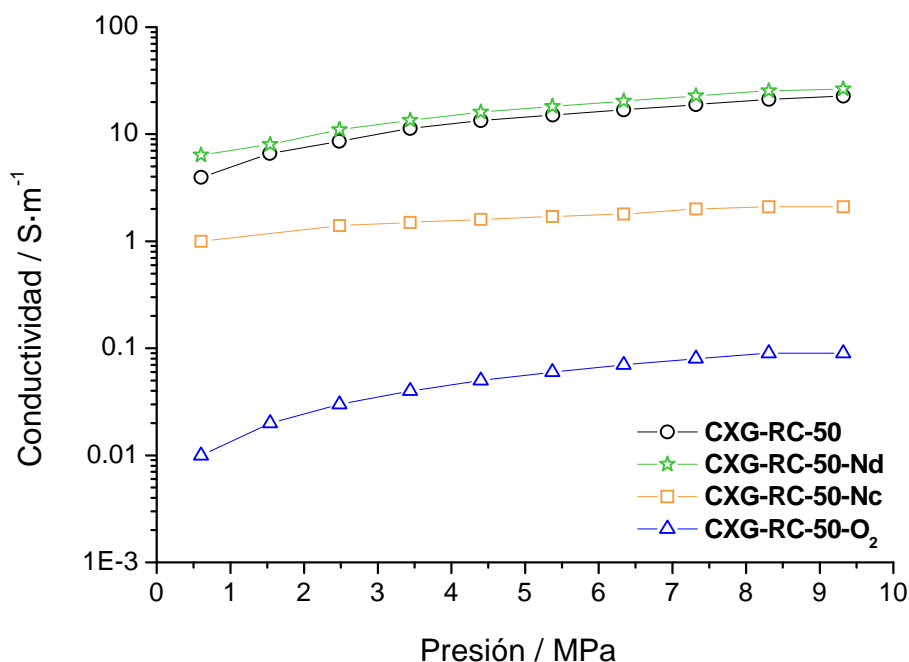


Figura 4.7. Conductividad eléctrica frente a presión para los xerogeles de carbono CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de oxidación.

Obsérvese que mientras el xerogel tratado con nítrico diluido conserva la conductividad eléctrica del xerogel de partida, los CXG tratados con nítrico concentrado y con oxígeno experimentan una disminución considerable de la misma. Esto puede ser consecuencia de una disminución del orden estructural (ya observado previamente mediante espectroscopía Raman), y/o de un peor contacto entre los granos del material, debido a la formación de grupos oxigenados o a cambios en la textura.

Para identificar mejor la causa de estas variaciones de conductividad eléctrica es necesario analizar los cambios que produce la presión en la densidad aparente de cada material, ya que, como se comentaba en el capítulo anterior, un mayor grado de compactación o densidad conlleva generalmente una mayor conductividad eléctrica. La Figura 4.8 muestra la variación de la densidad aparente con la presión aplicada. Se observa cómo los tratamientos de funcionalización con nítrico aumentan la densidad del material, mientras que el tratamiento con oxígeno hace que la densidad disminuya. Estos resultados están de acuerdo con las isothermas de adsorción analizadas en el apartado anterior donde el xerogel tratado con oxígeno mostraba la mayor capacidad de adsorción, esto es, la mayor porosidad (menor densidad). A la vista de estos resultados

cabría esperar un aumento de la conductividad en los CXG tratados con nítrico dado su mayor grado de compactación.

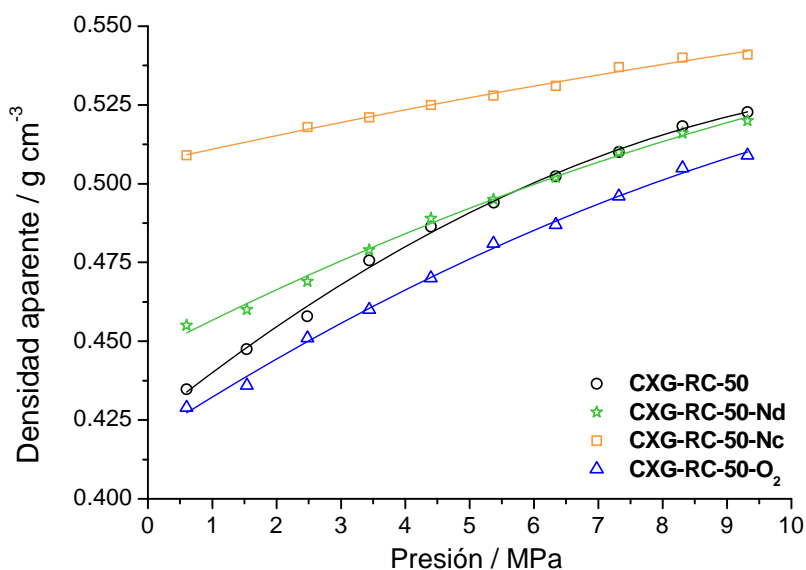


Figura 4.8. Densidad aparente frente a presión para los xerogeles de carbono CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de oxidación.

En la Figura 4.9 se representa la conductividad eléctrica frente a la densidad. De este modo podemos determinar el efecto de la funcionalización en la conductividad eléctrica para grados de compactación equivalentes.

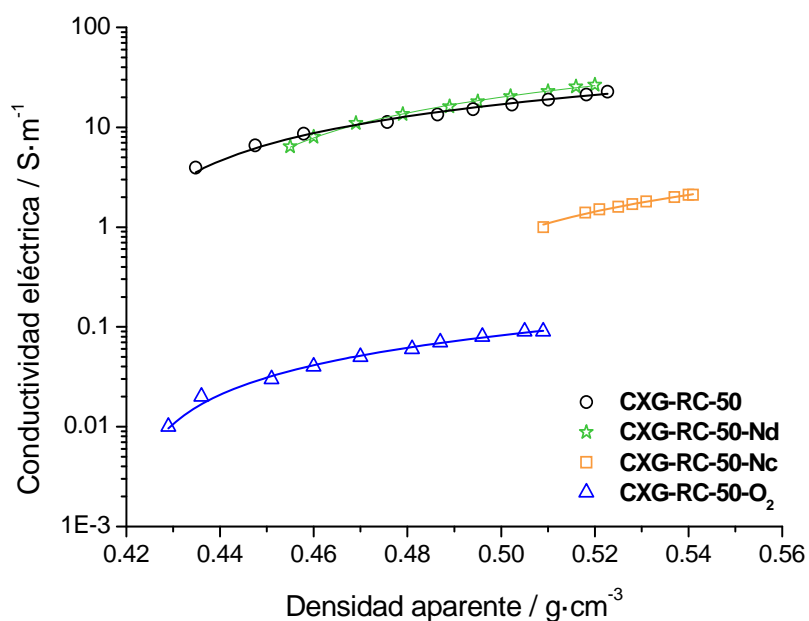


Figura 4.9. Conductividad eléctrica frente a densidad aparente para los xerogeles de carbono CXG-RC-50 antes y después de los tratamientos de oxidación.

La conductividad de los xerogeles CXG-RC-50 y CXG-RC-50-Nd es muy similar, lo que indica un efecto despreciable de este tratamiento de funcionalización sobre la conductividad. Sin embargo, la funcionalización con ácido nítrico concentrado (9,2 % en peso de oxígeno) hace disminuir la conductividad del xerogel de partida en un orden de magnitud, mientras que la funcionalización con oxígeno (7,8 % en peso de oxígeno) hace disminuir la conductividad dos órdenes de magnitud. De esto se deduce que existen otros efectos, además del contenido en oxígeno, que influyen en la disminución de la conductividad eléctrica del xerogel tras la funcionalización. Como se ha descrito previamente, la destrucción de parte del orden estructural del material, contribuye a una disminución de la conductividad eléctrica, particularmente en el caso de la funcionalización con oxígeno, que resulta ser el tratamiento que más afecta negativamente la estructura del xerogel.

La [Tabla 4.7](#) resume los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la [Ecuación 4.1](#), según la teoría de la percolación, como ya se describió en el Capítulo 3:

$$\sigma(P) = \sigma_i \left( \frac{\phi(P) - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^t \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde  $\sigma_i$  es la conductividad eléctrica intrínseca,  $\phi_c$  es la fracción volumétrica umbral y  $t$  es un exponente que depende principalmente de la morfología de las partículas (valor unidad para partículas esféricas). Nótese que el valor de  $\sigma_i$  representa la conductividad eléctrica del material cuando todo el volumen es ocupado por el sólido conductor ( $\phi = 1$ ). De modo análogo, la fracción volumétrica umbral representa la mínima fracción volumétrica por debajo de la cual el contacto físico entre partículas es tan débil que no da lugar a transporte eléctrico. Nótese que el CXG-RC-50-Nd presenta una conductividad intrínseca un 60% mayor que el CXG-RC-50 pero su mayor fracción volumétrica umbral, que indica un menor grado de entrecruzamiento, hace que se compensen estos dos fenómenos y ambos xerogeles presenten conductividades aparentes similares. En cambio cabría esperar una mayor conductividad de ser compactados a mayores presiones.



En cuanto a los xerogeles CXG-RC-50-Nc y CXG-RC-50-O<sub>2</sub>, véase que los valores de conductividad intrínseca corroboran las conclusiones extraídas de la [Figura 4.9](#), con un orden de magnitud de diferencia para el primero y dos órdenes de magnitud para el segundo.

**Tabla 4.7.** Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y exponente t) así como densidad real obtenida por picnometría de He.

Xerogel de carbono	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Fracción volumétrica umbral	t	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
<b>CXG-RC-50</b>	209	0,252	0,93	1,66
<b>CXG-RC-50-Nd</b>	329	0,275	0,98	1,58
<b>CXG-RC-50-Nc</b>	12	0,285	0,56	1,70
<b>CXG-RC-50-O<sub>2</sub></b>	1	0,226	0,95	1,83

En el caso del xerogel CXG-RC-800, la conductividad eléctrica también disminuye tras los tratamientos de funcionalización ([Figura 4.10](#)). En este caso, al contrario que para el xerogel CXG-RC-50, el tratamiento con ácido nítrico diluido disminuye de manera significativa la conductividad del xerogel de partida, como se observa en la [Figura 4.10](#). Contrariamente a lo que se podría prever, dada la severidad del tratamiento (9,8 % en peso de oxígeno), la funcionalización con nítrico concentrado es la que menos disminuye la conductividad del xerogel de partida. La funcionalización con oxígeno, que da lugar a un material con un 7,3 % en peso de oxígeno, es el tratamiento que más disminuye la conductividad del xerogel. Para analizar las posibles causas, se hace necesario de nuevo el estudio de la variación del grado de compactación con los tratamientos de funcionalización.

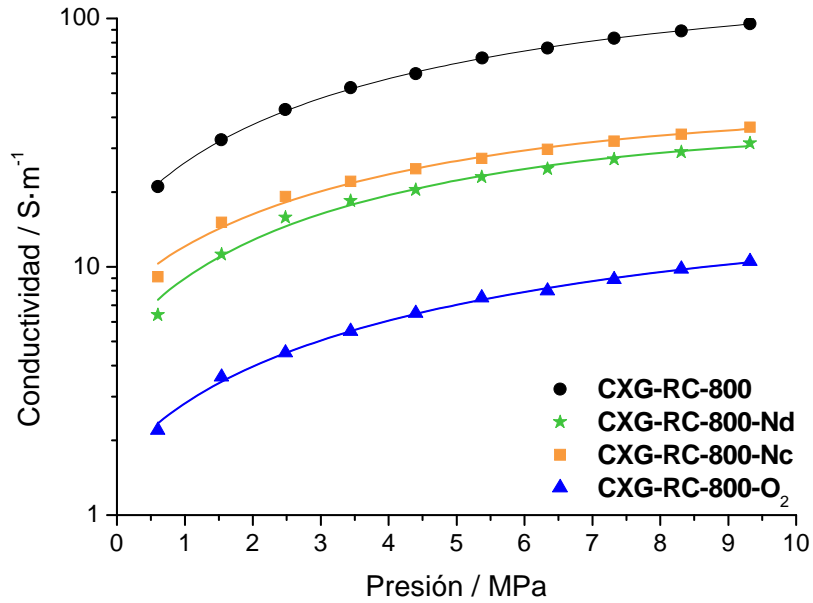


Figura 4.10. Conductividad eléctrica frente a presión para los xerogeles de carbono CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

En la Figura 4.11 se representa la variación que produce la presión en la densidad aparente de los xerogeles. De nuevo es el tratamiento con ácido nítrico concentrado el que conlleva el mayor aumento de densidad aparente. Sin embargo, para este xerogel, el efecto de la funcionalización con oxígeno hace aumentar la densidad, mientras que el tratamiento con nítrico diluido conlleva una ligera disminución.

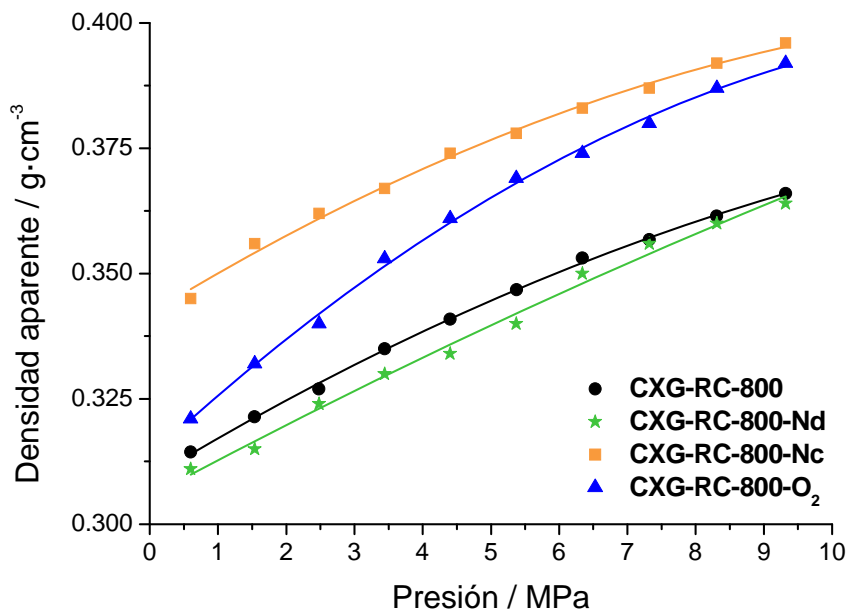


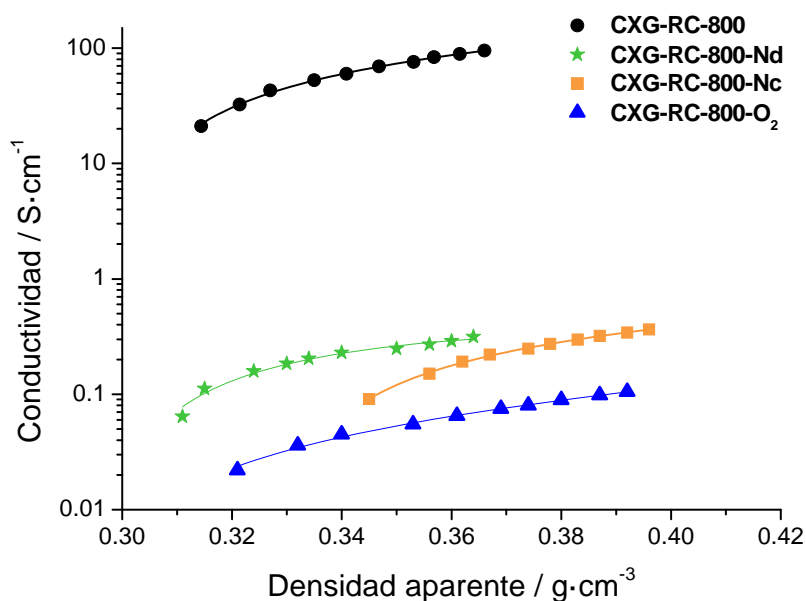
Figura 4.11. Densidad aparente frente a presión para los xerogeles de carbono CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

En la [Figura 4.12](#) se analiza la variación de la conductividad en función de la densidad aparente, mientras que en la [Tabla 4.8](#), se muestran los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la [Ecuación 4.1](#).

**Tabla 4.8.** Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y exponente t) así como densidad real obtenida por picnometría de He para los xerogeles oxidados.

Xerogel de carbono	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Fracción volumétrica umbral	t	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
<b>CXG-RC-800</b>	2407	0,160	1,02	1,86
<b>CXG-RC-800-Nd</b>	889	0,158	1,09	1,83
<b>CXG-RC-800-Nc</b>	849	0,181	1,02	1,81
<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	145	0,171	0,95	1,77

Los tratamientos de funcionalización disminuyen en todos los casos la conductividad del material de partida. Luego en este caso, el aumento de la densidad del material, no es suficiente para compensar la pérdida del orden estructural así como el peor contacto de los granos de las partículas, lo que provoca una gran disminución de la conductividad eléctrica de hasta dos órdenes de magnitud en el caso de CXG-RC-800-O<sub>2</sub>. Nuevamente, el tratamiento con oxígeno, a pesar de no ser el que más grupos oxigenados crea, es el más destructivo de la estructura del xerogel, y el que por lo tanto contribuye más a la disminución de la conductividad eléctrica del material.



**Figura 4.12.** Conductividad eléctrica frente a densidad aparente para los xerogeles de carbono CXG-RC-800 antes y después de los tratamientos de oxidación.

### **4.3. DOPADO DE CXG CON NITRÓGENO**

La introducción de nitrógeno en materiales carbonosos se ha llevado a cabo con el fin de mejorar la actividad y durabilidad de los catalizadores soportados en CXG. Los grupos funcionales nitrogenados pueden introducirse en las superficies carbonosas mediante post-tratamientos tales como tratamientos acuosos en  $\text{HNO}_3$ , reacción de grupos superficiales carboxílicos con compuestos diamina, y tratamientos a altas temperaturas con  $\text{NH}_3$ , o con mezclas de  $\text{NH}_3$ -aire o  $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  [El-Sayed, 2005; Pietrzak, 2007; Seredych, 2008]. Otra vía consiste en la pirólisis de polímeros que contienen nitrógeno, o co-pirólisis de un portador de nitrógeno con un precursor de carbono común [Machnikowski, 2005]. En este caso, los átomos de nitrógeno se distribuyen uniformemente en el seno del material. Sin embargo, la alta temperatura necesaria para la pirólisis en la obtención de materiales de carbono hace que únicamente se sustituyan átomos de carbono por átomos de nitrógeno térmicamente estables [Pels, 1995; Boudou, 2003].

En el caso de los xerogeles de carbono, el dopado con nitrógeno se puede conseguir mediante la introducción de un precursor nitrogenado durante la síntesis del gel orgánico. Sin embargo, hay una dificultad adicional, puesto que la estructura porosa debe preservarse tras la pirólisis. Por este motivo, el precursor de nitrógeno debe estar implicado en la formación de la estructura orgánica del gel a través de la policondensación sol-gel del resorcinol con formaldehído. El mecanismo de polimerización de resorcinol con formaldehído transcurre a través de una sustitución electrófila, seguida de reacciones de condensación que conducen al entrecruzamiento de los agregados [Lin, 1997]. De un modo similar a los compuestos fenólicos, existen otros nucleófilos que pueden reaccionar con formaldehído, tales como la melamina, que se ha empleado en la literatura como precursor nitrogenado para preparar aerogeles y xerogeles de carbono mesoporosos con un contenido en nitrógeno alrededor del 3% [Pekala, 1992; Zhang, 2002; Zhang, 2003; Gorgulho, 2009].

Recientemente se ha investigado la preparación de xerogeles de carbono dopados con nitrógeno mediante polimerización sol-gel de resinas fenólicas y 3-hidroxi-anilina y 3-hidroxi-piridina [Pérez-Cadenas, 2009]. Otro método para incorporar N, consiste en la utilización de urea como precursor de nitrógeno. La urea puede hidroximetilarse por la adición de formaldehído a los grupos amino. Esto ocurre mediante una serie de

reacciones que llevan a la formación de mono- y di-metiloureas. Tanto la molécula de resorcinol hidroximetilada (RF) como la urea hidroximetilada (UF) tienen grupos funcionales que, teóricamente, son capaces de sufrir reacciones de condensación, mediante la construcción de puentes metilén o éter, dando lugar a una estructura entrecruzada.

En la presente tesis, la introducción de nitrógeno se ha llevado a cabo durante la síntesis del xerogel, mediante introducción en la mezcla de reacción de melamina como precursor nitrogenado. La melamina, o 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, es un heterociclo aromático que, en condiciones alcalinas, puede reaccionar con formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6, formando grupos hidroximetil (-CH<sub>2</sub>OH), como se muestra en la Figura 4.13 (a).

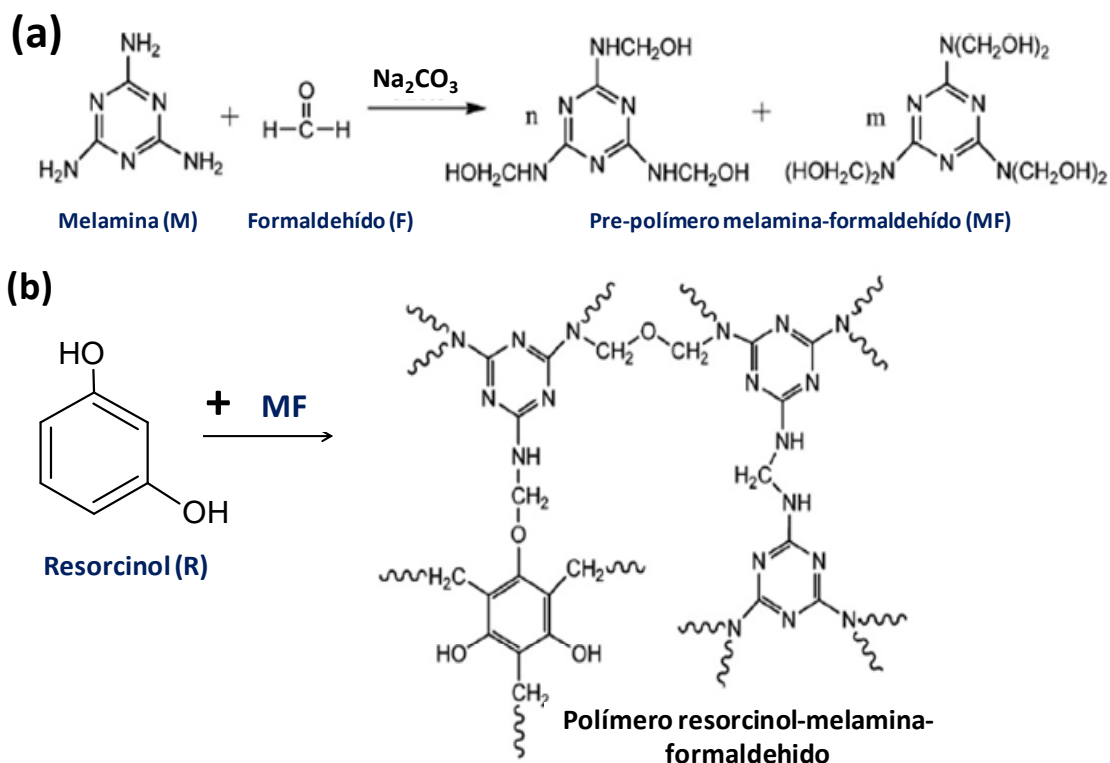


Figura 4.13. (a) Reacción de formación del pre-polímero melamina-formaldehído y (b) Reacción de adición y condensación entre el pre-polímero de melamina y resorcinol [Zhang, 2009].

La polimerización continúa mediante la condensación de dichos intermedios, Figura 4.13 (b), junto con el resorcinol, lo que conduce a la formación del gel, que se representa en la Figura 4.14. Las principales reacciones de entrecruzamiento del gel

incluyen la formación de puentes diamino-metilén (-NHCH<sub>2</sub>NH-) y diamino-metilén éter (-NHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>NH-) [Pekala, 1992].



Figura 4.14. Representación esquemática de los posibles geles que pueden formarse entre resorcinol-melamina y formaldehído [Zhou, 2013].

Las condiciones de síntesis empleadas en la preparación de los xerogeles dopados con nitrógeno se resumen en la Tabla 4.9, si bien, los detalles del procedimiento experimental se describen en el Capítulo 2 de esta tesis. Dado que las condiciones empleadas en este caso (particularmente la relación molar resorcinol/catalizador (R/C)) son distintas a los de la serie de xerogeles estudiados en el Capítulo 3, se llevó a cabo la síntesis de xerogeles de carbono en las mismas condiciones pero sin el precursor nitrogenado, con el fin de poder identificar el efecto del nitrógeno sobre las propiedades de los CXG.

Los xerogeles se nombrarán como CXG, seguido de la relación resorcinol/carbonato empleada. Por ejemplo, un xerogel CXG-130, es un xerogel de carbono sintetizado con relación molar resorcinol/carbonato de sodio de 130. La nomenclatura de los xerogeles de carbono dopados con N, añadirá una M (del precursor nitrogenado, melamina), seguido de CXG y la relación molar resorcinol/carbonato de sodio empleada. Por ejemplo, el xerogel MCXG-130, se trata de un xerogel sintetizado con melamina, como precursor de nitrógeno, y con una relación molar resorcinol/carbonato de sodio de 130.

**Tabla 4.9.** Condiciones de síntesis de los xerogeles dopados con nitrógeno y sin dopar.

Xerogel de carbono	R/C	R/F	R/M*
<b>CXG-130</b>	130		
<b>CXG-300</b>	300	0,5	-
<b>CXG-800</b>	800		
<b>MCXG-130</b>	130		
<b>MCXG-300</b>	300	0,5	5,0
<b>MCXG-800</b>	800		

\*R/M = relación molar resorcinol/melamina

### 4.3.1. Análisis químico

La determinación de la cantidad de nitrógeno se llevó a cabo mediante análisis elemental, mientras que la naturaleza de los grupos nitrogenados introducidos en la estructura del xerogel se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

En la [Tabla 4.10](#) se muestran los porcentajes en peso de N obtenidos del análisis elemental. Los materiales sin dopar poseen una pequeña cantidad de N que va desde un 0,11 a un 0,35 % en peso. Si todo el N presente en la melamina se incorporase al xerogel final, se podría introducir hasta un 8,1% de N. No obstante, la cantidad de nitrógeno varía ligeramente desde un 3,0 hasta un 3,4 % en peso. El nitrógeno no incorporado en los xerogeles se pierde durante el proceso de carbonización (800 °C), en particular el N procedente de grupos amina, que se descomponen por encima de 600°C.

**Tabla 4.10.** Porcentaje en peso de C, H, N y S determinados mediante análisis elemental.

Xerogel de carbono	C	H	N	S
<b>CXG-130</b>	94,93	1,08	0,11	0
<b>CXG-300</b>	94,58	0,84	0,35	0
<b>CXG-800</b>	95,34	0,69	0,20	0
<b>MCXG-130</b>	90,12	0,92	3,00	0
<b>MCXG-300</b>	93,30	0,82	3,40	0
<b>MCXG-800</b>	91,40	1,05	3,31	0

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se empleó para determinar la naturaleza de las especies nitrogenadas introducidas en el proceso de dopado. En el caso de los orbitales N1s se ha utilizado la deconvolución descrita en [[Gorgulho, 2009](#)], que descompone el pico de N en cuatro componentes. La [Tabla 4.11](#) muestra la

correspondencia entre las especies nitrogenadas y su energía de enlace, atribuida en la deconvolución del pico N1s, mientras que la [Figura 4.15](#) muestra un esquema de dichas especies.

**Tabla 4.11.** Energías de enlace de las especies que componen la banda N1s del espectro XPS.

<b>Especie</b>	<b>Energía de enlace (eV)</b>
<b>N-6 (N-Piridina)</b>	398
<b>N-5 (N-Pirrol/N-Piridona)</b>	400,1-400,5
<b>N-Q (Cuaternario)</b>	401,2-401,5
<b>(N-O) N<sub>oxidado</sub></b>	402,4-403

Según diversos estudios, [[Pels, 1995](#); [Gorgulho, 2009](#)] los grupos funcionales nitrogenados se descomponen a alta temperatura para formar dos especies: nitrógeno cuaternario (N-Q) y nitrógeno piridínico (N-6). El nitrógeno cuaternario se ha descrito como “nitrógeno grafitico”, en el que el N pertenece a un plano grafitico unido a tres átomos de C. Este tipo de nitrógeno aparece en el espectro XPS alrededor de  $401,3 \pm 0,3$  eV. Por otro lado, el nitrógeno de tipo piridínico se encuentra en los bordes de los planos grafiticos, donde se encuentra unido a dos átomos de C, donando un electrón p al sistema  $\pi$ -aromático, y por lo tanto, tiene una energía de enlace cercana a  $398,6 \pm 0,3$  eV. Aunque las dos especies nitrogenadas previamente mencionadas son las más estables en carbones tratados a altas temperaturas ( $> 600$  °C), otras especies pueden estar presentes en los materiales carbonosos dopados con N. El nitrógeno pirrónico se asocia generalmente con picos alrededor de  $400,5 \pm 0,3$  eV y contribuye con dos electrones p al sistema  $\pi$ . El grupo piridona (un nitrógeno-piridínico junto a un grupo OH) tiene una energía de enlace similar, y por lo tanto son indistinguibles. Ambas especies se descomponen a partir de  $600^{\circ}\text{C}$  en N-piridínico y N-cuaternario. El último pico se observa a mayores energías de enlace, entre 402,4 y 403,0 eV, y representa ciertas formas de nitrógeno oxidado, como por ejemplo grupos de especies oxidadas de N-piridina.



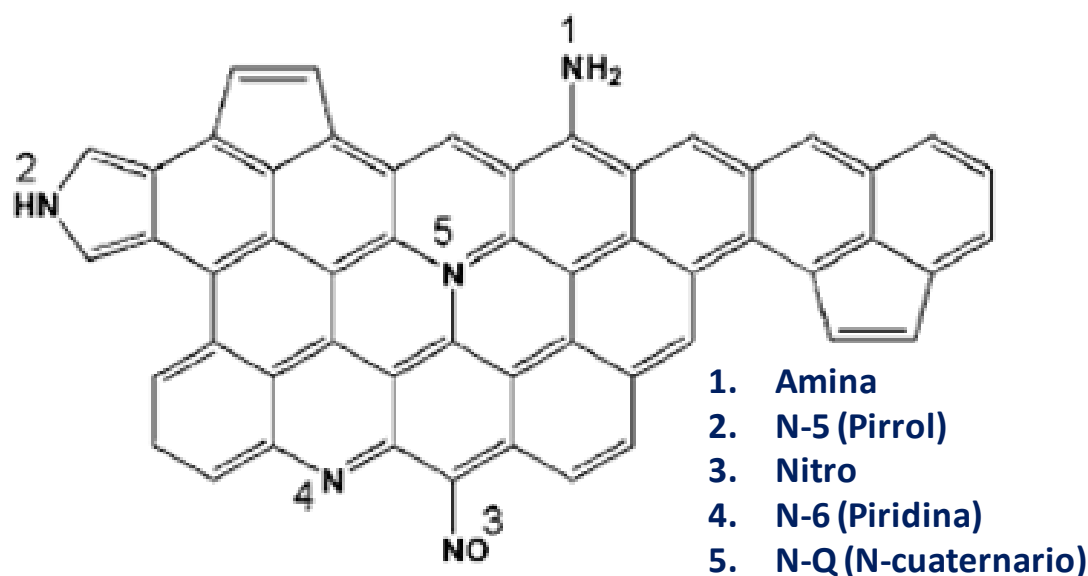


Figura 4.15. Esquema representativo de los grupos nitrogenados que pueden encontrarse sobre un soporte carbonoso dopado con N [Paraknowitsch, 2010].

En la Tabla 4.12 se muestran los distintos porcentajes atómicos obtenidos de la deconvolución de la señal N1s del espectro XPS para los xerogeles dopados con N, cuya deconvolución se muestra en la Figura 4.16. En el caso del xerogel MCXG-800 el análisis XPS no mostró pico para el orbital N1s, a pesar de que el análisis elemental resultó en un 3,3 % de N similar a los otros dos CXG. Por ello se omite su análisis.

Tabla 4.12. Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda N1s.

Xerogel de carbono	Contenido de N	N-6	N-5	N-Q	N-O
		N-Piridinas	N-piridona	N-Cuaternario	Noxidado
MCXG-130	3,4	28,4	27,6	38,7	5,3
MCXG-300	4,5	33,9	33,9	19,8	12,4

Para ambos xerogeles el pico N1s presentó una intensidad muy baja en comparación con los picos correspondientes a los orbitales C1s y O1s. Los contenidos en N determinados por XPS son ligeramente mayores que los determinados por análisis elemental, lo que indica un cierto enriquecimiento en N en la superficie de los xerogeles. Este hecho también fue descrito por Pérez-Cadenas *et al.* [Pérez-Cadenas, 2009] que describieron que los átomos de N se distribuyen en la periferia de las partículas primarias que constituyen el gel. Según estos autores, dado que los geles se producen en disolución acuosa, los grupos amino resultantes de la polimerización, al ser

hidrofílicos, se orientan preferentemente hacia el exterior de la interfase sólido-agua de las partículas primarias.

Los dos xerogeles estudiados presentan contribuciones semejantes de N en forma de piridina y de pirrol/piridona, alrededor del 30% (teniendo en cuenta el error asumido en la deconvolución de los picos). Sin embargo, la contribución del N cuaternario es sensiblemente mayor en el xerogel MCXG-130 (39 %) mientras que el MCXG-300 presenta una mayor contribución del N en forma oxidada, (N-O, 12%). De hecho, si observamos los espectros XPS mostrados en la [Figura 4.16](#), la forma de los picos es muy similar para ambos materiales, con sólo una ligera diferencia en la contribución a alta energía de enlace ( $> 404$  eV) debida al N oxidado. Esto denota que la variación de la relación molar resorcinol/catalizador no influye significativamente en el tipo de funciones de N que se crean en el xerogel, lo que concuerda con estudios previos descritos en la literatura [[Gorgulho, 2009](#)].

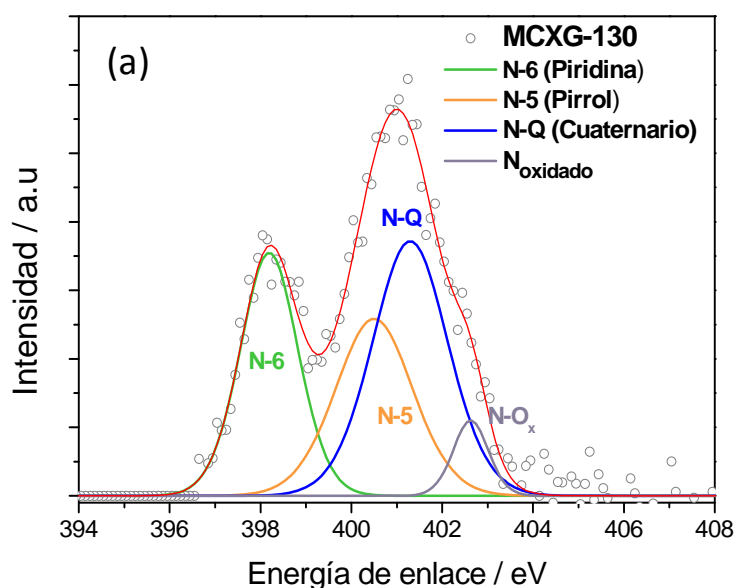


Figura 4.16 (a) Espectros XPS del orbital N<sub>1s</sub> para el xerogel MCXG-130.

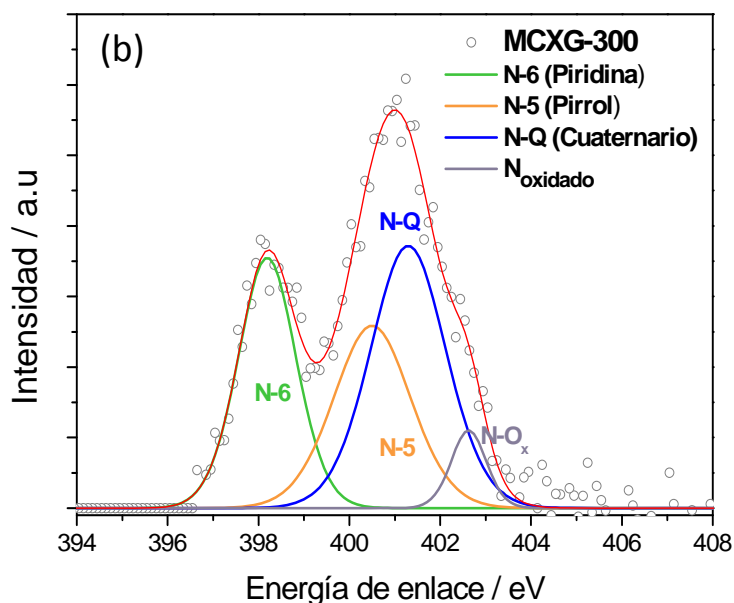


Figura 4.16 (b) Espectros XPS del orbital N<sub>1s</sub> para el xerogel MCXG-130.

### 4.3.2. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales carbonosos, tanto dopados con nitrógeno como sin dopar, se analizaron mediante fisisorción de N<sub>2</sub>. Las isothermas obtenidas para los xerogeles sintetizados con relación R/C = 130, se muestran en la Figura 4.17 (a) y (b). La capacidad de adsorción del xerogel dopado con nitrógeno es considerablemente superior que la del xerogel sin nitrógeno. También se observa un cambio notable en la forma de la isoterma. CXG-130, presenta una isoterma entre los tipos II y IV; mientras que el xerogel dopado con N, MCXG-130, presenta una isoterma de tipo IV, y ciclo de histéresis tipo H1, propia de sólidos mesoporosos.

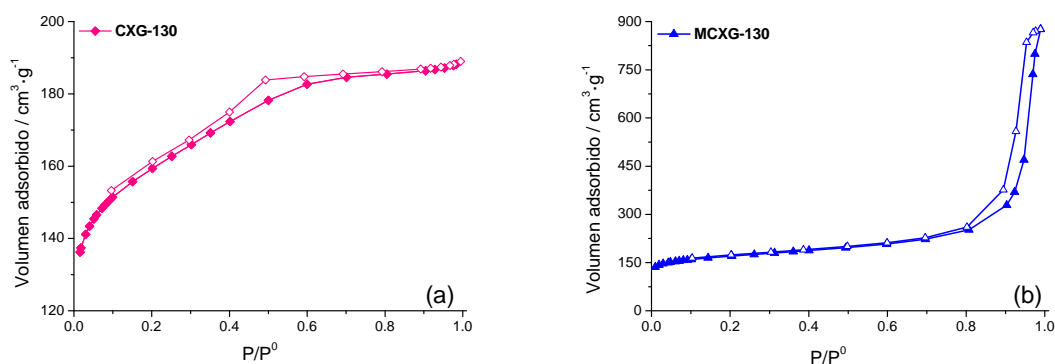


Figura 4.17. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para los xerogeles (a) CXG-130 y (b) MCXG-130.

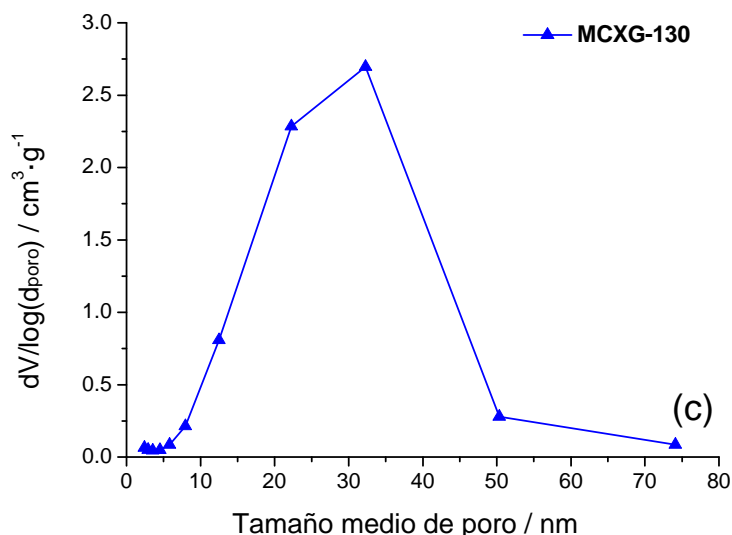


Figura 4.17 (c) Distribución de tamaño de poro obtenida de la isoterma de desorción de  $N_2$  aplicando el método BJH, para el xerogel MCXG-130.

El xerogel MCXG-130 presenta una distribución de tamaño de poro ancha, representada en la Figura 4.17 (c), centrada alrededor de 32 nm. La distribución de tamaño de poro del xerogel sin dopar no se representa dado que, al ser un material microporoso, queda fuera del rango de aplicación del método BJH. En la Tabla 4.13 se muestran los valores de área superficial y volumen de poro de todos los xerogeles sintetizados a distintos valores de R/C, calculados a partir de las isotermas de adsorción.

Los xerogeles de carbono sintetizados en ausencia de precursores nitrogenados, presentan elevadas áreas superficiales, entre 461 y 587  $m^2 \cdot g^{-1}$  con distinto desarrollo de su volumen de poro. El xerogel CXG-130 presenta un bajo volumen de poro de 0,29  $cm^3 \cdot g^{-1}$ , debido en gran parte (80%) a la presencia de microporos. Por otro lado, los xerogeles sintetizados con una mayor relación resorcinol/carbonato de sodio (es decir, menor cantidad de carbonato de sodio), CXG-300 y CXG-800, desarrollan una estructura porosa con crecientes volúmenes de poro (0,65 y 1,79  $cm^3 \cdot g^{-1}$ ), con predominio de mesoporos. Este mayor desarrollo textural se debe al mayor crecimiento de los agregados RF durante la síntesis del gel, lo que se ve favorecido cuando se emplean altas relaciones R/C, como ya se explicó en el Capítulo 3, aumentando también la presencia de mesoporos en el material.

**Tabla 4.13.** Propiedades texturales de los CXGs dopados con nitrógeno y sus análogos sin dopar.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{poro}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$\varnothing_{\text{medio poro}}$
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			nm
<b>CXG-130</b>	461	0,29	0,23	0,06	3,6
<b>CXG-300</b>	587	0,65	0,10	0,55	5,2
<b>CXG-800</b>	528	1,79	0,15	1,64	23,3
<b>MCXG-130</b>	497	1,35	0,14	1,21	19,2
<b>MCXG-300</b>	387	0,34	0,17	0,17	7,3
<b>MCXG-800</b>	371	0,28	0,20	0,08	10,1

La introducción de precursores nitrogenados en la síntesis del xerogel, tiene distintos efectos según sea la relación R/C utilizada. En general, el área superficial específica de los xerogeles dopados disminuye, encontrándose entre 371 y 497  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , hecho que ya se ha descrito previamente en la literatura. Este comportamiento se debe probablemente a un mayor grado de colapso del gel preparado con melamina, respecto al preparado por el procedimiento estándar. Esta mayor tendencia al colapso, se debe, según destacan algunos estudios en la literatura, a la fragilidad propia de los geles sintetizados a partir de mezclas de melamina-formaldehído [Pizzi, 2003; Zhang, 2009]. Resultados similares han sido previamente descritos por Pérez-cadenas et al. [Pérez-Cadenas, 2009] que observaron que los xerogeles dopados con N presentan microporos muy estrechos.

Por otro lado, al introducir el precursor nitrogenado, el volumen de poro aumenta cuando se utilizan relaciones R/C bajas, MCXG-130. Por el contrario, el empleo de relaciones R/C más elevadas, tanto R/C = 300 como R/C = 800 dan lugar a xerogeles con un menor volumen de poro, hecho también descrito previamente [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Barbosa, 2012]. Este menor desarrollo del volumen de poro se cumple particularmente en el caso de emplear R/C = 800, en el que la gelificación del material fue incompleta. El empleo de menores cantidades de catalizador podría ser insuficiente para llevar a cabo la desprotonación de los dos anillos aromáticos, resorcinol y melamina. Por lo tanto es más difícil que la reacción de adición con el formaldehído tenga lugar, lo que conduce a polimerizaciones incompletas, y por lo tanto a un xerogel con menores volúmenes de poro. Nótese de hecho que el efecto de la

relación R/C sobre el volumen de poro se invierte cuando se usa melamina como precursor nitrogenado respecto a cuando no se usa.

A continuación se muestran las isotermas de adsorción de  $N_2$  de los xerogeles obtenidos con relaciones R/C = 300 y R/C = 800, mostradas en las Figuras 4.18 y 4.19 respectivamente. Los xerogeles obtenidos con relación R/C de 300 y 800 presentan isotermas de tipo IV, con ciclos de histéresis tipo H1 (para el xerogel CXG-800) y tipo H2 (para los xerogeles CXG-300, MCXG-300 y MCXG-800).

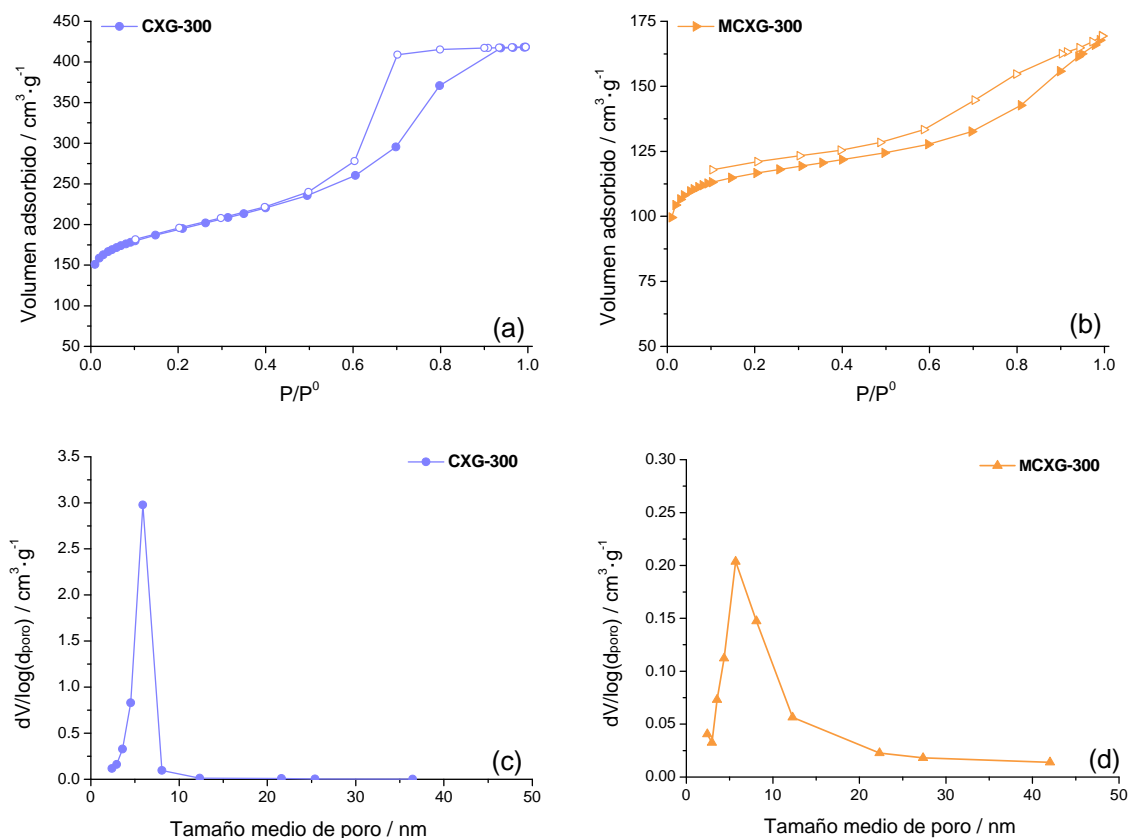


Figura 4.18 (a) y (b) Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  y (c) y (d) Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de  $N_2$  aplicando el método BJH, para los xerogeles de carbono sintetizados con R/C = 300.

Las distribuciones de tamaño de poro se centran en 5,9 nm para CXG-300, con una distribución muy estrecha, y en 12 y 33 nm respectivamente para los xerogeles MCXG-800 y CXG-800, con una distribución ancha.

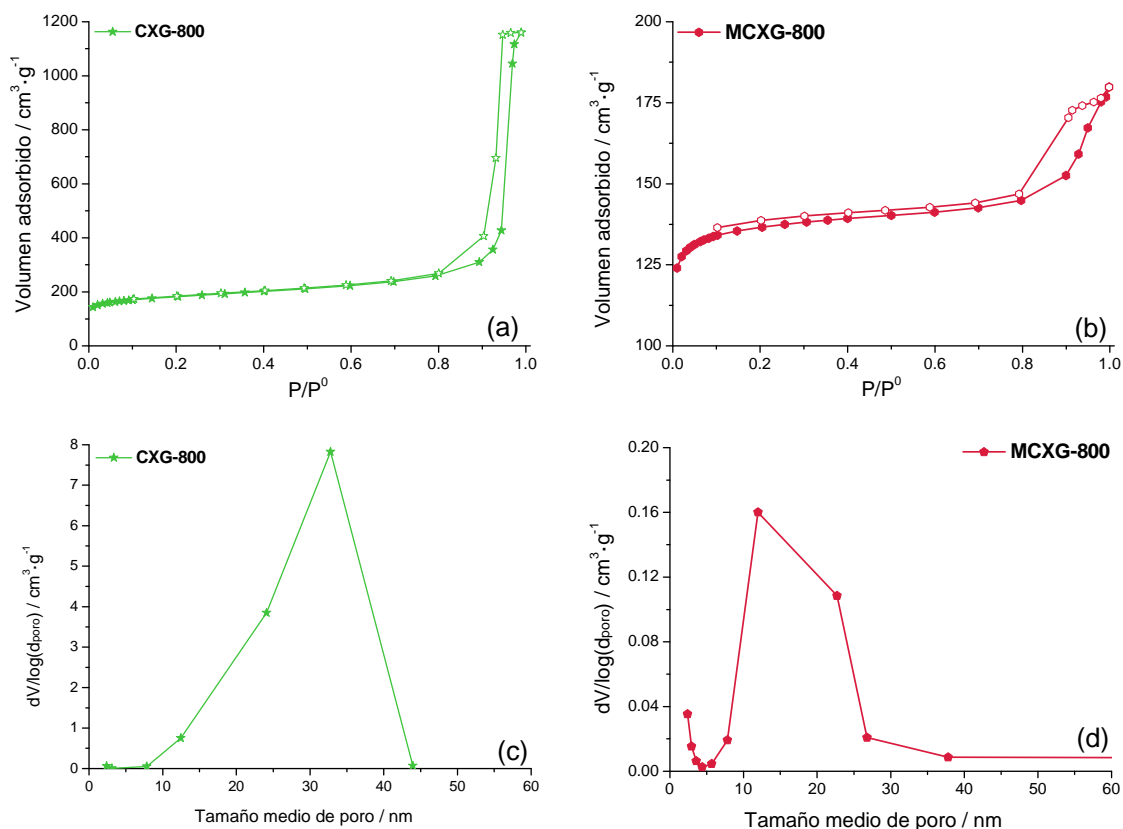


Figura 4.19 (a) y (b) Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> y (c) y (d) Distribución de tamaño de poro obtenidas de la isoterma de desorción de N<sub>2</sub> aplicando el método BJH, para los xerogel de carbono sintetizados con R/C = 800.

### 4.3.3. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los distintos CXG sintetizados se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía Raman. Además se estudió el comportamiento de los materiales en atmósfera oxidante mediante termogravimetría en aire.

En la [Tabla 4.14](#) se muestran los distintos porcentajes atómicos obtenidos de la deconvolución de la señal C1s del espectro XPS. Una relación molar R/C alta (300 y 800) conduce a un material con un elevado grado de polimerización, lo que favorece la organización de los enlaces C-C durante la pirólisis, dando lugar a un xerogel con una mayor contribución de los enlaces C-C. La misma tendencia se observa para los xerogel dopados con N, según los resultados extraídos del XPS, y que están de acuerdo con las tendencias analizadas en el [Capítulo 3](#).

Tabla 4.14. Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda C1s.

Xerogel de carbono	C-C	C <sub>defectos</sub>	C <sub>oxidado</sub>		Transiciones $\pi$ - $\pi^*$ (aromático)
	(carbono grafitico)		(C-O)	(C=O)	
<b>CXG-130</b>	46,8	10,7	24,8	17,0	0,6
<b>CXG-300</b>	44,4	0,1	38,7	5,4	11,4
<b>CXG-800</b>	53,4	8,8	22,7	5,3	9,7
<b>MCXG-130</b>	42,9	3,1	34,1	15,4	4,5
<b>MCXG-300</b>	56,1	12,2	15,9	3,9	11,8
<b>MCXG-800</b>	66,4	0,0	22,8	3,8	6,9

Los resultados derivados del ajuste de los espectros Raman para los distintos materiales objeto de estudio se resumen en la [Tabla 4.15](#). Se muestran los valores promedio del ajuste de varios espectros (entre tres y seis) para cada muestra. En general, la relación de intensidades entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) es menor cuanto mayor es el grado de ordenamiento estructural del carbono. En los xerogeles sin dopar, la relación de intensidades  $I_D/I_G$  presenta un valor máximo para R/C = 300. Además, la banda G se desplaza hacia valores de frecuencia ligeramente inferiores con el aumento de la relación molar R/C. Como ya se explicó en el Capítulo 3, relaciones R/C elevadas, dan lugar a un material más ordenado.

Tabla 4.15. Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G.

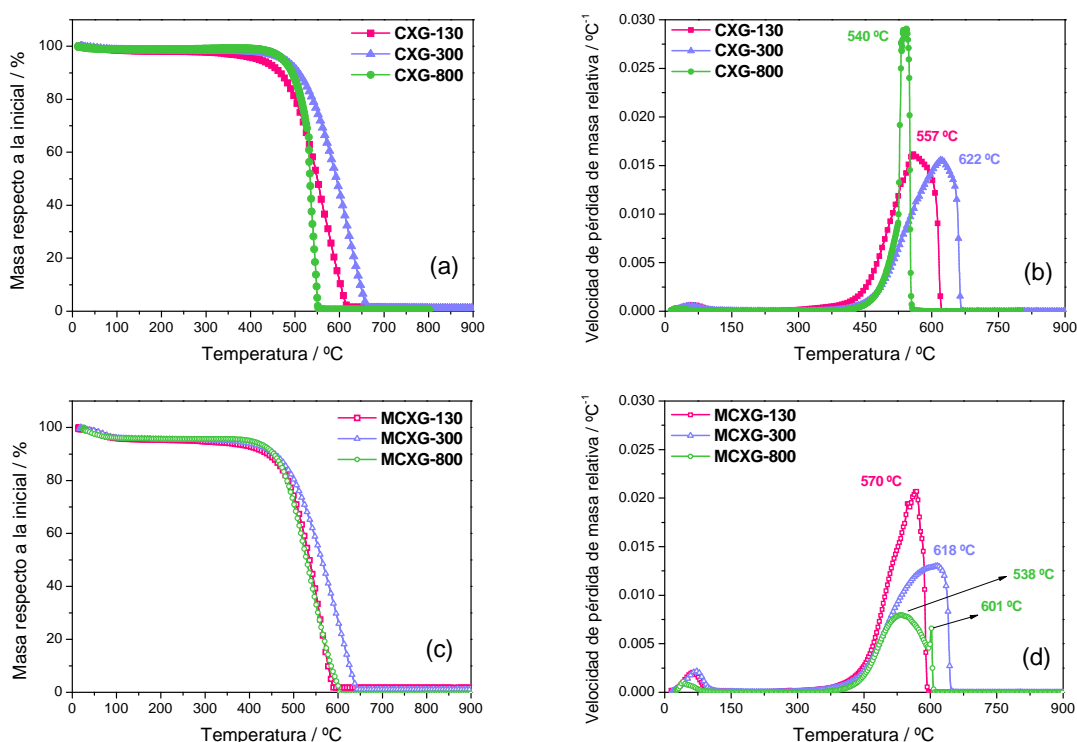
Xerogel de carbono	$I_D/I_G$	Posición banda G (cm <sup>-1</sup> )
CXG-130	0,74	1593,5
CXG-300	0,92	1591,3
CXG-800	0,68	1590,9
MCXG-130	0,98	1595,4
MCXG-300	0,91	1597,0
MCXG-800	0,90	1596,7

En cuanto al efecto del dopado con N, la relación de intensidades  $I_D/I_G$  aumenta, y la banda G se desplaza hacia mayores frecuencias, como se muestra en la [Tabla 4.15](#). Esto indica que la introducción de nitrógeno parece disminuir el orden estructural de los xerogeles. La disminución del orden estructural del xerogel cuando se introduce N en la estructura puede deberse a la heterogeneidad del material. Hay que tener en cuenta que



el resorcinol y la melamina compiten por adicionar el formaldehído, lo que puede conducir a porcentajes de monómeros sin reaccionar, dando lugar a gelificaciones incompletas, que se traducen en un material menos ordenado globalmente.

La resistencia de los materiales a la oxidación se estudió mediante termogravimetría en aire, técnica que también da una idea de la estructura del material. En general los xerogeles de carbono sintetizados resisten temperaturas de entre 557 °C y 622 °C, como se puede observar en la [Figura 4.20](#). Los xerogeles tanto dopados como sin dopar, se oxidan en un pico ancho (salvo para el xerogel CXG-800), lo que puede indicar una oxidación lenta o bien cierta inhomogeneidad, y no dejan residuo tras la oxidación, como se observa en las [Figuras 4.20 \(a\) y \(c\)](#). El dopado con nitrógeno sólo influye en la temperatura de oxidación de los xerogeles en el caso de MCXG-130, manteniéndose prácticamente igual en los otros dos casos. En el caso del xerogel dopado con nitrógeno, MCXG-800, se observan dos picos ([Figura 4.20 \(d\)](#)), uno ancho centrado alrededor de 538°C y uno muy estrecho a 601°C, lo que denota la presencia de dos fases que se oxidan de manera distinta. El pico que aparece a 601°C podría corresponder a la parte más ordenada del material, como ya se observó en los análisis XPS y de espectroscopía Raman.



**Figura 4.20.** Curvas termogravimétricas: (a) y (c) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) y (d) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura para los xerogeles de carbono dopados y sin dopar con nitrógeno.

#### 4.3.4. Conductividad eléctrica

El dopado con nitrógeno en carbono en una adecuada proporción, puede contribuir a la mejora del paso de la corriente eléctrica, debido a la generación de un exceso de densidad electrónica, dado que disminuye la energía de la banda de valencia del material resultante. Adicionalmente lo hace químicamente más estable, e incrementa la densidad electrónica en el nivel de Fermi [Paraknowitsch, 2010]. La variación de la conductividad eléctrica de xerogeles de carbono dopados con N no ha sido estudiada hasta el momento en la literatura, por lo que se dedicará especial atención a este parámetro en esta sección.

La Figura 4.21 presenta las medidas de conductividad eléctrica aparente en función de la presión aplicada para los distintos xerogeles dopados y sin dopar. Sólo el MCXG-800 presenta mayor conductividad eléctrica aparente que su correspondiente xerogel sin dopar. Como se ha visto previamente, la conductividad eléctrica aparente es el resultado de varios parámetros característicos del sólido poroso como su conductividad intrínseca, su porosidad o en nuestro caso, el grado de entrecruzamiento, haciendo necesario su análisis para entender las variaciones observadas.

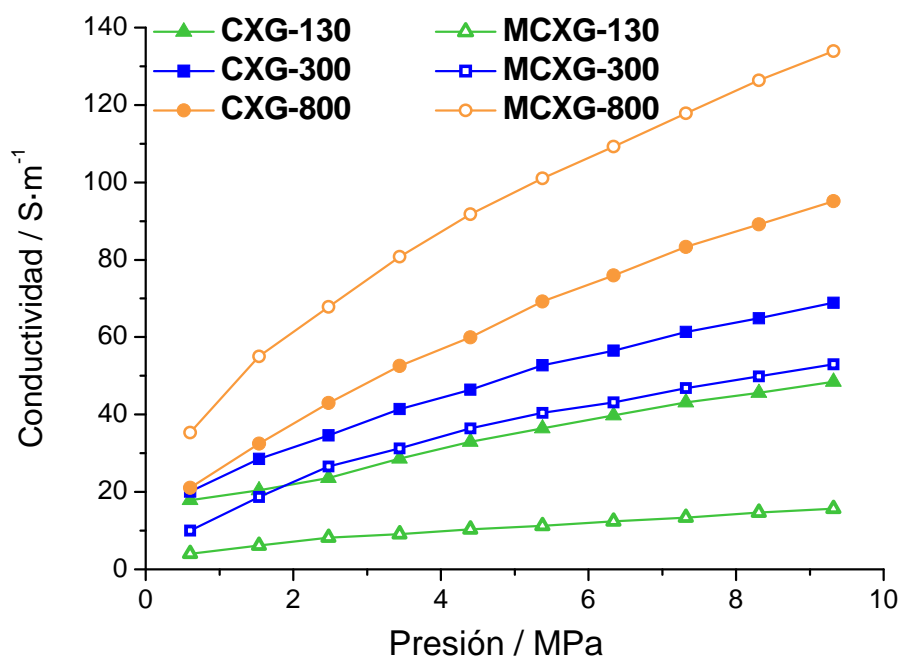
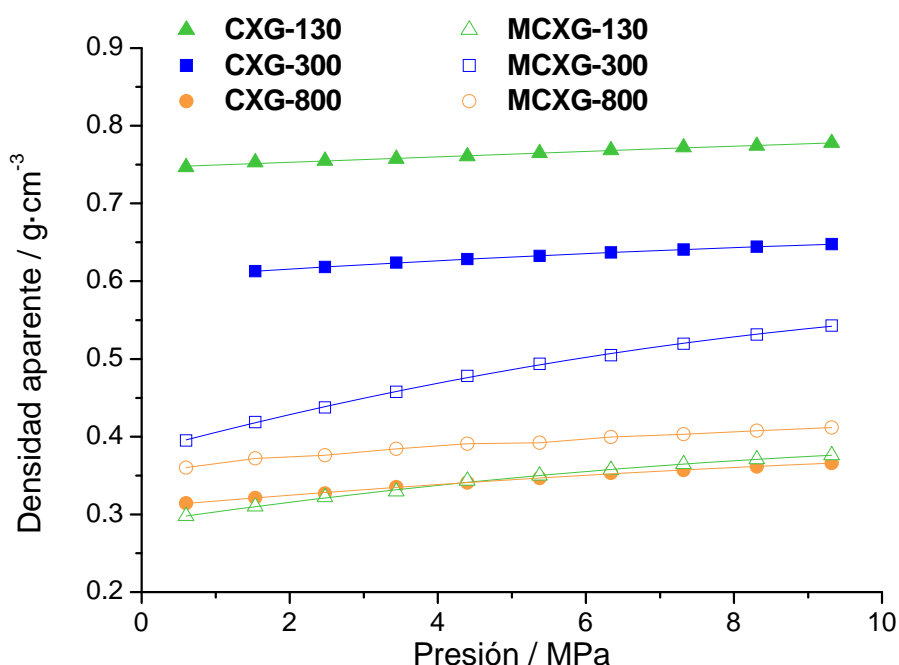


Figura 4.21. Conductividad eléctrica frente a presión para los xerogeles de carbono dopados con N y sin dopar.

Si analizamos la variación de la densidad aparente de los materiales con la presión, [Figura 4.22](#), se observa que MCXG-130 y MCXG-300 presentan una densidad notablemente más baja que sus homónimos sin dopar, mientras que MCXG-800 presenta la tendencia inversa. Cuanto mayor es la densidad aparente, para igualdad de conductividad intrínseca, mayor es la conductividad aparente, lo que explica los resultados analizados en la [Figura 4.21](#). Además, la densidad aparente apenas varía con la presión aplicada, lo que indica un muy bajo grado de compactación para estos materiales. Es decir, los xerogeles de carbono (tanto dopados como sin dopar) son poco sensibles a los cambios de presión, en comparación con otros materiales de carbono cuya densidad aparente depende más fuertemente de la presión [[Celzard, 2002](#); [Sebastián, 2010<sup>a</sup>](#)].



**Figura 4.22.** Densidad aparente frente presión para los xerogeles de carbono dopados con N y sin dopar.

La [Figura 4.23](#) muestra la variación de la conductividad en función de la fracción volumétrica de fase conductora, mientras que la [Tabla 4.16](#) resume los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la [Ecuación 4.1](#), de modo análogo a como se ha descrito en apartados anteriores. En general se cumple tanto para los xerogeles sin dopar como dopados con N, que conforme aumenta la relación molar R/C, aumenta la conductividad intrínseca del material, lo que ya se observó en el Capítulo 3. Sin embargo, la introducción de N en la estructura del xerogel sólo influye

positivamente en el caso del xerogel MCXG-800, cuya conductividad intrínseca aumenta ligeramente. Obsérvese que la introducción de N conlleva una disminución notable de la fracción volumétrica umbral en los xerogeles caracterizados por R/C = 130 y 300, lo que indica un mayor grado de entrecruzamiento. Sin embargo, no es suficiente para compensar la disminución de conductividad intrínseca y la conductividad aparente disminuye.

**Tabla 4.16.** Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y exponente  $t$ ) así como densidad real obtenida por picnometría de He para los xerogeles dopados y sin dopar con nitrógeno.

Xerogel de carbono	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Fracción volumétrica umbral	$t$	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
<b>CXG-130</b>	1057	0,41	0,98	1,78
<b>CXG-300</b>	1479	0,32	1,00	1,86
<b>CXG-800</b>	2407	0,16	1,02	1,86
<b>MCXG-130</b>	223	0,15	1,01	1,82
<b>MCXG-300</b>	515	0,19	1,07	1,78
<b>MCXG-800</b>	2660	0,19	0,99	1,80

Según los resultados obtenidos, sólo para la relación R/C = 800 se obtuvo un efecto positivo del dopado con N en la conductividad eléctrica, debido a un efecto conjunto de una mayor conductividad intrínseca (10% mayor) y mayor grado de compactación (16% mayor). Aunque sólo se ha estudiado una concentración de nitrógeno, alrededor del 3%, estos resultados ofrecen una perspectiva de las condiciones de síntesis que favorecen la conductividad de los xerogeles. Ismagilov *et al.* [Ismagilov, 2009] estudiaron el efecto de la concentración de N en el dopado de nanofibras de carbono. Observaron una concentración óptima del 3% de N que maximiza la conductividad eléctrica de las nanofibras, porcentaje muy similar al obtenido en el presente estudio.

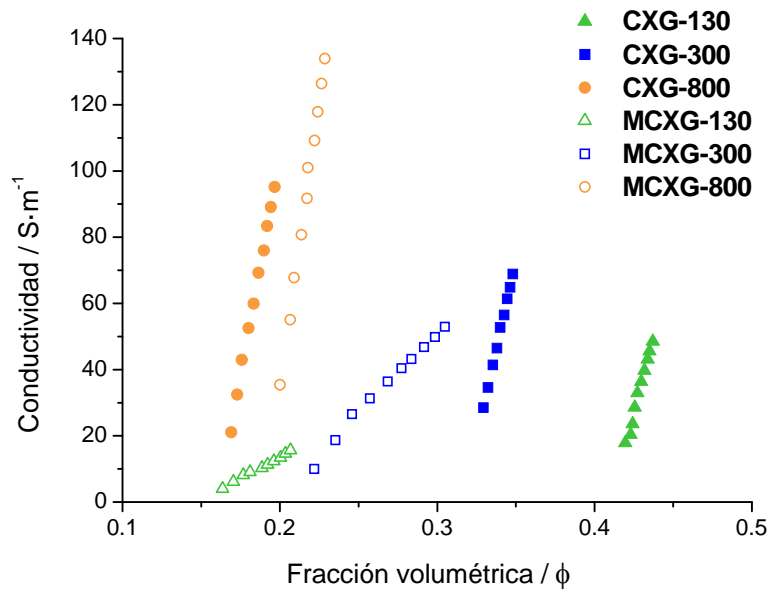


Figura 4.23 Conductividad eléctrica frente a fracción volumétrica de sólido para los xerogeles de carbono dopados con N y sin dopar.

## **4.4. FUNCIONALIZACIÓN DE CXG CON AZUFRE**

Las funciones de azufre suelen introducirse en las superficies carbonosas generalmente calentando el material de carbono en presencia de azufre elemental o de otros compuestos que contengan azufre, como  $H_2S$ ,  $CS_2$  o  $SO_2$  a distintas temperaturas. De este modo puede llegar a fijarse hasta un 10% de azufre en la matriz carbonosa, lo que dependerá de la naturaleza del material carbonoso. El azufre puede introducirse en la matriz carbonosa bien sea por interacción con grupos funcionales oxigenados o por adición en sitios insaturados. De este modo, las reacciones de sustitución de grupos quinona y fenol conduce a la obtención de estructuras del tipo tioquinona y tiofenol, mientras que las reacciones de adición resultan en la formación de grupos sulfuro o sulfóxido [Serp & Figueiredo, 2009]. Otros métodos consisten en la tiolación de compuestos carbonosos, como por ejemplo la tiolación de nanotubos de carbono [Kim, 2006].

La versatilidad del método sol-gel en la síntesis de geles de carbono permite añadir compuestos que contienen azufre durante la síntesis. Por ejemplo, Baker *et al.* [Baker, 2004] sumergieron geles de carbono en una disolución de 3-tiofenocarboxaldehído, con lo que consiguieron introducir porcentajes de azufre de entre un 0,1 y 0,9 % atómico.

Para llevar a cabo la funcionalización con azufre se escogió el xerogel con el mayor desarrollo textural y con el mayor grado de ordenación, CXG-RC-800. De ahora en adelante, se cambiará su nomenclatura por CXG-0%-S, para distinguirlo del resto de xerogeles con azufre. El tratamiento de funcionalización consistió en una vulcanización a 120°C en presencia de azufre elemental, en distintas proporciones, durante 12 horas, como describe en el Capítulo 2.

### **4.4.1. Análisis químico**

La determinación de la cantidad y tipo de funciones de azufre introducidas en los xerogeles estudiados se llevó a cabo mediante análisis elemental y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

El porcentaje de azufre introducido en los xerogeles determinado por análisis elemental, mostrado en la [Tabla 4.17](#), se aproxima al nominal en todos los casos, lo que indica que el método utilizado resulta efectivo en la incorporación de azufre.

**Tabla 4.17.** Porcentaje en peso de C, N, H y S determinados mediante análisis elemental junto con el porcentaje de azufre teórico.

Xerogel de carbono	S <sub>nominal</sub>	S <sub>real</sub>	% en peso		
			C	N	H
<b>CX-800-0%-S</b>	0	0,00	95,34	0,20	0,69
<b>CX-800-1%-S</b>	1	1,08	94,00	0,23	0,65
<b>CX-800-3%-S</b>	3	2,79	92,26	0,24	0,65
<b>CX-800-5%-S</b>	5	4,21	91,78	0,23	0,62
<b>CX-800-7%-S</b>	7	7,01	88,58	0,32	0,65

Para comprobar que dicho azufre se encuentra integrado en la matriz carbonosa y que no está simplemente depositado en la superficie, se realizó un lavado de los xerogeles con tolueno (en el que el S es soluble) y posterior análisis elemental tanto de la fracción sólida como de la líquida. No se observó azufre en el tolueno extraído del lavado, ni se observó pérdida del contenido de azufre en el material carbonoso lavado, luego se puede concluir que el tratamiento de los xerogeles con azufre elemental a 120°C resulta efectivo para la introducción de dicho heteroátomo en la estructura de los xerogeles de carbono.

La naturaleza de la interacción entre el xerogel de carbono y el azufre se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X. Las bandas del orbital S<sub>2p</sub> se deconvolucionaron en dos componentes en forma de dobletes, según se ha descrito en [[Marinov, 2004](#)]. Un ejemplo de dicha deconvolución se muestra en la [Figura 4.24](#).

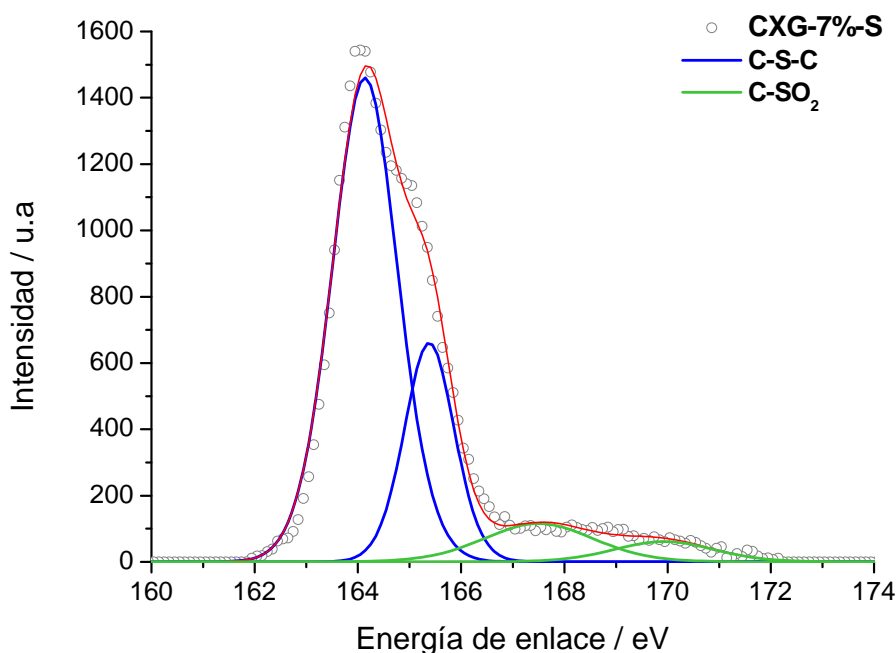


Figura 4.24. Espectro del orbital S2p del xerogel CXG-7%-S.

La contribución entre 160,1 y 165,3 eV puede asociarse a la presencia de enlaces C-S-C, es decir, azufre enlazado en la estructura del carbono; mientras que un pico entre 167,5 y 169,6 eV suele estar relacionado con la presencia de azufre en forma de sulfatos, C-SO<sub>x</sub>. Los resultados de la deconvolución del orbital S2p se muestran en la Tabla 4.18. Claramente se observa como independientemente del contenido total de azufre, éste se encuentra mayoritariamente enlazado al carbono en forma de enlaces C-S-C, con porcentajes atómicos totales alrededor del 86% (la suma de las contribuciones del doblete).

Tabla 4.18. Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda C1s.

Xerogel de carbono	% S (atómico)	C-S-C		C-SO <sub>x</sub>	
CXG-0%-S	-	-	-	-	-
CXG-1%-S	3,0	62,5	23,9	9,1	4,4
CXG-3%-S	6,3	61,8	24,6	9,8	3,7
CXG-5%-S	8,1	63,1	22,6	9,6	4,7
CXG-7%-S	13,7	65,0	22,3	8,6	4,2

- no presenta pico de azufre



El xerogel funcionalizado con un 5% de azufre se sometió a su vez a un análisis del tipo de formas de azufre. En él se determinó que sólo un 0,45 % en peso del material estaba formado por azufre en forma de sulfatos.

El estudio de la señal O<sub>1s</sub> del espectro XPS, cuya deconvolución se muestra en la [Tabla 4.19](#), también se llevó a cabo con el fin de estudiar la química superficial de los xerogeles funcionalizados con azufre. En general, la superficie del xerogel se hace menos rica en grupos de tipo carboxílico conforme aumenta el porcentaje de S, lo que podría indicar una atracción preferencial del S hacia los sitios enriquecidos en grupos oxigenados de tipo ácido. Por otro lado, conforme aumenta el porcentaje de S, aumentan las contribuciones correspondientes a los grupos de tipo carbonilos/quinonas, anhídridos, lactonas, fenoles, éteres y ésteres, salvo para el xerogel CXG-5%-S, que posee una química superficial más enriquecida en grupos de tipo predominantemente ácidos.

**Tabla 4.19.** Deconvolución de la banda O<sub>1s</sub> del xerogel CXG-RC-800, CXG-0%-S, antes y después de la funcionalización con S.

Xerogel de carbono	C=O	C=O; C-O	C-O	O-	H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>
	Cbn/Qn	Est; Amd; Anh; Lac; Ph; Et	Est; Anh	Cbx	
% atómico					
<b>CXG-0%-S</b>	11,3	21,0	9,8	41,4	16,5
<b>CXG-1%-S</b>	13,0	26,6	16,1	37,2	7,2
<b>CXG-3%-S</b>	25,2	37,0	12,9	21,2	3,7
<b>CXG-5%-S</b>	9,2	27,7	7,3	43,5	12,2
<b>CXG-7%-S</b>	16,7	33,4	10,6	31,2	8,0

Cbn/Qn: carbonilos/quinonas; Est: ésteres; Amd: amidas; Anh: anhídridos; Lac: lactonas; Ph: fenoles; Et: éteres; Cbx: carboxílicos

#### 4.4.2. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales carbonosos antes y después de la funcionalización con azufre se analizaron mediante fisisorción de N<sub>2</sub>. Las isotermas obtenidas se muestran en la [Figura 4.25](#).

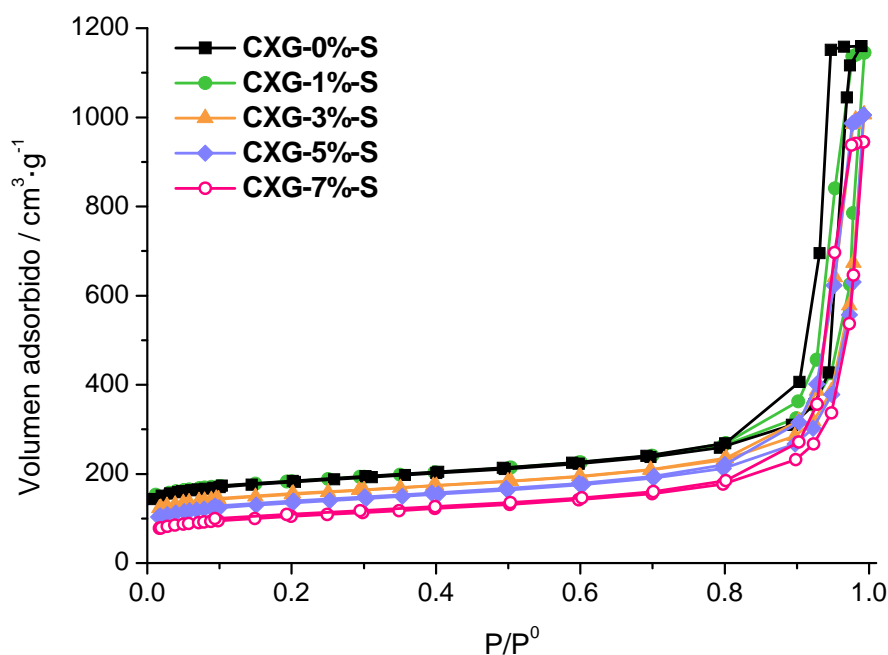


Figura 4.25. Isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  para el xerogel CXG-RC-800 antes y después de la funcionalización con S.

Claramente se observa cómo, conforme aumenta el porcentaje de S, disminuye la capacidad de adsorción de xerogel, lo que se traduce en una disminución de su área superficial específica, como se puede ver en la Tabla 4.20. El volumen de poro también disminuye conforme aumenta el porcentaje de S, lo que puede indicar que el azufre, se introduce en los poros del material durante el proceso de vulcanización. El tamaño medio de poro, en general disminuye tras la introducción de S, si bien no de forma lineal.

Tabla 4.20. Propiedades texturales de los CXG antes y después de la funcionalización con S.

Xerogel de carbono	$S_{BET}$	$V_{poro}$	$V_{micro}$	$V_{meso}$	$\varnothing_{medio\ poro}$
	$m^2 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$			nm
<b>CXG-0%-S</b>	528	1,79	0,15	1,64	23
<b>CXG-1%-S</b>	544	1,77	0,14	1,59	13
<b>CXG-3%-S</b>	464	1,56	0,09	1,38	13
<b>CXG-5%-S</b>	413	1,55	0,06	1,43	15
<b>CXG-7%-S</b>	328	1,46	0,03	1,36	18

### 4.4.3. Propiedades estructurales

La variación de las propiedades estructurales tras la funcionalización con azufre se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman y termogravimetría en aire. Las bandas del orbital C1s se deconvolucionaron en cinco componentes según se ha descrito en [Hernández-Fernández, 2010], al igual que en análisis previos. En la [Tabla 4.21](#) se muestran los distintos porcentajes atómicos obtenidos de la deconvolución de la señal C1s del espectro XPS.

**Tabla 4.21.** Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda C1s.

Xerogel	C-C	C <sub>defectos</sub>	C <sub>oxidado</sub>		Transiciones $\pi$ - $\pi^*$ (aromático)
	(carbono grafitico)		(C-O)	(C=O)	
CXG-0%-S	53,4	8,8	22,7	5,3	9,7
CXG-1%-S	58,1	3,7	22,0	8,8	7,4
CXG-3%-S	53,1	11,4	21,3	4,4	9,8
CXG-5%-S	56,3	5,8	23,4	8,3	6,1
CXG-7%-S	58,5	6,7	19,8	8,6	6,4

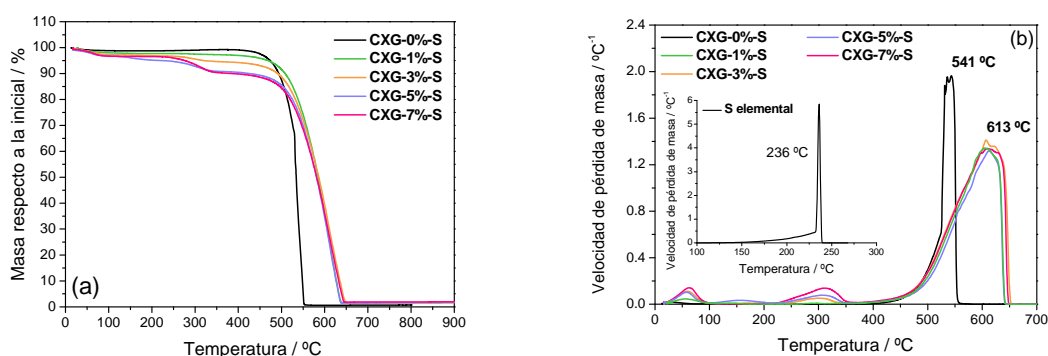
Salvo en el caso del xerogel de carbono con un 3% de S, el resto de xerogeles ven aumentado el porcentaje de enlaces C-C, mientras que el porcentaje de C<sub>defectos</sub> disminuye. El contenido en C<sub>oxidado</sub> no sigue una tendencia clara, siendo los porcentajes similares en todos los casos estudiados, salvo para los xerogeles con un mayor porcentaje de azufre, que presentan una menor contribución de los enlaces tipo  $\pi$ - $\pi^*$ .

Los resultados derivados del ajuste de los espectros Raman para los distintos materiales objeto de estudio se resumen en la [Tabla 4.22](#). Se muestran los valores promedio del ajuste de varios espectros (entre tres y seis) para cada muestra. En general, la relación de intensidades entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) es menor cuanto mayor es el grado de ordenamiento estructural del carbono. La relación de intensidades  $I_D/I_G$  aumenta considerablemente con la presencia de azufre. La banda G también se desplaza hacia frecuencias mayores, lo que indica que la introducción de S en la estructura del carbono, incluso una pequeña cantidad de un 1%, disminuye su orden estructural. Cabe destacar que la relación  $I_D/I_G$  es prácticamente independiente de la cantidad de S.

**Tabla 4.22.** Parámetros obtenidos de los espectros Raman: relación  $I_D/I_G$  y posición de la banda G.

Xerogel	$I_D/I_G$	Posición banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )
CXG-0%-S	0,68	1590,9
CXG-1%-S	0,94	1591,0
CXG-3%-S	0,97	1592,0
CXG-5%-S	0,94	1592,2
CXG-7%-S	0,94	1597,1

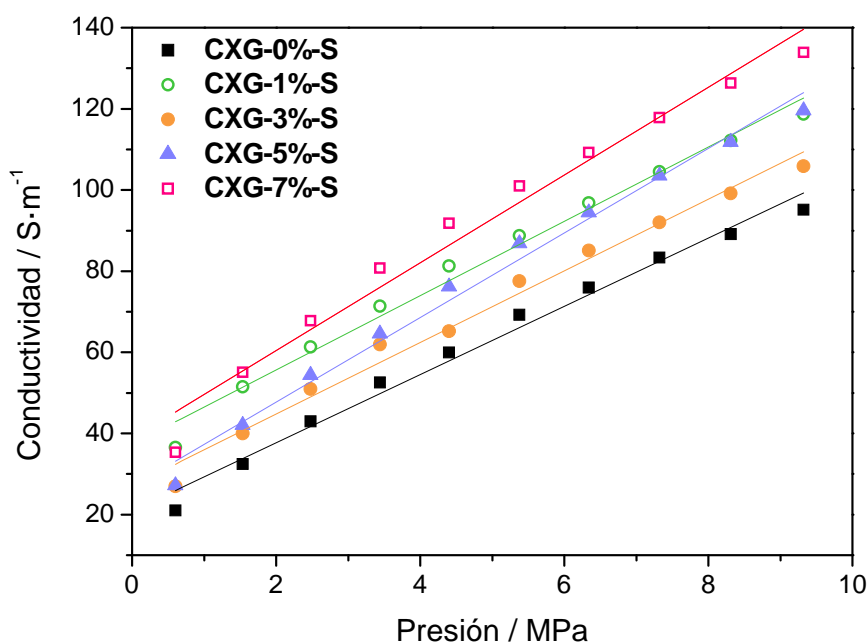
El comportamiento en atmósfera oxidante de los xerogeles de carbono funcionalizados con azufre se estudió mediante termogravimetría en aire. En la [Figura 4.26](#) se representan tanto la pérdida de masa relativa como la velocidad de pérdida de masa relativa de cada CXG, frente a la temperatura. En general, la funcionalización con azufre mejora la resistencia a la oxidación de los xerogeles, aumentando la temperatura de máxima velocidad de oxidación de 541 °C a 613 °C. No se aprecian diferencias en la resistencia a la oxidación en función del porcentaje de azufre introducido. El pequeño pico que aparece a 300 °C puede atribuirse a especies de azufre enlazadas al carbono. El azufre elemental se oxida en aire a 236 °C, como se muestra en el gráfico insertado en la parte interior de la [Figura 4.26 \(b\)](#). El ligero desplazamiento de la temperatura a mayores valores puede deberse a la interacción entre el azufre y el carbono, como se ha evidenciado en los análisis XPS (especies C-S-C). Atendiendo al análisis termogravimétrico, la pérdida de masa alrededor de 300°C toma los valores de 0,5 %, 2,4 %, 4,7 % y 6,6 % en peso (base seca) para los CXG en orden creciente de contenido en S. Dichos valores se corresponden con el análisis elemental discutido con anterioridad.



**Figura 4.26.** Curvas termogravimétricas de los CXGs funcionalizados con azufre: (a) Pérdida de masa frente a la temperatura. (b) Velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura.

#### 4.4.4. Conductividad eléctrica

La modificación de la composición química de un material carbonoso puede modificar su conductividad eléctrica, como se ha visto anteriormente con la introducción de oxígeno o de nitrógeno. La [Figura 4.27](#) presenta las medidas de conductividad eléctrica aparente en función de la presión aplicada para los distintos xerogels de carbono funcionalizados con azufre.



**Figura 4.27** Conductividad eléctrica frente a presión aplicada para los xerogels de carbono antes y después de la funcionalización con S.

La funcionalización con S conlleva un aumento de la conductividad del xerogel de carbono, si bien, la variación de la conductividad con la presión no sigue una correlación lineal con el porcentaje de S. De mayor a menor, la conductividad de los materiales sigue el siguiente orden: CXG-7%-S > CXG-1%-S > CXG-5%-S > CXG-3%-S > CXG-0%-S. Al igual que en apartados anteriores, conviene analizar los cambios que produce la presión en la densidad aparente de cada material, mostrados en la [Figura 4.28](#).

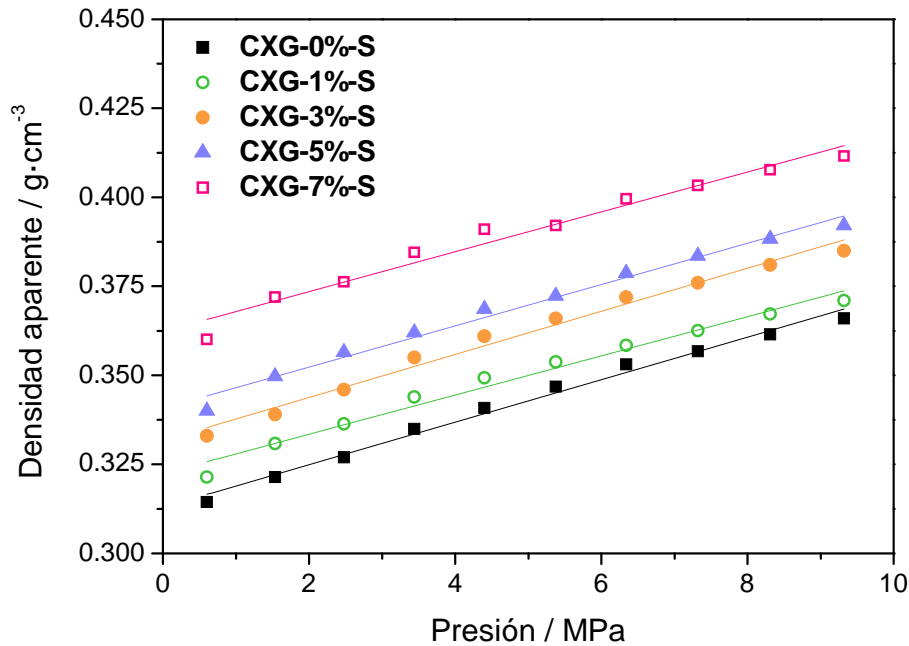


Figura 4.28. Densidad aparente frente presión para los xerogeles de carbono antes y después de la funcionalización con S.

La densidad de los xerogeles funcionalizados con S sigue una correlación lineal con el porcentaje de S, es decir, cuanto mayor es el porcentaje de azufre, mayor es la densidad del material, dada la mayor densidad del azufre ( $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ ) frente a la del carbono ( $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ ), si bien el aumento observado no se explica tan sólo por la diferente densidad real de dichos elementos. Los análisis de fisisorción de nitrógeno (*apartado 4.4.2*) muestran una disminución de la porosidad con la introducción de azufre, lo cual hace de los xerogeles funcionalizados materiales más compactables.

A continuación se analiza la variación de la conductividad eléctrica con la fracción volumétrica de fase conductora,  $\phi$  (P), como se muestra en la *Figura 4.29*.

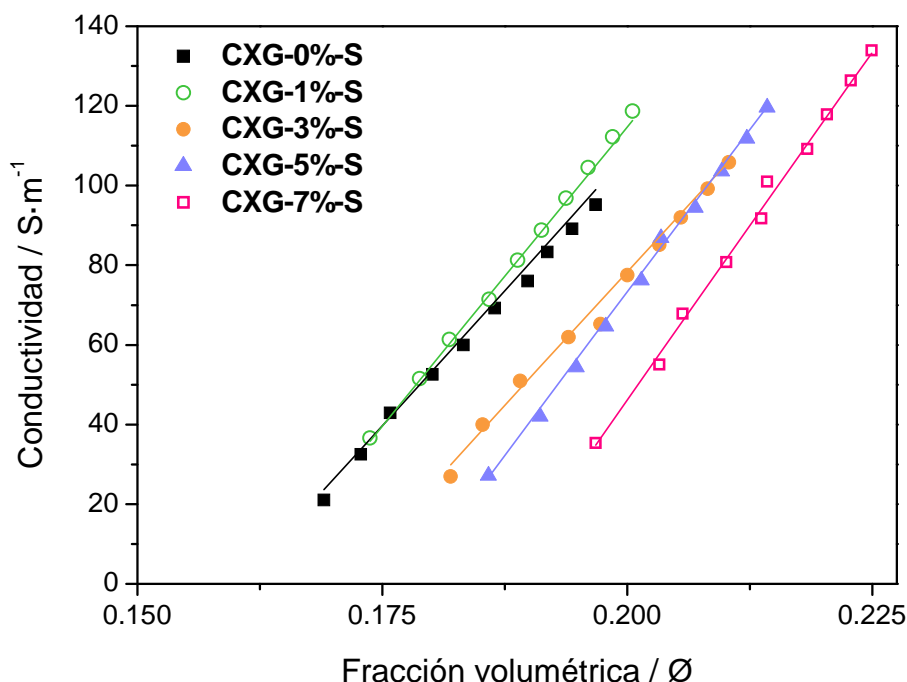


Figura 4.29. Conductividad eléctrica frente a fracción volumétrica de sólido para los xerogeles de carbono antes y después de la funcionalización con S.

La Tabla 4.23 resume los valores resultantes del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 4.1.

Tabla 4.23 Parámetros calculados del ajuste de las curvas de conductividad (conductividad intrínseca, fracción volumétrica umbral y exponente t) así como densidad real obtenida por picnometría de He para los xerogeles funcionalizados con azufre.

Xerogel de carbono	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Fracción volumétrica umbral	t	Densidad real g·cm <sup>-3</sup>
<b>CXG-0%-S</b>	2407	0,160	1,02	1,86
<b>CXG-1%-S</b>	2452	0,162	0,99	1,85
<b>CXG-3%-S</b>	2166	0,171	0,99	1,83
<b>CXG-5%-S</b>	2550	0,178	0,98	1,83
<b>CXG-7%-S</b>	2777	0,187	0,99	1,96

Obsérvese que la fracción volumétrica umbral aumenta con el porcentaje de azufre, lo que hace que las curvas de la Figura 4.29 se desplacen hacia la derecha. Este hecho conllevaría una disminución de la conductividad aparente ya que el grado de interacción entre partículas disminuye con el azufre. Esto puede deberse a la menor conductividad del azufre respecto al carbono, actuando como un aislante entre las

partículas de carbono conductoras. En cambio, salvo para el xerogel funcionalizado con un 3% de S, la conductividad intrínseca de los xerogeles aumenta ligeramente al introducir azufre, hasta un 15% para el CXG funcionalizado con un 7% de azufre. Esta mayor conductividad intrínseca, unida al claro aumento de la densidad aparente, explica el aumento de la conductividad eléctrica aparente al introducir azufre.



## **4.5. CONCLUSIONES**

Los xerogeles de carbono preparados en esta tesis se han sometido a distintos tratamientos de funcionalización o dopado con oxígeno, nitrógeno y azufre.

La funcionalización mediante oxidación modifica la química superficial de los xerogeles, enriqueciendo su superficie en distintos grupos superficiales oxigenados como carbonilos/quinonas, fenoles, ácidos carboxílicos, y en menor medida, lactonas. La funcionalización con O<sub>2</sub> en fase gas, resulta más selectiva a la formación de grupos de tipo neutro/básico (carbonilos/quinonas, fenoles), mientras que la funcionalización con ácido nítrico (tanto concentrado como diluido) genera más grupos de tipo ácido (carboxílicos, lactonas). La funcionalización con ácido nítrico diluido aumenta el contenido en oxígeno de los xerogeles ligeramente, seguida de la funcionalización con oxígeno. El tratamiento con ácido nítrico concentrado da lugar a los mayores contenidos en oxígeno.

Los tratamientos de oxidación dan lugar a una disminución de la conductividad eléctrica de los xerogeles de carbono. Dicha disminución se debe a la destrucción parcial del orden estructural de los materiales, así como a la creación de un gran número de grupos superficiales oxigenados, que dificulta el contacto entre las partículas que componen el material y por lo tanto, la conducción electrónica. Los tratamientos de oxidación con ácido nítrico disminuyen la conductividad eléctrica de los materiales entre uno y dos órdenes de magnitud. La oxidación con O<sub>2</sub> en fase gas resulta ser el tratamiento más destructivo del orden estructural de los xerogeles, siendo el tratamiento que más disminuye la conductividad eléctrica de los materiales (dos órdenes de magnitud).

El dopado con nitrógeno da lugar a xerogeles con porcentajes de N de alrededor de un 3% en peso. El nitrógeno se introduce mayoritariamente como N cuaternario y N piridínico. Los xerogeles dopados con N presentan menores áreas superficiales que sus análogos sin dopar, como consecuencia de una mayor tendencia al colapso de la estructura porosa de los xerogeles sintetizados a partir de melamina.

La influencia de la relación molar resorcinol/carbonato de sodio sigue la misma tendencia en los xerogeles dopados con N que en sus análogos sin dopar. Es decir,

mayores relaciones R/C dan lugar a materiales con mayor volumen de poro y con un mayor orden estructural. No obstante, en general, los xerogeles dopados con N presentan un menor orden estructural.

El análisis de la conductividad eléctrica de los xerogeles dopados con N, realizado por primera vez para estos materiales, revela que la introducción de porcentajes de nitrógeno alrededor del 3% en la estructura carbonosa de xerogeles de carbono, sólo conduce a un aumento de su conductividad eléctrica cuando se usan para su síntesis relaciones resorcinol/carbonato relativamente elevadas (800).

Por último, la funcionalización de los xerogeles con azufre elemental (vulcanización) resulta ser un tratamiento efectivo para introducir azufre en la matriz carbonosa. En general, se observa que el azufre se encuentra fuertemente enlazado en la superficie del carbono, en forma de enlaces C-S-C. La funcionalización con azufre aumenta la resistencia a la oxidación de los xerogeles, a pesar de disminuir su orden estructural. El análisis de la conductividad eléctrica para los xerogeles funcionalizados con azufre determinó que la introducción de azufre en la matriz carbonosa aumenta su conductividad eléctrica, debido a un aumento de la densidad del material y en menor medida de la conductividad intrínseca.

El efecto de modificar la química superficial de los xerogeles de carbono mediante O, N y S, en el comportamiento de los catalizadores soportados en estos materiales, se analizará en detalle en próximos capítulos.



---

## **CAPÍTULO 5**

# **CATALIZADORES SOPORTADOS EN XEROGELES DE CARBONO**

---

En el presente capítulo se estudiará la síntesis de catalizadores de platino soportados en xerogeles de carbono. El objetivo es evaluar la influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono en las propiedades de los catalizadores de interés para su aplicación en pilas de combustible, como la cristalinidad, la dispersión, la porosidad o el estado de oxidación, entre otros. Se incluirá la influencia de los tratamientos de funcionalización y dopado de los xerogeles en dichas características.



## **5.1. INTRODUCCIÓN**

Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) trabajan a bajas temperaturas ( $< 110$  °C), por lo que resulta necesaria la presencia de electrocatalizadores que favorezcan las reacciones producidas tanto en el ánodo como en el cátodo [Aricò, 2003]. La fase activa más comúnmente utilizada es el platino, una sustancia escasa y de elevado coste. Por este motivo, para poder implementar comercialmente las DMFC, se está trabajando en la mejora de la actividad electrocatalítica, reduciendo el contenido en Pt en el ensamblaje electrodos-membrana (MEA, de sus siglas en inglés, *membrane electrode assembly*). Son varias las vías estudiadas para conseguir este objetivo, que pueden dividirse en dos grandes bloques. (i) La primera se refiere a los métodos que buscan disminuir la cantidad de metal noble, aumentando la eficiencia mediante la variación de la formulación y de las condiciones de síntesis de los catalizadores: aleaciones de Pt con metales de transición, catalizadores de tipo *core-shell*, catalizadores basados en metales no nobles incorporados en macrociclos nitrogenados, etc. Sin embargo, estos métodos, aunque consiguen minimizar la cantidad de metal noble empleada, no siempre consiguen maximizar la actividad catalítica ni la durabilidad [Zhao, 2011]. (ii) Otra de las grandes vías objeto de estudio es incrementar la utilización del platino, mediante la mejora de la dispersión de la fase activa. Para ello se recurre al empleo de óxidos o sub-óxidos metálicos [Chen, 2002; Lee, 2013; Siracusano, 2013] o materiales carbonosos como soportes, sobre los que dispersar adecuadamente la fase activa [Aricó, 2003,].

La naturaleza del soporte así como la interacción entre el mismo y el metal es de extrema importancia, ya que determinan no sólo la dispersión y la estabilidad de las partículas metálicas, sino también las propiedades electrónicas del metal [Figueiredo, 2006]. En los electrocatalizadores soportados, la fase catalíticamente activa se encuentra dispersa en una matriz porosa en forma de nanopartículas metálicas, lo que hace aumentar la superficie expuesta de la partícula de electrocatalizador. El soporte, sin embargo, no es un mero material inerte, sino que es capaz de alterar el potencial Galvani (potencial eléctrico interfásico) del sistema, incrementar la densidad electrónica en el catalizador y reducir el nivel de Fermi [Yu, 2007]. Estos factores aceleran la transferencia electrónica en la interfase electrodo-electrolito y, por tanto, mejoran la actividad catalítica. Un buen soporte debe proporcionar una alta área superficial, una

buena conductividad eléctrica, una alta estabilidad en el medio de trabajo y una porosidad adecuada para permitir un buen transporte de materia en los electrodos [Antolini, 2009].

Los materiales basados en carbono constituyen un conjunto de soportes muy flexible para la preparación de catalizadores heterogéneos [Rodríguez-Reinoso, 1998]. Sus propiedades físicas y químicas se pueden modificar y ajustar para desarrollar una elevada área superficial, y así dispersar convenientemente la fase activa, o bien conseguir una distribución de tamaños de poro adecuada y facilitar así la difusión de especies químicas. Además proporcionan la conductividad eléctrica necesaria para facilitar el tránsito de electrones en la pila. También es posible modificar su acidez/basicidad para obtener las mejores prestaciones [Serp y Figueiredo, 2009]. Son numerosos los soportes carbonosos estudiados en literatura en las últimas tres décadas. Los más empleados son los negros de carbono. En los últimos años ha crecido el número de investigaciones dedicadas a los nano-materiales de carbono como los nanotubos y nanofibras de carbono, carbones mesoporosos ordenados, y entre otros, los geles de carbono [Shao, 2012].

Los primeros trabajos en emplear xerogeles de carbono como soporte de catalizadores son relativamente recientes. Samant *et al.* [Samant, 2005] fueron los primeros en seguir la línea, ya iniciada con los aerogeles de carbono [Moreno-Castilla, 2004], sintetizando catalizadores sobre xerogeles de carbono. En estos trabajos iniciales, se comenzó a vislumbrar la posible aplicación de los xerogeles de carbono como soporte de catalizadores, dado que los resultados obtenidos superaban las prestaciones de los catalizadores soportados en negros de carbono convencionales, debido a su mayor porosidad, lo que favorecía los procesos de transferencia de materia. Además, los xerogeles de carbono presentan la ventaja del secado sub-crítico, menos exigente y costoso que el secado súper-crítico requerido para obtener aerogeles.

En el presente capítulo, se analizará la influencia de las características de los xerogeles descritos en capítulos anteriores, en las propiedades físico-químicas de catalizadores de Pt con el fin de determinar con mayor profundidad las interacciones que tienen lugar entre los xerogeles y la fase activa, y cómo afectan a las propiedades del catalizador.

## **5.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LOS XEROGELES DE CARBONO**

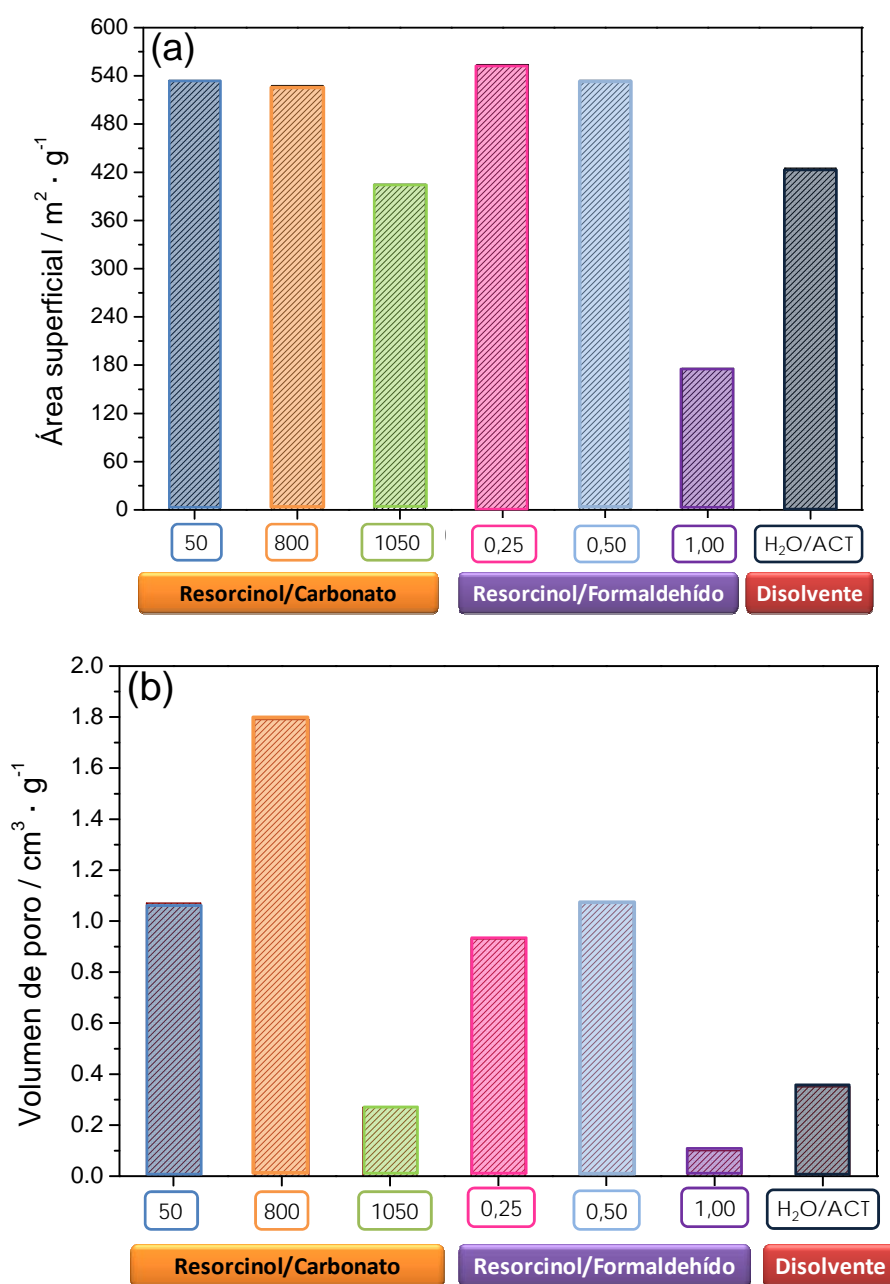
La naturaleza del soporte así como su interacción con el metal es de extrema importancia en la elaboración de electrocatalizadores, dado que determina propiedades tan determinantes como la dispersión, la estabilidad y la morfología de las partículas metálicas (fase activa) [Aricò, 2003; Zhou, 2004; Figueiredo, 2006; Cui, 2008]. Por este motivo es necesario estudiar cómo afecta a las características del catalizador el empleo de uno u otro xerogel como soporte, a fin de optimizar su actividad. Para ello se llevó a cabo la síntesis de catalizadores de Pt soportados sobre los distintos xerogeles de carbono estudiados en esta tesis. En base a los resultados obtenidos en los artículos [Alegre, 2013 y Alegre, 2014] se decidió emplear el método de impregnación y reducción con ácido fórmico.

En la [Figura 5.4](#), se muestra un esquema resumen de las principales propiedades de los xerogeles de carbono obtenidos. En el esquema se presentan esquematizados los distintos xerogeles preparados bajo diversas condiciones de síntesis, y cómo afectan éstas a las principales propiedades físico-químicas como la porosidad, el orden estructural y la conductividad. En el eje de ordenadas en el lado izquierdo del esquema se representa la porosidad, entendida como un conjunto del área superficial y del volumen de poro. Por el contrario en el eje de ordenadas en el lado derecho del esquema, se representa el orden estructural, determinado a partir de los espectros Raman, principalmente. El eje de abscisas muestra los distintos xerogeles preparados en función de sus condiciones de síntesis. A su vez, se representa en forma de cuadrados, la conductividad de cada uno de los materiales sintetizados.

Como se observa en el esquema, los xerogeles de carbono sintetizados en relación resorcinol/formaldehído estequiométrica y en relación resorcinol/carbonato de sodio creciente, presentan en general, tanto las mayores porosidades como el mayor orden estructural, particularmente cuando se emplean relaciones R/C intermedias, ( $R/C=800$ , que además da lugar a la mayor conductividad eléctrica) y bajas ( $R/C = 50$ ). Los xerogeles sintetizados en relación molar  $R/C = 50$ , variando la relación resorcinol/formaldehído se representan en el centro del esquema. El aumento de la relación R/F por encima de la estequiométrica da lugar a materiales con muy baja porosidad, amorfos (sin orden estructural) y con una muy baja conductividad eléctrica.



Sin embargo, una disminución de la relación R/F hasta 0,25 (por debajo de la estequiométrica), aunque disminuye un poco tanto la porosidad como el orden estructural, da lugar a un material con una porosidad y un orden estructural intermedios. La variación del disolvente hace disminuir la magnitud de las distintas propiedades estudiadas, pero no obstante, se obtiene un material con una porosidad y un orden estructural intermedios. El tamaño de cristal de Pt de los catalizadores soportados sobre CXGs se muestra en la [Figura 5.4 \(c\)](#). Los CXGs con mayor orden estructural y mayor volumen de poro, dan lugar a los menores tamaños de cristal, como se detallará más adelante.



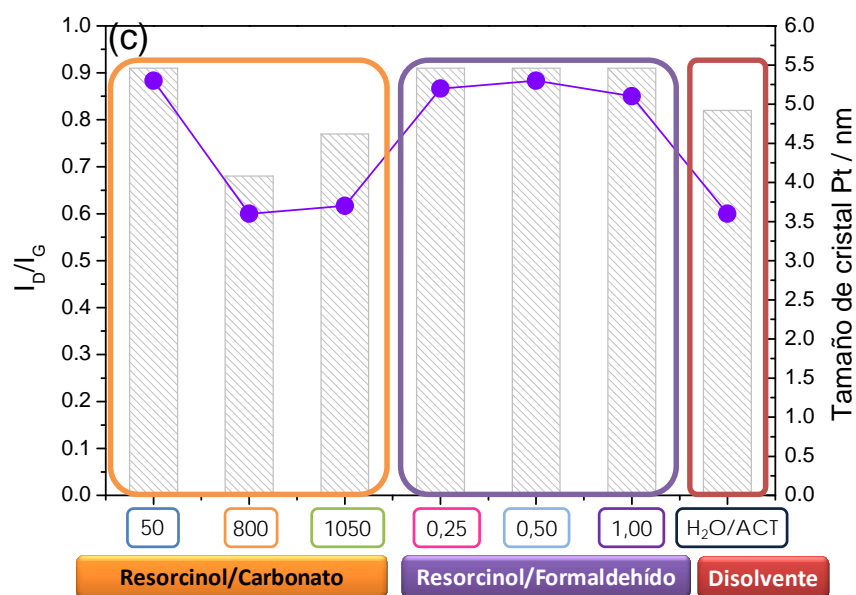


Figura 5.4. Esquema resumen de las propiedades de los distintos xerogeles de carbono: (a) Área superficial (b) Volumen de poro (c) Relación  $I_D/I_G$  (obtenida mediante espectroscopía Raman) y tamaño de cristal de Pt (obtenida mediante XRD).

Las distintas propiedades físico-químicas de los xerogeles obtenidos darán lugar a catalizadores con distintas propiedades, como se analizará a continuación. Los catalizadores se analizaron mediante fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El contenido en metal se determinó mediante ICP-AES.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores de área superficial y volumen de poro extraídos de las isothermas de adsorción de nitrógeno (no mostradas) para los xerogeles de carbono sintetizados variando las condiciones de síntesis, así como para los catalizadores soportados sobre estos últimos.

Tabla 5.4. Propiedades texturales de los CXG sintetizados con distintas condiciones de síntesis y sus correspondientes catalizadores.

Muestra	$S_{BET}$	$V_{poro}$	$V_{micro}$	$V_{meso}$	$d_{poro}$
	$m^2 \cdot g^{-1}$	$cm^3 \cdot g^{-1}$			nm
CXG-RC-50	534	1,07	0,11	0,96	11,7
CXG-RC-800	528	1,79	0,15	1,64	23,1
CXG-RC-1050	405	0,27	0,06	0,22	6,2
CXG-RF-25	554	0,93	0,09	0,82	8,9
CXG-RF-50	534	1,07	0,11	0,96	11,7
CXG-RF-100	176	0,10	0,10	0,00	1,5
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	0,35	0,19	0,16	10,9

Pt/CXG-RC-50	472	0,84	0,13	0,71	10,0
Pt/CXG-RC-800	380	1,08	0,14	0,94	23,5
Pt/CXG-RC-1050	314	0,38	0,14	0,21	11,6
Pt/CXG-RF-25	476	0,84	0,08	0,76	10,9
Pt/CXG-RF-50	472	0,84	0,13	0,71	10,0
Pt/CXG-RF-100	73	0,06	0,04	0,02	-
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	306	0,33	0,14	0,18	11,6

Todos los xerogeles sufren una disminución considerable de su área superficial y de su volumen de poro, lo que en parte se debe a la mayor densidad del material al introducir el metal. No obstante, a pesar de esta disminución, se observa que la fase activa se deposita predominantemente en los mesoporos del CXG, lo que se traduce en una disminución del volumen de mesoporo en la mayoría de los casos, con pérdidas de volumen de hasta un 45%, por ejemplo en el caso del xerogel CXG-RC-800. Resulta curioso el caso del catalizador soportado sobre el xerogel CXG-RC-1050, cuyo volumen de mesoporos aumenta de 0,04 a 0,21 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, contrariamente a lo que debería esperarse. Esto podría deberse al bloqueo parcial de mesoporos anchos y macroporos, con un tamaño mayor de 30 nm (no determinados con el método BJH). En menor medida este fenómeno también se observa en el caso del xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. En general, tras la deposición de la fase activa, los catalizadores mantienen una estructura porosa desarrollada.

La composición superficial de los catalizadores se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las intensidades relativas de las especies se presentan en la [Tabla 5.5](#). Para la mayoría de los catalizadores, la especie Pt<sup>0</sup> es la predominante en la superficie. Sin embargo, hay una importante contribución de Pt oxidado, en forma de Pt<sup>2+</sup> y Pt<sup>4+</sup>. Las menores cantidades de Pt<sup>0</sup> se obtuvieron para los catalizadores preparados con los soportes, CXG-RF-25, CXG-RF-50 y CXG-RF-100. En este caso, su menor orden estructural, junto con una mayor presencia de grupos carboxílicos, son las características que determinan un menor grado de reducción de la fase activa. Otros estudios en la literatura [[Figueiredo, 2006](#)], han resaltado la importancia de la química superficial del soporte, que no sólo juega un papel decisivo durante el proceso de impregnación con el precursor metálico, sino que también influye en el estado de oxidación de la fase activa.

Tabla 5.5. Estado de oxidación obtenido mediante XPS

Catalizador	XPS (% at.)		
	Pt <sup>0</sup>	PtO	PtO <sub>2</sub>
Pt/CXG-RC-50*	40,1	45,3	14,6
Pt/CXG-RC-800	65,6	26,8	7,6
Pt/CXG-RC-1050	66,8	16,3	16,9
Pt/CXG-RF-25	48,0	41,2	10,8
Pt/CXG-RF-50*	40,1	45,3	14,6
Pt/CXG-RF-100	43,5	33,2	23,3
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	57,8	37,6	4,6

\*mismo catalizador

En la [Figura 5.5](#) se muestran algunas micrografías TEM representativas de los catalizadores de Pt/CXG. Como se puede ver, los catalizadores presentaron una distribución de tamaño unimodal y muy cercana a los valores determinados mediante XRD, que se muestran a continuación. En general, los catalizadores muestran una distribución homogénea de partículas, con presencia de algunos aglomerados.

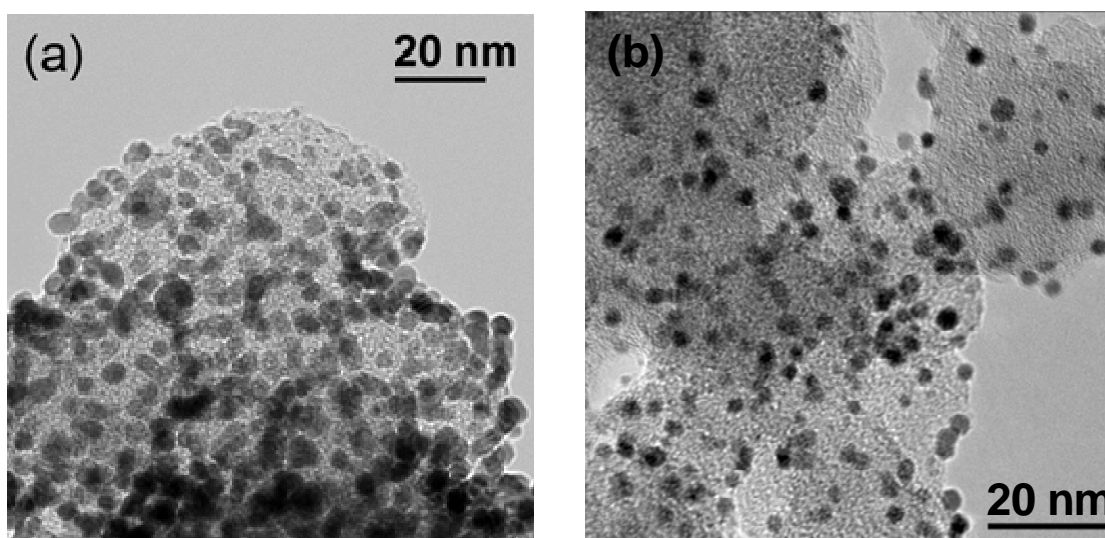


Figura 5.5. Micrografías TEM para los catalizadores: (a) Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT (b) Pt/CXG-RC-800.

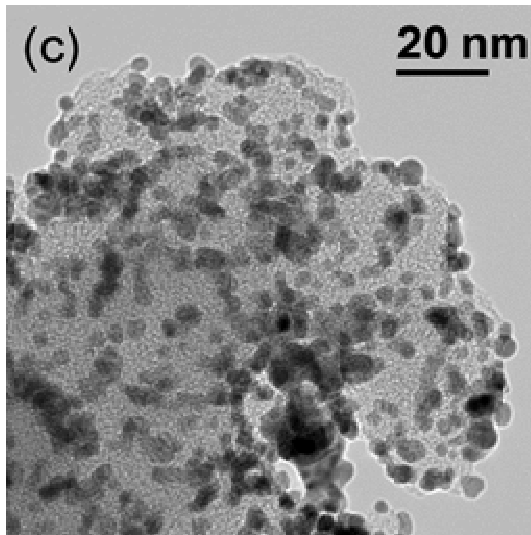


Figura 5.5 (c) Micrografía TEM para el catalizador Pt/CXG-RC-1050.

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados se estudiaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 5.7 se muestran los difractogramas de los distintos catalizadores objeto de estudio, donde claramente se observan los picos correspondientes a las distintas caras cristalográficas del Pt.

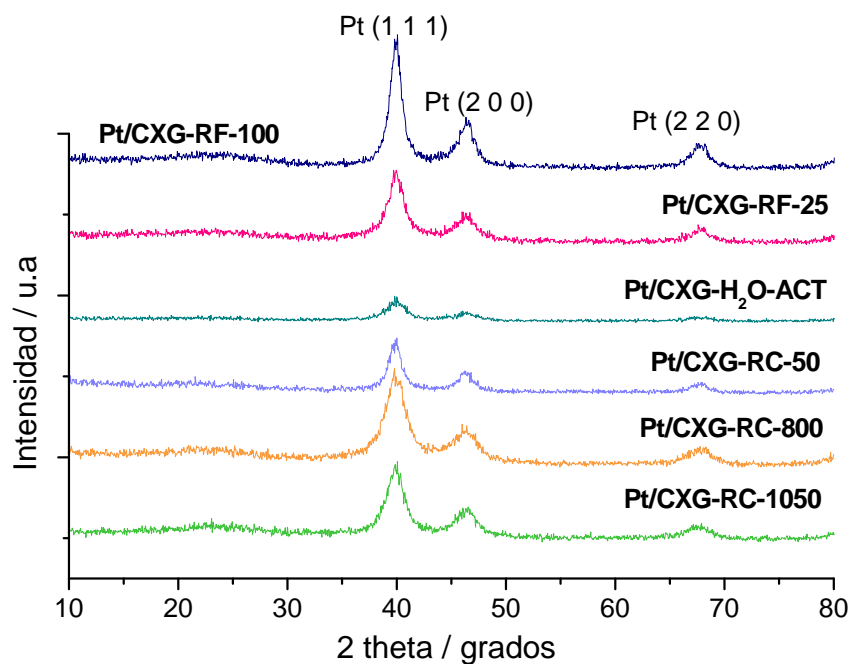


Figura 5.7. Difractogramas de los catalizadores sintetizados sobre los distintos xerogeles de carbono obtenidos.

Los tamaños de cristal de Pt calculados a partir del pico [2 2 0] mediante la ecuación de Scherrer se resumen en la [Tabla 5.6](#), en la que también se muestra la cantidad de Pt depositada, analizada mediante ICP-AES.

**Tabla 5.6.** Tamaño de cristal de Pt determinado mediante XRD y porcentaje de Pt determinado mediante ICP-AES para los catalizadores preparados.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt (nm)	% en peso de Pt
Pt/CXG-RC-50	5,3	16,9
Pt/CXG-RC-800	3,6	17,9
Pt/CXG-RC-1050	3,7	18,6
Pt/CXG-RF-25	5,1	19,9
Pt/CXG-RF-50	5,3	16,9
Pt/CXG-RF-100	5,2	15,8
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	3,6	20,5

Los tamaños de cristal determinados mediante XRD se encuentran en el intervalo entre 3,4 y 5,2 nm, siendo menores en el caso de utilizar xerogeles sintetizados con relaciones resorcinol/carbonato elevadas, es decir, CXG-RC-800, CXG-RC-1050 y CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. Ni el área superficial ni el contenido superficial en oxígeno de los xerogeles explican la tendencia en el tamaño de cristal de Pt, por lo que dichas diferencias se deben a la distinta estructura de los xerogeles obtenidos. Según se ha descrito en la literatura [[Aricò, 2003](#)], la nucleación y el crecimiento de los cristales de Pt tiene lugar preferiblemente en los sitios de carbono que contienen defectos. En este caso, los mayores tamaños de cristal se obtienen para los soportes con una mayor densidad de defectos, que como se expuso en el Capítulo 3, son los xerogeles con una menor señal C-C del espectro C1s XPS y mayores valores de  $I_D/I_G$  determinados por espectroscopía Raman.

### **5.3. INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN Y EL DOPADO DE LOS XEROGELES DE CARBONO**

La química superficial del soporte ha demostrado ser determinante no sólo en la impregnación del precursor metálico, sino también en la mejora de la actividad del catalizador. Por esta razón, se sintetizaron catalizadores de Pt sobre algunos de los xerogeles funcionalizados con O, N y S.

#### **5.3.1. Funcionalización con oxígeno**

El xerogel CXG-RC-800, sometido a tratamientos de funcionalización mediante oxidación, se escogió como soporte para analizar el efecto de la funcionalización con oxígeno en las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

En la [Tabla 5.7](#) se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por fisisorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores sintetizados. A partir del análisis de las isotermas de adsorción, se calculó tanto el área superficial específica (mediante la ecuación BET) como el volumen de mesoporo de los catalizadores y tamaño medio de poro (calculados mediante el método BJH).

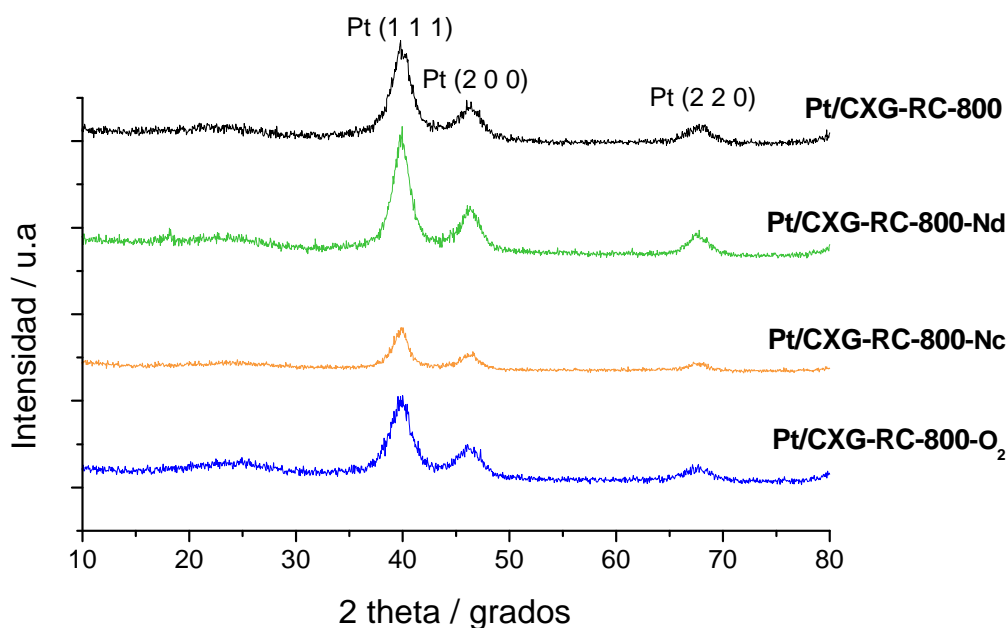
**Tabla 5.7.** Propiedades texturales de los CXG funcionalizados mediante oxidación y sus correspondientes catalizadores.

Muestra	S <sub>BET</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	d <sub>poro</sub>
	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>			nm
CXG-RC-800	528	1,79	0,15	1,64	23,3
CXG-RC-800-Nd	506	1,75	0,11	1,64	23,4
CXG-RC-800-Nc	441	1,79	0,14	1,65	23,0
CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	604	1,82	0,16	1,66	22,3
Pt/CXG-RC-800	380	1,08	0,14	0,94	23,5
Pt/CXG-RC-800-Nd	349	1,27	0,11	1,16	25,5
Pt/CXG-RC-800-Nc	391	1,33	0,14	1,19	24,9
Pt/CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	465	1,34	0,17	1,17	22,1

Tras la deposición del Pt, el área superficial específica del sólido disminuye, así como el volumen de poro. Particularmente se observa una clara disminución del volumen de mesoporo, lo que indica que el Pt se aloja preferentemente en los

mesoporos. El volumen de microporo, por el contrario, permanece constante o incluso aumenta ligeramente.

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados se estudiaron mediante difracción de rayos X. En la [Figura 5.7](#) se muestran los difractogramas de los distintos catalizadores objeto de estudio.



**Figura 5.7.** Difractogramas de los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con oxígeno.

Los tamaños de cristal de Pt calculados a partir del pico [2 2 0] mediante la ecuación de Scherrer se resumen en la [Tabla 5.8](#), en la que también se muestra la cantidad de Pt depositada, analizada mediante ICP-AES.

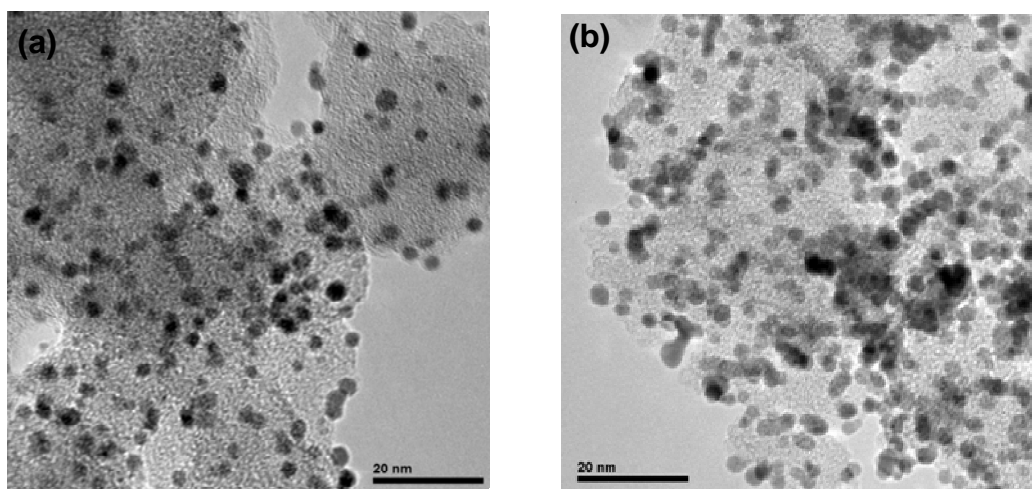
**Tabla 5.8.** Tamaño de cristal de Pt determinado mediante XRD y porcentaje de Pt determinado mediante ICP-AES para los catalizadores preparados.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt (nm)	% en peso de Pt
Pt/CXG-RC-800	3,6	17,9
Pt/CXG-RC-800-Nd	4,1	19,5
Pt/CXG-RC-800-Nc	5,7	21,9
Pt/CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	2,4	17,6



El tamaño de cristal de Pt se encuentra en el intervalo entre 2,4 y 5,7 nm. La funcionalización con ácido nítrico, particularmente cuando se emplea concentrado, produce un aumento del tamaño de cristal, de 3,6 nm (del catalizador soportado sobre el xerogel de partida sin funcionalizar) a 4,1 y 5,7 nm (de los catalizadores soportados en los xerogel oxidados con ácido nítrico diluido y concentrado, respectivamente). Este hecho puede deberse a la gran cantidad de grupos superficiales oxigenados, en particular de tipo carboxílico que repelen al precursor metálico (cargado negativamente), provocando su aglomeración. Por otro lado, la funcionalización con oxígeno da lugar a un catalizador con un menor tamaño de cristal, 2,4 nm, lo que podría deberse a la mayor presencia de grupos de tipo básico (carbonilos/quinonas), lo que favorece una mayor dispersión metálica de las partículas de Pt, impidiendo su aglomeración. En la [Tabla 5.8](#) se presenta asimismo la cantidad de metal depositada, analizada por ICP-AES. Los materiales preparados presentaron valores de carga de Pt entre un 17 y un 22 % en peso, próximos a la carga nominal (20 % Pt en peso).

En la [Figura 5.8](#) se muestran algunas de las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores soportados sobre los xerogel funcionalizados con oxígeno. La [Figura 5.9 \(a\)](#) muestra una imagen TEM del catalizador Pt/CXG-RC-800 (sin funcionalizar). En ella se observa cómo las partículas metálicas aparecen bien dispersas en general, con alguna presencia de partículas aglomeradas. La funcionalización con ácido nítrico diluido, [Figura 5.9 \(b\)](#), presenta una dispersión similar, con una presencia notable de partículas aglomeradas.



**Figura 5.8.** Micrografías TEM (escala 20 nm) para los catalizadores: (a) Pt/CXG-RC-800 (b) Pt/CXG-RC-800-Nd;

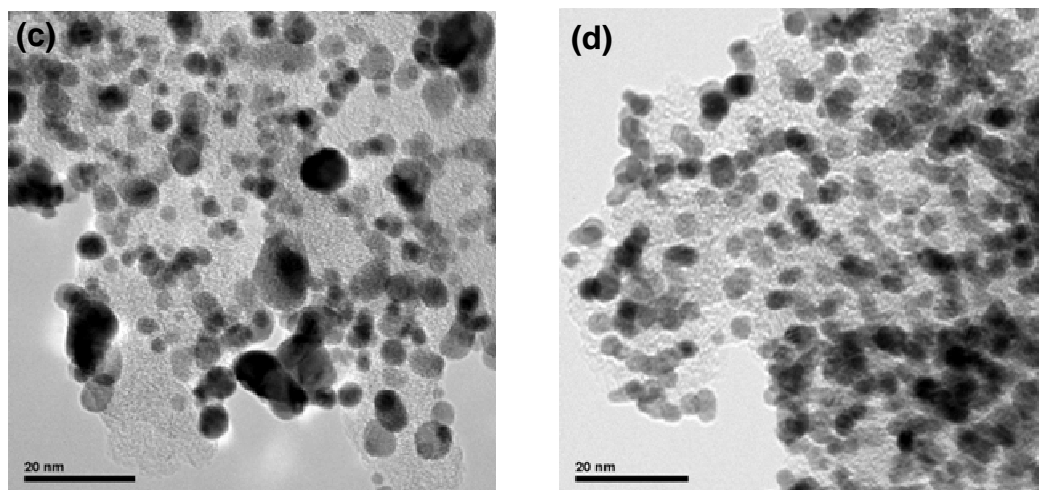


Figura 5.8. Micrografías TEM (escala 20 nm) para los catalizadores: (c) Pt/CXG-RC-800-Nc y (d) Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>.

Una excesiva cantidad de grupos funcionales de tipo ácido, generados mayoritariamente con la funcionalización con ácido nítrico, provocan una fuerte aglomeración de las partículas metálicas, lo que conduce a un mayor crecimiento de las mismas, como se observa en la [Figura 5.9 \(c\)](#), para el catalizador Pt/CXG-RC-800-Nc, en concordancia con los resultados obtenidos del XRD. La funcionalización con oxígeno gas, Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>, en cierto modo, consigue distribuir mejor las partículas por el soporte, pero también da lugar a núcleos de partículas aglomeradas. La funcionalización con oxígeno gas da lugar a la creación más selectiva hacia grupos funcionales de tipo básico, más estables térmicamente, tales como carbonilos/quinonas, que sirven de anclaje a las partículas de Pt, lo que resulta en una mejor dispersión de la fase activa [[Hernández-Fernández, 2010](#)].

### 5.3.2. Dopado con nitrógeno

El dopado con nitrógeno de materiales carbonosos se ha llevado a cabo con el fin de mejorar la actividad y durabilidad de los catalizadores, cuyas propiedades físico-químicas se analizarán a continuación.

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados se estudiaron mediante difracción de rayos X. En la [Figura 5.10](#) se muestran los difractogramas de los distintos catalizadores objeto de estudio.

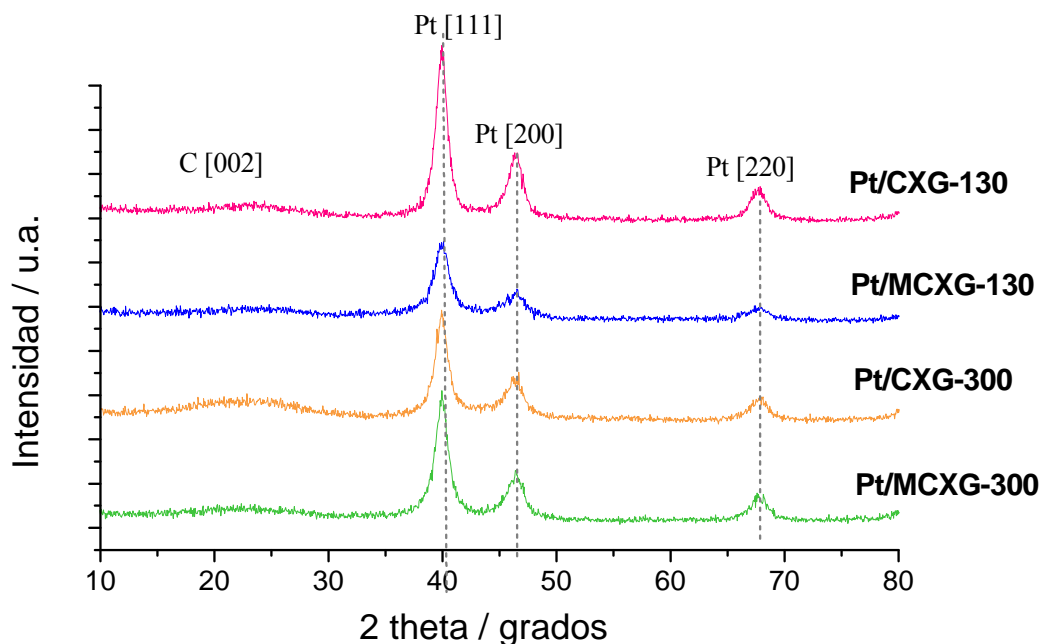


Figura 5.9. Difractogramas de los catalizadores soportados sobre xerogeles dopados con nitrógeno.

Los tamaños de cristal de Pt, mostrados en la [Tabla 5.9](#), se encuentran en el intervalo entre 4,3 y 5,5 nm. Los porcentajes de Pt se aproximan al 20% en peso nominal, siendo ligeramente bajos en el caso del catalizador soportado sobre el xerogel CXG-300.

Tabla 5.9. Tamaño de cristal de Pt determinado mediante XRD y porcentaje de Pt determinado mediante ICP-AES para los catalizadores preparados.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt (nm)	% en peso de Pt
Pt/CXG-130	5,9	20,7
Pt/CXG-300	5,4	15,0
Pt/MCXG-130	4,3	18,9
Pt/MCXG-300	5,5	16,7

El dopado con N disminuye el tamaño de cristal en nuestro caso tan sólo en el caso de emplear el xerogel en relación R/C = 130, lo que podría deberse a su mayor área superficial, contribuyendo a una mejor dispersión de las partículas metálicas y favoreciendo así un menor tamaño de cristal. La disminución del tamaño de cristal con el dopado con N ya ha sido descrita previamente en la literatura [[Zhou, 2009](#); [Shao,](#)

2007]. Algunos autores han propuesto que la presencia de una función nitrogenada en el soporte carbonoso, proporciona pares libres de electrones en el sitio del N, en un orbital  $sp^2$  en el plano del anillo de carbono. Estos sitios de nitrógeno son menos electronegativos que los sitios que contienen oxígeno, y que suelen predominar en los materiales carbonosos sin dopar. Durante la síntesis, se cree que el Pt se ancla más fuertemente en los sitios piridínicos, evitando que las partículas metálicas sintericen y se aglomeren [Roy, 1997]. Otros autores atribuyen el menor tamaño de cristal al hecho de que los átomos de Pt se confinan en los sitios en los que el N sustituye al C, en los que tiene lugar la nucleación de las nanopartículas de Pt [Endo, 2003; Jiang, 2003].

En la Figura 5.10 se muestran algunas de las micrografías TEM obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores soportados sobre los xerogel funcionalizados con nitrógeno y sus análogos sin dopar. En el caso del catalizador sin dopar Pt/CXG-130, Figura 5.10 (a), se observa la presencia de partículas de Pt aglomeradas. Además se aprecia que la morfología del xerogel es muy compacta y densa, lo que concuerda con su estructura microporosa, analizada por fisisorción de nitrógeno, y que probablemente sea la responsable de la mala dispersión observada. El catalizador soportado sobre el xerogel dopado con nitrógeno en proporción R/C = 130, Pt/MCXG-130, mostrado en la Figura 5.10 (b), dispersa mejor las partículas de Pt, que presentan un tamaño homogéneo. Por último el catalizador soportado sobre el xerogel dopado con nitrógeno y en proporción R/C = 300, Pt/MCXG-300, presentó una buena distribución de partículas de Pt en la superficie del soporte, si bien se observan aglomeraciones o agrupaciones de partículas.

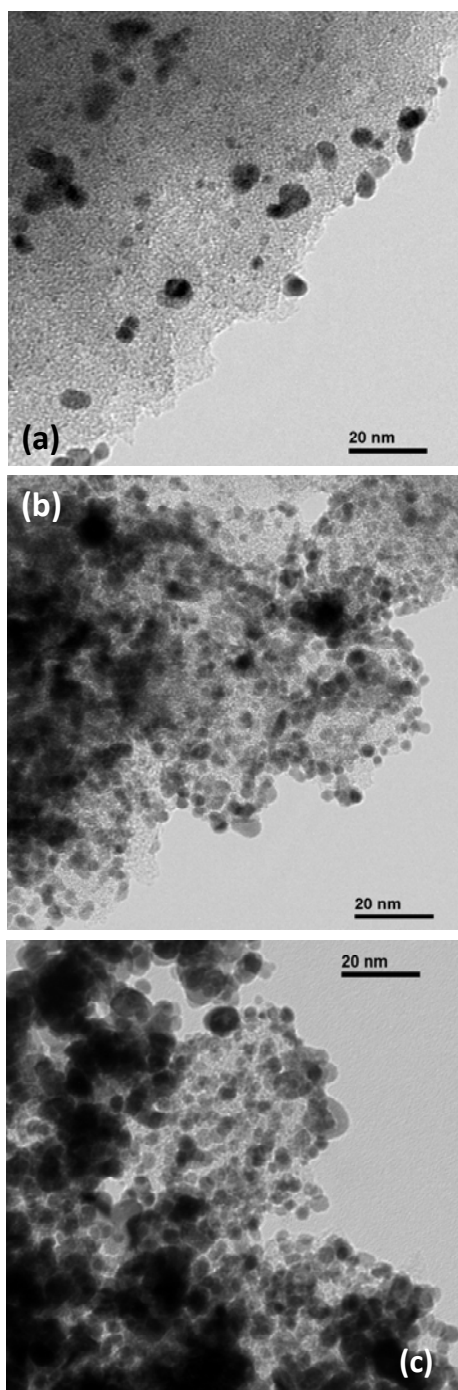


Figura 5.10. Micrografías TEM para los catalizadores: (a) Pt/CXG-130; (b) Pt/MCXG-130; (c) Pt/MCXG-300.

### 5.3.3. Funcionalización con azufre

A continuación se analizará el efecto de la funcionalización con azufre de los xerogeles de carbono en las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores se analizaron mediante fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El contenido en metal se determinó mediante termogravimetría en aire.

En la [Tabla 5.10](#) se muestran los valores de área superficial y volumen de poro extraídos de las isothermas de adsorción de nitrógeno (no mostradas) para los CXG dopados con azufre, así como para los catalizadores soportados sobre estos últimos.

**Tabla 5.10.** Propiedades texturales de los CXG funcionalizados con S y sus respectivos catalizadores.

Muestra	S <sub>BET</sub>	V <sub>poro</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	d <sub>poro</sub>
	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>			nm
CXG-0%-S	528	1,79	0,15	1,64	23
CXG-1%-S	544	1,77	0,14	1,59	22
CXG-3%-S	464	1,56	0,09	1,38	22
CXG-5%-S	413	1,55	0,06	1,43	22
CXG-7%-S	328	1,46	0,03	1,36	22
Pt/CXG-0%-S	380	1,08	0,14	0,94	23
Pt/CXG-1%-S	386	1,22	0,11	1,11	22
Pt/CXG-3%-S	373	1,19	0,10	1,09	22
Pt/CXG-5%-S	326	1,11	0,07	0,94	21
Pt/CXG-7%-S	331	1,12	0,07	0,95	21

Tras la deposición de la fase activa, al igual que ocurría en otros catalizadores previamente estudiados, el área superficial y el volumen de poro del xerogel disminuyen considerablemente. El Pt se aloja predominantemente en los mesoporos, lo que se deduce de la disminución del volumen de mesoporo.

Los tamaños de cristal de Pt calculados aplicando la ecuación de Scherrer al pico (2 2 0) se muestran en la [Tabla 5.11](#). Salvo en el caso del catalizador con un 1% de azufre (4,7 nm), parece que el dopado con azufre da lugar a menores tamaños de cristal (< 3,5 nm). No obstante, no existe una relación lineal entre el tamaño de cristal y el

porcentaje de azufre introducido. Kim *et al.* ya demostraron que la presencia de azufre en forma de grupos tiol (R-SH) en nanotubos de carbono, reduce el tamaño de cristal de Pt [Kim, 2006], gracias a que favorece una elevada dispersión de las partículas del precursor metálico. En este caso, los grupos introducidos no son del mismo tipo, pero parece que una cierta presencia de azufre, favorece una disminución del tamaño de cristal, hecho también observado por Roy *et al.* [Roy, 1996]. En todos los casos, los porcentajes de Pt se aproximan al 20% en peso nominal.

**Tabla 5.11.** Tamaño de cristal de Pt determinado mediante XRD y porcentaje de Pt determinado mediante TGA-aire para los catalizadores preparados.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt (nm)	% en peso de Pt
Pt/CXG-0%-S	3,6	17,9
Pt/CXG-1%-S	4,7	20,9
Pt/CXG-3%-S	2,8	20,6
Pt/CXG-5%-S	3,5	21,2
Pt/CXG-7%-S	< 2	20,6

En la [Figura 5.11](#) se muestran algunas de las micrografías obtenidas mediante TEM de los catalizadores soportados sobre los xerogeles funcionalizados con azufre, junto con los correspondientes histogramas de distribución de tamaño de partícula de Pt. La distribución de tamaño de partícula es similar para todos los catalizadores, centrándose alrededor de 3,5 nm, independientemente del porcentaje de azufre. La dispersión metálica parece mejorar conforme aumenta el porcentaje de azufre, hecho también comprobado previamente por Kim *et al.* [Kim, 2006]

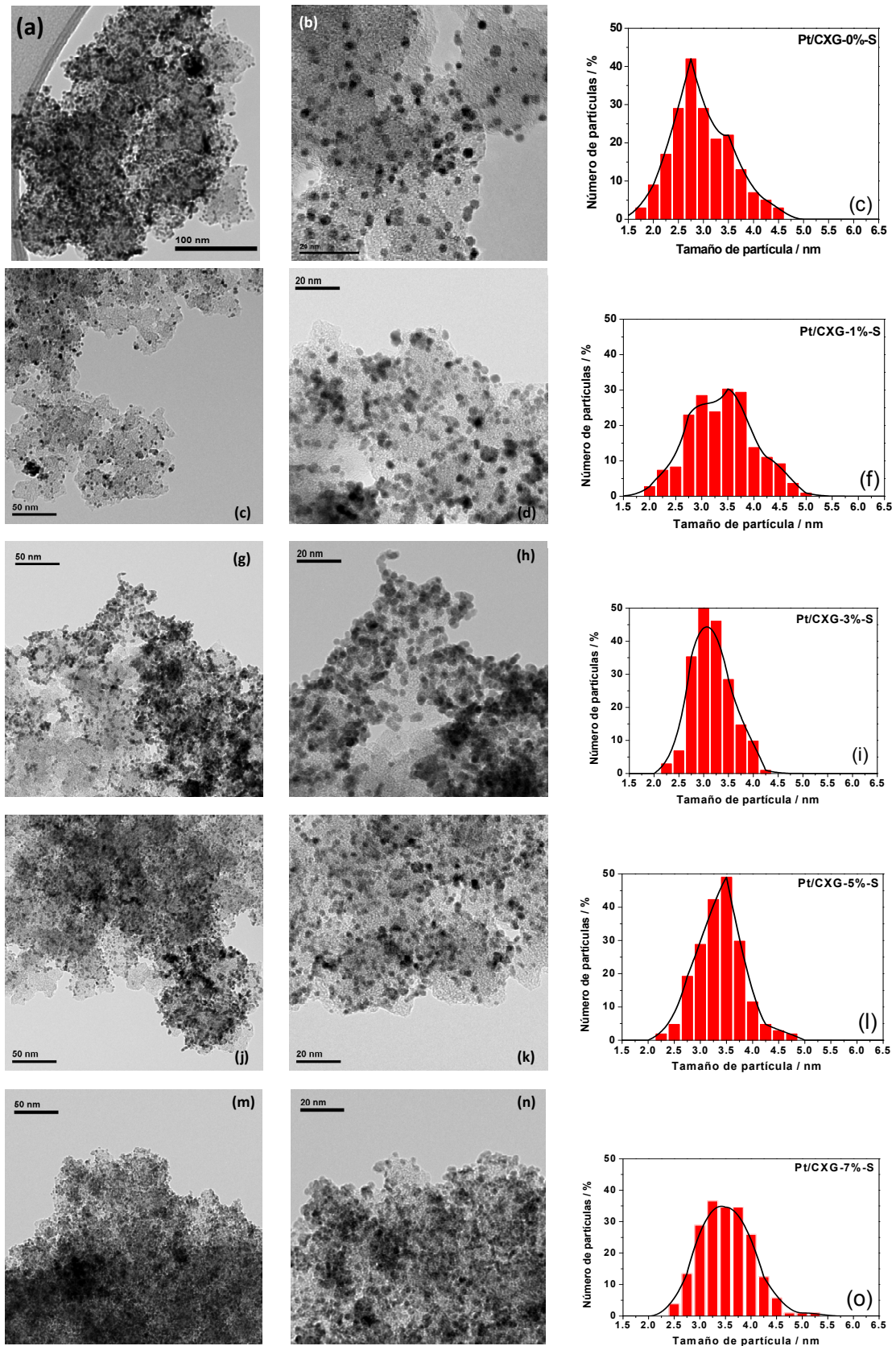


Figura 5.11. Micrográficas TEM para los catalizadores: (a) y (b) Pt/CXG-0%-S; (d) y (e) Pt/CXG-1%-S; (g) y (h) Pt/CXG-3%-S; (j) y (k) Pt/CXG-5%-S; (m) y (n) Pt/CXG-7%-S. Distribuciones de tamaños de partícula de Pt para (c) Pt/CXG-0%-S; (f) Pt/CXG-1%-S; (i) Pt/CXG-3%-S; (l) Pt/CXG-5%-S; (o) Pt/CXG-7%-S.

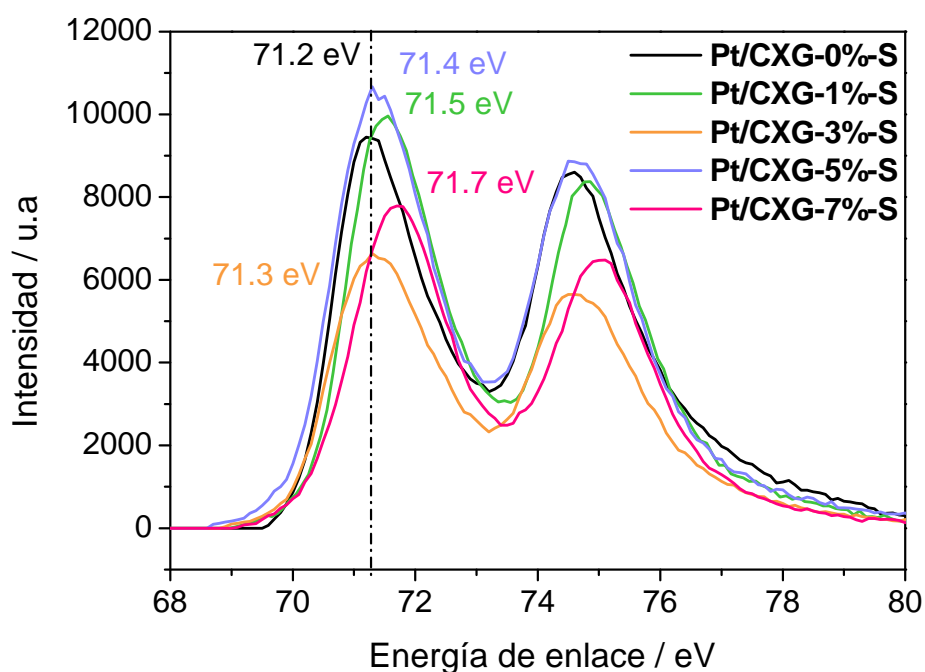


La composición superficial de los catalizadores se analizó mediante XPS. Las cantidades relativas de cada especie se presentan en la [Tabla 5.12](#). Para la mayoría de los catalizadores, la especie  $Pt^0$  es la predominante en la superficie, con contribuciones entre el 61 y el 70%. Sin embargo, hay una importante contribución de Pt oxidado, en forma de  $Pt^{2+}$  y  $Pt^{4+}$ , con contribuciones alrededor del 25% para  $Pt^{2+}$  y entre un 6 y 14% para  $Pt^{4+}$ .

**Tabla 5.12.** Deconvolución de la señal de Pt  $4f_{7/2}$  de los diferentes catalizadores preparados.

Catalizador	Pt $4f_{7/2}$		
	Pt	PtO	PtO <sub>2</sub>
Pt/CXG-0%-S	63,6	26,8	9,6
Pt/CXG-1%-S	61,0	24,8	14,2
Pt/CXG-3%-S	70,0	23,4	6,6
Pt/CXG-5%-S	63,3	26,4	10,3
Pt/CXG-7%-S	60,9	27,0	12,1

La funcionalización con azufre del soporte no produce grandes cambios en la composición del catalizador, salvo en el caso de emplear un 3% de azufre. En este caso, el porcentaje de Pt reducido aumenta considerablemente. Además se observa un ligero desplazamiento del pico de Pt4f hacia mayores energías de enlace, conforme aumenta el porcentaje de S, como se muestra en la [Figura 5.13](#).



**Figura 5.12.** Señal Pt4f del espectro XPS para los catalizadores de Pt soportados en xerogeles funcionalizados con distintos porcentajes de azufre.

Kim *et al.* [Kim, 2006] describieron que la interacción entre el S y la superficie del metal, modifica el estado electrónico de la superficie del metal y de los átomos de S, haciendo variar la energía de enlace registrada en el XPS. Este desplazamiento se puede atribuir a dos factores principalmente: al efecto del tamaño de partícula, y al efecto del ligando. Algunos estudios han mostrado la relación entre el tamaño de partícula y el desplazamiento de la energía de enlace, describiendo que la energía de enlace se desplaza a mayores energías, conforme disminuye el tamaño de partícula [Cheung, 1984]. Otro efecto que desplaza la energía de enlace es el efecto ligando, no aplicable en nuestro caso, dado que el azufre se ha introducido como azufre elemental, y no como un compuesto orgánico que contenga azufre, como un alquil-tiol, etc.

## **5.4. CONCLUSIONES**

En este capítulo se han analizado las propiedades físico-químicas de catalizadores de platino soportado sobre xerogeles de carbono.

Las distintas propiedades físico-químicas de los xerogeles de carbono sintetizados en distintas condiciones (variando R/C, R/F y el disolvente), dieron lugar a catalizadores con distintas propiedades físico-químicas. Los catalizadores con los menores tamaños de cristal (alrededor de 3,5 nm) se obtuvieron para los xerogeles con un mayor orden estructural, es decir, aquellos sintetizados con relaciones resorcinol/carbonato elevadas. Estos soportes con mayor orden estructural y mayor porosidad, favorecen la dispersión de la fase activa, minimizando el tamaño de cristal. Por otro lado, los mayores tamaños de cristal se obtuvieron para los soportes con una mayor densidad de defectos, es decir, aquellos sintetizados con baja relación resorcinol/carbonato de sodio, independientemente de la relación resorcinol/formaldehído. Los xerogeles con mayor orden estructural, dan lugar a su vez a los catalizadores con mayores porcentajes de especies metálicas reducidas y con las mejores dispersiones metálicas, por lo que un alto orden estructural se presenta como un parámetro clave para la síntesis de catalizadores soportados en xerogeles de carbono.

Los xerogeles sometidos a tratamientos de funcionalización y dopado también se estudiaron como soporte de catalizadores de Pt. La funcionalización con oxígeno gas da lugar a menores tamaños de cristal, fruto de una mayor presencia de grupos carbonilo/quinona, lo que podría ser ventajoso de cara a la actividad del catalizador. En cambio, la funcionalización con ácido nítrico, bien sea concentrado o diluido, da lugar a catalizadores con mayores tamaños de cristal, debido a la elevada presencia de grupos superficiales de tipo ácido, que dan lugar a una mayor aglomeración de las partículas metálicas.

El dopado con nitrógeno del soporte da lugar a catalizadores con tamaños de cristal ligeramente inferiores a cuando se emplean soportes sin dopar. La dispersión metálica se ve ligeramente favorecida, particularmente en el caso de emplear relaciones molares R/C algo más elevadas ( $R/C = 300$  frente  $R/C = 130$ ).

La funcionalización con azufre favorece una mejor dispersión de las partículas metálicas, así como menores tamaños de cristal. El tratamiento con azufre de los xerogeles

parece más efectivo en términos de dispersión metálica y disminución del tamaño de cristal, que el dopado con nitrógeno, que si bien disminuye un poco el tamaño de cristal, no lo hace tanto como la funcionalización con azufre. Sin embargo, porcentajes elevados de azufre en el soporte, alrededor del 7%, dan lugar a tamaños de cristal excesivamente pequeños, que pueden ser contraproducentes para maximizar la actividad catalítica.

En los siguientes capítulos se estudiará el comportamiento de los catalizadores descritos en este capítulo en las reacciones que tienen lugar en una pila de combustible de metanol directo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de oxidación de metanol (MOR).



---

## **CAPÍTULO 6**

# **XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

---

El objetivo del presente capítulo es evaluar la actividad electrocatalítica de los catalizadores de Pt soportados en xerogeles de carbono, en la reacción de reducción de oxígeno. Se analizará la relación entre su comportamiento electroquímico y las características físico-químicas tanto de los xerogeles de carbono (obtenidos mediante variación de sus condiciones de síntesis, así como sometidos a funcionalización y dopado con O, N y S) como de los catalizadores. El análisis comprenderá el estudio electrocatalítico de la semi-reacción de reducción de oxígeno en una semicelda. Se compararán los resultados obtenidos con xerogeles con catalizadores soportados en un material de carbono comercial.



## 6.1. INTRODUCCIÓN

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) tiene lugar en el cátodo de una pila de combustible, de acuerdo a los siguientes posibles mecanismos [Kinoshita, 1992], recogidos en la Figura 6.1.

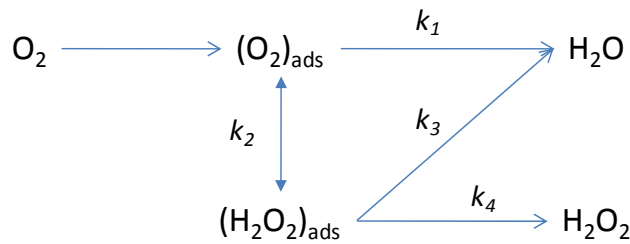
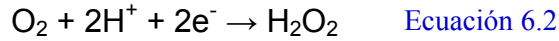
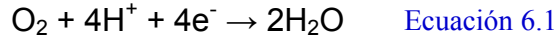


Figura 6.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos de reacción en la electro-reducción de oxígeno.

Actualmente la ORR sigue siendo un reto de cara a la aplicación comercial de las pilas de combustible de electrolito polimérico, incluidas las de metanol directo (DMFCs), debido a la lenta cinética de reducción del O<sub>2</sub> [Brouzgou, 2012; Shao, 2007; Aricò, 2003]. El alto sobrepotencial requerido para llevar a cabo esta reacción reduce la eficiencia energética y la potencia específica de la pila de combustible [Shao, 2007]. El sobrepotencial de una reacción electroquímica es la diferencia entre su potencial de equilibrio termodinámico ( $E_r$ , definido por la ecuación de Nernst) y el potencial al que está operando bajo la acción de una corriente [Zoski, 2007], de acuerdo a la Ecuación 6.3.

$$\eta(i) = E(i) - E_r \quad \text{Ecuación 6.3}$$

El sobrepotencial representa la energía extra requerida para forzar la reacción a una determinada velocidad (o a su equivalente densidad de corriente). La ORR tiene un potencial reversible de 1,23 V vs. RHE (25°C,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ) con sobrepotenciales típicamente alrededor de 0,2-0,3 V. Además, en las DMFCs, la permeación del metanol a través de la membrana, da lugar a la generación de un potencial mixto debido a la competición entre la oxidación de metanol y la reducción de oxígeno por los mismos sitios activos en



el cátodo. Este fenómeno aumenta todavía más el sobrepotencial [Shao, 2007; Antolini, 2008].

La Ecuación 6.4 describe el comportamiento del potencial,  $E$ , frente a la densidad de corriente,  $i$ , en una curva de polarización:

$$E = E_0 - b \cdot \log(i) - R_s \cdot i \quad \text{Ecuación 6.4}$$

donde,

$$E_0 = E_r + b \log(i_0) \quad \text{Ecuación 6.5}$$

En estas ecuaciones  $E_r$  es el potencial reversible,  $i_0$  es la corriente de intercambio,  $b$  es la pendiente de Tafel, y  $R_s$  es la resistencia óhmica en electrodos y electrolito [Srinivasan, 2006].

En una celda, el potencial resultante viene dado por la diferencia entre el potencial del cátodo y el potencial del ánodo (Ecuación 6.6):

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

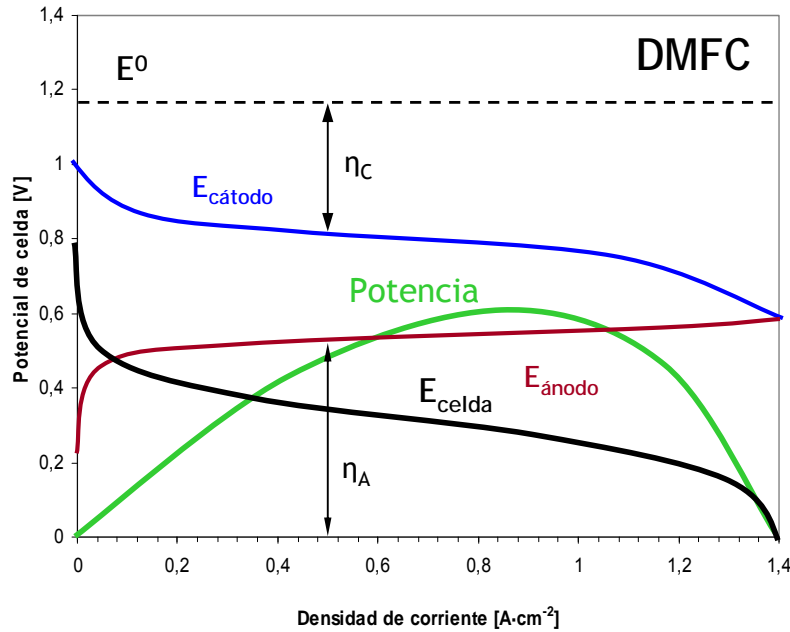
En un electrodo, la densidad de corriente de una reacción redox viene descrita por la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 6.7):

$$j = j_0 [\exp(\alpha_A F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C F \eta / RT)] \quad \text{Ecuación 6.7}$$

siendo  $j_0$  la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha_A$  y  $\alpha_C$  los coeficientes de transferencia para las reacciones anódica y catódica respectivamente, y  $\eta$  el sobrepotencial. Esta ecuación se cumple en condiciones donde la transferencia de carga, es decir, la cinética domina la reacción, esto es a valores bajos de corriente y sobrepotencial, zona de interés de la reacción catódica.

Otro factor limitante es la resistencia a la transferencia de materia, que también conlleva una disminución del potencial, especialmente a altos valores de corriente (bajos potenciales, zona de interés de la reacción anódica) donde el flujo de reactantes por difusión no es suficiente para abastecer las reacciones electroquímicas. A modo de

ejemplo en la [Figura 6.2](#) se representan las curvas típicas para una pila de electrolito polimérico alimentada con metanol.



**Figura 6.2.** Representación esquemática de las curvas de polarización de una monocelda de electrolito polimérico alimentada con  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{aire}$ . Los valores representados son arbitrarios.

Además de las pérdidas por transferencia de carga (a bajas corrientes) y por transferencia de materia (a altas corrientes) la celda experimenta pérdidas debido a la resistencia de carácter óhmico  $R_e$ , cuyo origen se encuentra tanto en la conducción electrónica en los electrodos y en las resistencias de contacto, como en la conducción protónica del electrolito entre ambos electrodos. El potencial de la celda se puede escribir por lo tanto según la [Ecuación 6.8](#):

$$E_{\text{celda}}(j) = E_{\text{cátodo}}(j) - E_{\text{ánodo}}(j) = E^0 - |\eta_{\text{ánodo}}(j)| - |\eta_{\text{cátodo}}(j)| - R_e j \quad \text{Ecuación 6.8}$$

La ORR presenta una corriente de intercambio muy baja, de alrededor de  $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  Pt. Por este motivo, son necesarios catalizadores activos, selectivos y poco costosos para el desarrollo comercial de las DMFCs. Además, debido a la permeación del metanol desde el ánodo al cátodo a través de la membrana, se requiere que dichos catalizadores sean tolerantes al metanol [[Antolini, 2008](#)]. Los catalizadores basados en Pt son los más utilizados en la ORR, dada su elevada actividad y selectividad hacia la

reacción de reducción de oxígeno en medio ácido [Antolini, 2008; Brouzgou, 2012]. Algunos estudios han descrito la utilización de aleaciones de Pt con metales como Co, Ni, Fe o Cr [Mukerjee, 1993; Freund, 1996; Paulus, 2002; Gasteiger, 2005; Baglio, 2006; Antolini, 2007<sup>a</sup> y 2007<sup>b</sup>; Aricò, 2008], que mejoran la actividad intrínseca a través de diversos mecanismos: modificaciones estructurales, factores electrónicos, etc. Por ejemplo, Gasteiger *et al.* [Gasteiger, 2005] demostraron que es posible aumentar la actividad entre dos y cuatro veces con el uso combinado de aleaciones de platino.

Otra vía ampliamente estudiada, particularmente en la última década, es la utilización de catalizadores basados en metales no nobles. Actualmente se pueden clasificar en tres grandes grupos: (i) compuestos de metales de transición (Fe, Co...) basados en complejos macrocíclicos como la porfirina; (ii) carburos y nitruros de metales de transición y (iii) calcogenuros de metales de transición [Brouzgou, 2012]. Estos catalizadores han mostrado actividades similares a las de los catalizadores basados en Pt, aunque su durabilidad todavía está lejos de ser competitiva [Lefèvre, 2009; Choi, 2011; Othman, 2012; Merzougui, 2013].

Otra de las estrategias perseguidas para obtener catalizadores más activos, disminuyendo el coste, es aumentar la utilización de la fase activa. Un modo de conseguirlo es aumentando la dispersión mediante el empleo de soportes [Sharma, 2012] como los nano-materiales de carbono. De hecho, la carga metálica puede reducirse hasta ocho veces al utilizar metales soportados respecto a metales sin soportar, para una misma eficiencia [Ralph, 1997]. El soporte carbonoso tiene un papel más relevante además del de proveer una buena dispersión de las partículas metálicas [Yu, 2007; Xu, 2007]. Todavía es necesaria una profundización en el efecto de las fuertes interacciones metal-soporte sobre la dispersión y la naturaleza electrónica de los sitios activos en el platino. En este sentido son varios los trabajos que han estudiado distintos nano-materiales de carbono como soporte de catalizadores, como los nanotubos de carbono (CNTs) [Gomes, 2004; Sieben, 2013], nanofibras de carbono (CNFs) [Sebastián, 2012], nanoespirales de carbono (CNC) [Lázaro, 2011], carbones mesoporosos ordenados (OMCs) [Calvillo, 2007], y los geles de carbono [Job, 2008; Figueiredo, 2013].

Los geles de carbono (CGs) presentan una estructura principalmente mesoporosa, lo que constituye una ventaja frente a los soportes convencionales (negros de carbono),

con una estructura con una importante contribución de los microporos. Adicionalmente, las propiedades texturales y estructurales de los CGs pueden diseñarse mediante una correcta selección de las condiciones de síntesis. Así se puede obtener un soporte carbonoso de elevada área superficial (lo que permitirá mejorar la dispersión de la fase activa), y con un volumen y tamaño de poros lo suficientemente ancho, que evite problemas difusionales en la pila [Al-Muhtaseb, 2003; Job, 2008]. A este respecto son varios los estudios que han mostrado una mayor actividad de los metales soportados sobre geles de carbono que sobre los negros de carbono comúnmente utilizados [Samant, 2005; Arbizzani, 2007; Job, 2006<sup>c</sup>].

En el presente capítulo se analizará el comportamiento de catalizadores de Pt para la ORR soportados en distintos xerogeles de carbono, y cómo influyen éstos en la actividad del catalizador.

## **6.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE LOS XEROGELLES DE CARBONO**

La naturaleza del soporte influye directamente en las características del catalizador. En el presente capítulo se analiza la influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono en la actividad de los catalizadores.

La actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se estudió mediante curvas de polarización como se puede ver en la [Figura 6.3](#). Las medidas se llevaron a cabo en un sistema de semi-celda, un electrodo de trabajo de difusión de gas, con flujo continuo de oxígeno, usando una disolución 0,5M de ácido sulfúrico como electrolito y a una temperatura de 25 °C. Para el estudio de la influencia del soporte se seleccionaron sólo aquellos catalizadores con tamaños de cristal alrededor de 3 nm, esto es, Pt/CXG-RC-800, Pt/CXG-RC-1050 y Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT.

Las diferencias entre los catalizadores soportados en xerogeles se hacen más evidentes en la zona de altas densidades de corriente, [Figura 6.3 \(a\)](#). El catalizador con la mayor actividad másica ( $A \cdot g^{-1}_{Pt}$ ) es el soportado sobre el xerogel CXG-RC-800. Dadas las similitudes en tamaño de cristal de los tres catalizadores, las diferencias en actividad pueden deberse principalmente al soporte. Este xerogel se caracteriza por un ancho tamaño de poro (23,5 nm) en comparación con otros xerogeles (11,6 nm), así como por un elevado volumen de mesoporo ( $0,94 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ ), además de por un mayor orden estructural y una elevada conductividad eléctrica, que podría ayudar a facilitar el tránsito de electrones. Estos resultados resaltan la importancia tanto de la porosidad como del orden estructural en la actividad electroquímica, lo que podría resultar clave de cara a su uso en un cátodo de una pila de combustible [[Zeng, 2012<sup>a</sup>](#); [Zeng, 2012<sup>b</sup>](#)]. Cabe destacar también, que el catalizador Pt/CXG-RC-800 presenta el mayor porcentaje de Pt reducido, lo que también puede favorecer su mayor actividad, a pesar de su menor ECSA (en comparación con el Pt/CXG-RC-1050), como se muestra en la [Tabla 6.3](#).

Tabla 6.3. Resumen de propiedades de los catalizadores seleccionados para la ORR.

Catalizador	Tamaño cristal Pt	XPS (% at.)			ECSA
	(nm)	Pt <sup>0</sup>	PtO	PtO <sub>2</sub>	(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> <sub>Pt</sub> )
Pt/CXG-RC-800	3,6	66,8	16,3	16,9	39
Pt/CXG-RC-1050	3,7	65,6	26,8	7,6	50
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	3,6	57,8	37,6	4,6	37

Todos los catalizadores presentan pendientes muy similares en la región de baja densidad de corriente, Figura 6.3 (b), es decir, el mecanismo de adsorción de oxígeno es esencialmente el mismo, y se corresponde a un proceso de adsorción de tipo Temkin de acuerdo a los valores calculados de la pendiente de Tafel (entre 71 y 80 mV dec<sup>-1</sup>). Este parámetro electro-cinético evidencia una apropiada dispersión de las nanopartículas con tamaños de cristal similares, alrededor de 3,6 nm, como se observa en la Tabla 6.3. El catalizador Pt/CXG-RC-1050 presenta una ligera mayor actividad, debido a su mayor ECSA.

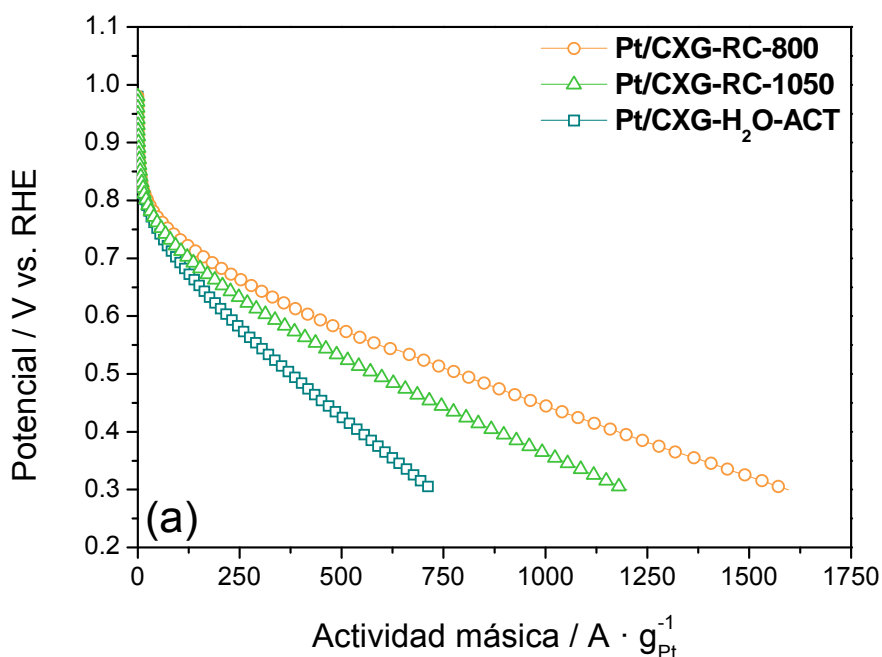


Figura 6.3. (a) Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas.

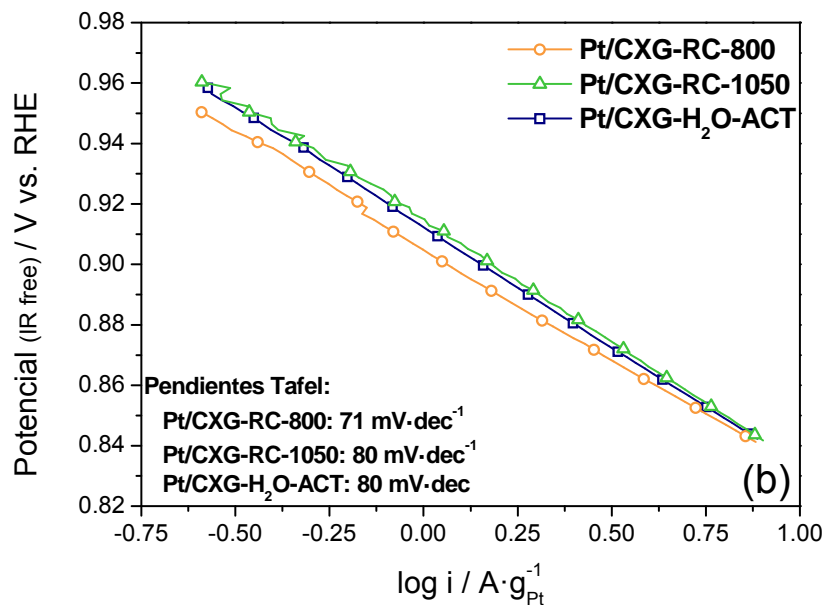


Figura 6.3. (b) Pendientes de Tafel (escala logarítmica).

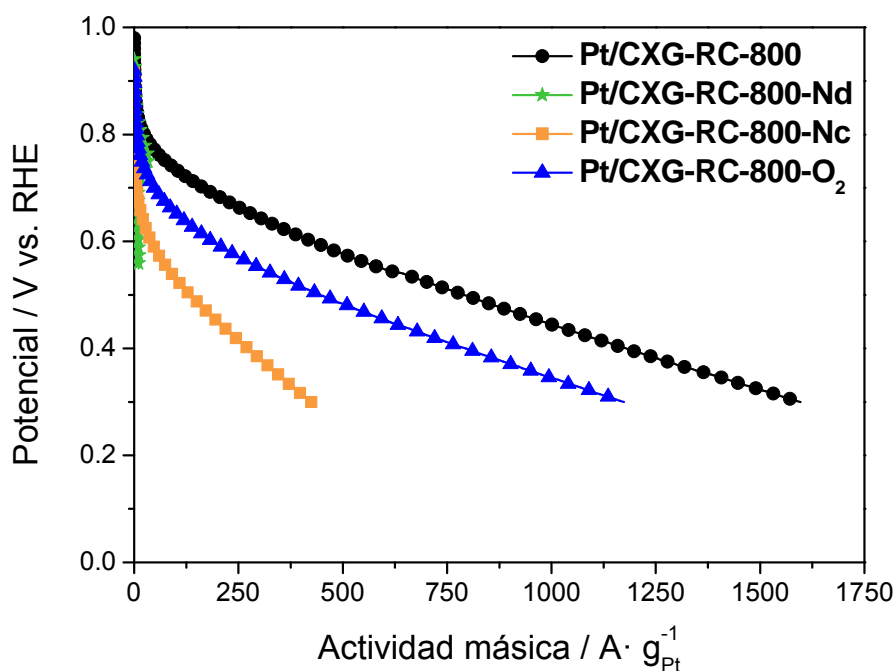
### **6.3. INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN Y EL DOPADO DE LOS XEROGELES DE CARBONO**

La química superficial del soporte ha demostrado ser determinante no sólo en la impregnación del precursor metálico, sino también en la mejora de la actividad del catalizador. Por esta razón, se sintetizaron catalizadores de Pt sobre algunos de los xerogeles funcionalizados con O, N y S.

#### **6.3.1. Funcionalización con oxígeno**

El xerogel CXG-RC-800, sometido a tratamientos de funcionalización mediante oxidación, se escogió como soporte para analizar el efecto de la funcionalización con oxígeno en la ORR.

La actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se estudió mediante curvas de polarización, como se muestra en la [Figura 6.4](#). Las medidas se llevaron a cabo en el mismo sistema de semi-celda descrito anteriormente.



**Figura 6.4.** Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas, en un electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alimentando oxígeno puro a 25 °C para los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con oxígeno.



La mayor actividad catalítica en la ORR se obtuvo para el catalizador soportado sobre el xerogel sin funcionalizar, Pt/CXG-RC-800. La funcionalización del soporte tiene un efecto negativo en la actividad del catalizador, debido probablemente al aumento del carácter hidrofílico del soporte, que favorece la inundación del electrodo con agua, haciendo disminuir las prestaciones de los catalizadores, particularmente en el caso del catalizador Pt/CXG-RC-800-Nd, que presentó una acusadísima caída de la actividad desde el inicio del experimento. Además, la disminución de la conductividad del soporte con la funcionalización (debido a un peor contacto entre los granos del material como ya se vio en el Capítulo 3 de esta tesis), dificulta el flujo de electrones puestos en juego en la reducción de oxígeno, disminuyendo las prestaciones del catalizador. Es destacable también que la funcionalización del soporte, da lugar a catalizadores con tamaños de cristal tanto por encima del óptimo determinado por Kinoshita [Kinoshita, 1990], (en el caso de funcionalizar con ácido nítrico, 4,1 nm y 5,7 nm), como por debajo (2,4 nm, en el caso de funcionalizar con oxígeno gas), lo que contribuye a que estos materiales presenten menores prestaciones en la ORR.

Analizando con más detalle la zona de altos potenciales se calcularon las pendientes de Tafel. Este estudio se omitió para el catalizador Pt/CXG-RC-800-Nd, debido a la abrupta caída de actividad que presentó. Como se observa en la [Tabla 6.4](#), la funcionalización del soporte hace disminuir el área superficial electroactiva de los catalizadores, como consecuencia de una peor dispersión metálica, como se observó mediante TEM, lo que también hace disminuir la actividad hacia la ORR de los catalizadores.

**Tabla 6.4.** Resumen de propiedades de los catalizadores seleccionados para la ORR

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt	Pendiente Tafel	ECSA
	nm	mV/dec	m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> Pt
Pt/CXG-RC-800	3,6	73	39
Pt/CXG-RC-800-Nd	4,1	-	33
Pt/CXG-RC-800-Nc	5,7	85	27
Pt/CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	2,4	91	37

- valor no calculable

Los catalizadores soportados sobre los xerogeles funcionalizados presentan pendientes de Tafel considerablemente superiores a los del catalizador soportado sobre

el xerogel sin funcionalizar. Esto indica que el mecanismo de adsorción de oxígeno es distinto cuando las partículas metálicas están bien dispersas, respecto a cuándo se encuentran formando aglomerados [Damjanovic, 1967].

Como se observa en la Figura 6.5, en la zona de altos potenciales, el catalizador soportado sobre el xerogel sin funcionalizar, Pt/CXG-RC-800, sigue presentando la mayor actividad. Por otro lado, el catalizador soportado sobre el xerogel funcionalizado con oxígeno, Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub> con similares propiedades físico-químicas, presenta una actividad ligeramente menor (fruto de su menor tamaño de cristal y de su peor dispersión metálica).

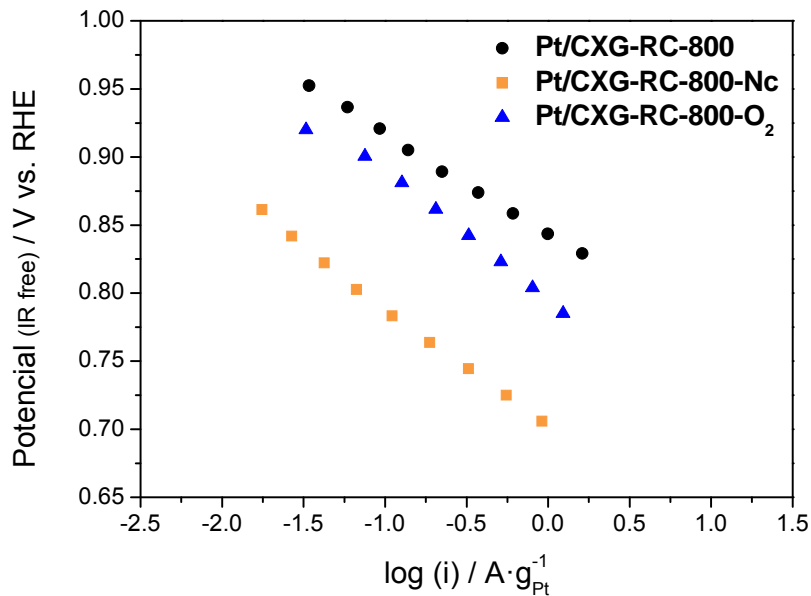
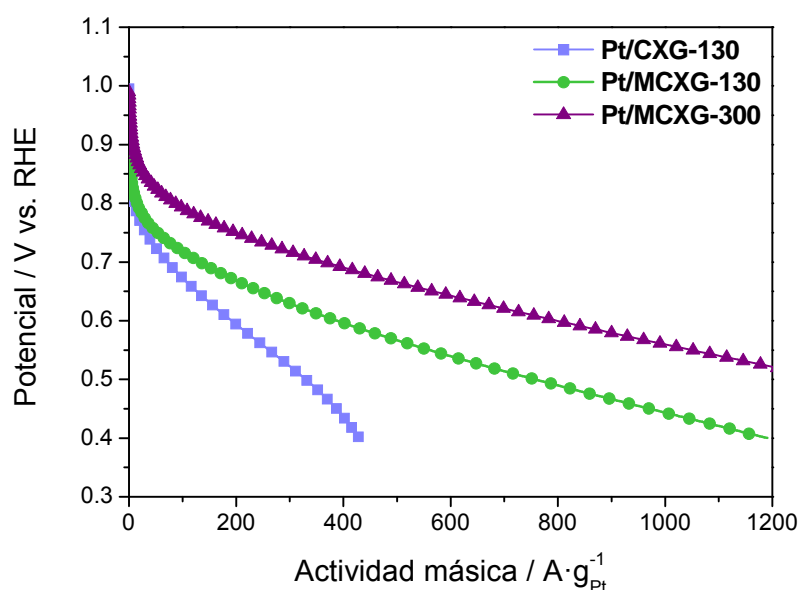


Figura 6.5. Representación de las curvas de Tafel a baja densidad de corriente para los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con oxígeno.

### 6.4.2. Dopado con nitrógeno

El dopado con nitrógeno de materiales carbonosos se ha llevado a cabo con el fin de mejorar la actividad y durabilidad de los catalizadores, cuyas propiedades físico-químicas se analizarán a continuación.

Al igual que en apartados anteriores, la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se estudió mediante curvas de polarización en un sistema de semi-celda, en las mismas condiciones previamente descritas, como se muestra en la [Figura 6.6](#).



**Figura 6.6.** Curvas de polarización para los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con nitrógeno.

Ambos catalizadores soportados sobre los xerogeles dopados con N, presentan mayor actividad que el catalizador soportado sobre el xerogel sin dopar, indicando un efecto positivo del dopado con N en la actividad catalítica. El catalizador más activo es el soportado sobre el xerogel MCXG-300, Pt/MCXG-300, que posee un mayor contenido atómico en N, además de un menor contenido en nitrógeno cuaternario, como se observa en la [Tabla 6.5](#), en la que se muestran los resultados de la deconvolución del orbital N1s.

Tabla 6.5. Porcentaje atómico de los distintos grupos de la banda N1s.

Xerogel de carbono	% N (atómico)	N-6	N-5	N-Q	N-O
		N-Piridinas	N-piridona	N-Cuaternario	N <sub>oxidado</sub>
MCXG-130	3,4	28,4	27,6	38,7	5,3
MCXG-300	4,5	33,9	33,9	19,8	12,4

De acuerdo a estudios publicados en la literatura [Matter, 2006], la mayor actividad de los catalizadores dopados con N se debe a los sitios nitrogenados que se localizan en los bordes de los átomos de carbono, como es el caso del N-piridínico y del nitrógeno en forma de N-piridona presentes en mayor cantidad en el xerogel MCXG-300, ver Tabla 6.5. Según estudios descritos en la literatura sobre nanofibras de carbono dopadas con N, la mayor actividad hacia la ORR de los catalizadores dopados con N se atribuye también a la reducción del sobrepotencial de la reacción de reducción de oxígeno. Los intermedios de la reacción, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se adsorben más fuertemente en los sitios nitrogenados, lo que favorece su descomposición de un modo más rápido [Maldonado, 2005].

Como se observa en la Tabla 6.6, la funcionalización con nitrógeno del soporte aumenta el área superficial electroactiva de los catalizadores, como consecuencia de una mejor dispersión metálica, como se observó mediante TEM.

Tabla 6.6. Resumen de propiedades de los catalizadores seleccionados para la ORR

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt	Pendiente Tafel	ECSA
	nm	mV/dec	m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> Pt
Pt/CXG-130	5,9	77	14
Pt/CXG-300	5,4	-	-
Pt/MCXG-130	4,3	82	22
Pt/MCXG-300	5,5	81	29

- datos no disponibles

Los catalizadores soportados sobre los xerogeles funcionalizados con N presentan pendientes de Tafel, representadas en la Figura 6.7, muy similares y algo superiores a las del catalizador soportado sobre el xerogel sin funcionalizar. Nuevamente se observa como el catalizador Pt/MCXG-300 presenta la mayor actividad, claramente superior a las de los otros dos catalizadores ensayados.

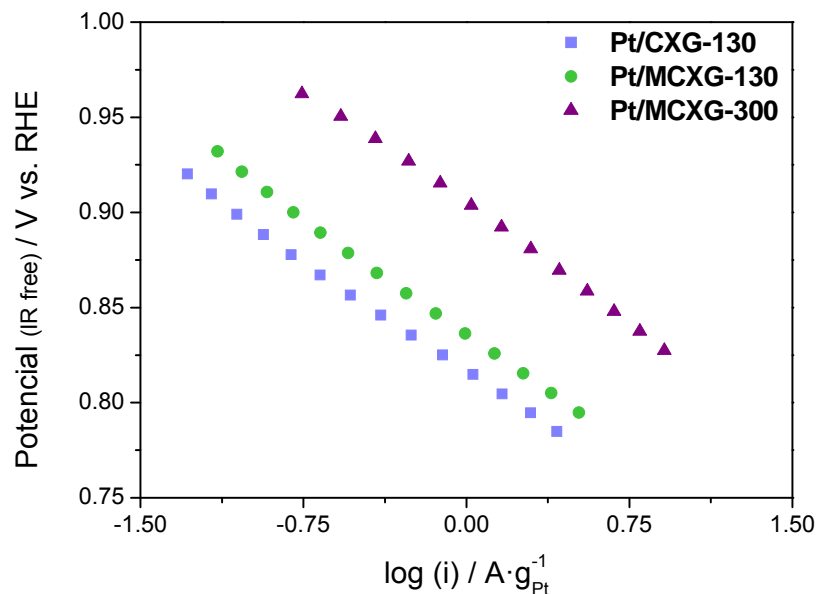


Figura 6.7. Representación de las curvas de Tafel a baja densidad de corriente para los catalizadores soportados sobre xerogeles dopados con nitrógeno.

### 6.4.3. Funcionalización con azufre

A continuación se analizará el efecto de la funcionalización con azufre de los xerogeles de carbono sintetizados en el Capítulo 4, en la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

En base a las propiedades físico-químicas analizadas en el **Capítulo 5**, se seleccionaron para el estudio sobre la influencia de la funcionalización con azufre en la actividad hacia la ORR, los catalizadores soportados sobre xerogeles dopados con un 3% y un 5% de azufre, junto con el catalizador soportado sobre el xerogel sin azufre. Dicha selección se llevó a cabo en base a que presentaron los tamaños de cristal más cercanos al óptimo determinado por Kinoshita, 3 nm. La actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se estudió mediante curvas de polarización en un sistema de semi-celda, en las mismas condiciones previamente descritas, [Figura 6.8](#). La funcionalización del soporte con azufre mejora considerablemente las prestaciones del catalizador, particularmente en la zona a bajos potenciales. Existen pocas diferencias entre dopar con un 3% o con un 5 %, dado que ambos catalizadores presentan actividades másicas muy similares, algo superiores para el Pt/CXG-5%-S.

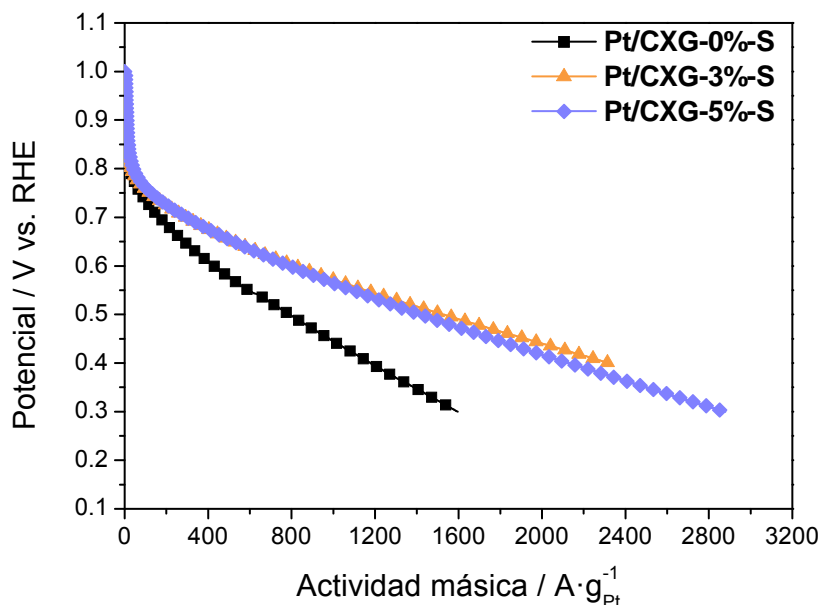


Figura 6.8. Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas, en un electrolito 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alimentando oxígeno puro a 25 °C para los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con azufre.

Si observamos la zona a bajos potenciales, Figura 6.9, el catalizador Pt/CXG-5%-S presenta una mayor actividad, fruto de su mayor área superficial electroactiva, como se observa en la Tabla 6.7, indicativa de una mejor dispersión metálica, como se podía observar en las micrografías TEM del capítulo anterior.

Tabla 6.7. Resumen de propiedades de los catalizadores seleccionados para la ORR

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt	Pendiente Tafel	ECSA
	nm	mV/dec	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Pt}$
Pt/CXG-0%-S	3,6	71	25
Pt/CXG-3%-S	2,8	70	32
Pt/CXG-5%-S	3,5	76	41

A pesar de que los tamaños de cristal entre el catalizador Pt/CXG-0%-S y el Pt/CXG-5%-S son muy similares, la dispersión metálica, y por lo tanto, la ECSA mejoran con el porcentaje de azufre, lo que se traduce en una mayor actividad catalítica. Otros trabajos han descrito mayores actividades hacia la ORR de catalizadores basados en materiales dopados con azufre [Roy, 1996; Baker, 2004; Kim, 2006]. Por ejemplo, Kim *et. al* describieron una mayor actividad catalítica de un catalizador soportado en nanotubos de carbono dopados con azufre, debido a la mejor dispersión y al tamaño de

partícula más próximo al óptimo determinado por Kinoshita [Kim, 2006]. Aunque el azufre es un veneno para el Pt [Chin, 1986], que disminuye su actividad electrocatalítica, no se observó dicho efecto en los catalizadores sintetizados. Se cree que esto se debe a que el azufre se encuentra fuertemente enlazado al xerogel, actuando como centro de anclaje de las partículas de Pt.

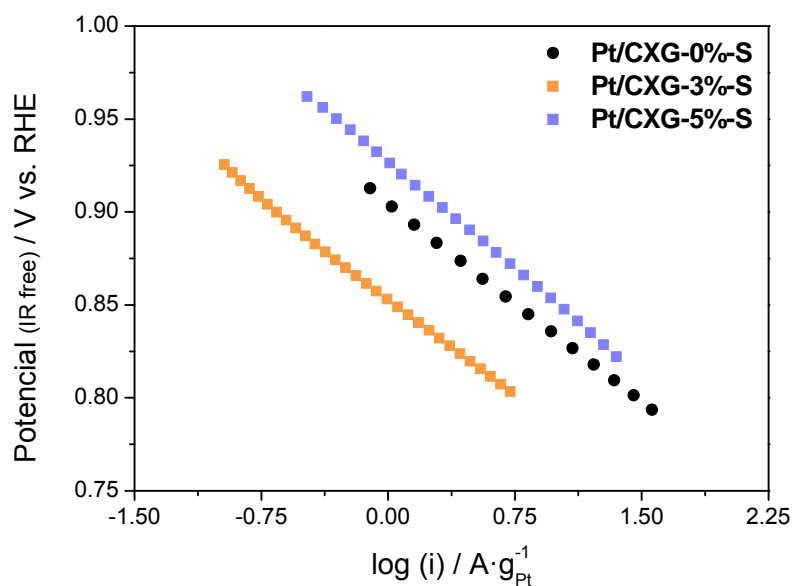


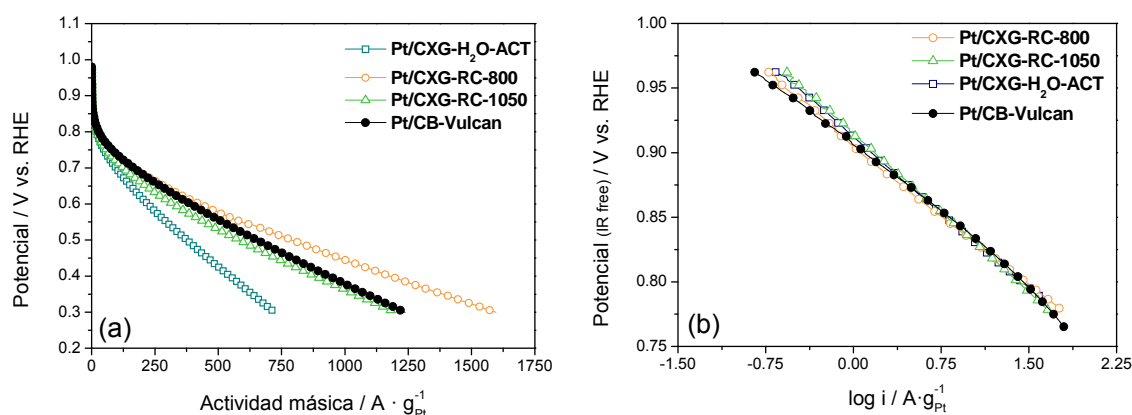
Figura 6.9. Curvas de Tafel para los CXGs funcionalizados con azufre.

## 6.4. COMPARACIÓN CON MATERIALES DE REFERENCIA

Con objeto de poder comparar la actividad catalítica hacia la ORR de los catalizadores descritos anteriormente con algún valor de referencia, se analizaron catalizadores de Pt soportado sobre un negro de carbono comercial (Vulcan XC72-R), obtenidos por los mismos métodos de síntesis que para los catalizadores Pt/CXG.

### 6.4.1. Influencia del soporte

Los catalizadores obtenidos soportados en distintos xerogeles se sometieron también a un estudio en semicelda en comparación con el catalizador sobre el soporte comercial Vulcan, Pt/CB-Vulcan, obtenido por el método de impregnación y reducción con ácido fórmico. Las curvas de polarización mostradas en la [Figura 6.10](#), muestran comportamientos muy similares a bajas densidades de corriente (zona altos potenciales), mientras que en la zona controlada por la caída óhmica, nuevamente el xerogel CXG-RC-800, con el mayor volumen de poro y el mayor orden estructural, mejora las prestaciones del soporte comercial.



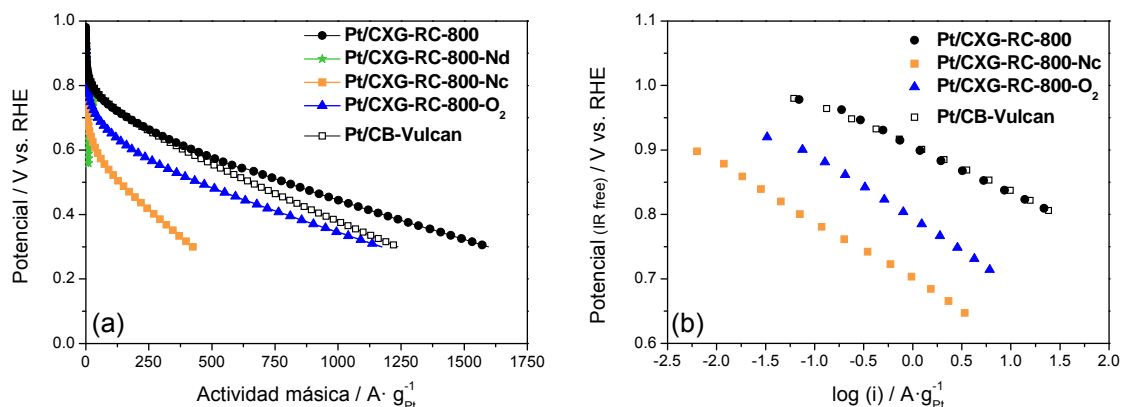
**Figura 6.10** Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas, en un electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alimentando oxígeno puro a 25 °C: (a) Curva completa y (b) Pendientes de Tafel.

### 6.4.2. Influencia de la funcionalización y el dopado

Como ya se ha visto previamente, la funcionalización del soporte con oxígeno no mejora la actividad del catalizador hacia la ORR, y por lo tanto, nuevamente, es el xerogel sin funcionalizar, el que presenta la mayor actividad catalítica, muy similar o

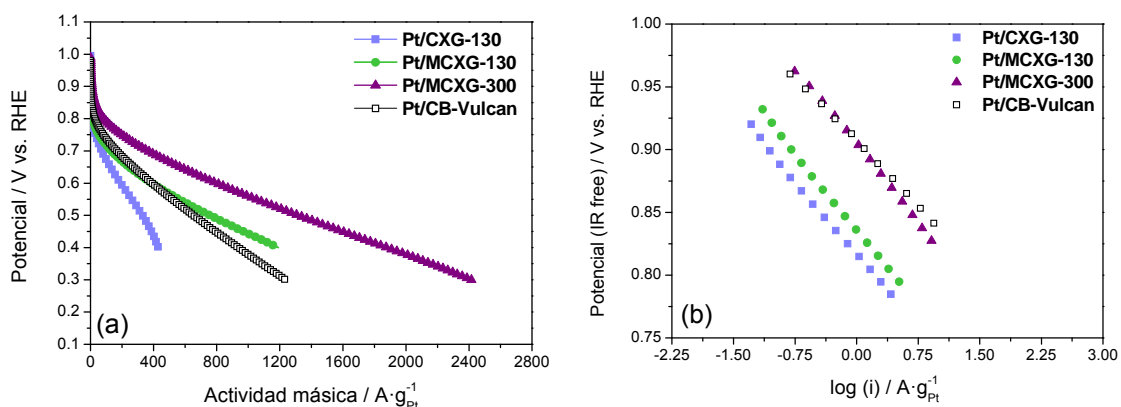


incluso superior a la del catalizador soportado sobre Vulcan, como se puede ver en las curvas de polarización de la [Figura 6.11](#).



**Figura 6.11.** Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas, en un electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alimentando oxígeno puro a 25 °C: (a) Curva completa y (b) Pendientes de Tafel.

Por otro lado el dopado con nitrógeno del xerogel si bien no aumenta su actividad intrínseca sustancialmente, respecto al catalizador Pt/CB-Vulcan, como se observa en la [Figura 6.11 \(b\)](#), sí mejora notablemente el comportamiento respecto al catalizador Pt/CB-Vulcan en la región a bajos potenciales, [Figura 6.11 \(a\)](#), donde las diferencias entre el usar un xerogel como soporte a usar el soporte comercial son muy elevadas.



**Figura 6.11.** Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de difusión de gas, en un electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alimentando oxígeno puro a 25 °C: (a) Curva completa y (b) Pendientes de Tafel.

La funcionalización con azufre del soporte aumenta la actividad del catalizador, respecto al catalizador Pt/CB-Vulcan, particularmente en la región controlada por la

cinética (altos potenciales), cuando se emplea un 5% de S, como se observa en las Figura 6.12 (a) y Figura 6.12 (b).

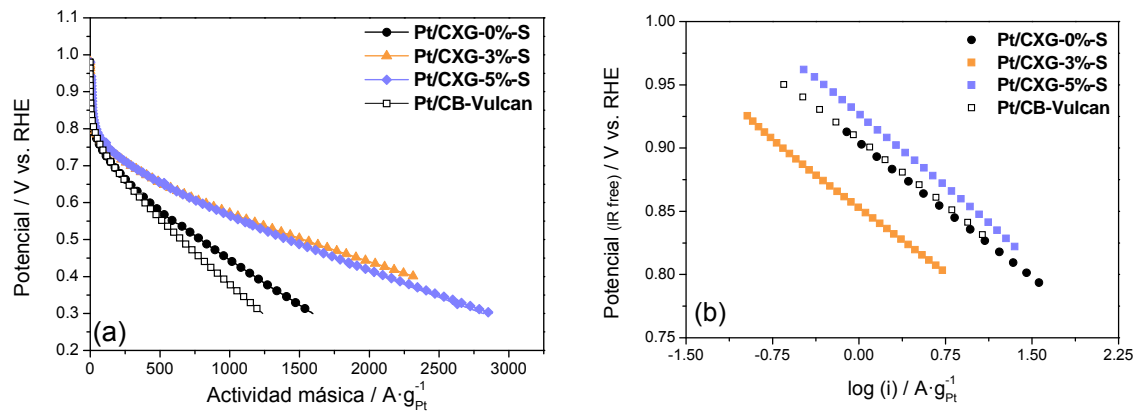


Figura 6.12 Curvas de polarización obtenidas en un GDE en un electrolito 0,5M  $H_2SO_4$ , alimentando oxígeno puro a 25 °C: (a) Curva completa y (b) Pendientes de Tafel.

## **6.5. CONCLUSIONES**

En este capítulo se ha analizado la actividad electrocatalítica de catalizadores de platino soportado sobre xerogeles de carbono en la reacción que tiene lugar en el cátodo de una pila de combustible de baja temperatura, la electro-reducción de oxígeno (ORR). Los catalizadores soportados sobre los xerogeles con distintas propiedades físico-químicas se analizaron en la ORR en semi-celda. En cuanto a actividad intrínseca, los tres soportes dieron lugar a catalizadores con prestaciones muy similares, no obstante, en la zona a bajos potenciales, el xerogel con la mayor conductividad eléctrica, el mayor orden estructural y el mayor volumen de poro, CXG-RC-800, dio lugar al catalizador más activo.

Los xerogeles sometidos a tratamientos de funcionalización y dopado también se analizaron en la reacción de reducción de oxígeno. La introducción de grupos superficiales oxigenados en el xerogel da lugar a catalizadores con peores prestaciones hacia la ORR, debido a la mayor hidrofiliidad del soporte, así como a la disminución de la ECSA del catalizador (aglomeración de las partículas metálicas). En particular, los tratamientos del soporte con ácido nítrico, hacen disminuir considerablemente la actividad del catalizador, en comparación a un catalizador soportado en un xerogel sin funcionalizar.

El dopado con nitrógeno del soporte es beneficioso dado que favorece menores tamaños de cristal así como una mejor dispersión metálica, lo que se traduce en mayores valores de área electroactiva. Esto sumado al efecto beneficioso de los átomos de N de tipo pirídínico, que facilitan la reducción de oxígeno, dio lugar a catalizadores más activos que sus análogos sin dopar. Cuanto mayor es el contenido en nitrógeno de tipo piridínico o pirrólico (piridona), mayor es la actividad del catalizador, por lo que es de vital importancia controlar las condiciones de síntesis de los xerogeles dopados con nitrógeno para maximizar este tipo de funciones nitrogenadas en el soporte, lo que se consigue con relaciones resorcinol/carbonato de sodio = 300.

Los catalizadores soportados en xerogeles dopados con un 3 y un 5% de azufre se estudiaron en la reacción de reducción de oxígeno en semi-celda. Se observó que la funcionalización del soporte con azufre mejora la actividad de los catalizadores respecto al análogo sin funcionalizar, particularmente en la región de la curva de polarización a bajos potenciales. En la región a altos potenciales, controlada por la cinética, el dopado con un 5% de azufre resulta en un catalizador más activo que el análogo sin dopar.

Los catalizadores obtenidos se compararon con catalizadores soportados sobre un negro de carbono disponible comercialmente, Vulcan-XC-72R. El catalizador soportado sobre el xerogel CXG-RC-800, obtenido mediante impregnación y reducción con ácido fórmico, resultó más activo que el catalizador soportado sobre Vulcan. Además, el dopado con nitrógeno y la funcionalización con azufre del soporte permiten la obtención de catalizadores más activos que el catalizador soportado sobre Vulcan.

En resumen, una correcta selección de las condiciones de síntesis del xerogel, así como una optimización del método de síntesis, dan lugar a catalizadores competitivos con los materiales comerciales. Además, la funcionalización con azufre y el dopado con nitrógeno se presentan como tratamientos beneficiosos para mejorar la actividad de los catalizadores soportados en xerogeles, superando las prestaciones de los materiales comerciales.





---

## **CAPÍTULO 7**

# **XEROGELAS DE CARBONO COMO SOPORTE DE CATALIZADORES PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL**

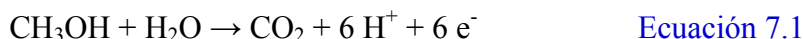
---

El objeto del presente capítulo es evaluar la actividad electrocatalítica de catalizadores de platino soportados sobre xerogeles de carbono con diferentes características en la reacción de oxidación de metanol, o reacción anódica de las pilas de combustible de metanol directo. El análisis comprenderá el estudio de la semirreacción de oxidación en una semi-celda. Se relacionará el comportamiento electroquímico con las características físico-químicas de los xerogeles de carbono. Adicionalmente se compararán los resultados con materiales comercialmente disponibles.



## 7.1. INTRODUCCIÓN

En el ánodo de una pila de combustible de metanol directo (DMFC, de sus siglas en inglés *Direct Methanol Fuel Cell*) tiene lugar la semirreacción de oxidación del metanol (MOR, de sus siglas en inglés *methanol oxidation reaction*), tal y como se observa en la [Ecuación 7.1](#).



Los protones atraviesan el electrolito hacia el cátodo donde tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno, mientras que los electrones son los responsables de la corriente eléctrica de la pila [[Lamy, 2002](#)]. La oxidación de metanol puede seguir un mecanismo de reacción en serie o en paralelo, como se ilustra en la [Figura 7.1](#). El camino en serie conlleva la desprotonación secuencial de metanol que finaliza en  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , y seguidamente la oxidación del CO con agua ó OH para dar  $\text{CO}_2$ . Existen además otros dos mecanismos menos eficaces, en los que se forman formaldehído (HCHO) o ácido fórmico (HCOOH) como intermediarios de reacción, también llamados residuos metanólicos.

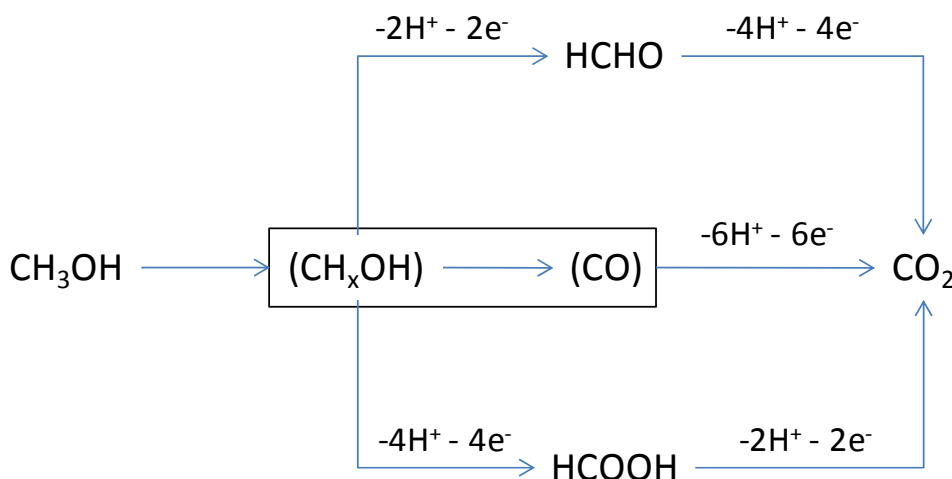


Figura 7.1. Mecanismos de oxidación de metanol [[Batista, 2004](#)].

El proceso de electro-oxidación de metanol fue explorado por primera vez por E. Muller en 1922. Sin embargo, el concepto de pilas de combustible de metanol comenzó a ser investigado en los años 50 por Kordesch y Marko así como por Pavela [[Aricò,](#)



2009<sup>a</sup>]. Desde entonces son numerosos los estudios dedicados a la electro-oxidación de metanol. Inicialmente se emplearon electrolitos alcalinos, a los que siguieron, casi en paralelo, estudios en medio ácido. Así se determinó que la cinética de electro-oxidación del metanol es más lenta en medio ácido que en medio alcalino. Sin embargo, la operación en medio ácido es más sencilla, puesto que un electrolito alcalino, como por ejemplo el KOH, reacciona con el CO<sub>2</sub>, producto de la oxidación del metanol, dando lugar a la formación de carbonatos [Aricò, 2009<sup>a</sup>].

Diversos estudios en la literatura han establecido que la actividad de un catalizador de oxidación de metanol depende de varios factores, como la formulación del catalizador, el soporte, la estructura del electrodo y las condiciones de operación. En general, los mejores catalizadores son aquellos capaces de adsorber agua y/o especies oxigenadas a potenciales similares al potencial reversible de la reacción de oxidación de CH<sub>3</sub>OH (0,05 V vs. RHE en condiciones estándar), o que sean capaces de minimizar el envenenamiento por residuos metanólicos (especies como el formaldehído, etc). De este modo, según se ha establecido previamente en la literatura, la presencia de una aleación metálica o ad-átomo es capaz de: (i) modificar la naturaleza electrónica de la superficie, (ii) modificar la estructura física; (iii) bloquear las reacciones de formación de venenos; (iv) adsorber especies oxigenadas/hidroxilo que participan en la reacción principal de oxidación [Aricò, 2009<sup>a</sup>].

Los catalizadores de Pt soportados en negros de carbono o bien catalizadores no soportados pero con elevadas áreas superficiales, han sido los más empleados en la electro-oxidación de metanol. No obstante, como se mencionaba previamente la presencia de un segundo metal como el Sn o el Ru, favorece la actividad del catalizador en la oxidación. El platino es uno de los elementos más activos en la adsorción y deshidrogenación de metanol. Sin embargo, la formación de especies intermedias como monóxido de carbono, ácido fórmico o formaldehído conllevan una considerable pérdida de eficiencia para la oxidación completa a CO<sub>2</sub> [Housmans, 2006]. Entre ellos el de mayor importancia es el CO adsorbido a la superficie del platino, que para ser oxidado a CO<sub>2</sub> debe reaccionar con especies oxigenadas adsorbidas a la misma superficie del metal. En el intervalo de potenciales de interés técnico para DMFC (< 0,6 V vs. RHE), la disociación de agua para dar lugar a dichas especies oxigenadas es la etapa limitante de la velocidad. Por ello la presencia de un metal promotor, como el rutenio, en el que la disociación de agua ocurre a potenciales menos positivos (0,2 V vs.

RHE) favorece el proceso de oxidación de metanol [Marković, 1995]. Este efecto ha sido explicado de dos formas distintas: en términos de un *mecanismo bifuncional*, en el que cada metal asume un papel distinto (el Pt es responsable de la deshidrogenación de metanol y el promotor es responsable de la adsorción de OH); y en términos de un *mecanismo ligando*, en el que los cambios electrónicos inducidos en el platino por la presencia del promotor hacen al primero más susceptible a la adsorción de OH. . Aunque existe todavía cierta controversia al respecto, se cree que el contenido óptimo de Ru debe rondar el 50% atómico en la aleación PtRu, debido a la sinergia lograda al maximizar el producto de la constante cinética intrínseca ( $k$ ) y el recubrimiento de grupos hidroxilo ( $\theta_{OH}$ ), asumiendo que la reacción entre COads y OHads es la etapa limitante de la velocidad de reacción [Aricò, 2009a]. Además hay que tener en consideración que a bajas temperaturas, la reacción limitante es la adsorción de metanol, que requiere un conjunto de tres átomos vecinos para que se deshidrogene. Gasteiger *et al.* [Gasteiger, 1993] determinaron que la oxidación de metanol se produce más fácilmente a temperatura ambiente en aleaciones de Pt-Ru con bajo contenido en Ru (<10 % atómico), mientras que a temperaturas intermedias (60 °C) la reacción es más rápida en las aleaciones con mayor contenido de Ru ( $\approx 33$  %).

A pesar de la existencia de catalizadores activos para la MOR, la presencia de Pt, un metal noble muy costoso, sigue haciendo necesaria la disminución de la cantidad de dicho metal en el ensamblaje final membrana-electrodos, MEA (de sus siglas en inglés, *membrane electrode assembly*) [Brouzgou, 2012]. Un modo de conseguir disminuir la cantidad de Pt, maximizando su utilización, es mediante el empleo de soportes carbonosos que permitan una elevada dispersión de las partículas metálicas. Para esto, se requieren además bajos tamaños de cristal.

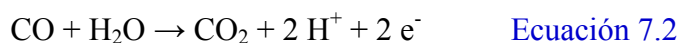
Como ya se ha mencionado a lo largo de la tesis, los negros de carbono son los materiales más utilizados como soporte de catalizadores [Sharma, 2012]. En los últimos años, han aparecido una gran variedad de materiales de carbono avanzados, como los nanotubos y nanofibras de carbono [Sieben, 2013; Gomes, 2004; Sebastián, 2012], nanodiamantes, grafeno y los carbones mesoporosos [Sharma, 2012]. Éstos últimos abarcan diversos materiales de carbono, entre los que podemos encontrar los geles de carbono [Figueiredo, 2013; Job, 2013]. Diversos estudios han mostrado una mayor actividad de los metales soportados sobre los mismos que sobre los negros de carbono comúnmente utilizados [Samant, 2005; Arbizzani, 2007; Job, 2006<sup>c</sup>], en diversas

reacciones catalíticas. En el presente capítulo se evaluará la actividad de los catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono, en la oxidación de metanol, algo menos estudiada para estos materiales en literatura. Se relacionará la actividad catalítica en base a las propiedades físico-químicas tanto del xerogel como del catalizador.

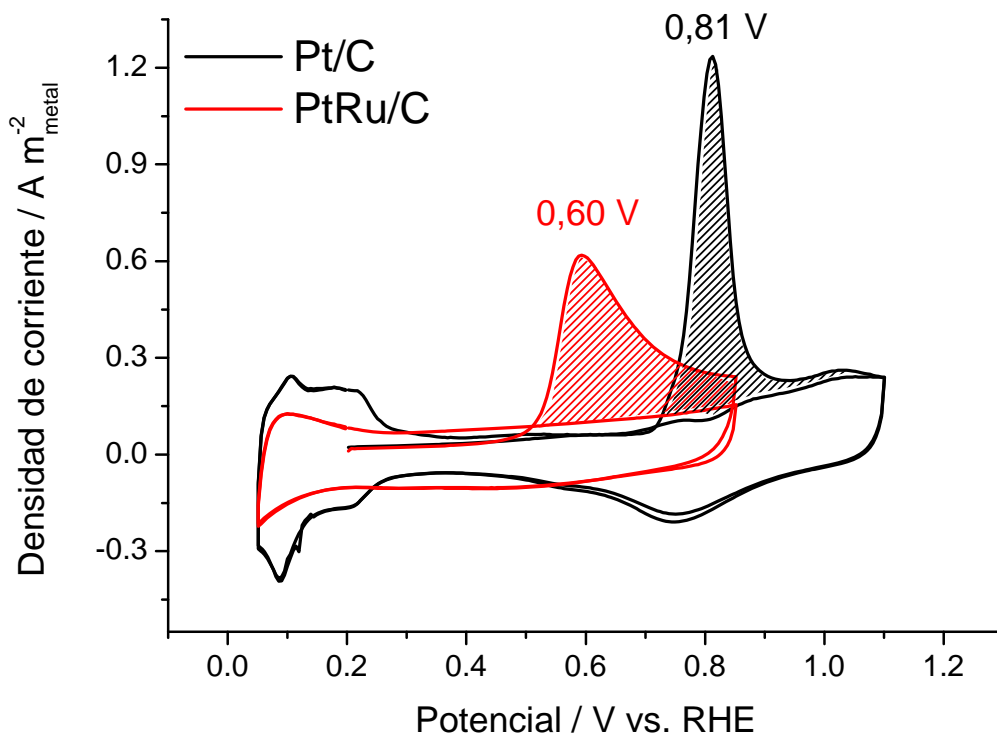
## **7.2. CATALIZADORES DE PLATINO**

Los catalizadores de Pt sintetizados y descritos en el Capítulo 5 se estudiaron, no sólo en la reacción de reducción de oxígeno, sino también en la reacción de oxidación de metanol. Generalmente, los catalizadores de PtRu son los más empleados para la oxidación de metanol, como ya se ha comentado previamente. Sin embargo, con el fin de simplificar el estudio de la influencia del soporte, los estudios se realizaron con catalizadores de Pt. La evaluación de la interacción metal-soporte requiere el análisis de un sistema catalítico más sencillo (es decir, un catalizador monometálico); esto evita la interferencia de aspectos tales como el grado de aleación, cambios en los parámetros cristalográficos, estado químico del elemento promotor, etc, que afectan significativamente a la actividad. En el presente estudio, se consideran pues catalizadores Pt/C monometálicos con el fin de individualizar los efectos de la interacción metal-soporte. No obstante, pueden encontrarse estudios de catalizadores de PtRu soportados sobre algunos de los xerogeles descritos en la presente tesis, en los anexos [[Alegre, 2011](#); [Alegre, 2012<sup>b</sup>](#); [Alegre, 2012<sup>a</sup>](#)].

El estudio de la reacción de oxidación electroquímica de monóxido de carbono resulta de especial interés en el campo de las pilas de combustible de electrolito polimérico, puesto que es uno de los intermedios de la reacción de oxidación de metanol. Así la oxidación de monóxido de carbono es una técnica utilizada habitualmente en la determinación del área superficial electroquímica (ECSA) de un electrodo y ofrece información sobre la actividad del catalizador hacia la oxidación de CO y sobre su estructura superficial [[Green, 2002<sup>a</sup> y 2002<sup>b</sup>](#); [Dinh, 2000](#); [Leger, 1984](#); [Chang, 1990](#)]. El CO es un veneno para el platino en ánodos alimentados con hidrógeno. En ánodos alimentados con alcoholes, la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> suele constituir la etapa limitante de la velocidad, siguiendo la siguiente reacción:



En la [Figura 7.2](#) se muestran las formas típicas de la voltamperometría cíclica de catalizadores comerciales (E-Tek) de Pt/C y PtRu/C en un ensayo de stripping de CO. Este tipo de ensayo consiste en una primera etapa de adsorción de CO a un potencial dado (generalmente 0,20 V vs. RHE), seguido de la eliminación del CO disuelto por burbujeo de un gas inerte (N<sub>2</sub>). A continuación se lleva a cabo un ciclado de potencial, partiendo del potencial al que ha sido adsorbido el CO (0,2 V vs. RHE), primero en sentido anódico hasta 0,85 V vs. RHE (PtRu/C) ó 1,10 V vs. RHE (Pt/C) y luego en sentido catódico hasta 0,05 V vs. RHE, hasta completar un mínimo de dos ciclos, donde el segundo se corresponde con el voltamperograma del electrolito base.



**Figura 7.2** Oxidación de CO en electrocatalizadores comerciales (E-TEK) de (a) Pt/C (negro) y (b) PtRu/C (rojo). 25°C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El área sombreada se corresponde con la oxidación de una monocapa de monóxido de carbono, para la cual son necesarios 4,2 culombios por cada m<sup>2</sup> de área de metal en el caso de adsorción lineal de CO (Pt-CO), considerando una densidad atómica superficial de  $1,3 \cdot 10^{19}$  átomos/m<sup>2</sup>. En cambio puede suceder también una adsorción puente del CO si una molécula ocupa dos átomos metálicos (2Pt-CO), con lo que la carga necesaria para oxidar 1 m<sup>2</sup> de metal se reduce a la mitad. En general, el tipo de

adsorción más común es la lineal cuando el CO ha sido adsorbido a potenciales cercanos a 0 V vs. RHE y el recubrimiento es del 100% ( $\theta_{CO} = 1$ ), como es nuestro caso. De este modo podemos calcular la denominada área superficial electroquímica o electroactiva (ECSA) como:

$$ECSA (m^2/g) = \frac{Q_{CO} (C)}{4,2(C/m^2) w(g_M)} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

Donde  $Q_{CO}$  es la carga calculada bajo el área del pico de oxidación de CO y  $w$  es la cantidad de metal (Pt) utilizada para la caracterización (30-60  $\mu$ g). Es necesario hacer notar aquí que la [Figura 7.2](#) muestra los valores de densidad de corriente (o corriente específica), esto es, la corriente dividida por el área electroactiva de metal ( $m^2$ ), lo que nos permite comparar la posición y forma de los picos de oxidación de CO para catalizadores con ECSAs muy distintas, estrategia que se adoptará de aquí en adelante.

### 7.2.1. Influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono

Los catalizadores obtenidos mediante impregnación y reducción con ácido fórmico sobre los xerogeles con distintas propiedades físico-químicas se estudiaron además en la reacción de oxidación de metanol (MOR), dado que el mejor catalizador para la ORR no tiene por qué coincidir con el mejor catalizador para la MOR.

#### 7.2.1.1. Oxidación de monóxido de carbono

A continuación se muestran los voltagramas obtenidos de la oxidación de CO, para los seis xerogeles sintetizados, [Figura 7.3](#). El potencial al que tiene lugar la oxidación de la monocapa de CO es un buen indicativo de la energía asociada a su oxidación, siendo necesaria una menor energía cuanto más bajo es dicho potencial (ecuación de Nernst), o lo que es lo mismo, se puede decir que el catalizador es más tolerante al CO dado que es menor la energía necesaria para su oxidación. Los catalizadores sintetizados presentaron potenciales de oxidación variables, sin embargo, no existe una relación clara entre el potencial al que se oxida el CO y las propiedades del soporte.

Los catalizadores presentan dos picos de oxidación de CO, uno alrededor de 0,71 V (vs. RHE) y otro alrededor de 0,81-0,84 V (vs. RHE). La intensidad del primer pico

en general es menor que para el segundo pico, salvo en el caso de los catalizadores Pt/CXG-RC-50 y Pt/CXG-RF-100.

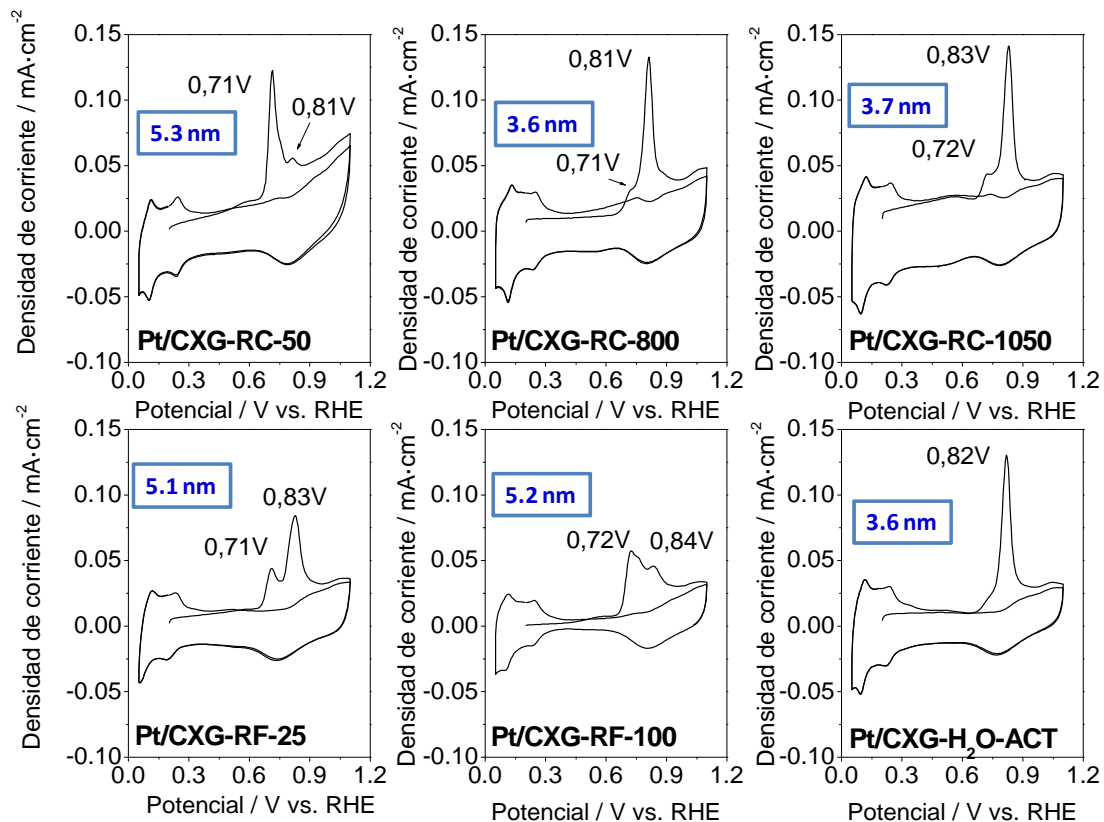


Figura 7.3. Oxidación de CO en catalizadores de Pt soportado sobre los xerogeles con distintas propiedades físico-químicas. 25 °C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Maillard *et al.* [Maillard, 2005] estudiaron el comportamiento de la electro-oxidación de CO en catalizadores de Pt soportados en un negro de carbono con distintos grados de aglomeración de las partículas metálicas. En este trabajo observaron que la oxidación de una monocapa de CO está fuertemente influenciada por el tamaño de partícula de Pt, observándose una notable actividad de los aglomerados de Pt en comparación con las partículas de Pt aisladas o Pt policristalino, catalizando la oxidación de CO a sobrepotenciales considerablemente inferiores. Se observó el mismo doble-pico en la oxidación de CO tanto para los catalizadores que presentaron aglomerados de Pt como para los que contenían nanopartículas de 2 a 6 nm de Pt monocristalino. Los autores asignaron el pico a menores potenciales a la oxidación de CO adsorbido sobre los aglomerados de Pt, mientras que el pico a mayores potenciales lo asociaron a la oxidación de CO anclado en nano-partículas aisladas. Los resultados de

Maillard *et al.* son consistentes con nuestras observaciones: los catalizadores con tamaños de cristal de Pt superiores a 3,7 nm muestran una mayor contribución del pico a bajos potenciales, mientras que los catalizadores con tamaños de cristal alrededor de 3,6 nm, muestran un pico a bajos potenciales con una muy baja intensidad, siendo prácticamente inexistente en el caso del catalizador Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. Como se indicó en el Capítulo 5, existe una estrecha relación entre el tipo de xerogel sintetizado y el tamaño de la partícula que se genera al depositar el Pt, de modo que, los xerogeles con un mayor orden estructural, esto es, los sintetizados con alta relación R/C y R/F estequiométrica (CXG-RC-800; CXG-RC-1050 y CXG-H<sub>2</sub>O-ACT), dan lugar a catalizadores con menores tamaños de cristal de Pt y con una mejor dispersión de las partículas metálicas (menos presencia de aglomerados).

El área superficial electroquímica (ECSA,  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ) calculada para los catalizadores de Pt se presentan en la [Tabla 7.1](#). Las mayores ECSAs las presentaron, como era de esperar, los catalizadores con menores tamaños de cristal, y por lo tanto, con las mejores dispersiones metálicas. Los catalizadores con tamaños de cristal alrededor de 5,2 nm, a excepción del catalizador Pt/CXG-RF-25, presentaron ECSAs muy bajas.

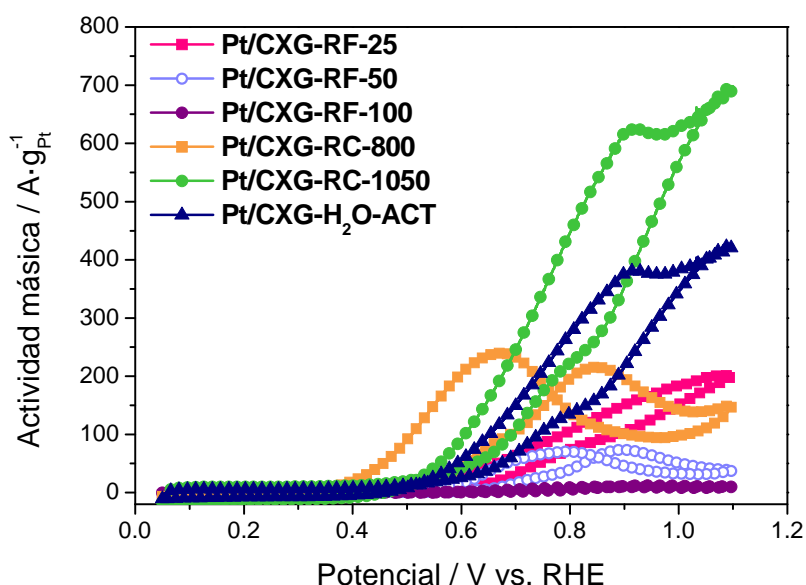
**Tabla 7.1.** Tamaño de cristal de Pt determinado mediante XRD, porcentaje de Pt determinado mediante ICP-OES y ECSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ), obtenida de la oxidación de CO, para los catalizadores preparados.

Catalizador	Tamaño cristal Pt (nm)	% en peso de Pt	ECSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Pt)
Pt/CXG-RC-50*	5,3	16,9	9
Pt/CXG-RC-800	3,6	17,9	39
Pt/CXG-RC-1050	3,7	18,6	50
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	3,6	20,5	37
Pt/CXG-RF-25	5,1	19,9	29
Pt/CXG-RF-50*	5,3	16,9	9
Pt/CXG-RF-100	5,2	15,8	7

\*mismo catalizador

### 7.2.1.2. Oxidación de metanol

En la [Figura 7.4](#) se representan las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la oxidación de metanol (MOR) para los distintos catalizadores de Pt del apartado anterior. Como se puede ver, la actividad catalítica (expresada en actividad másica,  $A \cdot g^{-1}_{Pt}$  en la [Figura 7.4](#)) varía notablemente en función del catalizador empleado, y por lo tanto, en función del soporte. Al igual que para la reacción de reducción de oxígeno, los CXGs con un mayor orden estructural y mayores valores de área superficial y volumen de poro, dan lugar a los catalizadores más activos. Las máximas actividades másicas se obtienen para los catalizadores con menores tamaños de cristal, esto es, Pt/CXG-RC-1050, Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT y Pt/CXG-RC-800, con actividades máximas de 690, 413 y 242  $A \cdot g^{-1}_{Pt}$ , respectivamente. Este orden se corresponde aproximadamente con el orden observado para el ECSA, es decir, el catalizador Pt/CXG-RC-1050, con la mayor área electroactiva es el que mayor actividad máxima presenta.



**Figura 7.4.** Voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles con distintas propiedades físico-químicas. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g^{-1}_{Pt}$ ).

A su vez se llevaron a cabo estudios de cronoamperometría, en los que se fija el potencial, 600 mV, y se registra la variación de la corriente con el tiempo como se muestra en la [Figura 7.5](#). Esta técnica permite analizar mejor las diferencias entre los distintos catalizadores, ya que al trabajar a bajas corrientes, sólo se observan las



diferencias debidas a la cinética propia del catalizador. Además, la cronoamperometría que da una idea aproximada de la estabilidad del catalizador con el tiempo.

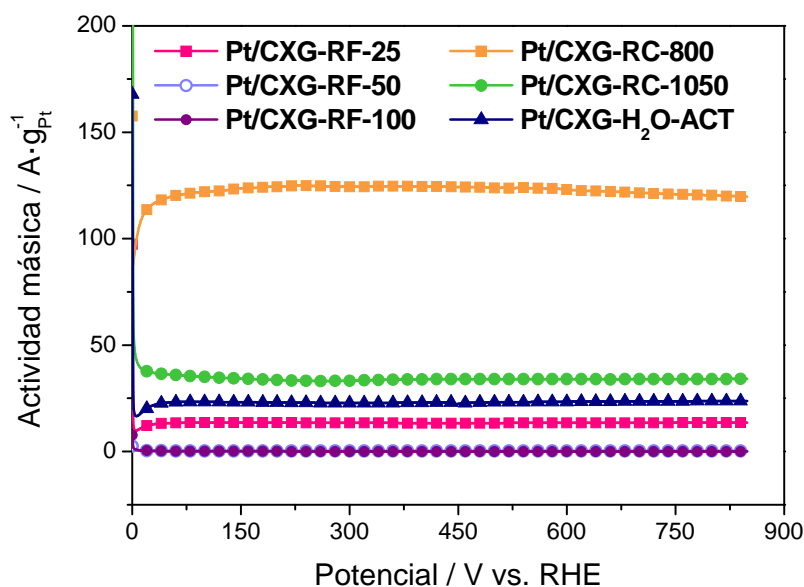


Figura 7.5. Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles con distintas propiedades físico-químicas. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g_{Pt}^{-1}$ ).

En este caso, es el catalizador Pt/CXG-RC-800 el que presenta la mayor actividad másica, a pesar de su menor ECSA. Dado que los catalizadores más activos, presentan los mismos tamaños de cristal, las diferencias entre los mismos, se deben a su distinta actividad intrínseca, que en este caso depende del soporte. El xerogel CXG-RC-800 a pesar de dispersar peor las partículas (en base a la menor ECSA del catalizador, en comparación al xerogel CXG-RC-1050) es capaz de proporcionar un catalizador más activo. Los catalizadores Pt/CXG-RC-1050 y Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, presentan las mayores actividades catalíticas, después del Pt/CXG-RC-800, seguidos del catalizador Pt/CXG-RF-25, con una ECSA en el mismo orden de magnitud que los anteriores. Todos los catalizadores presentan una curva estable en el tiempo, lo que apunta a una buena estabilidad de los mismos. De acuerdo a los resultados obtenidos, y como ya se ha mencionado previamente, se seleccionó el xerogel CXG-RC-800 como el soporte sobre el que llevar a cabo los tratamientos de funcionalización y dopado, así como el estudio de la influencia del método de síntesis, que se llevará a cabo para catalizadores de PtRu.

## 7.2.2. Influencia de la funcionalización con oxígeno

Como en capítulos anteriores, la funcionalización con oxígeno del soporte se llevó a cabo con el fin de mejorar las propiedades del soporte, haciéndolo más hidrófilo y favoreciendo la impregnación del soporte con el precursor metálico, favoreciendo además la actividad catalítica, según se ha establecido en literatura [Figueiredo, 2006]. Se espera que este tratamiento sea más efectivo para la oxidación de metanol que para la reducción de oxígeno (ORR), ya que la hidrofiliidad del soporte ha demostrado ser contraproducente para la ORR.

### 7.2.2.1. Oxidación de monóxido de carbono

La Figura 7.6 muestra los voltagramas obtenidos en la oxidación de CO para los catalizadores soportados sobre el xerogel CXG-RC-800 antes y después de la funcionalización con oxígeno. Los catalizadores con mayores tamaños de cristal, es decir, los soportados sobre xerogeles funcionalizados con ácido nítrico, presentan dos picos de oxidación de CO a menores potenciales (0,67 V y 0,70 V, primer pico de oxidación, y 0,77V y 0,79V, segundo pico de oxidación), que los observados para los catalizadores Pt/CXG-RC-800 y Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>. Como determinaron Maillard *et. al.* [Maillard, 2005] los aglomerados de Pt presentan mayor actividad en la oxidación de CO que las nano-partículas aisladas, lo que se pone de manifiesto en estos catalizadores, con una elevada presencia de aglomerados de Pt, como se observó por TEM en el Capítulo 5, lo que es consecuencia a su vez, de su mayor tamaño de cristal. Cabe destacar también que el potencial al que se inicia la oxidación de CO es menor para los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con ácido nítrico, ya sea concentrado o diluído (i.e. 0,42 V y 0,56 V), en comparación con el catalizador soportado sobre el xerogel de partida (0,67 V). Este hecho nuevamente pone de manifiesto la mayor actividad catalítica de los aglomerados de Pt en la oxidación de CO.

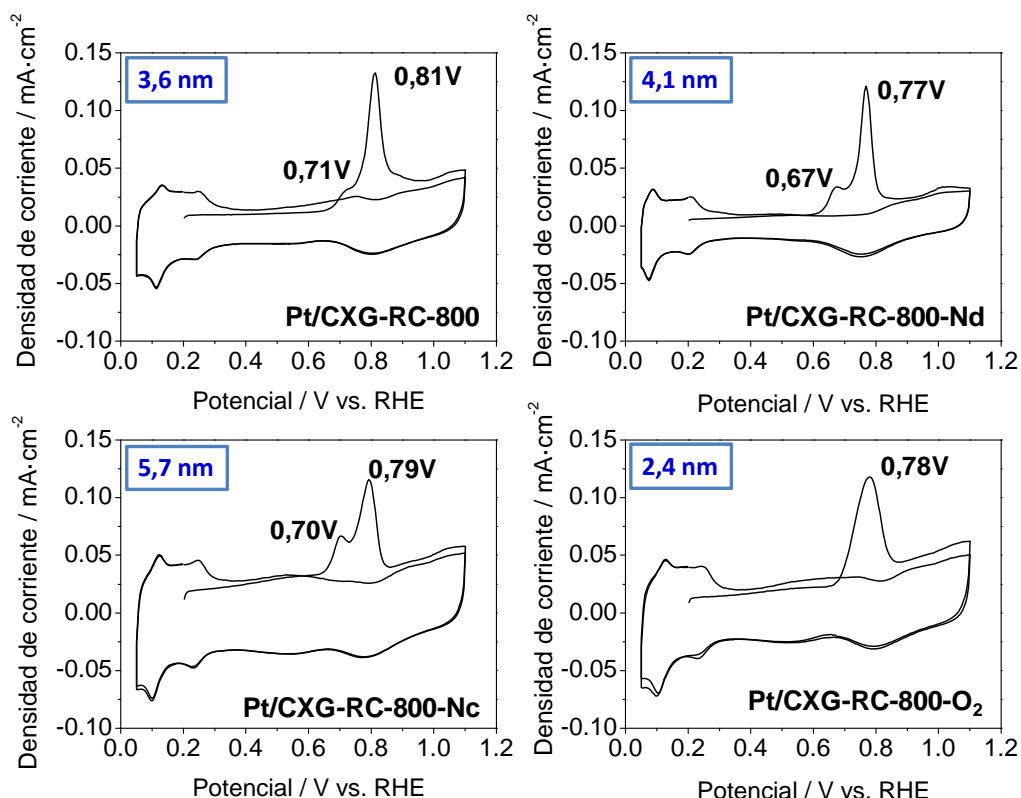


Figura 7.6. Oxidación de CO en catalizadores de Pt soportado sobre xerogeles funcionalizados con oxígeno. 25 °C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

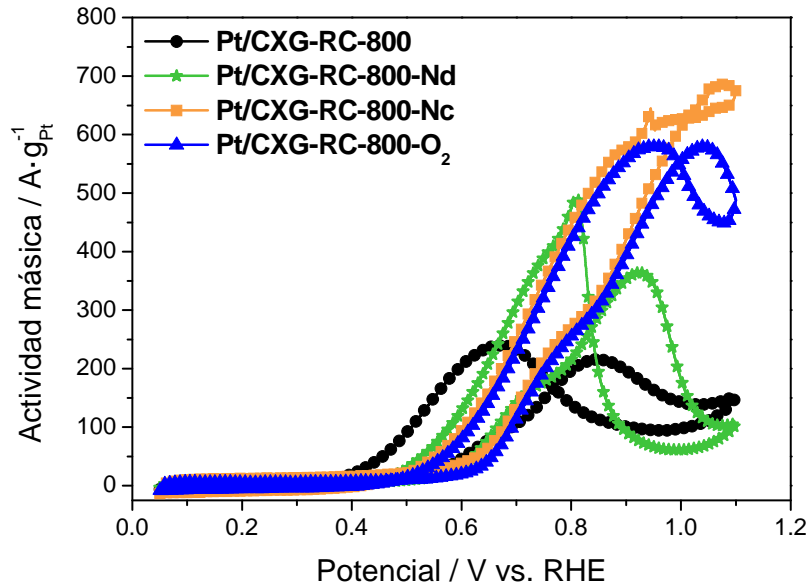
La Tabla 7.2 muestra los valores de tamaño de cristal determinados mediante XRD, junto con el porcentaje de metal depositado y el área electroquímicamente activa (ECSA). Se observa como la ECSA de los catalizadores disminuye con los tratamientos de funcionalización del soporte, particularmente en el caso de emplear ácido nítrico concentrado y diluido, lo que da idea de la aglomeración que sufren las partículas metálicas. La funcionalización con oxígeno gas apenas disminuye la ECSA del catalizador, lo que concuerda con la mejor dispersión metálica obtenida para este catalizador, como ya se observó por TEM en el Capítulo 5.

Tabla 7.2. Resumen de propiedades de los catalizadores seleccionados para la MOR

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt (nm)	% en peso de Pt	ECSA (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> Pt)
Pt/CXG-RC-800	3,6	17,9	39
Pt/CXG-RC-800-Nd	4,1	19,5	33
Pt/CXG-RC-800-Nc	5,7	21,9	27
Pt/CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	2,4	17,6	37

### 7.2.2.2. Oxidación de metanol

En la [Figura 7.7](#) se representan las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la oxidación de metanol para los distintos catalizadores de Pt soportados en xerogeles funcionalizados con oxígeno.



**Figura 7.7.** Voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con oxígeno. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g^{-1}_{Pt}$ ).

Claramente la funcionalización del soporte, a pesar de disminuir su ECSA y producir una mayor aglomeración de las partículas metálicas, favorece la actividad catalítica en la oxidación de metanol. Algunos autores han descrito resultados similares, atribuyendo la mayor actividad catalítica de los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados, al hecho de que éstos son capaces de mantener el metal en estado metálico, requerido para que la oxidación de metanol se lleve a cabo [[Figueiredo, 2006](#)].

Analizando la región de bajas corrientes, controlada por la cinética, [Figura 7.8](#), la actividad de los catalizadores sigue el orden previsto por la ECSA, cuanto mayor es ésta, mayor es la actividad, es decir, el catalizador Pt/CXG-RC-800 presenta la mayor actividad, seguido del catalizador Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>.

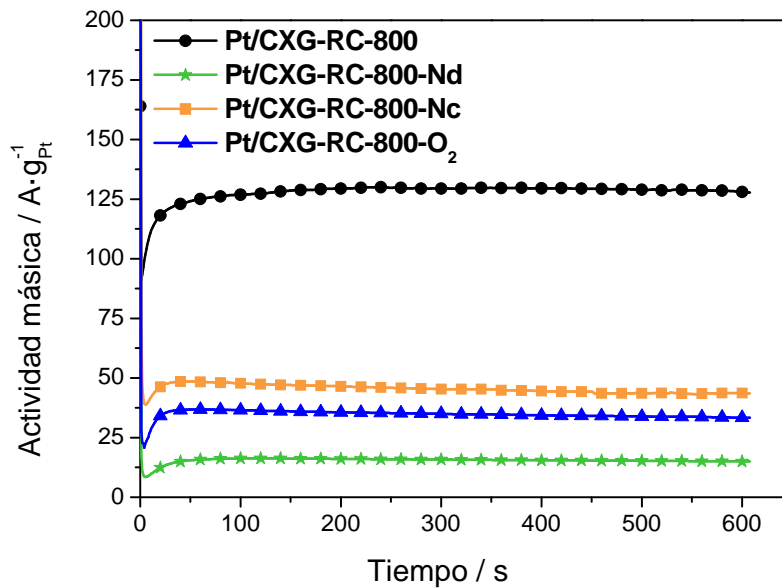


Figura 7.8. Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con oxígeno. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g_{Pt}^{-1}$ ).

La caracterización físico-química de los catalizadores mostró menores tamaños de cristal de Pt para el catalizador Pt/CXG-RC-800 que para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados, además de una distribución de las partículas metálicas más adecuada, observada por TEM. Por lo tanto, a pesar de la influencia positiva de la funcionalización, lo que mejora la interacción de la fase activa con el soporte de carbono, el menor tamaño de cristal y la mejor distribución de las partículas metálicas obtenida con el soporte sin funcionalizar, resulta en una mayor actividad hacia la electro-oxidación de metanol.

### 7.2.3. Influencia del dopado con nitrógeno

El dopado con nitrógeno de materiales carbonosos se ha empleado principalmente para la ORR y no tanto para la oxidación de metanol, aunque existen algunos trabajos en la literatura [Maiyalagan, 2005; Wang, 2006; Wu, 2008].

#### 7.2.3.1. Oxidación de monóxido de carbono

La Figura 7.9 muestra los voltagramas obtenidos de la oxidación de CO, para los catalizadores soportados sobre los xerogeles dopados con nitrógeno. De nuevo, los catalizadores con mayores tamaños de cristal son los más activos en la oxidación de

monóxido de carbono. Todos los catalizadores presentan dos picos de oxidación de CO con distinta intensidad, según sea el catalizador. Como ya se ha descrito previamente, la presencia de varios picos en la oxidación de CO se corresponde con la presencia de partículas aglomeradas de Pt [Maillard, 2005]. El potencial al que se inicia la oxidación de CO es similar para todos los catalizadores, alrededor de 0,52-0,57 V vs. RHE, independientemente del tamaño de cristal. Algunos autores han descrito que la presencia de nitrógeno en el soporte mejora la oxidación de CO, debido a una mayor interacción metal-soporte. Dicha interacción es consecuencia de la nanoestructura gráfica que crea el dopado con N, así como a la elevada densidad electrónica de los grupos funcionales nitrogenados, lo que da lugar a una mayor interacción metal-soporte y a una mayor transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito [Wu, 2008]. En nuestro caso, no se observa una mejora sustancial en la oxidación de CO en presencia de nitrógeno.

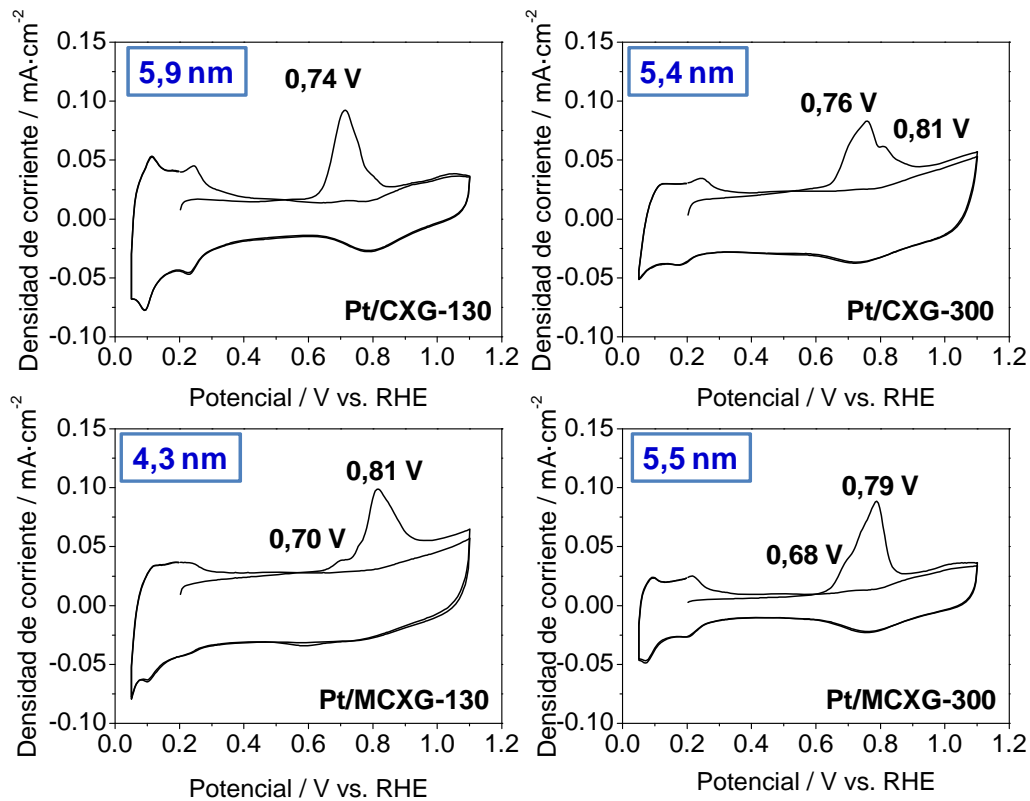


Figura 7.9. Oxidación de CO en catalizadores de Pt soportado sobre xerogeles dopados con nitrógeno. 25 °C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

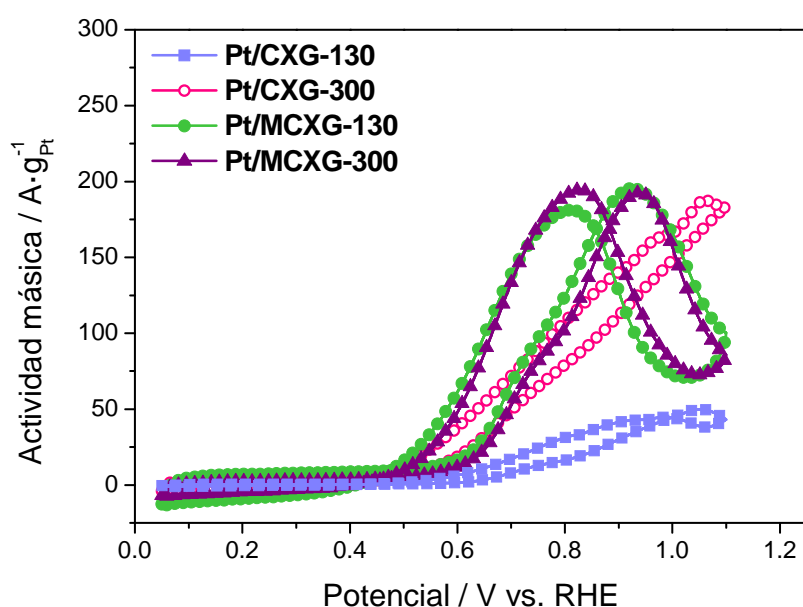
En general, el ECSA, mostrada en la Tabla 7.3, se encuentra entre 25 y 39 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup><sub>Pt</sub>, sin que se observe una tendencia clara de cómo afecta a este parámetro la presencia de nitrógeno en el soporte.

**Tabla 7.3.** Resumen de propiedades de los catalizadores soportados en xerogeles de carbono dopados con nitrógeno.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt	Cantidad Pt	ECSA
	nm	% peso	m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> Pt
Pt/CXG-130	5,9	20,7	25
Pt/CXG-300	5,4	15,0	39
Pt/MCXG-130	4,3	18,9	33
Pt/MCXG-300	5,5	16,7	27

### 7.2.3.2. Oxidación de metanol

En la [Figura 7.10](#) se representan las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la oxidación de metanol para los distintos catalizadores de Pt del apartado anterior. Los catalizadores soportados en xerogeles dopados con nitrógeno dan lugar a mayores actividades catalíticas. El catalizador Pt/MCXG-300 con un elevado porcentaje de nitrógeno en forma de N-5 y N-6 (pirrol/piridona y piridina), es el más activo en la oxidación de metanol, como ya ocurría para la reacción de reducción de oxígeno. Wu *et al.* [[Wu, 2008](#)] también determinaron que la presencia de grupos N-6 y N-Q (nitrógeno cuaternario) eran los responsables de la mayor actividad catalítica en la oxidación de metanol de catalizadores dopados con N.



**Figura 7.10.** Voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles dopados con nitrógeno. Actividad expresada como actividad másica (A·g<sup>-1</sup> Pt).

Cabe destacar, la elevada actividad másica del catalizador Pt/CXG-300, lo que puede deberse no solo a su tamaño de cristal, sino también a una adecuada textura porosa (alto porcentaje de mesoporos). Wu *et al.* [Wu, 2008] plantean la hipótesis de que una mayor conductividad eléctrica, inducida por el dopado con N, podría ser responsable a su vez de la mayor actividad de estos materiales. En nuestro caso, y como ya se demostró en el Capítulo 4, el dopado con N de estos xerogeles no incrementa la conductividad eléctrica, y por lo tanto, la mayor actividad catalítica de los catalizadores soportados en CXGs dopados con N no se debe en nuestro caso a un aumento de la conductividad eléctrica, sino a una mejora de la dispersión metálica, así como a un efecto catalítico activo de los grupos N-5 y N-6 presentes en el xerogel. La misma tendencia se observa en las curvas cronoamperométricas mostradas en la Figura 7.11, siendo los catalizadores soportados en xerogeles dopados con nitrógeno, los más activos en la oxidación de metanol a 600 mV. Cabe destacar, que ambos catalizadores soportados sobre los xerogeles dopados con nitrógeno, presentan una ligera caída de la actividad con el tiempo, lo que indica una cierta inestabilidad en el tiempo.

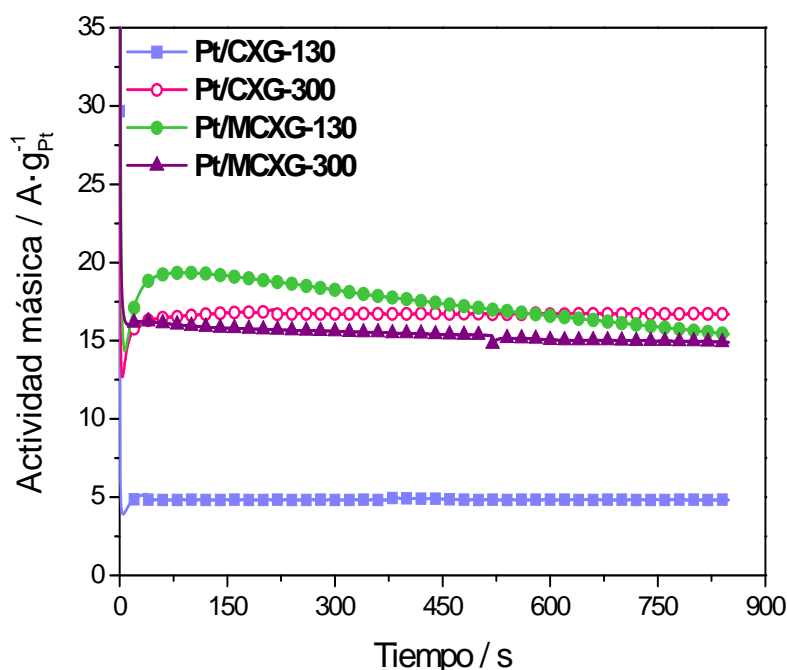


Figura 7.11. Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles dopados con nitrógeno. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g_{Pt}^{-1}$ ).



## 7.2.4. Influencia de la funcionalización con azufre

Aunque es sabido que el azufre es un veneno para los catalizadores de Pt, en los últimos años se han incrementado los trabajos acerca del dopado o funcionalización con azufre de materiales carbonosos, como un modo de mejorar su actividad, particularmente hacia la ORR [Roy, 1996; Baker, 2004; Kim, 2006]. Por este motivo, los catalizadores de Pt soportados sobre xerogeles de carbono funcionalizados con azufre se han estudiado en la reacción de oxidación de metanol, mucho menos estudiada en la literatura.

### 7.2.4.1. Oxidación de monóxido de carbono

La oxidación de CO, mostrada en la [Figura 7.12](#), indica la mejor dispersión metálica de los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con azufre. Esto hecho, viene corroborado por los valores de ECSA mostrados en la [Tabla 7.4](#), dado que la ECSA aumenta para los catalizadores dopados con azufre, a excepción del catalizador Pt/CXG-7%-S.

**Tabla 7.4.** Resumen de propiedades de los catalizadores soportados en xerogeles de carbono funcionalizados con azufre.

Catalizador	Tamaño cristal	% peso Pt	XPS (% at.)			ECSA (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> Pt)
	nm		wt. %	Pt <sup>0</sup>	PtO	
Pt/CXG-0%-S	3,6	17,9	63,6	26,8	9,6	38,6
Pt/CXG-1%-S	4,7	20,9	61,0	24,8	14,2	38,7
Pt/CXG-3%-S	2,8	20,6	70,0	23,4	6,6	58,8
Pt/CXG-5%-S	3,5	21,2	63,3	26,4	10,3	48,4
Pt/CXG-7%-S	< 2	20,6	60,9	27,0	12,1	25,3

A excepción del catalizador Pt/CXG-1%-S, con el mayor tamaño de cristal, los catalizadores con soportes dopados con 3, 5 y 7% de azufre, muestran un único pico de oxidación de CO. Esto denota la mejor dispersión de las partículas metálicas, observada por TEM en el Capítulo 5, sobre los xerogeles dopados con dichos porcentajes de azufre, lo que se traduce también en un menor tamaño de cristal. La presencia de azufre también mejora la oxidación de CO, dado que éste se oxida a menores potenciales en comparación con el catalizador sin azufre, Pt/CXG-0%-S. Este hecho no se debe en este

caso a la presencia de aglomerados, por lo que la presencia de azufre hace los catalizadores más tolerantes al CO.

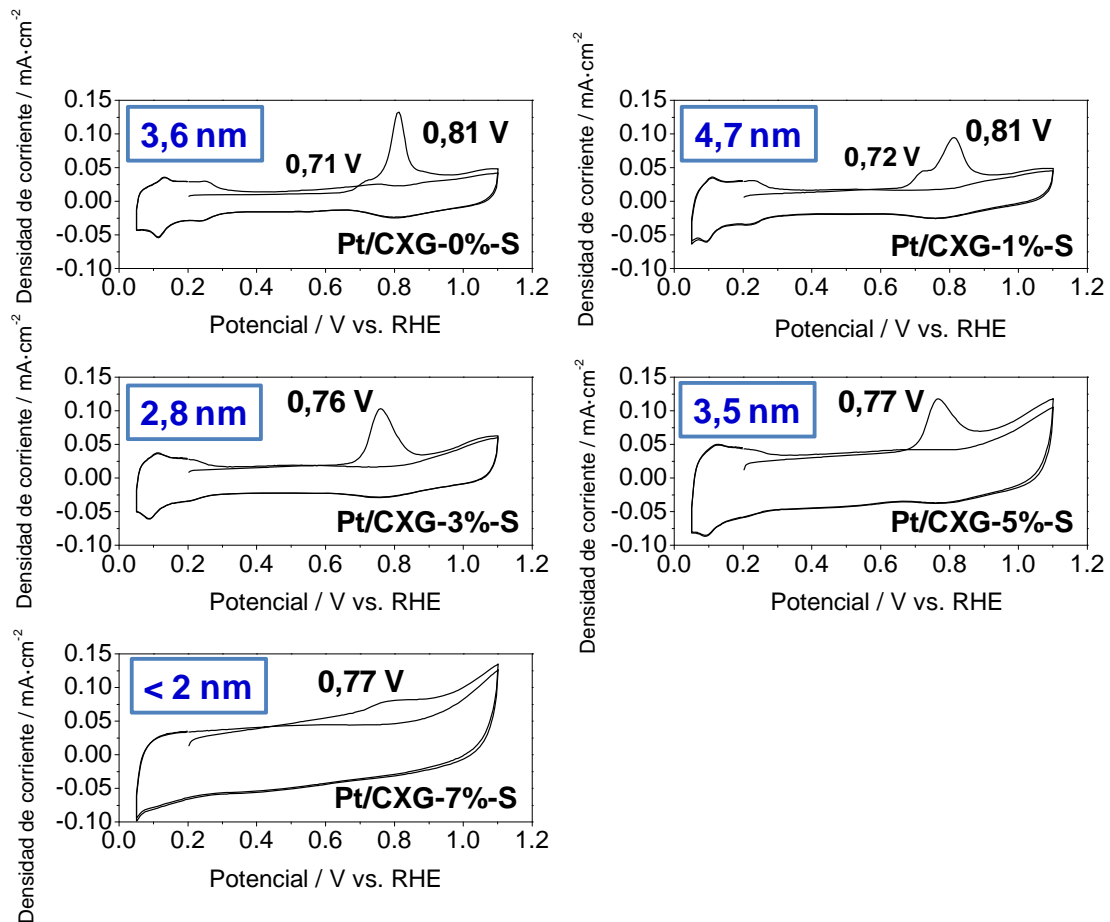


Figura 7.12. Oxidación de CO en catalizadores de Pt soportado sobre xerogeles funcionalizados con azufre. 25 °C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 7.2.4.2. Oxidación de metanol

Las curvas de oxidación de metanol mostradas en la Figura 7.13, muestran que ésta también se ve favorecida por la presencia de azufre en el soporte. No obstante la actividad no aumenta linealmente con el porcentaje de azufre. Los catalizadores funcionalizados con un 3 y un 5% de azufre presentan las mayores actividades catalíticas. Sin embargo el catalizador Pt/CXG-7%-S presenta la menor actividad catalítica. Esto puede deberse a su excesivamente bajo tamaño de cristal (< 2 nm) lo que da lugar a una pérdida de actividad por consideraciones morfológicas. De cualquier modo, todos los catalizadores funcionalizados con azufre presentan más actividad que el catalizador soportado sobre el xerogel sin azufre, Pt/CXG-0%-S. La mayor actividad

catalítica de los catalizadores soportados sobre xerogeles funcionalizados con azufre se debe a su mejor dispersión metálica. Además, el ligero aumento de conductividad eléctrica del soporte, puede favorecer una mayor actividad catalítica en la zona de altos potenciales, controlada por la caída óhmica.

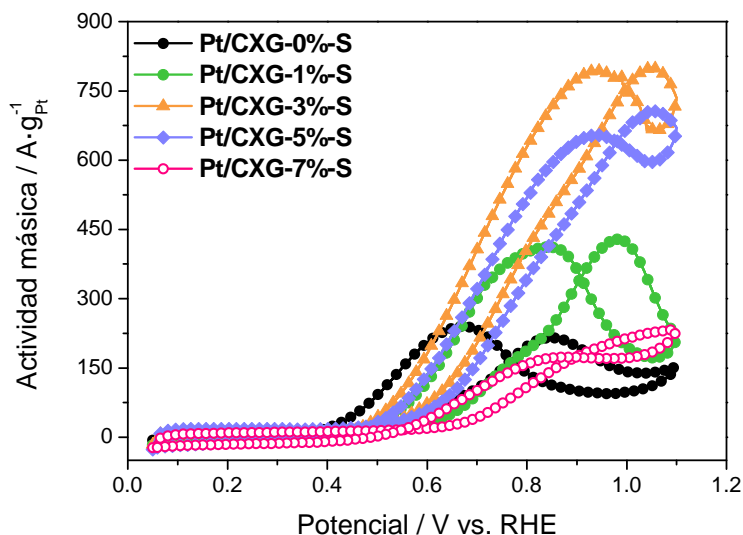


Figura 7.13. Voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con azufre. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g^{-1}_{Pt}$ ).

Por el contrario, esta tendencia no se mantiene en las curvas cronoamperométricas, mostradas en la Figura 7.14, en las que el catalizador Pt/CXG-0%-S, que inicia la oxidación de metanol en las voltametrías a un potencial considerablemente menor, da lugar a la mayor actividad intrínseca.

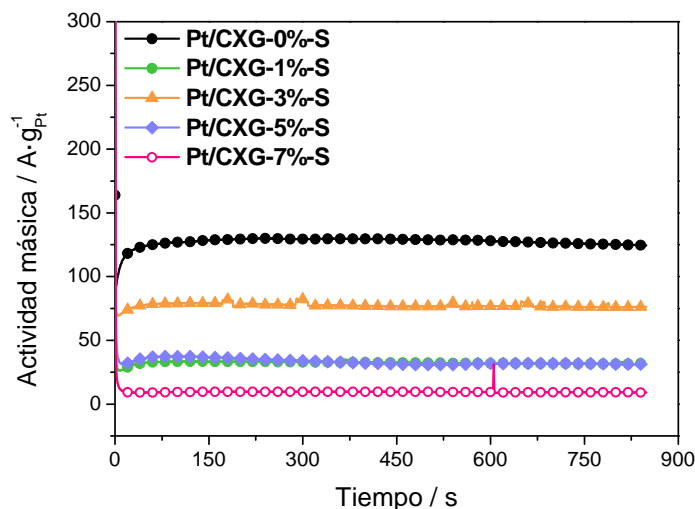


Figura 7.14. Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con azufre.

### 7.3. COMPARACIÓN CON MATERIALES DE REFERENCIA

La gran variedad de condiciones utilizadas en la literatura para la determinación de la actividad electrocatalítica hace muy difícil la comparación de los resultados obtenidos en diferentes trabajos [Parsons, 1988]. Con objeto de poder comparar los catalizadores sintetizados en esta tesis con algún material de referencia se siguieron dos estrategias: (i) la utilización de electrocatalizadores comerciales de la compañía E-Tek Inc., (actualmente adquirida por BASF), con un 20% de metal, tanto de Pt/C como de PtRu/C (1:1), que utilizan como soporte el negro de carbono Vulcan XC-72R y (ii) la síntesis de catalizadores sobre el negro de carbono Vulcan por el método de impregnación y reducción con ácido fórmico, el más activo de los estudiados previamente.

A continuación se muestran los voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores de Pt comerciales. El catalizador comercial, Pt/C, Etek, muestra la mayor actividad; mientras que tanto el catalizador soportado sobre el xerogel como sobre Vulcan por el método del ácido fórmico, presentan actividades similares.

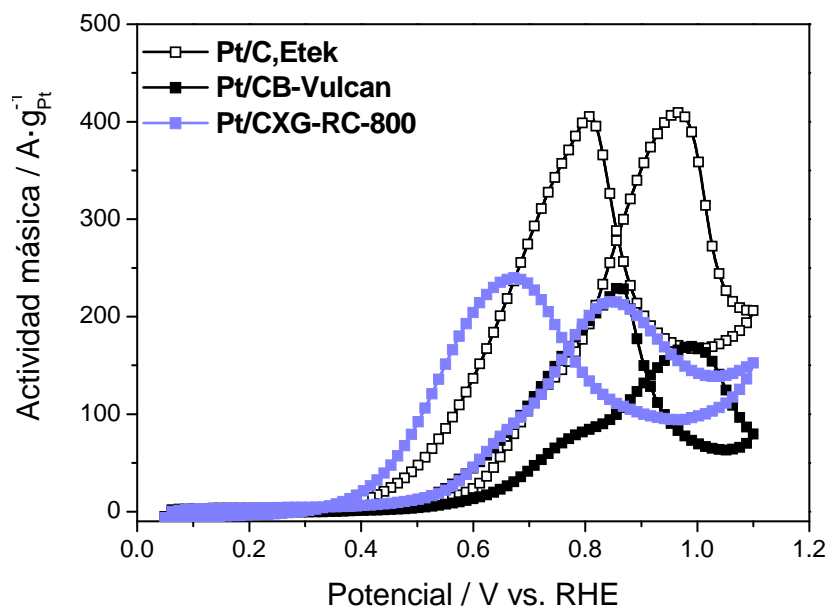
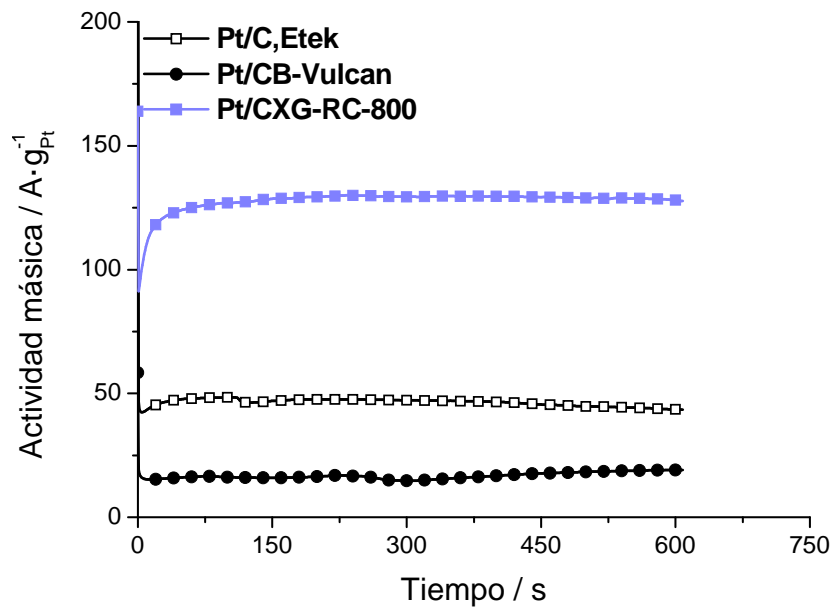


Figura 7.15. Voltagramas de oxidación de metanol para los catalizadores Pt/CXG-RC-800, Pt/C,Etek, Pt/CB-Vulcan. Actividad expresada como actividad másica ( $A \cdot g_{Pt}^{-1}$ ).

**Tabla 7.7.** Resumen de propiedades de los catalizadores comerciales.

Catalizador	Tamaño de cristal de Pt	Cantidad Pt	ECSA
	nm	% peso	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> Pt
Pt/C, Etek	3,0	17,0	87
Pt/CB-Vulcan	3,4	16,7	41
Pt/CXG-RC-800	3,6	17,9	39
PtRu/C, Etek	4,4	20,0	130
PtRu /CB-Vulcan	4,6	23,0	13
PtRu/CXG-RC-800	4,2	19,6	30

No obstante, si analizamos el comportamiento de los catalizadores a potenciales más próximos a los de trabajo en una pila real, las cronoamperometrías mostradas en la **Figura 7.16**, muestran que es el catalizador soportado sobre el xerogel el que presenta una mayor actividad. Estos resultados son coherentes con los mostrados en las voltametrías de metanol, en las que se observa que el catalizador soportado sobre el xerogel inicia la oxidación de metanol a potenciales significativamente más bajos que los de los catalizadores comerciales.



**Figura 7.16.** Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para los catalizadores Pt/CXG-RC-800, Pt/C,Etek, Pt/CB-Vulcan. Actividad expresada como actividad másica (A·g<sup>-1</sup> Pt).

La actividad intrínseca del catalizador Pt/CXG-RC-800 es considerablemente superior a la del catalizador comercial Pt/C,E-tek y a la del catalizador soportado mediante impregnación y reducción sobre Vulcan, Pt/CB-Vulcan. A bajos potenciales, en los que la reacción está controlada por la cinética, las propiedades físico-químicas del xerogel dan lugar a un catalizador más activo. Por el contrario, a altos potenciales, en los que intervienen otros fenómenos como la caída óhmica, la menor conductividad eléctrica del xerogel en comparación con el soporte comercial, hace disminuir las prestaciones de este material.

## **7.4. CONCLUSIONES**

En este capítulo se ha analizado la actividad electrocatalítica de catalizadores de platino soportado sobre xerogeles de carbono en la reacción de electro-oxidación de metanol.

Los catalizadores soportados sobre los xerogeles con mayor desarrollo textural y mayor orden estructural dieron lugar a los catalizadores más activos en la oxidación de metanol. Dicha mayor actividad se debe a la mayor dispersión metálica de las nanopartículas, a un menor tamaño de cristal y al mayor porcentaje de metales reducidos, debido a las propiedades del soporte. El xerogel con el mayor orden estructural y el mayor volumen de poro, CXG-RC-800, dio lugar al catalizador más activo intrínsecamente, es decir, en la zona de potenciales controlada por la cinética. Sin embargo, a potenciales más elevados fueron los xerogeles CXG-RC-1050 y CXG-H<sub>2</sub>O-ACT los que dieron lugar a los catalizadores más activos.

Los xerogeles sometidos a tratamientos de funcionalización y dopado también se analizaron en la reacción de oxidación de metanol. La introducción de grupos superficiales oxigenados en el xerogel da lugar a catalizadores con mejores prestaciones para la reacción de oxidación de metanol. A pesar de que la funcionalización da lugar a una mayor aglomeración de las partículas metálicas y por lo tanto, disminuye la ECSA, favorece la actividad catalítica en la oxidación de metanol sobre todo a altos potenciales. La funcionalización del soporte da lugar a un aumento de la actividad máxima del catalizador, pero no modifica el potencial al que se inicia la oxidación, que sigue siendo considerablemente inferior para el catalizador sobre el xerogel sin funcionalizar, Pt/CXG-RC-800. Esto indica que la funcionalización no modifica la actividad intrínseca del catalizador.

El dopado con nitrógeno del soporte da lugar a catalizadores más activos en la reacción de oxidación de metanol dado que favorece menores tamaños de cristal así como una mejor dispersión metálica, lo que se traduce en mayores valores de área electroactiva. Esto sumado al efecto beneficioso de los átomos de N de tipo piridinico y cuaternario, que facilitan la oxidación de metanol, dio lugar a catalizadores más activos que sus análogos sin dopar.

La funcionalización con azufre también favorece una mejor dispersión de las partículas metálicas, así como menores tamaños de cristal, lo que se traduce en general en mayores actividades en la oxidación de metanol. Los catalizadores soportados sobre los xerogeles dopados con un 3 y un 5% son los más activos en la oxidación de metanol, dadas sus mejores dispersiones metálicas y sus más apropiados tamaños de cristal. Los catalizadores soportados sobre xerogeles dopados con un 1 y un 7% de azufre, con tamaños de cristal tanto demasiado pequeños como demasiado grandes para la MOR, dan lugar a menores actividades, pero siempre superiores a las del catalizador sobre el xerogel sin funcionalizar. No obstante, la presencia de azufre sólo resulta positiva si se tiene en cuenta la zona a altos potenciales, controlada por la caída óhmica, en la que la mayor conductividad de los xerogeles funcionalizados con azufre, ejerce un papel positivo. A bajos potenciales, en la zona controlada por la cinética, la funcionalización con azufre no mejora la actividad intrínseca de los catalizadores, y por lo tanto, es el catalizador soportado sobre el xerogel sin funcionalizar, nuevamente el más activo.

Por último, se llevó a cabo una comparación de los mejores catalizadores obtenidos soportados en xerogeles con materiales comercialmente disponibles: catalizadores de la antigua compañía Etek y catalizadores sintetizados mediante impregnación y reducción con ácido fórmico, sobre el soporte comercial Vulcan. En todos los casos, los catalizadores soportados sobre el mejor xerogel, CXG-RC-800 por el método del ácido fórmico, presentaron mayor actividad intrínseca (región controlada por la cinética) que los materiales comerciales. Esto indica que a pesar de poseer menor conductividad eléctrica que el soporte comercial Vulcan, el mayor desarrollo textural junto con un cierto grado de ordenación del xerogel, son suficientes para mejorar la interacción metal-soporte en modo tal que favorece una mayor actividad en la oxidación de metanol.

Nuevamente se puede concluir que una selección apropiada de las condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono, permite obtener catalizadores competitivos con los materiales comerciales. Además, a pesar de una menor conductividad eléctrica de los xerogeles en comparación con el soporte comercial, existen diversos tratamientos que pueden ayudar a compensar esta característica, como la funcionalización con oxígeno y azufre, y particularmente el dopado con nitrógeno que es capaz de mejorar la actividad intrínseca de los catalizadores, debido al efecto positivo de las funciones de nitrógeno del soporte.





---

## **CAPÍTULO 8**

# **DURABILIDAD DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN XEROGELES DE CARBONO**

---

En este capítulo se analizarán cómo afectan los fenómenos de degradación de la fase activa y de corrosión del soporte carbonoso a las características y actividad electroquímica de los catalizadores soportados en xerogeles de carbono. Asimismo, se compararán los resultados obtenidos con materiales de referencia comerciales.



## **8.1. INTRODUCCIÓN**

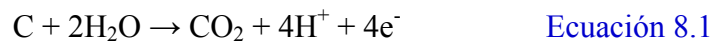
Los componentes de una pila de combustible de tipo PEM están expuestos a una serie de fenómenos de degradación como: elevados potenciales electroquímicos, elevados gradientes de potencial, corrosión por presencia de agua, alta corriente eléctrica, así como las condiciones fuertemente oxidantes, condiciones ácidas, alta temperatura, productos intermedios de reacción o la atmósfera altamente reductora en el ánodo [Zhang, 2006; Borup, 2007; Schmidt 2009].

Estos fenómenos dan lugar a la degradación de los electrodos, las membranas, las capas difusoras y las placas bipolares. Los componentes que más sufren la degradación y que por lo tanto, más contribuyen a la pérdida de rendimiento global de la pila, son los electrocatalizadores y las membranas [Cai, 2006; Schmittinger, 2008].

Los mecanismos de degradación predominantes son el sinterizado y/o disolución de la fase activa del catalizador bajo condiciones de operación altamente dinámicas, la oxidación del soporte carbonoso del catalizador del cátodo (sometido a mayores potenciales) durante el encendido y el apagado de la pila de combustible, y la disminución del espesor de la membrana polimérica, con la posible formación de poros, en condiciones de cambios bruscos locales de humedad relativa [Gasteiger, 2008]. Algunos de estos mecanismos pueden minimizarse con un control muy preciso de las condiciones de operación en la celda, como la presencia de impurezas (controlando la pureza de los gases), las temperaturas y/o humedades extremas o el corte repentino de combustible. Otros fenómenos sin embargo son inherentes al funcionamiento de las celdas, como el apagado/encendido o las variaciones de potencia demandada con el tiempo.

Una mejora de la durabilidad pasa por una optimización de la microestructura de las capas catalíticas. Éstas deben ser resistentes a los cambios morfológicos, estructurales y superficiales [Zhang, 2009<sup>a</sup> y 2009<sup>b</sup>], manteniendo además una elevada actividad. La disolución del platino es uno de los fenómenos que mayor papel juega en la pérdida de área electroactiva, especialmente en el cátodo, donde el potencial es superior. El Pt disuelto puede re-depositarse sobre partículas de Pt ya existentes para formar partículas de mayor tamaño, o puede difundir hacia lugares del ensamblaje inaccesibles a los reactivos, disminuyendo el rendimiento de la pila.

Por otro lado, la corrosión del material carbonoso a elevados potenciales electródicos es otro de los fenómenos que disminuyen el rendimiento de una pila [Kinoshita, 1973]. La oxidación electroquímica del carbono tiene lugar mediante dos procesos: la formación de óxidos superficiales y la evolución a CO<sub>2</sub>. A medida que aumenta la cantidad de grupos oxigenados superficiales tiene lugar la evolución de CO<sub>2</sub>, que se convierte en la reacción predominante (ambas reacciones son independientes). La reacción de oxidación del carbono a CO<sub>2</sub> en electrolito acuoso ácido suele ser un proceso de cuatro electrones (Ecuación 8.1) [Maass, 2008]:



La cinética de la oxidación del carbono en el intervalo de temperaturas habitual de una PEMFC es muy lenta. No obstante, puede afectar seriamente en la durabilidad de las pilas a largo plazo, ya que causa el aislamiento eléctrico de las partículas de platino, (al disolverse y dejar de estar ligadas al soporte), o puede dar lugar a la aglomeración de las mismas, disminuyendo el área electroactiva. Los carbones con un elevado grado de grafitización se han descrito como los más estables tanto térmica como electroquímicamente [Shao, 2007].

Los xerogeles de carbono si bien poseen un cierto grado de ordenación (a corto alcance), no son materiales grafiticos. Además, dada la elevada área superficial de estos materiales, son más propensos a los procesos de degradación, en mayor medida que un material más grafitico como los nanotubos o nanofibras de carbono [Sebastián, 2012]. Por este motivo, resulta importante analizar la resistencia a la corrosión de estos materiales, con el fin de diseñar estrategias para mejorar este aspecto.

## 8.2. CORROSIÓN DE LOS XEROGELES DE CARBONO

A continuación se estudia la resistencia a la corrosión de distintos xerogeles de carbono, mediante la aplicación de un potencial constante (+1,2 V vs. RHE) durante 90 minutos en electrodos preparados sólo con soporte carbonoso. Los electrodos se prepararon con una carga de  $1,2 \text{ mg}_C \cdot \text{cm}^{-2}$ , equivalente a la cantidad de soporte carbonoso de un electrodo preparado con catalizador de Pt/C al 20%, carga  $0,3 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$  y un 33% de Nafion<sup>®</sup>, sobre la capa difusora hidrófoba comercial (LT ELAT 1200W). Se empleó el electrodo de difusión de gas utilizado a su vez para los estudios de la ORR. La densidad de corriente de corrosión de dicha capa difusora, compuesta de un material de carbono (negro de carbono) y politetrafluoroetileno (PTFE o Teflon), que es de unos 2-3 órdenes de magnitud inferior a la de la capa de carbono, se restó de las densidades de corriente obtenidas para cada material.

Para el estudio de corrosión se seleccionaron los tres xerogeles que dieron lugar a los catalizadores más activos en los capítulos anteriores, es decir, CXG-RC-800, CXG-RC-1050 y CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. En la Figura 8.1 se muestra la densidad de corriente, normalizada por gramo de carbono, obtenida para los tres xerogeles de carbono mencionados, en escala doble logarítmica.

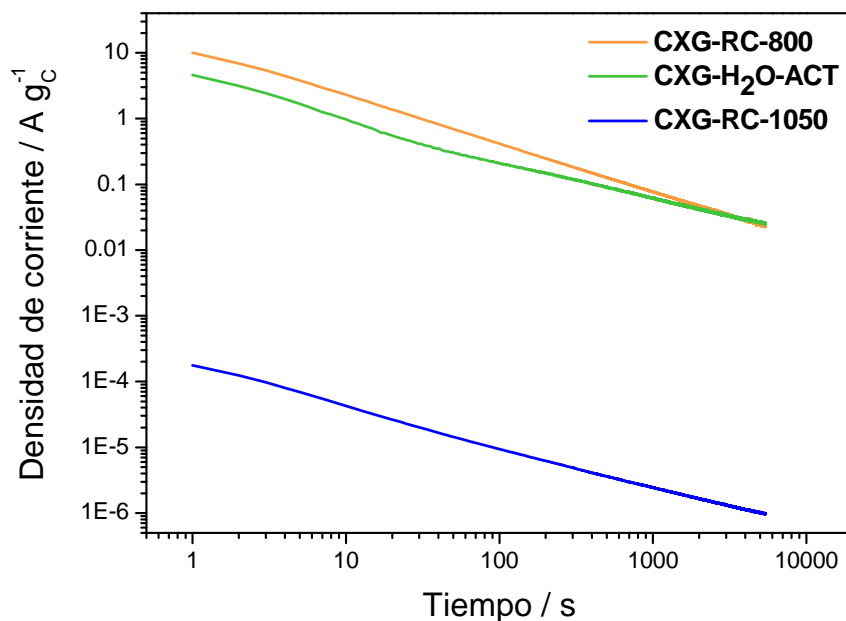


Figura 8.1. Curvas de corriente de corrosión de carbono a 1,2 V vs. RHE y temperatura ambiente

La corriente de corrosión viene descrita generalmente por la [Ecuación 8.2](#):

$$i = k t^n \quad \text{Ecuación 8.2}$$

donde  $i$  es la corriente anódica (por unidad de masa de carbono) y  $k$  y  $n$  son constantes [[Antonucci, 1988](#)]. Esta ecuación sigue una dependencia de Arrhenius con la temperatura, así como una dependencia de Tafel con el potencial aplicado.

En la [Tabla 8.1](#) se recogen los valores resultantes del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de la [Figura 8.1](#) a la [Ecuación 8.1](#). Un material será más resistente a la corrosión cuanto menor sea el valor tanto de la constante  $k$  como del índice  $n$  (en valor absoluto).

**Tabla 8.1.** Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos.

Soporte	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$k / \text{A s}^n \cdot \text{g}^{-1} \text{c}$	$n$	$Q (0-90 \text{ min}) / \text{C g}^{-1}$
CXG-RC-800	528	12,8	0,74	424
CXG-RC-1050	405	1,9	0,63	132
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	4,2	0,65	299

Los xerogeles de carbono presentan distintas velocidades de corrosión. El xerogel CXG-RC-800, con la mayor área superficial ( $520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) presenta la mayor velocidad de corrosión, en comparación con los otros dos xerogeles, CXG-H<sub>2</sub>O-ACT y CXG-RC-1050, que tienen menor área superficial, y por lo tanto, poseen una menor tendencia a la corrosión. Cabe destacar la baja velocidad de corrosión del xerogel CXG-RC-1050, lo que se debe, no sólo a su menor área superficial sino también a su mayor orden estructural (en comparación con el xerogel CXG-H<sub>2</sub>O-ACT), determinado mediante XPS y Raman en el Capítulo 3. En la tabla se muestra también el valor de carga obtenido durante el experimento, que también da idea de la extensión de la corrosión del carbono en un tiempo dado, y que es directamente proporcional al valor de área superficial.

A partir de las voltametrías cíclicas, representadas antes y después de los ensayos de corrosión en la [Figura 8.2](#), se puede estimar el valor de capacitancia de estos materiales. La capacitancia es una medida de la cantidad de energía eléctrica (carga) almacenada para una diferencia de potencial eléctrico dada. Es indicativa del área

superficial “visible” a la electroquímica, que guarda relación con el área superficial específica, con lo que *a priori* un mayor valor de capacitancia (mayor área superficial) debería corresponderse con una mayor velocidad de corrosión (a igualdad de resto de parámetros). La capacitancia se calculó en base al trabajo de Moreno-Castilla *et al.* [Moreno-Castilla, 2012].

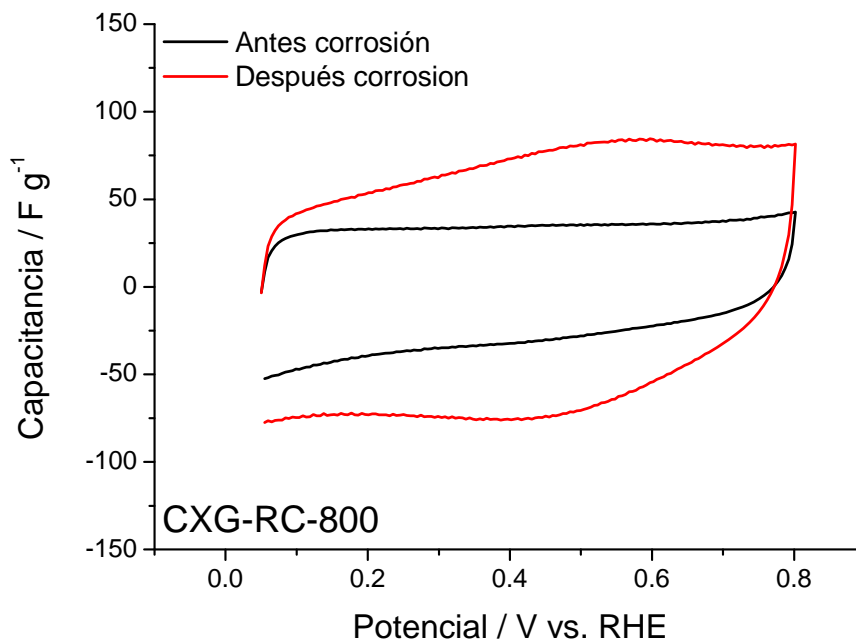


Figura 8.2. Voltametría cíclica para el xerogel CXG-RC-800 antes y después del proceso de corrosión.

En la Tabla 8.2 se muestran los valores calculados de capacitancia antes y después de la corrosión, junto con la constante  $k'$  expresada en  $\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ . La capacitancia aumenta tras la corrosión debido a dos fenómenos: la creación de grupos superficiales oxigenados que dan lugar a pseudo-capacitancia, así como al aumento de la rugosidad del material, lo que incrementa su área superficial. La constante  $k'$  pretende representar la velocidad de corrosión expresada en  $\mu\text{moles de carbono}$ .

Tabla 8.2. Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	C antes	C después	$k'$	$k'/C$ ratio
	$/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$/ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$		$/ \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol s}^{-1} \text{F}^{-1}$
CXG-RC-800	528	37	74	33,2	0,90
CXG-RC-1050	405	16	29	4,9	0,31
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	39	64	10,9	0,28



Teniendo en consideración que con el xerogel CXG-RC-800 se han obtenido los catalizadores más activos, se decidió volver a sintetizarlo, pero aumentando la temperatura de carbonización hasta 900°C, con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión. En la [Tabla 8.3](#) se muestran las propiedades texturales del xerogel carbonizado a 900 °C en comparación con el carbonizado a 800 °C.

**Tabla 8.3.** Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volúmenes de poro ( $V_{\text{Total}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  y  $V_{\text{meso}}$ ) y tamaño medio de poro, obtenidos de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para los xerogeles de carbono preparados a distinta temperatura de carbonización.

Xerogel de carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$d_{\text{poro}}$
	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			/ nm
CXG-RC-800 (800 °C)	528	1,79	0,15	1,64	23,1
CXG-RC-800 (900 °C)	508	1,66	0,14	1,52	24,6

Como se aprecia en la [Tabla 8.3](#), un aumento de la temperatura de carbonización apenas compromete las propiedades texturales del xerogel. La disminución del área superficial y del volumen de poro se encuentra por debajo del 10%. Cabe recordar, que el área superficial y el volumen de poro vienen determinados por las condiciones de síntesis, por lo que un aumento de la temperatura de carbonización, no afecta en gran medida a estos parámetros.

En la [Figura 8.3](#) se muestra la carga resultante de la corrosión (1,2 V vs. RHE) en los primeros 90 minutos, en función de la capacitancia inicial (antes de la degradación). Se muestran todos los xerogeles objeto de estudio, junto con el soporte comercial, Vulcan. La carga resultante de la corrosión da una idea de cuánto se corroe el material: cuanto mayor es esta carga, mayor es la corrosión.

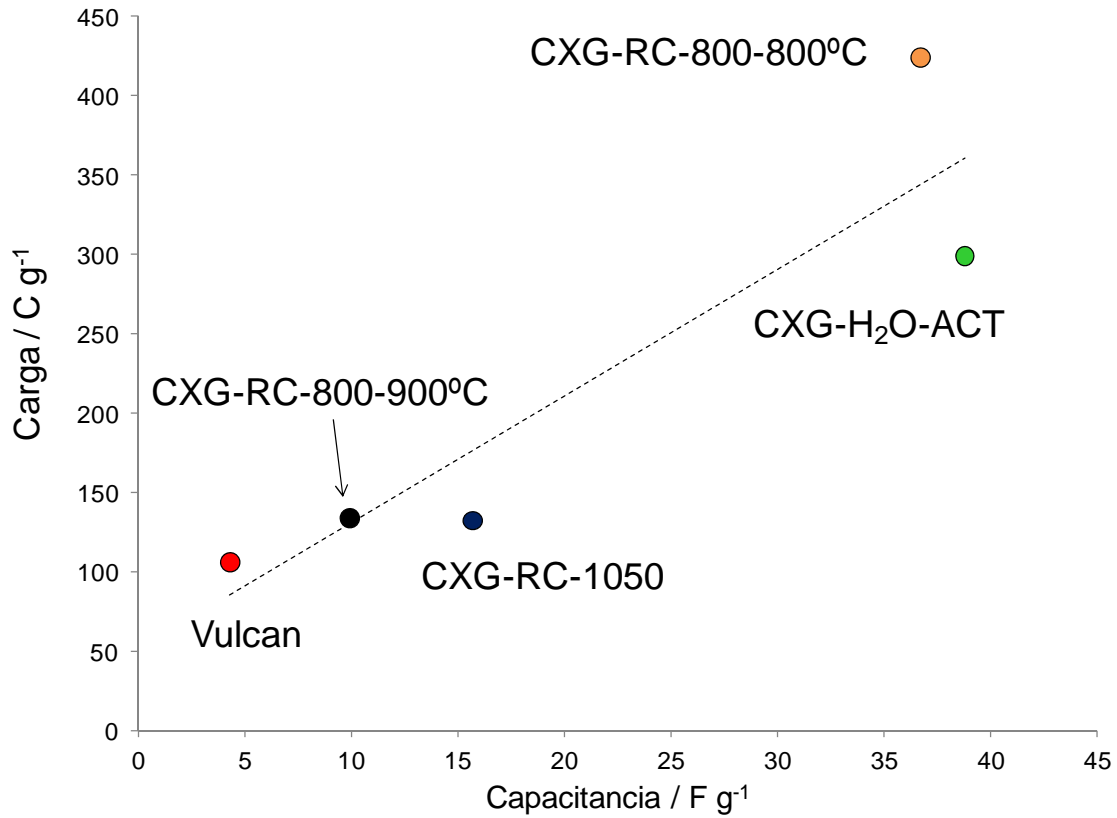


Figura 8.3. Carga obtenida durante la cronoamperometría (90 min) frente a capacitancia antes de los ensayos de corrosión.

Se observa que un aumento de la temperatura de carbonización del xerogel reduce la tendencia a la corrosión del xerogel (ver los valores de  $k$  mostrados en la [Tabla 8.4](#), que son 4 veces menores). Estos resultados muestran que debería utilizarse una mayor temperatura de carbonización en la síntesis del xerogel.

Tabla 8.4. Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos.

Soporte	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$k / \text{A s}^n \cdot \text{g}^{-1} \text{C}$	$n$	$Q (0-90 \text{ min}) / \text{C g}^{-1}$
CXG-RC-800 (800°C)	528	12,8	0,74	424
CXG-RC-1050	405	1,9	0,63	132
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	4,2	0,65	299
CXG-RC-800 (900°C)	508	2,5	0,68	134
Vulcan	224	2,9	0,78	106

No obstante, si se analizan los valores de capacitancia, mostrados en la [Tabla 8.5](#), para el xerogel carbonizado a 900°C, éstos también disminuyen considerablemente. Esto indica que este xerogel, a pesar de tener un área superficial similar a la del CXG-RC-800 (800°C), presenta menos “área visible a los procesos electroquímicos”, lo que podría ser contraproducente de cara a obtener un catalizador altamente activo.

**Tabla 8.5.** Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos.

Soporte	C antes	C después	k'	k'/C ratio
	/ F·g <sup>-1</sup>		/ μmol s <sup>n-1</sup> g <sup>-1</sup>	μmol s <sup>n-1</sup> F <sup>-1</sup>
CXG-RC-800 (800°C)	37	74	33,2	0,90
CXG-RC-1050	16	29	4,9	0,31
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	39	64	10,9	0,28
CXG-RC-800 (900°C)	10	28	6,5	0,65
Vulcan	4	6	7,5	1,75

Parece necesario, por tanto, alcanzar un compromiso entre resistencia a la corrosión y un valor adecuado de capacitancia. Siendo los xerogeles CXG-RC-1050 o CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, a priori, más adecuados para soportar los procesos que tienen lugar en una pila de combustible, manteniendo una elevada actividad. Se pueden obtener materiales con velocidades de corrosión muy similares, solo ligeramente superiores a las de otros materiales más avanzados, como por ejemplo las nanofibras de carbono [[Sebastián, 2012](#)].

### **8.3. DURABILIDAD DE LOS CATALIZADORES Pt/CXG**

Los catalizadores de Pt estudiados en la reacción de reducción de oxígeno en el Capítulo 6, se sometieron a ensayos de degradación acelerada. El objetivo de estos ensayos es determinar la influencia de los distintos parámetros estudiados (método de síntesis, tipo de xerogel, funcionalización y dopado) en la durabilidad de los catalizadores.

Desde el punto de vista experimental, el análisis en tiempo real de la durabilidad de un catalizador, es prácticamente inviable, debido al elevado coste de los ensayos y al tiempo requerido para llevarlo a cabo (en el menos exigente de los casos, 5.000 horas para una pila destinada a automoción). En consecuencia, se recurre al empleo de técnicas de degradación acelerada, que consisten en someter al catalizador a procesos electroquímicos en condiciones extremas durante un periodo de tiempo relativamente corto [Wu, 2008]. Los ensayos de degradación acelerada han sido llevados a cabo en una celda convencional de tres electrodos con el electrodo de difusión de gas (GDWE) descrito en el **Capítulo 2** y utilizado en el **Capítulo 6**.

El procedimiento de degradación consiste en un ciclado continuo de potencial (a 20 mV/s) entre +0,6 y +1,2 V (vs. RHE) hasta completar un total de 1000 ciclos redox, alimentando N<sub>2</sub>. En este proceso el mecanismo de degradación de mayor contribución es la oxidación-reducción de la fase activa (platino) [Wu, 2008; Zhang, 2009<sup>a</sup>]. La región de potencial elegida es aquella en la que el platino es menos estable: a potenciales mayores de +1,2 V (vs. RHE) la formación de óxidos de platino estabilizan la fase activa, mientras que a potenciales inferiores a +0,6 V (vs. RHE) los fenómenos de corrosión son prácticamente despreciables [Stassi, 2009]. Generalmente, este proceso conlleva una pérdida de actividad que será analizada por medio del análisis de actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) antes y después de cada proceso de degradación.

#### **8.3.1. Influencia de las propiedades de los xerogeles de carbono**

Los catalizadores de Pt soportado sobre los xerogeles con distintas propiedades físico-químicas estudiados en la ORR en el Capítulo 6, se sometieron a su vez a estudios de durabilidad. En la **Figura 8.4** se muestra la actividad másica a 0,8 V vs.

RHE para los tres catalizadores objeto de estudio, así como para el catalizador soportado sobre Vulcan, antes y después de los ensayos de degradación.

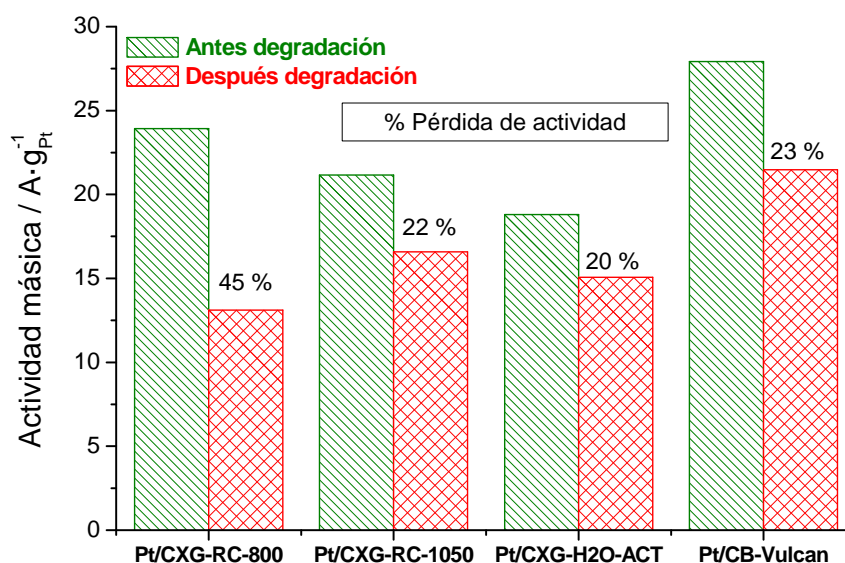


Figura 8.4. Actividad másica antes y después de la degradación, junto con la variación respecto al valor inicial, para los catalizadores Pt/CXGs y Pt/CB-Vulcan.

El catalizador Pt/CB-Vulcan es el más activo a 0,8 V vs. RHE antes y después de la degradación, sufriendo una pérdida de actividad del alrededor del 23%. El catalizador soportado sobre el xerogel CXG-RC-800 es el más activo en la ORR de la serie de xerogeles, pero también el que más se degrada tras los ensayos de degradación, perdiendo hasta un 45% de su actividad másica. Los catalizadores soportados sobre los xerogeles CXG-RC-1050 y CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, con menores áreas superficiales sufren menos la corrosión, perdiendo alrededor de un 20% de actividad tras la degradación. Como se ha visto en el apartado anterior, la mayor área superficial del xerogel CXG-RC-800 (528 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) es la responsable de su mayor tendencia a la corrosión, en comparación con los otros xerogeles con áreas superficiales alrededor de 400 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. A pesar de poseer un mayor orden estructural, en comparación con los otros xerogeles, el efecto de su mayor área superficial es predominante en la corrosión. Cabe destacar también, que el catalizador Pt/CXG-RC-1050 posee a su vez una mayor ECSA (50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> frente a 39 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> del catalizador Pt/CXG-RC-800). Esto indica una mejor dispersión metálica de la fase activa sobre este catalizador, lo que favorece una mayor resistencia a la degradación por disolución y sinterizado de las partículas metálicas.

Las curvas de polarización de las que se han extraído el gráfico de barras de la Figura 8.4, se muestran en la Figura 8.5, expresadas en este caso. El catalizador Pt/CXG-RC-800 presenta la mayor actividad tanto antes de la degradación. Tras la degradación, el catalizador soportado sobre Vulcan, presenta mayor actividad que el mejor xerogel. La estructura parcialmente gráfica del soporte comercial, lo hace más resistente a los procesos de corrosión que tienen lugar en la pila.

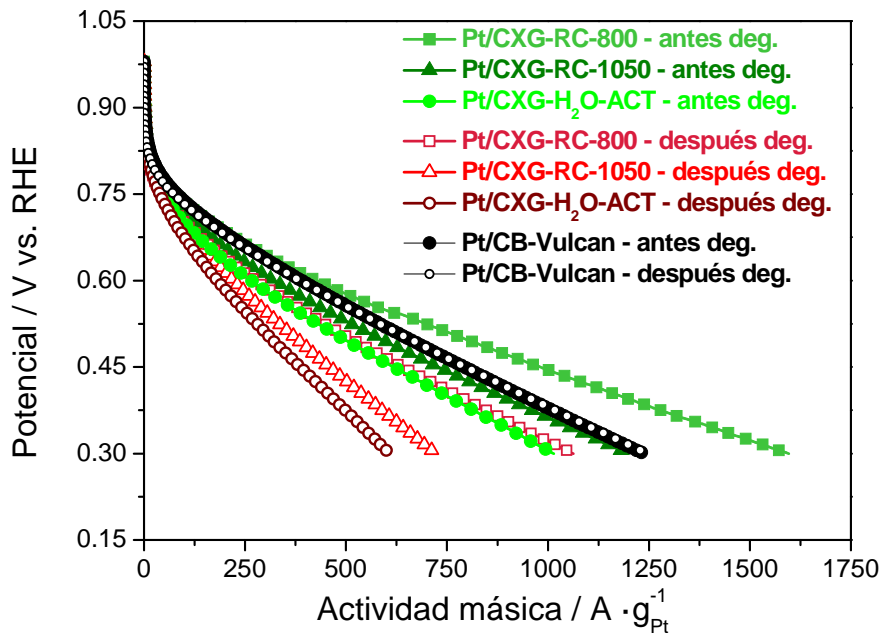


Figura 8.5. Curvas de polarización obtenidas en  $O_2$  en modo pseudoestacionario a  $25^\circ C$ .

Tras los procesos de degradación, el catalizador Pt/CXG-RC-800 sigue siendo el más activo en la ORR.

### 8.3.2. Influencia de la funcionalización con oxígeno

Como ya se mostró en capítulos anteriores, la funcionalización con oxígeno del soporte no fue efectiva para mejorar las propiedades del catalizador en la ORR, por lo que no se espera una mejora de la durabilidad con este proceso. La Figura 8.6 muestra la actividad másica antes y después de los ensayos de degradación.

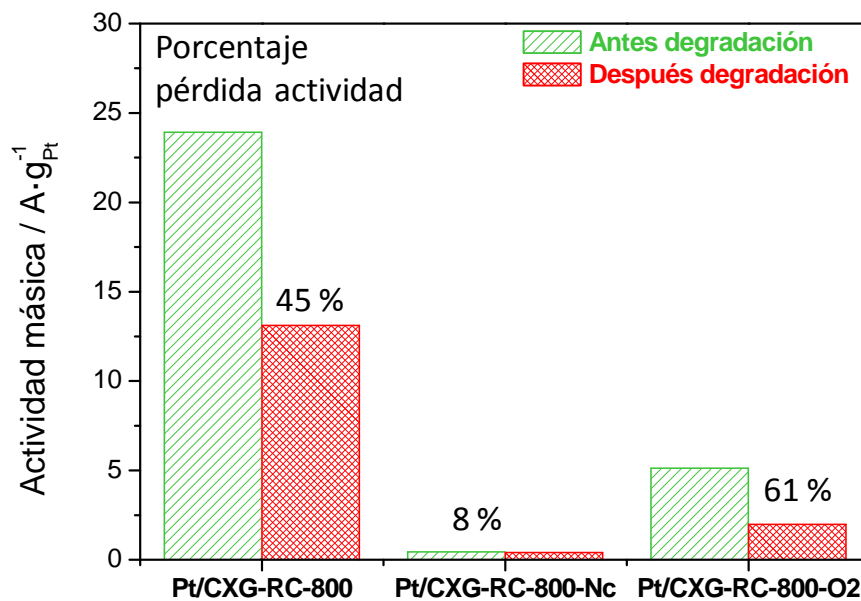


Figura 8.6. Actividad másica antes y después de la degradación, junto con la variación respecto al valor inicial para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con oxígeno.

La actividad hacia la ORR de los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados es muy baja, particularmente cuando se funcionaliza el xerogel con ácido nítrico concentrado. No obstante, este tipo de funcionalización parece favorecer una mayor resistencia a la corrosión dado que la actividad másica disminuye tan sólo un 8% tras los ensayos de degradación.

### 8.3.3. Influencia del dopado con nitrógeno

El dopado con nitrógeno de materiales carbonosos se ha descrito como un posible método para mejorar la durabilidad de los catalizadores [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013; Strelko, 2000; Serp & Figueiredo, 2009]. Como ya se describió en el **Capítulo 6**, el catalizador soportado sobre el xerogel MCXG-300 presenta la mayor actividad hacia la ORR.

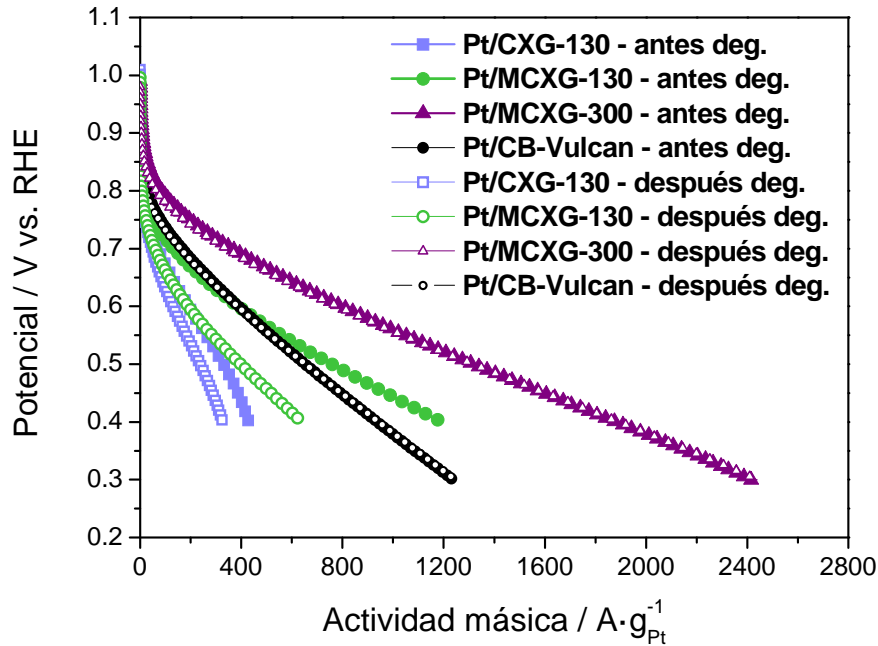


Figura 8.7. Curvas de polarización obtenidas en O<sub>2</sub> en modo pseudoestacionario a 25°C expresadas en actividad másica.

Tras los ensayos de degradación, ver Figura 8.8, pierde un 26% de su actividad másica, lo que puede responder tanto a su menor área superficial (380 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) como a su mayor ECSA, indicativa de una mayor dispersión de las partículas metálicas. El catalizador Pt/MCXG-130 presenta una pérdida de actividad alrededor del 57%, lo que puede deberse a su mayor área superficial (alrededor de 500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). En cualquier caso, y como ya se describió en capítulos anteriores, el catalizador Pt/MCXG-300 presenta una actividad hasta 3 veces superior a la del catalizador comercial. Además de una elevadísima estabilidad, presentando prácticamente la misma actividad tanto antes como después de la degradación.



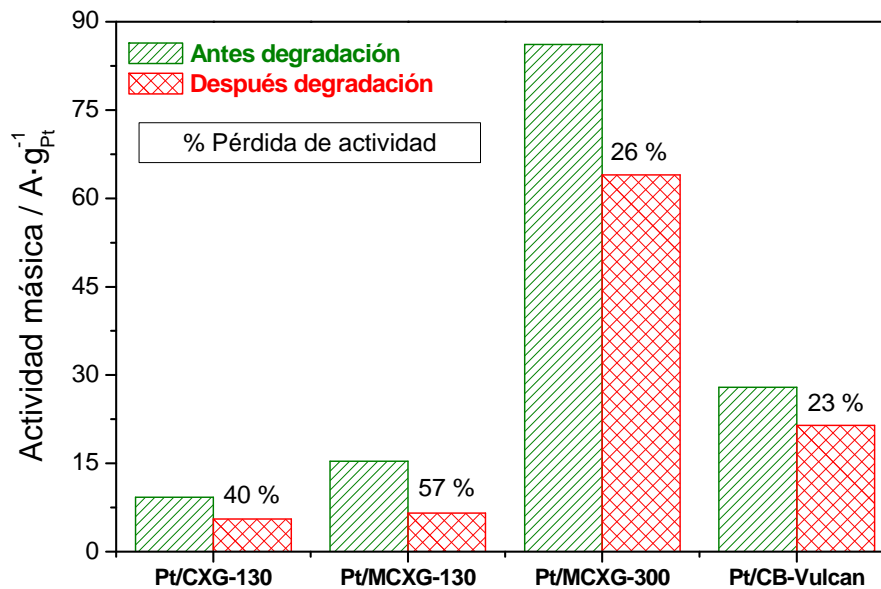


Figura 8.8. Actividad másica antes y después de la degradación, junto con la variación respecto al valor inicial en para los catalizadores soportados en xerogeles dopados con nitrógeno y Pt/CB-Vulcan.

### 8.3.5. Influencia de la funcionalización con azufre

Aunque es sabido que el azufre es un veneno para los catalizadores de Pt, en los últimos años se han incrementado los trabajos acerca del dopado o funcionalización con azufre de materiales carbonosos, como un modo de mejorar su actividad, particularmente hacia la ORR [Roy, 1996; Baker, 2004; Kim, 2006]. Además, Baker *et al.* [Baker, 2004] describieron que el dopado con azufre aumenta la durabilidad de los catalizadores, porque evita la disolución de las partículas metálicas.

En la Figura 8.9 se muestran las curvas de polarización antes y después de la degradación para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con azufre. Como ya se analizó en el **Capítulo 6**, la funcionalización con azufre mejora la actividad del catalizador hacia la ORR. Además, los catalizadores con presencia de azufre siguen siendo más activos tras la degradación que los catalizadores sin presencia de azufre en su formulación, superando al catalizador soportado sobre Vulcan. En particular, el catalizador Pt/CXG-5%-S, es el que mejor resiste los efectos de la corrosión.

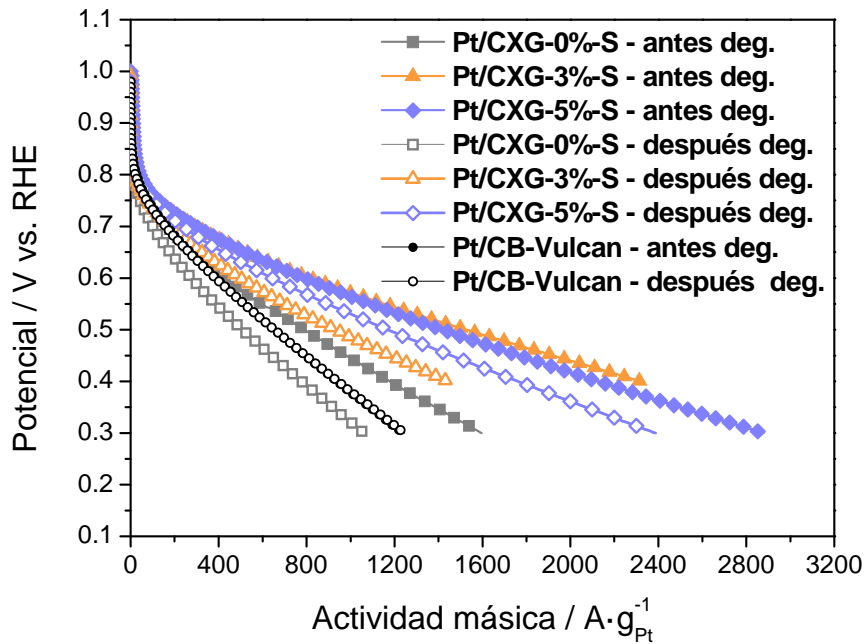


Figura 8.9. Curvas de polarización obtenidas en  $O_2$  en modo pseudo-estacionario a  $25^\circ C$  expresadas en actividad másica.

Tras los ensayos de degradación, ver Figura 8.10, los catalizadores con presencia de azufre pierden alrededor de un 38% de su actividad másica (medida a 0,8 V vs. RHE), algo menos que el catalizador Pt/CXG-0%-S. Puede afirmarse que la funcionalización con azufre mejora ligeramente la resistencia a la corrosión de los catalizadores, particularmente cuando se emplea un 5% de S.

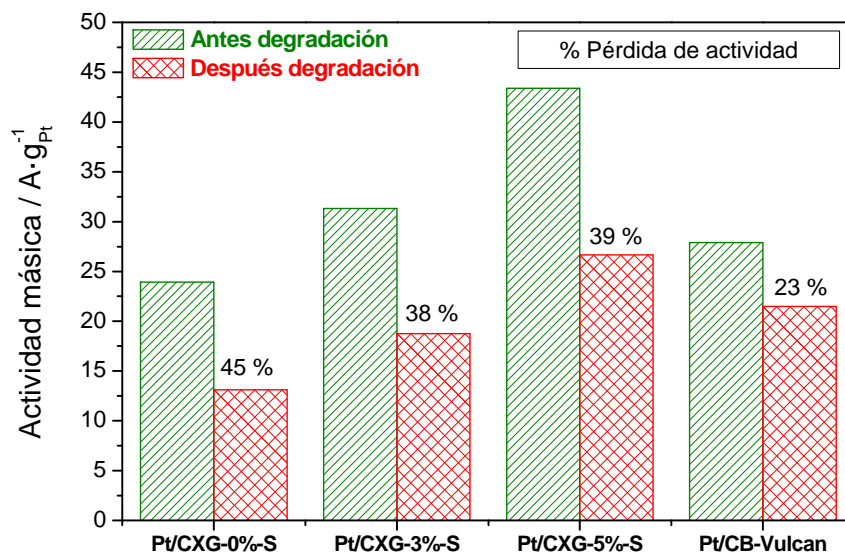


Figura 8.10. Actividad másica antes y después de la degradación, junto con la variación respecto al valor inicial para los catalizadores soportados en xerogeles funcionalizados con azufre.

## **8.4. CONCLUSIONES**

En este capítulo se ha analizado la resistencia a la corrosión tanto de los xerogeles de carbono como de los catalizadores de Pt sintetizados en capítulos previos. La durabilidad de los materiales en el entorno y las condiciones de trabajo de una pila de combustible es un tema de vital importancia de cara a la obtención de catalizadores competitivos.

Los xerogeles de carbono son materiales, a priori, poco resistentes a la corrosión, dado que presentan una estructura mayoritariamente amorfa. No obstante, con una adecuada selección de las condiciones de síntesis del xerogel, es posible obtener materiales más resistentes que el soporte comercial. Además se ha demostrado que se pueden obtener materiales con velocidades de corrosión muy similares, solo ligeramente superiores a las de otros materiales más avanzados, como por ejemplo las nanofibras de carbono. Un aumento de la temperatura de pirólisis del xerogel permite aumentar hasta en 4 veces la resistencia a la corrosión de un xerogel con una elevada área superficial, sin comprometer por ello, sus buenas propiedades texturales.

Además se han llevado a cabo ensayos de degradación acelerada para los catalizadores estudiados en la ORR. En general, se ha observado que los catalizadores con las mayores ECSA, es decir, con las mejores dispersiones metálicas, resisten mejor los procesos de corrosión debidos al sinterizado y disolución de las nanopartículas metálicas.

El dopado con nitrógeno y la funcionalización con azufre mejoran la durabilidad de los catalizadores. Particularmente en el caso del dopado con nitrógeno, las pérdidas de actividad tras los ensayos de degradación no superan el 30%, siempre que el área superficial del soporte no sea muy elevada. La funcionalización con oxígeno gas empeora la durabilidad del catalizador, mientras que la funcionalización con ácido nítrico concentrado conduce a la menor pérdida de actividad de todos los materiales estudiados. Sin embargo, la actividad hacia la ORR es muy baja, por lo que este tipo de funcionalización no resulta efectivo.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 15 (2003) 101-114.
- Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon*, 31 (1993) 537-547.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007a) 324-336.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007b) 337-350.
- Antolini E., Lopes T., Gonzalez E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008) 253-262.
- Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B*, 88 (2009) 1-24.
- Antonucci P.L., Romeo F., Minutoli M., Alderucci E., Giordano N. Electrochemical corrosion behavior of carbon black in phosphoric acid. *Carbon*, 26 (1988) 197-203.
- Arbizzani C., Beninati S., Manferrari E., Soavi F., Mastragostino M. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 578-586.
- Aricò, A.S.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L. Metal-Support Interaction in Low-Temperature Fuel Cell Electrocatalysts in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*; Wieckowski, A., Savinova, E.R., Vayenas, C.G., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2003; pp. 613-643.
- Aricò A.S., Stassi A., Modica E., Ornelas R., Gatto I., Passalacqua E., Antonucci V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 178 (2005) 525-536.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells: History, status and perspectives. Capítulo 1 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009<sup>a</sup>) Weinheim.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Nanomaterials for fuel cell technologies. Capítulo 4 de "Nanotechnology for the energy challenge". Wiley, ISBN: 978-3-527-32401-9 (2009<sup>b</sup>) Weinheim.

- Babić B.M., Kaluderovic B., Vracar Lj., Krstajić N. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. *Carbon*, 42 (2004<sup>a</sup>) 2617-2624.
- Babić B.M., Vračar Lj.M., Radmilović V., Krstajić N.V. Carbon cryogel as support of platinum nano-sized electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 51 (2004<sup>b</sup>) 3820–3826.
- Bae G., Youn D.H., Han S., Lee J.S. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon*, 51 (2013) 274-281.
- Baglio V., Di Blassi A., Aricò A.S., Antonucci V., Antonucci P.L., Nannetti F., Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5181-5188.
- Baglio V., Aricò A.S., Stassi A., D'Urso C., Di Blasi A., Castro Luna A.M., Antonucci V. Investigation of Pt-Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 900-904.
- Baker W.S., Long J.W., Stroud R.M., Rolison D.R. Sulfur-functionalized carbon aerogels: a new approach for loading high-surface-area electrode nanoarchitectures with precious metal catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 80-87.
- Barbosa, M.B., Nascimento, J.P., Martelli, P.B., Furtado, C.A., Mohallem, N.D.S., Gorgulho, H.F. Electrochemical properties of carbon xerogel containing nitrogen in a carbon matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162 (2012) 24-30.
- Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Wiley, ISBN: 978-0-471-04372-0 (2001) Estados Unidos.
- Barton S.S., Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, 35 (1997) 1361-1366.
- Batista E.A., Malpass G.R.P., Motheo A.J., Iwasita T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 273–282.
- Berthon S., Barbieri O., Ehrburger-Dolle F., Geissler E., Achard P., Bley F., Hecht A.M., Livet F., Pajonk G.M., Pinto N., Rigacci A., Rochas C. DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 (2001) 151-161.
- Berthon-Fabry S., Langohr D., Achard P., Charrier D., Djurado D., Ehrburger-Dolle F. Anisotropic high-surface-area carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 136-144.
- Bock V., Emmerling A., Fricke J. Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 69-73.

- Bönnemann H., Braun G., Brijoux W., Brinkmann R., Schulze Tilling A., Seevogel K., Siepen K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 520 (1996) 143-162.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- Boudou JP, Chehimi M, Broniek E, Siemieniewska T, Bimer J. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.. *Chemical Reviews*, 107 (2003) 3904-3951.
- Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5 (1982) 209-225.
- Brandt R., Fricke J. Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range.. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 131-135.
- Brouzgou A., Song S.Q., Tsiakaras P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127 (2012) 371-388.
- Bustin R.M., Ross J.V., Rouzaud J.N. Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence. *International Journal of Coal Geology*, 28 (1995) 1-36.
- Cai M., Ruthkosky M.S., Merzougui B., Swathirajan S., Balogh M.P., Oh S.H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 977-986.
- Calvillo L., Lázaro M.J., García-Bordejé E., Moliner R., Cabot P.L., Esparbé I., Pastor E., Quintana J.J. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169 (2007) 59-64.
- Calvillo L. Catalysts for polymeric electrolyte fuel cells. PhD thesis, University of Zaragoza (2008).
- Calvillo L., Moliner R., Lázaro M.J. Modification of the surface chemistry of mesoporous carbons obtained through colloidal silica templates. *Materials Chemistry and Physics*, 118 (2009) 249-253.
- Candelaria S.L., Shao Y., Zhou W., Li X., Xiao J., Zhang J.G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy*, 1 (2012) 195-220.
- Capek I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (2004) 49-74.
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.

- Carter D. European Hydrogen Road Tour Begins. [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com), (2012).
- Celzard A., Maréché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Chang S.C., Weaver M.J. Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. *Surface Science*, 238 (1990) 142-162.
- Charlier J.C., Issi J.P. Electrical conductivity of novel forms of carbon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (1996) 957-965.
- Chen G., Bare S.R., Mallouk T.E. Development of Supported Bifunctional Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A1092-A1099.
- Cheung T.T.P. X-ray photoemission of small platinum and palladium clusters. *Surface Science*, 140 (1984) 151-164.
- Choi C.H., Lee S.Y., Park S.H., Woo S.I. Highly active N-doped-CNTs grafted on Fe/C prepared by pyrolysis of dicyandiamide on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C for electrochemical oxygen reduction reaction. *Appl. Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 362–368.
- Cui., Liu C., Liao J., Xing W. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7807-7811.
- Czakkel O., Marthi K., Geissler E., László K. Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (2005) 124-133.
- Damjanovic A., Brusic V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 615-628.
- Dinh H.N., Ren X., Garzon F.H., Zelenay P., Gottesfeld S. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 222-233.
- Ehrburger-Dolle F., Lahaye J., Misono S. Percolation in carbon black powders. *Carbon*, 32 (1994) 1363-1368.
- El Mir L.; Kraiem S.; Bengagi M.; Elaloui E.; Ouederni A.; Alaya S. Synthesis and characterization of electrical conducting nanoporous carbon structures. *Physica B: Condensed Matter*, 395 (2007) 104-110.

- El-Sayed Y., Bandosz T.J. Role of surface oxygen groups in incorporation of nitrogen to activated carbons via ethylamine adsorption. *Langmuir*, 21 (2005) 1282-1289.
- Endo M, Hayashi T, Hong S H, Enoki T and Dresselhaus Efficient anchorage of Pt clusters on N-doped carbon nanotubes and their catalytic activity. *J. Appl. Phys.* 90 (2003) 5670.
- Estrade-Szwarckopf H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon*, 42 (2004) 1713-1721.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136.
- Even Wm.R., Crocker R.W., Hunter M.C., Yang N.C., Headly T.J. Surface and near-surface structure in carbon microcellular materials produced from organic aerogels and xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186 (1995) 191-199.
- Fairén Jiménez D. Aerogels monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX). Tesis doctoral: 978-84-338-4119-3 (2006).
- Fairén-Jiménez, Carrasco-Marin F., Moreno-Castilla C. Inter-and intra-primary-particle structure of monolithic carbon aerogels obtained with varying solvents. *Langmuir*, 24 (2008) 2820-2825.
- Fang B., Luo, J., Chen Y, Wanjala B.N., Loukrakpam R., Hong J., Yin J., Hu X., Hu P., Zhong C.J. *ChemCatChem*, 3 (2001) 583– 593.
- Farmer J.C., Fix D.V, Mack G.C., Pekala R.W., Poco J.F. Capacitive deionization of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 1007-1018.
- Feaver A., Cao G. Activated carbon cryogels for low pressure methane storage. *Carbon*, 44 (2006) 590-593.
- Feaver A., Sepehri S., Shamberger P., Stowe A., Autrey T., Cao G. Coherent Carbon Cryogel–Ammonia Borane Nanocomposites for  $\text{H}_2$  Storage. *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 7469–7472.
- Feng J., Zhang C., Feng J. Ultralow density carbon aerogels with low thermal conductivity up to 2000 °C. *Materials Letters*, 65 (2011) 3454-3456.
- Feng J., Zhang C., Feng J. Carbon fiber reinforced carbon aerogel composites for thermal insulation prepared by soft reinforcement. *Materials Letters*, 67 (2012) 266-268.
- Fernández P.S., Arenillas A., Calvo E.G., Menéndez J.A., Martins M.E Carbon xerogels as electrochemical supercapacitors. Relation between impedance physicochemical parameters



- and electrochemical behaviour. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10249-10255.
- Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Serp P., Kalck P., Samant P.V, Fernandes, J. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon*, 44 (2006) 2516-2522.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 195-201.
- Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39 (2001) 937-950.
- Fraga M.A., Jordão E., Mendes M.J., Freitas M.M.A., Faria J.L., Figueiredo J.L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 355-364.
- 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*, 382 (1995) 65-72.
- Freund A., Lang J., Lehmann T., Starz K.A. Improved Pt alloy catalysts for fuel cells. *Catalysis Today*, 27 (1996) 279-283.
- Fricke J., Tillotson T., Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin solid films*, 297 (1997) 212-223. US Department of Energy (2011).
- Fung A.W.P., Reynolds G.A.M., Wang Z.H., Dresselhaus M.S. Dresselhaus G., Pekala R.W. Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186 (1995) 200-208.
- Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogel. *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 3010-3019.
- Gallegos-Suárez E., Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hódar F.J., Carrasco-Marín F. On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes. *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 851-855.

- García G., Baglio V., Stassi A., Pastor E., Antonucci V., Aricò A.S. Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation.. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1229-1238.
- Gasteiger H.A., Marković N., Ross P.N. Jr., Cairns E.J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1995) 617-625.
- Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 9-35.
- Gasteiger H.A., Gu W., Litterer B., Makharia R., Brady B., Budinski M., Thompson E., Wagner F.T., Yan S.G., Yu P.T. Catalyst degradation mechanisms in PEM and direct methanol fuel cells. *Mini-Micro Fuel Cells*, Springer (2008) 225-233.
- Girgis B.S., Attia A.A., Fathy N.A. Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges. *Desalination*, 265 (2011) 169-176.
- Gloria M., Wiener M., Petričević R., Pröbstle H., Fricke J. Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 (2001) 283-287.
- Gomes H.T., Samant P.V., Serp Ph., Kalck Ph., Figueiredo J.L., Faria J.L. Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (2004) 175-182.
- Gómez de la Fuente J.L., Martínez-Huerta M.V., Rojas S., Fierro J.L.G., Peña M.A. Methanol Electrooxidation on PtRu Nanoparticles Supported on Functionalised Carbon Black. *Catalysis Today*, 116 (2006) 422-432.
- Gómez de la Fuente J.L., Martínez-Huerta M.V., Rojas S., Hernández-Fernández P., Terreros P., Fierro J.L.G., Peña M.A. 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.
- González D., Altin O., Eser S., García A.B. Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 137-141.
- Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira M.F.R, Figueiredo J.L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, 47 (2009) 2032-2039.
- 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*, 106 (2002<sup>a</sup>) 1036-1047.

- Green C.L., Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. II. Effect of surface composition on activity. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002<sup>b</sup>) 11446-11456.
- Gross A.F., Vajo J.G., Van Atta S.K., Olson G.L. Enhanced Hydrogen Storage Kinetics of  $\text{LiBH}_4$  in Nanoporous Carbon Scaffolds. *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 5651-5657.
- Guha A., Lu W., Zawodzinski T.A.Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*, 45 (2007) 1506-1517.
- Hernández-Fernández P.; Montiel M.; Ocón P.; de la Fuente J.L.G.; García-Rodríguez S.; Rojas S.; Fierro J.L.G. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 343-352.
- Hills C.W., Mack M.A., Nuzzo R.G. The Size-Dependent Structural Phase Behaviors of Supported Bimetallic (Pt-Ru) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2626-2636.
- Hoogers G. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, ISBN: 978-0-8493-0877-2 (2003) USA.
- Horikawa T., Hayashi J., Muroyama J. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin. *Carbon*, 42 (2004) 169-175.
- Housmans T.H.M., Wonders A.H., Koper M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 10021-10031.
- Huang B., Huang Y., Wang Z., Chen L., Xue R., Wang F. Characteristics of pyrolyzed phenol-formaldehyde resin as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 58 (1996) 231-234.
- Hwang S.W., Hyu S.H. Capacitance control of carbon aerogel electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347 (2004) 238-245.
- Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Y., Ischenko A.V., Kibis L.S., Boronin A.I., Chesalov Y.A., Kochubey D.I., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Tkachev E.N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*, 47 (2009) 1922-1929.
- Job N., Pirard R., Marien J., Pirard J.P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon*, 42 (2004) 619-628.
- Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J.N., Béguin F., Pirard J.P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43 (2005) 2481-2494.

- Job N., Sabatier F., Pirard J.P., Crine M., Lèonard A. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*, 44 (2006<sup>a</sup>) 2534-2542.
- Job N., Panariello F., Marien J., Crine., Pirard J.P., Lèonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels.. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006<sup>b</sup>) 24-34.
- Job N., Pereira M.F.R., Lambert A., Cabiac A. Delahay G. Colomer J.F., Marien J., Figueiredo J.L., Pirard J.P. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. *Journal of Catalysis*, 240 (2006<sup>c</sup>) 160-171.
- Job N., Pirard R., Vertruyen B., Colomer J.F., Marien J., Pirard J.P. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 2333–2345.
- Job N., Marie J., Lambert S., Berthon-Fabry S., Achard P. Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 2461–2470.
- Job N., Lambert S., Chatenet M., Gommès C., Maillard F., Berthon-Fabry S., Regalbuto J.R., Pirard J.P. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catalysis Today*, 150 (2009) 119-127.
- Job N., Chatenet M., Berthon-Fabry S., Hermans S., Maillard F. Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts! *Journal of Power Sources* 240 (2013) 294-305.
- Jones S., Tedsree K., Sawangphruk M., Foord J.S., Fisher J., Thompsett D., Tsang S.C.E. *ChemCatChem*, 2 (2010) 1089– 1095.
- Joo S.H., Kwon K., You D.J., Pak C., Chang H., Kim J.M. Preparation of high loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon with a controlled Pt size and its effects on oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5746-5753.
- Junga H.H, Hwanga S.W., Hyuna S.H., Lee K.H., Gye-Tai Kimc. Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying. *Desalination*, 216 (2007) 377-385.
- Kabbour H., Baumann T.F., Satcher J.H.Jr., Saulnier A., Ahn C.C. Towards New Candidates for Hydrogen Storage: High-Surface-Area Carbon Aerogels. *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 6085-6087.
- Kang K.Y, Lee B.I., Lee J.S. Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, 47 (2009) 1171-1180.

- Kim Y.T., Mitani T. Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts. *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 394-401.
- Kinoshita K. *Electrochemical oxygen technology*. John Wiley & Sons Inc., ISBN: 978-0-471 57043-1 (1992) Canada.
- Kinoshita K., Bett J. Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135°C. *Carbon*, 11 (1973) 237-247.
- Kinoshita K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, 137 (1990) 845-848.
- Kinoshita K. *Carbon Materials. Carbon—Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley, ISBN 0-471-84802-6 (1998) New York.
- Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. Capacitive performance of binder-free carbon/carbon composite cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 228-233.
- Kuhn J., Brandt R., Mehling H., Petricevic R., Fricke J. In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 58-63.
- Lambert S., Job N., D'Souza L., Pereira M.F.R., Pirard R., Heinrichs B., Figueiredo J.L., Pirard J.P., Regalbutto J.R. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 23-33.
- Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Léger J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283-296.
- Lázaro M.J., Gálvez M.E., Artal S., Palacios J.M., Moliner R. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007) 301-315.
- Lázaro M.J., Celorrio V., Calvillo L., Pastor E., Moliner R. Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4236-4241.
- Lazzari M., Soavi F., Mastragostino M. High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes. *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 490-496.
- Lee Y.W., Kwak D.H., Park A.R., Roh B., Hwang I., Cao G., Park K.W. Facile and Catalytic Synthesis of Conductive Titanium Suboxides for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Stability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 9499– 9507.

- Lefèvre M., Proietti E., Jaouen F., Dodelet J.P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science*, 324 (2009) 71-74.
- Leger J.M., Beden B., Lamy C. Carbon monoxide electrosorption on low index platinum single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 170 (1984) 305-317.
- Léonard A., Blacher S., Crine M., Jomaa W. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels. *Carbon* 43 (2005) 1808-1811.
- Léonard A., Blacher S., Crine M., Jomaa W. Evolution of mechanical properties and final textural properties of resorcinol-formaldehyde xerogels during ambient air drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 831-838.
- Li W., Pröbstle H., Fricke J. Electrochemical behavior of mixed CmRF based carbon aerogels as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 325 (2003) 1-5.
- Li J., Wang X., Huang Q., Gamboa S., Sebastian P.J. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 784-788.
- Li X., Wei B. Supercapacitors based on nano-structured carbon. *NanoEnergy*(2012),<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008> (2012).
- Liang C., Sha G., Guo S. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271 (2000) 167-170.
- Liang J., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S.Z. Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction with Synergistically Enhanced Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 11496-11500.
- Lin C., Ritter J.A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*, 35 (1997) 1271-1278.
- Liu Z., Wang A., Wang X., Zhang T. Reduction of NO by Cu-carbon and Co-carbon xerogels. *Carbon*, 44 (2006) 2345-2347.
- Liu N., Shen J., Liu D. Activated high specific surface area carbon aerogels for EDLCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.009>.
- Lizcano-Valbuena W.H., Paganin V.A., González E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3715-3722.
- Lu X., Nilsson O., Fricke J., Pekala R.W. Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels. *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 581.

- Maass S., Finsterwalder F., Frank G., Hartmann R., Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 444-451.
- Machado B.F., Gomes H.T., Serp Ph., Kalck Ph., Figueiredo J.L., Faria J.L. Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications. *Catalysis Today*, 149 (2009) 358-364.
- Machado B.F., Morales-Torres S., Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hódar F.J., Carrasco-Marín F., Silva A.M.T., Figueiredo J.L., Faria J.L. Preparation of carbon aerogel supported platinum catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 425-426 (2012) 161-169.
- Machnikowski J, Grzyb B, Machnikowska H, Weber JV. Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch. . *Micropor Mesopor Mater* , 82 (2005) 113–20..
- Mahata N., Silva A.R., Pereira M.F.R., Freire C., de Castro B., Figueiredo J.L. Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels . *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2007) 152-158.
- Mahata N., Pereira M.F.R., Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., Figueiredo J.L. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (2008) 150-155.
- Maia F., Mahata N., Jarrais B., Silva A.R., Pereira M.F.R., Freire C., Figueiredo J.L. Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305 (2009) 135-141.
- Maillard F., Schreier S., Savinova E.R., Weinkauf S., Stimming U Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation.. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 7 (2005) 385-393.
- Maiyalagan T., Viswanathan B., Varadaraju U.V. Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 905–912.
- Maldonado S., Stevenson K.J Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4707-4716.
- Maldonado-Hódar F.J., Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*, 37 (1999) 1199-1205.
- Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Pérez-Cadenas A.F Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 548-552.

- Maldonado-Hódar F.J. Removing aromatic and oxygenated VOCs from polluted air stream using Pt-carbon aerogels: Assessment of their performance as adsorbents and combustion catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011) 216-222.
- Marie J., Berthon-Fabry S., Achard P., Chatenet M., Pradourat A., Chainet E. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 88-96.
- Marinov S.P., Tyuliev G., Stefanova M., Carleer R., Yperman J. Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS. *Fuel Processing Technology*, 85 (2004) 267-277.
- Marković N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N.Jr., Jiang X., Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 91-98.
- Matter P.H., Zhang L., Ozkan U.S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 83-96.
- Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 161-170.
- Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1-8.
- Merzbacher C.I., Meier S.R., Pierce J.R., Korwin M.L. Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 (2001) 210-215.
- Merzougui B., Hachimi A., Akinpelu A., Bukola S., Shao M. A Pt-free catalyst for oxygen reduction reaction based on Fe-N multiwalled carbon nanotube composites. *Electrochimica Acta*, 107 (2013) 126-13.
- Morales-Torres S., Silva A.M.T., Maldonado-Hódar F.J., Machado B.F., Pérez-Cadenas A.F., Faria J.L., Figueiredo J.L., Carrasco-Marín F. Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 86-94.
- Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, 36 (1998) 145-151.



- Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F.J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon*, 43 (2005) 455-463.
- Moreno-Castilla C., Dawidziuk M.B., Carrasco-Marín F., Morallón E. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon*, 50 (2012) 3324–3332.
- Mrowiec-Bialo J., Jarzbski A. B., Lachowski A. I., Malinowski J. J. Two-component aerogel adsorbents of water vapour. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 184-187.
- Mukerjee S., Srinivasan S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1993) 201-224.
- Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Raman spectra of ground natural graphite. *Carbon*, 16 (1978) 281-283.
- Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley, ISBN: 978-0-470-04140-6 (2008) Estados Unidos.
- Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review). *Desalination*, 228 (2008) 10-29.
- Othman R., Dicks A.L., Zhu Z. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 357-372.
- Padilla-Serrano M.N., Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 253-258.
- Pajonk G.M., Venkateswara Rao A., Pinto N., Ehrburger-Dolle F., Bellido-Gil M. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 118 (1998) 167-174.
- Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Sümchen L., Roy C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. *Carbon*, 39 (2001) 1147-1158.
- Paraknowitsch J.P., Thomas A., Antonietti M. A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 6746–6758.
- Park S.P., Park J.P., Seo M.K. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 300-303.
- Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research.. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 9-45.

- Paul B.K., Moulik S.P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, 80 (2001) 990-1001.
- Paulus U.A., Wokaun A., Scherer G.G., Schmidt T.J., Stamenkovic V., Radmilovic V., Markovic N.M., Ross P.N. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 4181-4191.
- Pekala R.W. Organic aerogel from polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Material Science*, 24 (1989) 3221-3227.
- Pekala R.W., Alviso C.T., LeMay J.D. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125 (1990) 67-75.
- Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., Hulsey S.S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145 (1992a) 90-98.
- Pekala R.W., Alviso C.T., Lu X., Gross J., Fricke J. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188 (1995) 34-40.
- Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tan T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn. B. Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74-80.
- Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, 33 (1995) 1641-1653.
- Pérez-Cádenas M., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Pérez-Cádenas AF. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir*, 25 (2009) 466-70.
- Petričević R., Gloor M., Fricke J. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon*, 39 (2001) 857-867.
- Pietrzak R, Wachowska H, Nowicki P, Babel K. Preparation of modified active carbon from brown coal by ammoxidation. *Fuel Process Technol*, 88 (2007) 409-415.
- Pizzi A., Mittal K.L. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. Chapter 32. Melamine-Formaldehyde Adhesives. CRC Press 978-0-8247-0986-0 (2003).
- Prado-Burguete C., Linares-Solano A., Rodríguez-Reinoso F., Salinas-Martínez de Lecea C. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 98-106.
- Qin G., Guo S. Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process. *Carbon*, 39 (2001) 1935-1937.
- Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis M., St-Pierre J., Johnson M.C. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3845-3857.

- Raman R.K., Shukla A.K., Gayen A., Hegde M.S., Priolkar K.R., Sarode P.R., Emura S. Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 45-55.
- Rana P., Mohan N., Rajagopal C. Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. *Water Research*, 38 (2004) 2811-2820.
- Rao M., Li W., Cairns E.J. Porous carbon-sulfur composite cathode for lithium/sulfur cells. *Electrochemistry Communications*, 17 (2012) 1-5.
- Reichenauer G., Emmerling A., Fricke J., Pekala R.W. Microporosity in carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 210-214.
- Ribeiro R.S., Fathy N.A., Attia A.A., Silva A.M.T., Faria J.L., Gomes H.T. Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 195-196 (2012) 112-113.
- Rodrigues E.G., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 1-6.
- Rodríguez N.M., Kim M.S., Baker R.T.K. Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13108-13111.
- Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36 (2003) 159-175.
- Roy S.C., Christensen P.A., Hamnelt A., Thomas K.M., Trapp V. Direct Methanol Fuel Cell Cathodes with Sulfur and Nitrogen-Based Carbon Functionally. *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1996) 3073-3079.
- Ryan M. Analyst view: Methanol and Fuel Cells. [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com), (2012).
- Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., Fricke J. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 221 (1997) 144-150.
- Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 81-85.
- Samant P.V., Rangel C.M., Romero M.H., Fernandes J.B., Figueiredo J.L. Carbon supports for methanol oxidation catalyst. *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 79-84.
- Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Salhi E., Von Gunten U. Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment. *Water Research*, 41 (2007) 1031-1037.

- Schmidt T.J. High-temperature polymer electrolyte fuel cells: durability insights. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer (2009) 199-221.
- Schmittinger W., Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 1-14.
- Sebastián D., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. *Carbon*, 48 (2010<sup>a</sup>) 4421-4431.
- Sebastián D., Calderón J.C., González-Expósito J.A., Pastor E., Martínez-Huerta M.V., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010<sup>b</sup>) 9934-9942.
- Sebastián del Río D. Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores. Tesis, Universidad de Zaragoza (2011).
- Sebastián D., García Ruíz A., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J., Baglio V., Stassi A., Aricò A.S. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 269-275.
- Sebastián D., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J., Stassi A., Baglio V., Aricò A.S. Optimizing the synthesis of carbon nanofiber based electrocatalysts for fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133 (2013) 22-27.
- Sepehri S., Batalla-García B., Zhang Q., Cao G. Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen. *Carbon*, 47 (2009) 1436-1446.
- Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G.Q., Bandosz T.J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*, 46 (2008) 1475-1488.
- Serp P., Figueiredo J.L. *Carbon materials for catalysis*. ISBN 978-0-470-17885-0. Wiley USA (2009).
- Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337-358.
- Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 558-56.
- Shao M. *Electrocatalysis in Fuel Cells; A Non- and Low- Platinum Approach*; chapter 18. Springer. ISBN 978-1-4471-4911-8 (2013).
- Sharma C.S., Kulkarni M.M., Sharma A., Madou A. Synthesis of carbon xerogel particles and fractal-like structures. *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 1536-1543.

- Sharma S., Pollet B.G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts — A review. *Journal of Power Sources*, 208 (2012) 96–119.
- Shukla A.K., Aricò A.S., El-Khatib K.M., Kim H., Antonucci P.L., Antonucci V. An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons. *Applied Surface Science*, 137 (1999) 20-29.
- Sieben J.M., Ansón-Casaos A., Martínez M.T., Morallón E. Single-walled carbon nanotube buckypapers as electrocatalyst supports for methanol oxidation. *Journal of Power Sources* 242 (2013) 7-14 .
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Surface Area and Porosity (Recommendations 1984. *Pure & Applied Chem.*, 57 (1985) 603—619.
- Skowronski J.M., Osinska M. Effect of nickel catalyst on physicochemical properties of carbon xerogels as electrode materials for supercapacitors. *Current Applied Physics*, 12 (2012) 911-918.
- Smirnova A., Dong X., Hara H., Vasiliev A., Sammes N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 149-158.
- Smith D.M., Maskara A., Boes U. Aerogel-based thermal insulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 254-259.
- Solla-Gullón J. Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión. Tesis, Universidad de Alicante (2003).
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications.. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 Estados Unidos.,(2006) .
- Stassi A., D'Urso C., Baglio V., Di Blasi A., Antonucci V., Aricò A.S., Castro Luna A.M., Bonesi A., Triaca W.E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt–M supported catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2011) 1143-1149.
- Stassi A., Modica E., Antonucci V., Aricò A.S. A half cell study of performance and degradation of oxygen reduction catalysts for application in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 9 (2009) 201-208.
- Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon*, 38 (2000) 1499-1524.

- Szczurek A., Jurewicz K., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol–formaldehyde resins. *Carbon*, 48 (2010) 3874–3883.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M., Okazaki, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*, 35 (1997) 791–796.
- Tamon H., Ishizaka H. Porous characterization of carbon aerogels. *Carbon*, 36 (1998) 1397-1409.
- Velázquez-Palenzuela A., Centellas F., Garrido J.A., Arias C. , Rodríguez R.M. , Brillas E., Cabot P.L. Structural Properties of Unsupported Pt–Ru Nanoparticles as Anodic Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 4399–4407.
- Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1622-1627.
- Wang C.H., Shih A.H., Tsai Y.T., Du H.Y, Chen L.C., Chen K.H. High methanol oxidation activity of electrocatalysts supported by directly grown nitrogen-containing carbon nanotubes on carbon cloth. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1612–1617,.
- Wang J., Yang X., Wu D., Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. The porous structures of activated carbon aerogels and their effects on electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 589-594.
- Wang R., Higgins D.C., Hoque M.A., Lee D.U., Hassan F., Chen Z. Controlled Growth of Platinum Nanowire Arrays on Sulfur Doped Graphene as High Performance Electrocatalyst, (2013) *Scientific Reports* 3,
- Watanabe M., Sei H., Stonehart P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261 (1989<sup>a</sup>) 375-387.
- Watanabe M., Sei H., Stonehart P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 271 (1989<sup>b</sup>) 213-220.
- Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 667-677.
- Welgemoed T. J., Schutte C. F. Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution. *Desalination*, 183 (2005) 327-340.
- Wing J. Analyst view: Hydrogen, Fuel Cells and the third industrial revolution. [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com), (2012).

- Wu Z., Ahna I.S., Lee C.H., Kim J.H., Shul Y.G., Lee K. Enhancing the organic dye adsorption on porous xerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240 (2004) 157-164.
- Wu J., Yuan X.Z., Wang H., Blanco M., Martin J.J., Zhang J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735-1746.
- Wu X., Wu D., Fu R., Zeng W. Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal. *Dyes and Pigments*, 95 (2012) 689-694.
- Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 48 (2009) 60-103.
- Xu W., Zhou X., Liu C., Xing W., Lu T. The real role of carbon in Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1002-1006.
- Xu J., Dong G., Jin C., Huang M., Guan L. Sulfur and Nitrogen Co-Doped, Few-Layered Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen-Reduction Reaction. *ChemSusChem*, 6 (2013) 493-499.
- Yamamoto T., T Nishimura T., Suzuki T., Tamon T. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288 (2001) 46-55.
- Yamamoto T., Sugimoto T., Suzuki T., Mukai S.R., Tamon H. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon*, 46 (2002) 1345-1351.
- Yoshizawa N., Hatori H., Soneda Y., Hanzawa Y., Kaneko K., Dresselhaus M.S. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of Cu<sup>2+</sup>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 99-105.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 133-144.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007b) 145-154.
- Zahmakiran M., Ozkar S. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, 3 (2011) 3462-3481.
- Zainoodin A.M., Kamarudin S.K., Daud W.R.W. Electrode in direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4606-4621.

- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong, H. Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review . International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 4889-4899.
- Zanto E.J., Al-Muhtaseb A., Ritter J.A. Sol-gel derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 3151-3162.
- Zapata-Benabithé Z., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives. Journal of Power Sources, 219 (2012) 80-88.
- Zaragoza-Martín F., Sopena-Escario D., Morallón E., Salinas-Martínez de Lecea C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells: Effect of the support oxidizing treatment. Journal of Power Sources, 171 (2007) 302-309.
- Zeng J., Francia C., Dumitrescu M.A. , Monteverde Videla A.H.A., Vijaykumar S.I., Specchia S. Spinelli P. Electrochemical Performance of Pt-Based Catalysts Supported on Different Ordered Mesoporous Carbons (Pt/OMCs) for Oxygen Reduction Reaction. Ind. Eng. Chem. Res, 51 (2012<sup>a</sup>) 7500-7509.
- Zeng J., Francia C., Gerbaldi C., Dumitrescu M. A., Specchia S., Spinelli P. Smart synthesis of hollow core mesoporous shell carbons (HCMSC) as effective catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. Journal of Solid State Electrochemistry, 16 (2012<sup>b</sup>) 3087-3096.
- Zhang R., Lu Y., Zhan L., Liang X., Wu G., Ling L. Monolithic carbon aerogels from sol-gel polymerization of phenolic resoles and methylolated melamine. Carbon, 41 (2002) 1660-1663.
- Zhang R., Li W., Liang X., Wu G., Lu Y., Zhan L., *et al.* Effect of hydrophobic group in polymer matrix on porosity of organic and carbon aerogels from sol-gel polymerization of phenolic resole and methylolated melamine. Micropor Mesopor Mater, 62 (2003) 17-27.
- Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D.P., Liu Z.S., Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 160 (2006) 872-891.
- Zhang H., Wang X. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 332 (2009) 129-138.



- Zhang L., Liu H., Wang M., Chen L. Structure and electrochemical properties of resorcinol-formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors. *Carbon*, 45 (2007) 1439-1445.
- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4889-4899.
- Zhang S., Yuan X.Z., Hin J.N.C., Wang H., Friedrich K.A., Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194 (2009a) 588-600.
- Zhang S., Yuan X., Wang H., Mérida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009b) 388-404.
- Zhang H., Xu H., Zhao C. Synthesis of morphology-controlled carbon hollow particles by carbonization of resorcinol-formaldehyde precursor microspheres and applications in lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 429-436.
- Zhao X., Yin M., Ma L., Liang L., Liu C., Liao J., Lu T. Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2736 – 2753.
- Zhou W.J., Li W.Z., Song S.Q., Zhou Z.H., Jiang L.H., Sun G.Q., Xin Q., Poulianitis K., Kontou S., P. Tsiakaras P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 217-223.
- Zhou J.H., Sui Z.J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45 (2007) 785-796.
- Zhou Y., Pasquarelli R., Holme T., Berry J., Ginley D., O'Hayre R. Improving PEM fuel cell catalyst activity and durability using nitrogen-doped carbon supports: observations from model Pt/HOPG systems. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7830–7838.
- Zhou G., Tian H., Sun H., Wang S., Buckley C.E. Synthesis of carbon xerogels at varying sol-gel pHs, dye adsorption and chemical regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1399-1405.
- Zhou H., Xu S., Su H., Wang M., Qiao W., Ling L., Long D. Facile preparation and ultra-microporous structure of melamine-resorcinol-formaldehyde polymeric microspheres. *Chemical Communications*, 49 (2013) 3763-3765.
- Zielke U., Hüttinger K.J., Hoffman W.P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*, 34 (1996) 983–998.

- Zoski C.G. Handbook of Electrochemistry. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. ISBN-13: 978-0-444-51958-0; ISBN-10: 0-444-51958-0, (2007).
- Zubizarreta L., Arenillas A., Menéndez J.A., Pis J.J., Pirard J.P., Job N. Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4024-4026.
- Zubizarreta L., Arenillas A., Pirard J.P., Pis J.J., Job N. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2009) 480-490.
- Zubizarreta L., Arenillas A., Pis J.J. Carbon materials for H<sub>2</sub> storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009<sup>a</sup>) 4575-4581.
- Zubizarreta L., Menéndez J.A., Job N., Marco-Lozar J.P., Pirard J.P., Pis J.J., Linares-Solano A., Cazorla-Amorós D., Arenillas A. Ni-doped carbon xerogels for H<sub>2</sub> storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009<sup>a</sup>) 4575-4581.
- Zubizarreta L. Desarrollo de nuevos materiales de carbono dopados con níquel para el almacenamiento de hidrógeno. Tesis, (2009<sup>b</sup>).



---

## **SUMMARY**

# **CARBON XEROGELS AS ELECTRO- CATALYST SUPPORT FOR FUEL CELLS**

---



## S.1. INTRODUCTION

### S.1.1. Carbon xerogels

Carbon gels (CGs) are porous materials with a reticular structure formed by interconnected spherical carbon nanoparticles. These materials are obtained by the carbonization of an organic gel obtained from the polycondensation of hydroxylated benzenes (resorcinol, phenol, catechol, etc) and aldehydes (formaldehyde, furfural, etc), as shown in Figure S.1. The porosity of these materials is located both inside the particles, mainly micropores, and between the particles, giving rise to mesopores and macropores [Yoshizawa, 2003].

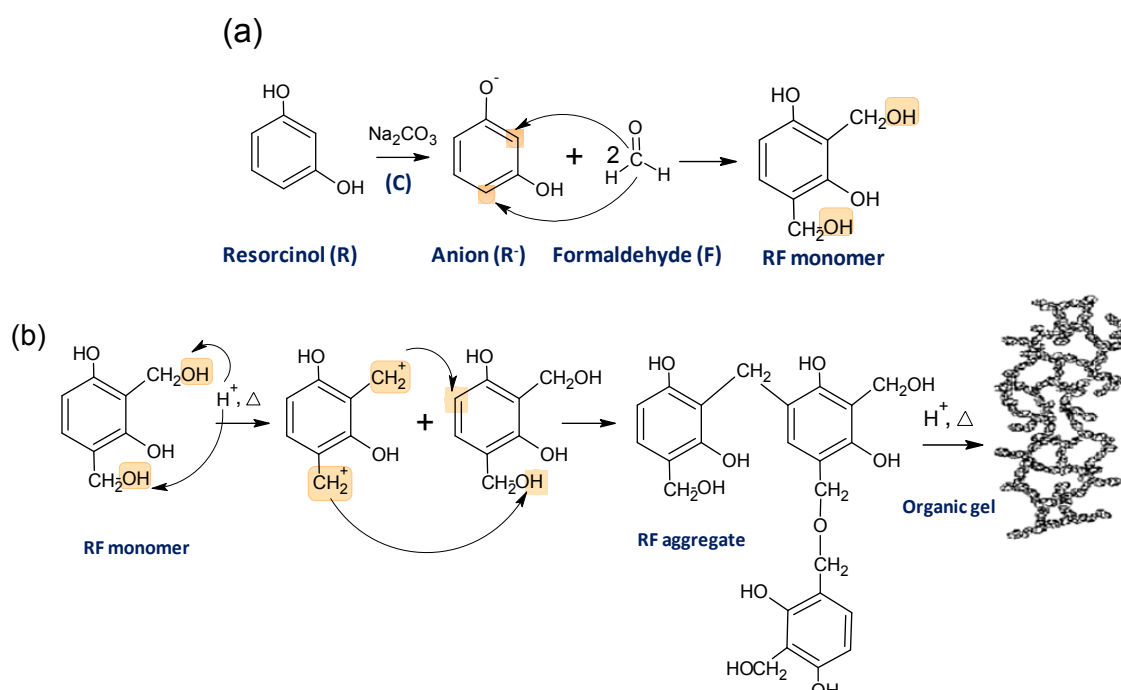


Figure S.1. Sol-gel synthesis mechanism, leading to the production of organic gels: (a) Resorcinol-Formaldehyde addition mechanism (b) Condensation of RF monomers and aggregates, yielding the organic gel.

This type of reticular carbon nanostructure has been studied for their application in several fields, such as supercapacitors [Pekala, 1998; Staiti, 2012] adsorbents [Maldonado-Hódar, 2007], thermal and acoustic insulators [Mrowiec-Biało, 1998;] and as catalysts supports for different catalytic applications, including fuel cells [Aribizzani, 2007; Job, 2009; Mahata, 2007; Rodrigues, 2012]. Besides, carbon gels can be synthesized in different forms, *i.e.*, monoliths, powder, films, microspheres, etc [Horikawa, 2004; Moreno-Castilla, 2005; Zhang, 2012]. In heterogeneous catalysis, the physical and chemical surface properties of CGs can be easily tailored to develop a

large surface area to disperse the active phases, the proper pore size distribution to facilitate the diffusion of reactants and products to and from the surface, and the acid-base character needed for obtaining the best performance [Serp & Figueiredo, 2009].

Resorcinol–formaldehyde gels were introduced by Pekala in 1989 [Pekala, 1989]. The synthesis of carbon gels is based on the synthesis of an organic gel and subsequent pyrolysis, involving the polycondensation of resorcinol (R) and formaldehyde (F), (Figure S.1 (b)), normally in stoichiometric molar ratio,  $R/F = 0.5$ , and in the presence of a basifying agent, commonly named “catalyst” in the existing literature, responsible for the deprotonation of the resorcinol molecule [Al-Muhtaseb, 2003], Figure S.1 (a). Generally, the organic gel is submitted to a solvent exchange, in order to substitute water (generally employed as solvent) with an organic solvent (*e.g.* acetone), with a lower surface tension ( $\gamma_{\text{Water}(20\text{ }^{\circ}\text{C})} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{Acetone}(20\text{ }^{\circ}\text{C})} = 23,7 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) [Job, 2005]. This treatment allows preserving the porous structure of the original gel. Subsequently, the organic gel is submitted to a drying process that determines the type of material obtained: **aerogels**, dried supercritically; **cryogels**, dried by freeze drying; or **xerogels**, dried subcritically by evaporative or convective drying. Finally, the organic gel is submitted to a pyrolysis treatment in inert atmosphere, generally between 600 °C and 1200 °C [Al-Muhtaseb, 2003], obtaining a carbon gel.

Among all the synthesis parameters, those having a greater influence on the properties of the gel are: (i) the pH of the starting mixture, (ii) the concentration of reactants (iii) the type of precursor (the use of different substances such as cresol, furfural, etc., has been also considered in literature [Li, 2001]) and (iv) the drying conditions selected. Other parameters, such as the temperature and time of gelation and curing [Job, 2006<sup>a</sup>; Job, 2006<sup>b</sup>], the pyrolysis temperature [Kuhn, 1998] and the type of solvent used [Qin, 2001; Fairén-Jiménez, 2008], have as well a relatively important effect on the final gel properties.

The uniqueness of the textural properties of these synthesis-tailored carbon materials lies in their high porosity (>80%), high surface area (400–1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and controlled pore size distributions (1 to 50 nm). These properties are fundamental requirements in the application of carbon materials as support in the preparation of catalytic systems [Zeng, 2012<sup>a</sup>; Zeng, 2012<sup>b</sup>]. In fact, depending on the application, pore size distribution can play a definitive role in catalytic activity and stability.

Regarding fuel cells, which is the focus of the present work, the pore structure in fuel cell electrodes affects mass transportation of fuel and exhausts, highly affecting the overall performance [Du, 2007]. Several studies point out the key importance of a macro-mesopore enriched porous structure in carbon materials for fuel cells mass transportation processes [Du, 2007; Antolini, 2009]. This fact stands out as a unique advantage of using carbon gels as electrocatalyst support, moreover in comparison to the mostly microporous carbon blacks considered as the currently benchmark electrocatalyst support.

### S.1.2. Polymer electrolyte fuel cells

Fuel cell technologies have received great interest as energy conversion devices due to their potential to reduce both pollutant emissions and the dependence on fossil fuels. A fuel cell directly converts the chemical energy of a fuel (e.g. hydrogen, methanol, etc) into electrical energy by means of electrochemical processes [Carrette, 2001; Hoogers, 2003; Srinivasan, 2006; Aricò, 2010].

Fuel cells can be classified according to their working temperature in low-temperature and high-temperature fuel cells; or according to the type of electrolyte into: alkaline fuel cells (AFC), polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC, including those using alcohols as fuel, named direct methanol or alcohol fuel cells, DMFC or DAFC), phosphoric acid fuel cells (PAFC), molten carbonate fuel cells (MCFC) and solid oxide fuel cells (SOFC) [Aricò, 2001; Hoogers, 2003; Srinivasan, 2006].

The basic structure of a fuel cell consists of two electrodes separated by an electrolyte and externally connected to the energy consumption device (Figure S.2).

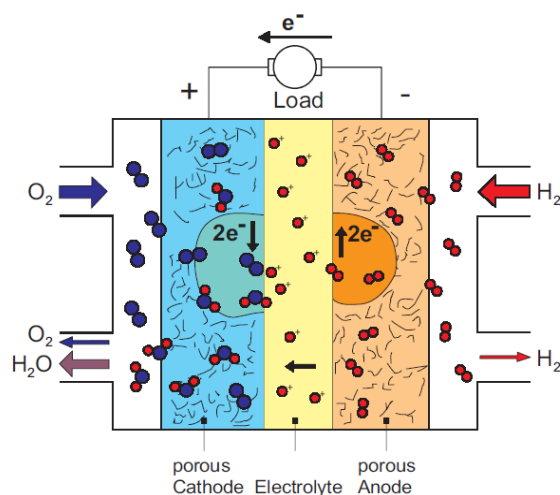


Figure S.2. Basic scheme of a H<sub>2</sub>/air polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) [Carrette, 2001].



Fuel cells present several challenges that are still un-resolved, and that have delayed their implementation in the market [Aricò, 2010]. Low temperature fuel cells need improvement in both methanol oxidation and oxygen reduction kinetics, *i.e.*, reduction of anodic and cathodic overpotentials, reduction of the noble metal quantity in the membrane-electrode assembly (MEA), decrease of the methanol cross-over effect, and improvement of the resistance to degradation of electrodes and membranes.

The use of carbonaceous supports for electrocatalysts in PEMFC has been proposed as a way to improve both catalytic activity and durability [Antolini, 2009]. The physico-chemical properties of the carbonaceous support can greatly affect the electrocatalyst characteristics. Currently, carbon blacks are widely used as electrocatalyst support due to the excellent combination of textural and structural properties, favoring adequate dispersion of the noble metal particles and the electronic transport, resulting in an enhancement of catalyst performance [Antolini, 2003]. The use of advanced carbon nanomaterials has provided better performances in comparison to conventional carbon blacks. For example, carbon gels used as electrocatalyst support have shown improved activity [Samant, 2005; Arbizzani, 2007; Job, 2006<sup>c</sup>], mainly due to the decrease of mass transfer resistance.

The modification of the surface chemistry of carbonaceous materials has been described as another possible way to improve both catalytic activity [Gómez de la Fuente, 2006], and durability of the catalysts [Bae, 2013]. Several studies [Figueiredo, 2006] have shown that the presence of surface oxygen groups favors greater percentage reduction of the metal species on the support surface, which is an indispensable requirement for the oxidation of methanol, improving the activity of the catalyst.

Doping carbon materials with nitrogen [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013] has been shown to improve not only the activity of the catalysts, but also its durability due to the structural defects and nitrogen functionalities generated. The durability of catalysts is an important aspect, since carbon materials undergo strong degradation processes when subjected to high potentials. So it is vital to improve the resistance of these materials in order to obtain a catalyst not only active, but also durable.

Introducing sulfur in the carbon structure is also beneficial to enhance the anchoring of the metal particles on the support. It is believed that the chemical bond between the metal particle and sulfur functionalities may reduce the effect of dissolution

and recrystallization (Ostwald ripening) of the catalyst particles, which would lead to a performance decay [Baker, 2004].

Carbon gels, and in particular carbon xerogels, seem promising materials to be used as electrocatalysts supports, in order to increase the efficiency in the use of noble metals, at a low cost compared to similar gels (cryogels and aerogels). Certain properties related to porosity and structural order can be change, by means of appropriately choosing synthesis conditions, or by functionalization or doping treatments. Nevertheless, how metal particles are dispersed in this type of material, and how synthesis conditions and functionalization/doping treatments affect the activity and properties of electrocatalysts is still unknown.

The purpose of this thesis work is then to clarify the relationship between carbon xerogel properties and the electrocatalytic behavior when used as support, focusing the attention on the two most problematic processes in low temperature fuel cells, in terms of kinetics, that are the oxidation of methanol and the reduction of oxygen.

### **S.1.3. Objectives**

The general objectives of this PhD thesis can be summarized as:

1. To study the physico-chemical properties of carbon xerogels as a function of their synthesis conditions.
2. To analyze the influence of functionalization with oxygen and sulfur, along with the doping with nitrogen in the physico-chemical properties of selected carbon xerogels.
3. To synthesize platinum-based catalysts supported on carbon xerogels, analyzing the influence of carbon xerogels properties (surface area, surface chemistry, ordering degree and electrical conductivity) on the features of Pt catalysts.
4. To investigate the electrocatalytic activity of Pt catalysts towards both the oxygen reduction reaction (ORR) and the methanol oxidation reaction (MOR) of a polymer electrolyte fuel cell, relating it to the carbon xerogel properties.
5. To determine the durability or degradation resistance of carbon xerogels as electrocatalyst support in fuel cells.

## **S.2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON**

### **XEROGELS**

#### **S.2.1. Carbon xerogels' synthesis**

The synthesis procedure employed in this work is based on the ones described by Lin [Lin, 1997] and Czakkel [Czakkel, 2005]. Briefly, reactants were mixed in the corresponding amounts and, after 30 min stirring, pH was adjusted to 6, with HNO<sub>3</sub> 2M. Subsequently, the mixture was poured in closed vials, and kept for 24 h at room temperature, at 50 °C for the next 24 h and 120 h at 85 °C. The so-obtained hydrogels were subcritically dried in an oven for 5 h at 65 °C and 5 h at 110 °C. Pyrolysis of the organic xerogels was carried out in a tubular furnace at 800 °C for 3 h under a N<sub>2</sub> flow of 100 mL min<sup>-1</sup>. The synthesis conditions are shown in Table S.1.

Table S.1. Synthesis conditions of carbon xerogels.

Variable	Synthesis conditions				
	R/C	R/F	D	Solvent	Basifying agent
Resorcinol/carbonate ratio (R/C)	50	0.50	40.8	Water	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	800		5.7		
	1050		5.7		
Resorcinol/formaldehyde ratio (R/F)	50	0.25	40.8	Water	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		0.50	40.8		
		1	40.8		
Solvent	800	0.50	5.7	Water + acetone	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Molar ratios: R/C = resorcinol/sodium carbonate; R/F = resorcinol/formaldehyde; D = dilution rate (moles of solvent/moles of reagents).

#### **S.2.2. Carbon xerogels' porous structure**

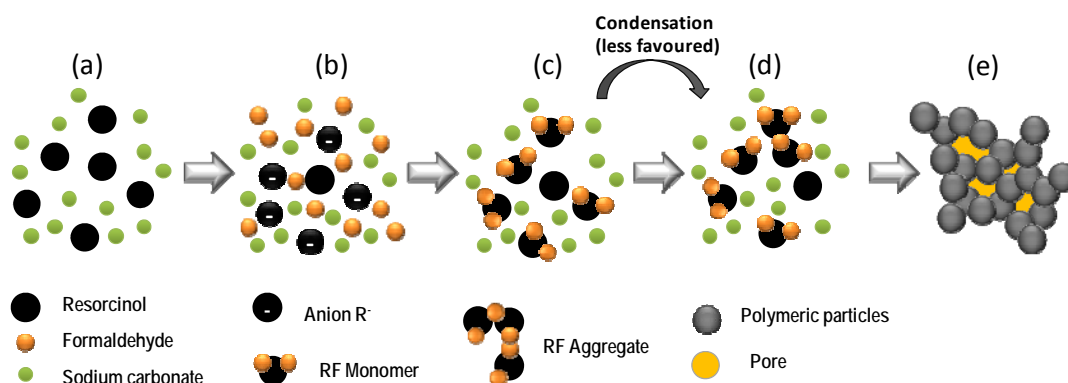
The textural and morphological features of the carbon xerogels were determined by means of N<sub>2</sub> physisorption at -196 °C (Micromeritics ASAP 2020). Specific surface area and pore volume (Table S.2) were calculated from adsorption-desorption isotherms applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-plot methods. Carbon xerogels were named as follows: CXG stands for carbon xerogel, followed by the main variable changed in its synthesis (RC standing for resorcinol to sodium carbonate ratio, or RF standing for resorcinol to formaldehyde ratio). For instance: CXG-RF-25, stands for a carbon xerogel prepared under a resorcinol/formaldehyde molar ratio = 0.25. Besides, CXG-H<sub>2</sub>O-ACT was the carbon xerogel synthesized with a mixture of water and acetone as solvent.

**Table S.2.** Surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), and pore volume ( $V_{\text{total}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  and  $V_{\text{meso}}$ ) obtained from  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms for the carbon xerogels.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$d_{\text{pore}}$
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			nm
CXG-RC-50*	534	1.07	0.11	0.96	11.7
CXG-RC-800	528	1.79	0.15	1.64	23.1
CXG-RC-1050	405	0.27	0.06	0.22	6.2
CXG-RF-25	554	0.93	0.09	0.82	8.9
CXG-RF-50*	534	1.07	0.11	0.96	11.7
CXG-RF-100	176	0.10	0.10	0.00	3.4
CXG- $\text{H}_2\text{O}$ -ACT	425	0.35	0.19	0.16	10.9

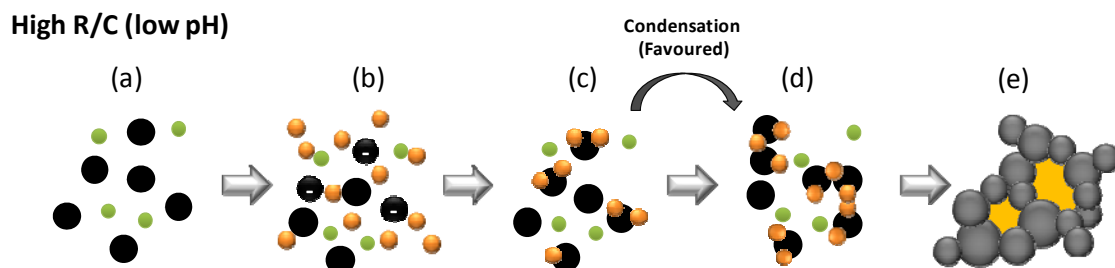
\*Same carbon xerogel

Carbon xerogels possess different degrees of porous structure development, with surface areas ranging from 176 to 554  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Textural properties are determined by the relative amount of basifying agent in the sol. Sodium carbonate acts as a buffer, regulating the sol pH. It is generally considered that low R/C molar ratios,  $R/C = 50$ , result in small polymer particles (about 3–5 nm size) which are highly interconnected by large necks giving the gel a fibrous appearance, as shown in Figure S.3.

**Figure S.3.** Representative scheme of the formation of an organic gel synthesized with low R/C ratio ( $\approx 50$ ), where (a) activation of the resorcinol ring by the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) mixture between resorcinol anion and formaldehyde; (c) aggregate formation (by means of addition of formaldehyde to resorcinol); (d) aggregate condensation; (e) organic gel.

In contrast, higher R/C molar ratios,  $R/C = 800$ , result in large polymer particles (16–200 nm diameter), yielding a carbon material of notably increased mesopore volume, as shown in Figure S.4 [Pekala, 1989; Al-Muhtaseb, 2003]. However, a further increase of R/C molar ratio from 800 to 1500 results in a CXG of substantially lower pore volume and much lower surface area in comparison to the materials synthesized at R/C values of 50 and 800. CXG-RC-1050 gives rise to a low initial pH, that might not be sufficient to activate the resorcinol ring (by deprotonation), leading to un-reacted

resorcinol molecules, that do not polymerize and partially remain after pyrolysis, leading to a less developed porous structure.



**Figure S.4.** Representative scheme of the formation of an organic gel synthesized with high R/C ratio ( $\approx 800$ ), where (a) activation of the resorcinol ring by the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) mixture between resorcinol anion and formaldehyde; (c) aggregate formation (by means of addition of formaldehyde to resorcinol); (d) aggregate condensation; (e) organic gel.

Carbon xerogels CXG-RF-25, CXG-RF-50 and CXG-RF-100 prepared using different resorcinol to formaldehyde molar ratios showed that moving to R/F (resorcinol/formaldehyde) molar ratios lower than the stoichiometric value of 0.5, results in excess formaldehyde and, thus, increased reactant dilution, which yields higher polymeric particle sizes near the gelation limit [Al-Muhtaseb, 2003]. Thus, upon drying, the gel structure partially collapses, resulting in a material, CXG-RF-25, possessing lower mean pore size and lower mesopore volume, in comparison to CXG-RF-50 synthesized under stoichiometric conditions [Tamon, 1997]. Further increasing R/F molar ratio up to a value of 1, *i.e.*, excess resorcinol, results in a carbon material, CXG-RF-100, which is predominantly microporous.

The partial substitution of water by acetone leads to a carbon xerogel with a less developed textural structure, a fact that was also described by Fairén-Jimenez *et al.* for carbon aerogels [Fairén-Jiménez, 2008]. RF aggregates dissolve worse in acetone (an aprotic solvent), causing the system to be less time in the nucleation rate, resulting in smaller primary particles, and therefore, leading to a gel with smaller pores [Qin, 2001]. Nevertheless, the cost-efficiency of the synthesis process would be improved with this solvent modification. The convenience of substituting water by acetone will be determined by the final application and features of the xerogel.

### S.2.3. Carbon xerogels' composition and structure

The composition of the CXGs was studied by analyzing the C1s band of the X-ray photoelectron spectra (XPS). XPS analyses were performed in a ESCAPlus Omicron spectrometer equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, 150 W (15 mA, 10 kV) power,

over an area of sample of  $1.75 \times 2.75$  mm. Pt 4f (65–84 eV) signals were obtained at 0.1 eV step, 0.5 s dwell and 20 eV pass energy. Spectra were deconvoluted using Casa XPS software. Figure S.5 shows the C1s band in the XPS spectra acquired for two of the carbon xerogels prepared (CXG-RC-50 and CXG-RC-800). Important dissimilarities among the prepared carbon materials, as a function of their particular synthesis conditions are clearly seen.

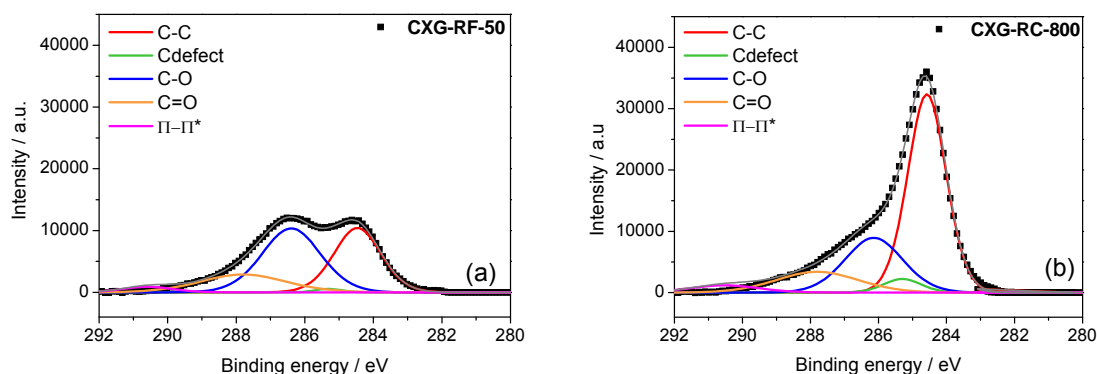


Figure S.5. XPS C1s band and deconvolution for (a) CXG-RC-50 and (b) CXG-RC-800.

The C1s bands were deconvoluted into five components, Table S.3, according to [Hernández-Fernández, 2010]. The contribution at 284.5–284.6 eV can be ascribed to the presence of C-C bonds in graphitic carbon. A peak at *ca.* 284.9–285.3 eV is related to the presence of defects in the graphitic structure of the carbon material. Whereas, peaks at *ca.* 286.7 eV and 287.8 eV account for the presence of oxidized carbon, in the form of C-O and C=O species, respectively. A low intensity and broad band at *ca.* 290 eV is traditionally attributed to  $\pi$ - $\pi^*$  transition characteristic of pure graphitic samples, sometimes considered as an indirect measure of the graphitic character of carbon blacks.

Table S.3. Atomic percentages of the different contributions to the C1s XPS signal.

Carbon xerogel	C-C	C <sub>defected</sub>	C <sub>oxidized</sub>		$\pi$ - $\pi^*$ transicions
	(graphitic carbon)		(C-O)	(C=O)	(aromatic)
CXG-RC-50*	34.8	1.2	45.0	10.3	8.7
CXG-RC-800	53.4	8.8	22.7	5.3	9.7
CXG-RC-1050	51.4	14.0	16.0	8.6	10.0
CXG-RF-25	25.1	3.7	37.9	26.1	7.4
CXG-RF-50*	34.8	1.2	45.0	10.3	8.7
CXG-RF-100	19.4	1.8	1.8	63.4	13.6
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	41.2	7.9	38.3	3.1	9.5

\*Same carbon xerogel

The amount of basifying agent employed within the synthesis seems crucial in determining the composition and structure of the carbon xerogel. Carbon xerogels

CXG-RC-800 and CXG-RC-1500 present C1s bands with a significant C-C contribution (53% and 51% respectively), in comparison to CXG-RF-50 (35%), moreover compared to CXG-RF-25 and CXG-RF-100 (around 20%). A high R/C molar ratio (acidic pH), leads to a material with a high degree of polymerization, which favors the organization of the C-C bonds during pyrolysis. On the contrary, the content for C<sub>oxidized</sub> is higher for the xerogel synthesized with a lower R/C ratio (basic pH), which could be due to the greater number of RF monomers and aggregates formed at a basic pH, that may have not completely reacted during synthesis and remain after pyrolysis. In the case of carbon xerogels synthesized varying the R/F ratio, either the reactant excess, or the excess of basifying agent, may lead to the presence of an important fraction of non-polymerized material.

Raman spectra of carbon xerogels were obtained with a Horiba Jobin Yvon HR800 UV, using the green line of an argon laser ( $\lambda = 514.53$  nm) as excitation source. The carbon ordering degree was evaluated by means of the relative intensities of D (*ca.* 1350 cm<sup>-1</sup>) and G (*ca.* 1590 cm<sup>-1</sup>) peaks. The spectra (not shown) revealed similar profiles independently of synthesis conditions, but with a varying contribution of two bands. All the CXGs showed a wide defective-related band (D), which intensity is relatively similar to that of graphitic-related band (G), shifted in all cases to higher frequencies around 1585–1595 cm<sup>-1</sup> (in comparison to the one of the perfect graphite, 1580 cm<sup>-1</sup>). The relative intensity of D and G bands, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> is summarized in Table S.4. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> decreased in the case of xerogels synthesized at higher R/C ratios due to the slower gelation process taking place with low sodium carbonate concentration. A slow gelation results in a higher degree of cross-linking of the organic gel, with a high degree of polymerization that, upon pyrolysis, yields a more organized material presenting a lower number of structural defects. This corroborates the results obtained by XPS.

**Table S.4.** Parameters obtained from Raman spectra: I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio and position of G band.

Carbon xerogel	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	G band position cm <sup>-1</sup>	Carbon xerogel	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	G band position cm <sup>-1</sup>
<b>CXG-RC-50*</b>	0.91	1595.7	<b>CXG-RF-25</b>	0.91	1590.7
<b>CXG-RC-800</b>	0.68	1590.9	<b>CXG-RF-50*</b>	0.91	1595.7
<b>CXG-RC-1050</b>	0.77	1596.3	<b>CXG-RF-100</b>	0.91	1594.3
<b>CXG-H<sub>2</sub>O-ACT</b>	0.82	1593.0			

\* Same carbon xerogel

Surface chemistry of carbon xerogels was studied by means of XPS and temperature programmed desorption (TPD), monitoring the concentration of desorbed CO and CO<sub>2</sub>, between 150°C and 1050°C.

**Table S.5** Oxygen content obtained from the TPD profiles and from the analysis of the O1s band by XPS for the carbon xerogels.

Carbon xerogel	Oxygen content (% wt.)		Carbon xerogel	Oxygen content (% wt.)	
	TPD	XPS		TPD	XPS
<b>CXG-RC-50</b>	1.9	12.1	<b>CXG-RF-25</b>	2.2	12.8
<b>CXG-RC-800</b>	1.7	9.5	<b>CXG-RF-50*</b>	1.9	12.1
<b>CXG-RC-1050</b>	2.4	9.7	<b>CXG-RF-100</b>	4.0	14.3
<b>CXG-H<sub>2</sub>O-ACT</b>	2.7	10.5			

\*Same xerogel

CXG-RC-800 presents the lowest oxygen content, which could respond to the increased degree of polymerization, in agreement with the physico-chemical properties previously analyzed. CXG-RC-50 and CXG-RC-1050 present higher oxygen contents due to the incomplete polymerization, whether because of the large number of RF monomers formed at basic pH or to unreacted resorcinol molecules, formed at acid pH, remaining after pyrolysis. Xerogels synthesized with R/F molar ratios different to the stoichiometric, also present higher oxygen contents in comparison to xerogels synthesized with R/F = 0.5 (previously described). In particular, CXG-RF-100 synthesized with defect of formaldehyde, presents the highest oxygen content within the series. Again, the oxygen groups can come from incomplete gelation of the organic gel, due to the excess of reagent. The use of a mixture of water and acetone as solvent also results in higher oxygen content, due to partial polymerization of the organic gel, as previously established.

#### **S.2.4. Carbon xerogels' electrical conductivity**

Electrical conductivity is of special importance in a wide spectrum of applications from electronics to composites. Carbon materials are electrically conductive due to the presence of delocalized electrons ( $\pi$  orbital) that can freely move throughout the structure. Submitting the carbonaceous powder to pressure allows increasing the conductive phase relative volume and, consequently, both the average number of contacts and the apparent electronic conductivity increase. In this thesis the electrical conductivity was determined applying electrical current scans up to 20 mA and



measuring the voltage drop. The electrical resistance was then calculated by Ohm's law, where the system resistance is subtracted. The conductivity was then obtained from the sample resistance and geometric considerations [Euler, 1978; Celzard, 2002].

Figure S.6 presents the conductivity measured as a function of the applied pressure for several carbon xerogels. In agreement with the results obtained in the characterization by XPS and Raman spectroscopy, CXG-RC-800 with a higher ordering degree, showed the highest electrical conductivity within the pressure interval. CXG-RC-1050 with a similar polymerization degree and a slightly lower ordering degree (*vs.* CXG-RC-800) presented a considerably lower electrical conductivity, even below CXG-RC-50, with a lower ordering and polymerization degree. In this case, the larger amount of surface oxygen groups determined by TPD for CXG-RC-1050 (in comparison to both CXG-RC-50 and CXG-RC-800) might be responsible for its lower electrical conductivity. Surface oxygen groups have been proved to decrease the electrical conductivity of carbon materials, given that hinder the contact between particles [Sebastián, 2010]. Carbon xerogels synthesized with varying R/F ratio, present low conductivities, what might be due to both their less ordered structure and their higher amount of surface oxygen groups.

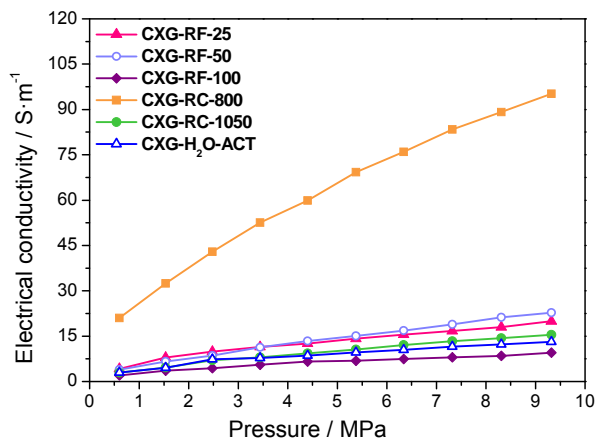


Figure S.6. Electronic conductivity for CXGs as a function of applied pressure.

The variation of the apparent density of each material with the applied pressure was also analyzed, Figure S.7 (a). Generally a higher degree of compaction entails a higher electrical conductivity. CXG-RC-100 presents the highest densities (between 0.99 and 1.05 g·cm<sup>-3</sup>). In general, xerogels synthesized with varying R/F ratio present the highest densities, whereas xerogels synthesized with varying R/C ratio show the lowest values of apparent density (0.30 - 0.37 g cm<sup>-3</sup>). This is in agreement with the

results obtained from the textural characterization analyzed in the previous section, that is, the smaller size of the primary particles (low R/C 50 and varying R/F), entails a higher density compared to xerogels consisting of larger primary particles (higher R/C, stoichiometric R/F), regardless of the applied pressure. Therefore, the considerably higher electrical conductivity of CXG-RC-800 is not due to a higher density, being necessary to analyze the electrical conductivity as a function of the conductive phase volume fraction,  $\phi(P)$ , Figure S.7 (b).

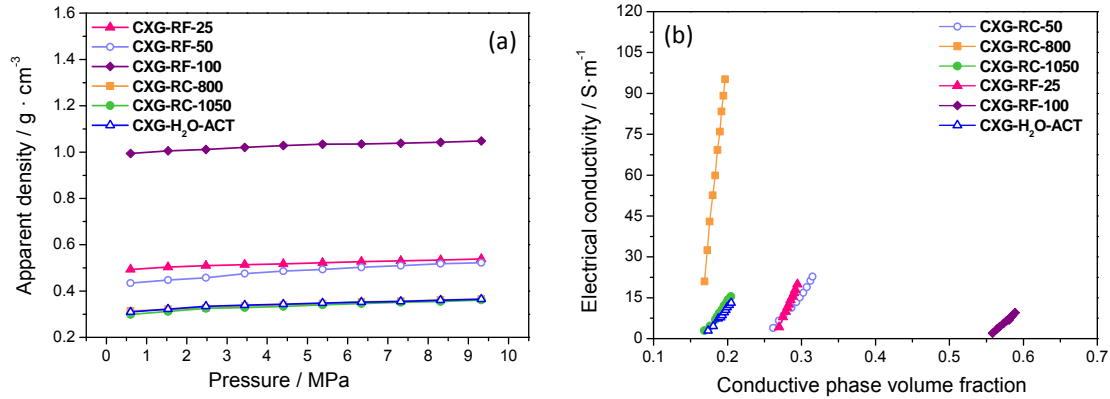


Figure S.7. (a) Apparent density as a function of applied pressure and (b) electronic conductivity as a function of conductive phase volume fraction for CXGs.

This parameter,  $\phi(P)$ , is the relative volume occupied by the solid with respect to total volume occupied by the powder at a certain pressure, that can be calculated from the apparent density of the samples and taking into account the measurements carried out by helium picnometry and nitrogen adsorption, according to Eqs. S.1 and S.2:

$$\phi(P) = \frac{\rho(P)}{\rho_r} \quad \text{Eq. S.1} \quad \sigma(P) = \sigma_i \left( \frac{\phi(P) - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^t \quad \text{Eq. S.2}$$

where  $\rho(P)$  is the apparent density and  $\rho_r$  is the real density determined by helium picnometry. According to both the percolation theory [Ehrburger-Dolle, 1994] and the effective media theory [Celzard, 2002], it is known that above the percolation threshold, the electrical conductivity of a compacted carbon material,  $\sigma(P)$ , can be described by Eq. S.2, where  $\sigma_i$  is the intrinsic electrical conductivity,  $\phi_c$  is the threshold solid volume fraction, and  $t$  is an exponent that depends on the conductivity threshold and the morphology of the particles [Ehrburger-Dolle, 1994]. Figure S.7 (b) shows both the experimental data of electrical conductivity (scattered points) and the continuous lines represent the models described by Eq. S.2. Table S.6 summarizes the calculated values from the fitting of the experimental values to the mentioned equations. The so-called

threshold volume fractions  $\phi_c$  have been estimated by the extrapolation of the curves of [Figure S.7 \(b\)](#) to a conductivity of zero, indicating that at these packing fractions, the physical contact between the aggregates is so weak that no electronic transport occurs [[Pantea, 2003](#)].

**Table S.6.** Parameters obtained from the fitting of electrical conductivity curves to *Eq.S.2*, along with the real density obtained from He picnometry.

Carbon xerogel	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Threshold volumetric fraction	t	Real density g·cm <sup>-3</sup>
CXG-RC-50	209	0.252	0.93	1.66
CXG-RC-800	2407	0.160	1.02	1.86
CXG-RC-1050	192	0.163	0.86	1.77
CXG-RF-25	481	0.263	1.01	1.83
CXG-RF-50	209	0.252	0.93	1.66
CXG-RF-100	103	0.550	0.98	1.78
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	214	0.167	0.92	1.80

The intrinsic electrical conductivity of CXG-RC-800 is an order of magnitude higher than that of the other CXGs, due to its higher ordering degree. The electrical conductivity of CXGs is also related to the degree of cross-linking of the reticular structure forming the material. A high degree of cross-linking, high R/C ratios, means a high density of contacts between primary particles, even at low values of volume fraction, *i.e.*, a high conductivity. In other words, the higher the thresholds value of volume fraction, the lower the degree of cross-linking. In this regard, note that the CXG obtained at high R/C show similar values of  $\phi_c$ , around 0.160, while carbon xerogels obtained with R/C = 50 and different R/F ratios, present values of  $\phi_c$  above 0.252, confirming that cross-linking is favored at acid pH. Note that the intrinsic electrical conductivity,  $\sigma_i$ , for CXG-RF-25, synthesized with excess of formaldehyde, is more than twice that of CXG-RF-50, and even over 4 times that of CXG-RF-100. In this case, the results drawn from the structural characterization (XPS and Raman) indicate that CXG-RF-50 presents the highest ordering degree of the series. Despite the lower ordering degree CXG-RF-25, its highest electrical conductivity could be due to its higher real density (meaning higher average number of electrical contacts), since the degree of cross-linking is very similar to the CXG-RF-50 (both with very similar volume fractions thresholds,  $\phi_c$ ). The use of a mixture of water and acetone as the solvent, reduces the ordering degree of the material (regarding the synthesized using only water), as previously observed by XPS and Raman.

### **S.3. FUNCTIONALIZATION AND DOPING OF CARBON XEROGELS**

Surface chemistry has proven to be a key factor in carbon materials to attain good performance when used as catalyst support. Different surface functionalities containing heteroatoms such as O, N or S can be incorporated.

#### **S.3.1. Functionalization with oxygen**

Surface oxygen groups (SOGs) can be incorporated to carbon surface by means of reaction with oxidizing gases or oxidizing solutions [Barton, 1997; Park, 2009]. The surface chemistry of two carbon xerogels (CXG-RC-50 and CXG-RC-800) was modified by: liquid phase oxidation at room temperature using 2M HNO<sub>3</sub> for 30 min (denoted as Nd), and concentrated HNO<sub>3</sub> (65 %) for 120 min (denoted as Nc), and by gas phase oxidation, flowing 200 ml/min of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for 3 hours at 450°C (denoted as O<sub>2</sub>). The surface oxygen content was evaluated by means of temperature programmed desorption (TPD) experiments, Table S.7.

**Table S.7.** Deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> TPD profiles for carbon xerogels before and after functionalization.

<b>Carbon xerogels</b>	<b>Oxygen content</b> % weight	<b>Cbx</b>	<b>Anh</b>	<b>Lac</b>	<b>Ph</b>	<b>Cbn/Qn</b>
				mmol·g <sup>-1</sup>		
<b>CXG-RC-50</b>	1.9	0.30	0.01	0.11	0.00	0.33
<b>CXG-RC-50-Nd</b>	4.3	0.39	0.09	0.24	0.17	0.64
<b>CXG-RC-50-Nc</b>	9.8	0.77	0.30	0.35	1.95	1.05
<b>CXG-RC-50-O<sub>2</sub></b>	4.7	0.06	0.00	0.56	0.91	0.80
<b>CXG-RC-800</b>	1.7	0.15	0.02	0.07	0.33	0.24
<b>CXG-RC-800-Nd</b>	2.1	0.14	0.02	0.08	0.37	0.44
<b>CXG-RC-800-Nc</b>	10.3	0.16	0.49	0.35	2.67	1.29
<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	5.9	0.11	0.02	0.50	1.66	0.69

**Cbx:** Carboxylic; **Anh:** Anhydride; **Lac:** Lactone; **Ph:** Phenolic; **Cbn/Qn:** Carbonyl/Quinone.

Untreated samples contain an amount of oxygen slightly lower than 2 wt. %. The largest creation of SOGs was obtained for CXGs submitted to functionalization with concentrated nitric acid, with an oxygen content around 10 wt. %. Treatment in the presence of diluted nitric acid resulted in a milder surface oxidation (oxygen content between 2.1-4.3 wt. %), whereas in the presence of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, an intermediate degree of functionalization can be observed (oxygen content between 4.7-5.9 wt.%). The deconvolution of the TPD profiles showed that functionalization with nitric acid results in an increase in the concentration of carboxylic groups, as well as phenolic and carbonyl/quinone surface groups, and in less extent lactones. Functionalization with 5%

O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> appears to be more selective to the creation of carbonyl/quinone and phenol groups [Samant, 2005; Mahata, 2008], whereas using diluted nitric acid mainly increases carbonyl/quinone groups and in a less extent, lactones.

Structural properties of carbon xerogels submitted to oxidation treatments were analyzed by Raman spectroscopy (Table S.8). Functionalization decreases the structural order of CXGs, as seen from the increase in the I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio and a shift of G band towards higher frequencies.

Table S.8. Parameters obtained from Raman spectra: I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio and position of G band.

Carbon xerogel	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	G band position	Carbon xerogel	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	G band position
		cm <sup>-1</sup>			cm <sup>-1</sup>
<b>CXG-RC-50</b>	0.91	1595.7	<b>CXG-RC-800</b>	0.68	1590.9
<b>CXG-RC-50-Nd</b>	0.94	1592.9	<b>CXG-RC-800-Nd</b>	0.71	1594.4
<b>CXG-RC-50-Nc</b>	0.97	1599.1	<b>CXG-RC-800-Nc</b>	0.74	1594.9
<b>CXG-RC-50-O<sub>2</sub></b>	0.99	1602.9	<b>CXG-RC-800-O<sub>2</sub></b>	0.77	1595.3

The effect of oxidation on the electrical conductivity of CXGs was also investigated, Figure S.8. After functionalization, the apparent electrical conductivity decreases for both CXGs, especially in the case of CXG-RC-50, with a less ordered structure (Figure S.8 (a)).

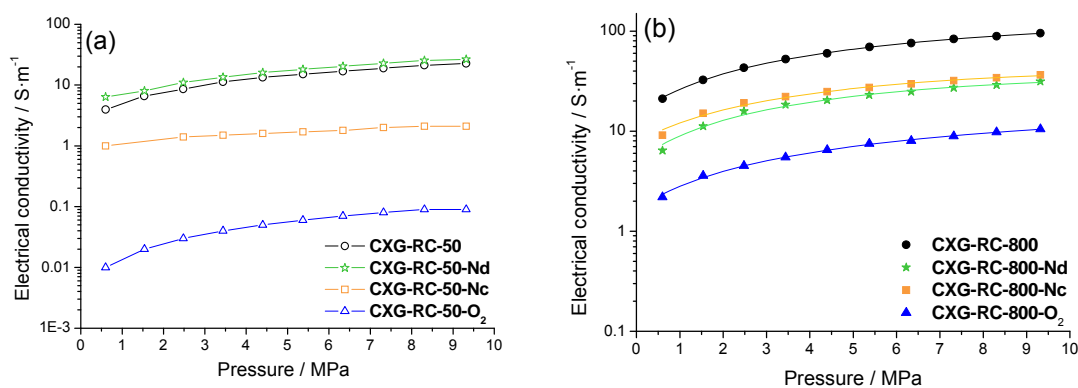


Figure S.8. Electronic conductivity of (a) CXG-RC-50 and (b) CXG-RC-800 before and after functionalization as a function of applied pressure.

The decrease of the electrical conductivity is due to two effects: (i) the amount of SOGs created upon functionalization, what causes a worse contact between the grains of the material and (ii) the decrease of structural order, as already observed for other carbon materials [Sebastián, 2010]. Although functionalization with concentrated nitric acid is the most severe, functionalization with oxygen causes further destruction of

structural order, leading to the highest decrease of conductivity on both carbon materials, CXG-RC-50 and CXG-RC-800.

### S.3.2. Functionalization with sulfur

Functionalization with sulfur, less studied in carbonaceous supports for fuel cells, may improve the anchorage of metal particles on the support. CXG-RC-800 was chosen for the functionalization with sulfur, given its high ordering degree and highly developed porous structure. The functionalization consisted on mixing the appropriate amount of CXG with the required amount of elemental sulfur (for weight contents of sulfur in the carbonaceous material of 1, 3, 5 and 7%). The solid was then subjected to a heat treatment for 12 hours in flowing Ar at 120 °C in a U-shaped quartz reactor.

The amount and type of sulfur functionalities introduced in carbon xerogels was analyzed by means of elemental analysis (EA) (in a Thermo Flash 1112 analyzer) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), shown in Table S.9. Sulfur in CXGs closely approximates to the nominal in all cases, indicating that the method is effective incorporating sulfur.

The nature of the interaction between the carbon xerogel and sulfur was analyzed by XPS, Table S.9. S<sub>2p</sub> orbital bands were deconvoluted in two components as described in [Marinov, 2004], each one presenting two contributions.

**Table S.9.** Weight percentage of C, N, H and S determined by means of EA and atomic percentage of the different groups deconvoluted from the S<sub>2p</sub> band in the XPS.

Carbon xerogels	S	C	N	H	% S	C-S-C	C-SO <sub>x</sub>		
<b>CX-800-0%-S</b>	0.00	95.34	0.20	0.69	-	-	-	-	-
<b>CX-800-1%-S</b>	1.08	94.00	0.23	0.65	3.0	62.5	23.9	9.1	4.4
<b>CX-800-3%-S</b>	2.79	92.26	0.24	0.65	6.3	61.8	24.6	9.8	3.7
<b>CX-800-5%-S</b>	4.21	91.78	0.23	0.62	8.1	63.1	22.6	9.6	4.7
<b>CX-800-7%-S</b>	7.01	88.58	0.32	0.65	13.7	65.0	22.3	8.6	4.2

- Does not present sulfur peak

The contribution between 160.1 and 165.3 eV can be associated with the presence of C-S-C bonds, *i.e.* sulfur bonded in the carbon structure; whereas a peak around 167.5 and 169.6 eV is usually associated with the presence of sulfur as sulphates, C-SO<sub>x</sub>. Sulfur is mainly bonded to the carbon xerogel as C-S-C bonds, with total atomic percentages around 86% (the sum of the contributions of the doublet). Sulfur bonded as sulphates, C-SO<sub>x</sub>, is about 13%. As the percentage of sulfur increases, the atomic

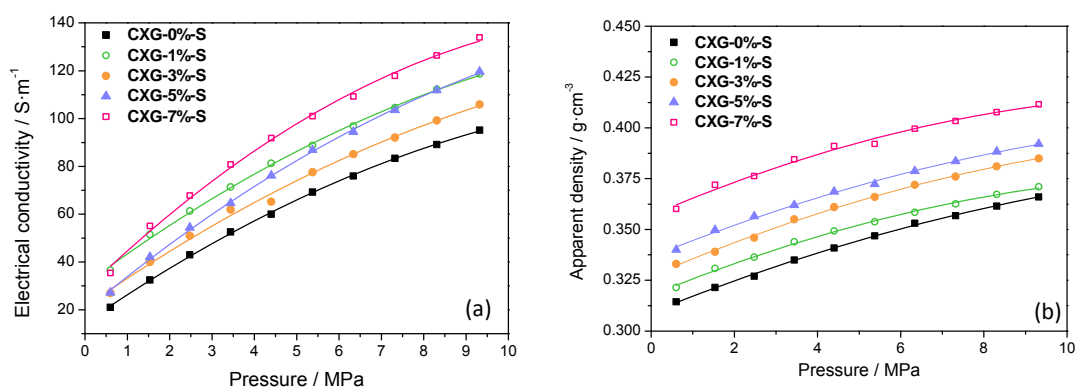
percentage of C-S-C increases, except for the xerogel functionalized with a 3% of sulfur.

Structural properties were also studied by means of Raman spectroscopy, [Table S.10](#). The intensity of the  $I_D/I_G$  ratio considerably increases with the presence of sulfur. This increase is less pronounced in the shift of the G band, indicating that the introduction of S in the structure of carbon, even a small amount of 1%, decreases its structural order. Nevertheless, the  $I_D/I_G$  ratio is independent of the amount of S.

**Table S.10.** Parameters obtained from Raman spectra:  $I_D/I_G$  ratio and position of G band

Carbon xerogel	$I_D/I_G$	G band position
		cm <sup>-1</sup>
CXG-0%-S	0.68	1590.9
CXG-1%-S	0.94	1591.0
CXG-3%-S	0.97	1592.0
CXG-5%-S	0.94	1592.2
CXG-7%-S	0.94	1597.1

The electronic conductivity of CXGs functionalized with sulfur is shown in [Figure S.9](#) as a function of the applied pressure and the apparent density. Functionalization with S increases the conductivity of carbon xerogel, although the variation of conductivity with pressure is not linearly correlated with the percentage of S.



**Figure S.9.** Electrical conductivity as a function of (a) pressure and (b) apparent density as a function of pressure of CXG-RC-800 before and after S-functionalization.

The density of sulfur-functionalized CXGs follows a linear correlation with the percentage of S, that is, the higher the percentage of S, the higher the density of the material, since the size and weight of the sulfur atom are larger in comparison to the C atom. Analyzing the volume fraction of these carbon materials, [Table S.11](#), this

parameter increases with the percentage of sulfur, indicating that sulfur acts as an isolating compound, and so, the increase in the electrical conductivity is only due to the increase of density.

**Table S.11.** Parameters obtained from the fitting of electrical conductivity curves to Eq. S.2, along with the real density obtained from He picnometry.

Carbon xerogel	$\sigma_i$ (S·m <sup>-1</sup> )	Threshold volumetric fraction	t	Real density g·cm <sup>-3</sup>
<b>CXG-0%-S</b>	2407	0.160	1.02	1.86
<b>CXG-1%-S</b>	2452	0.162	0.99	1.85
<b>CXG-3%-S</b>	2166	0.171	0.99	1.83
<b>CXG-5%-S</b>	2550	0.178	0.98	1.83
<b>CXG-7%-S</b>	2777	0.187	0.99	1.96

Note that the threshold volume fraction increases with the percentage of sulfur, leading to a decrease of the apparent conductivity as the degree of interaction between particles decreases with sulfur. This may be due to the lower conductivity of sulfur in comparison to carbon, acting as an insulator between the conductive carbon particles. However, the intrinsic conductivity of carbon xerogels slightly increases upon introduction of sulfur, except for the xerogel functionalized with a 3% of S. This higher intrinsic conductivity, along with the sharp increase in bulk density, explains the increase in the apparent electrical conductivity by introducing sulfur.

### S.3.3. Doping with nitrogen

The introduction of nitrogen in the structure of carbonaceous materials, commonly referred as doping [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013] improves not only the activity of catalysts, but also the durability, due to the structural defects and type of functionalities generated [Strelko, 2000; Serp & Figueiredo, 2009].

In the present thesis, the introduction of nitrogen was carried out during the synthesis of the xerogel, by introduction into the reaction mixture of melamine as a nitrogen precursor. Melamine, or 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, is an aromatic heterocycle, that in alkaline conditions, can react with formaldehyde in positions 2, 4 and 6, forming hydroxymethyl groups (-CH<sub>2</sub>OH). Three N-doped carbon xerogels were synthesized varying the resorcinol to sodium carbonate ratio: R/C = 130; R/C = 300 and R/C = 800, with resorcinol to formaldehyde stoichiometric ratio (R/F = 0.5). The molar ratio resorcinol to melamine was kept constant, R/M = 5. Un-doped carbon xerogels



were synthesized under the same synthesis conditions in order to study the influence of N-doping. Un-doped xerogels will be named as CXG, followed by resorcinol/carbonate ratio employed. N-doped xerogels nomenclature will add an M, standing for the nitrogen precursor, melamine, *i.e.*, MCXG.

The amount and type of nitrogen functionalities introduced in carbon xerogels were analyzed by means of elemental analysis and XPS, [Table S.12](#). Un-doped materials have a small amount of N below 0.35 wt. %. Percentages of nitrogen from 3.0 to 3.4 wt. % were introduced.

**Table S.12.** Weight percentage of C, N, H and S determined by elemental analysis.

Carbon xerogel	C	H	N	S
	Weight %			
<b>CXG-130</b>	94.93	1.08	0.11	0
<b>CXG-300</b>	94.58	0.84	0.35	0
<b>CXG-800</b>	95.34	0.69	0.20	0
<b>MCXG-130</b>	90.12	0.92	3.00	0
<b>MCXG-300</b>	93.30	0.82	3.40	0
<b>MCXG-800</b>	91.40	1.05	3.31	0

The nature of the nitrogen species for N-doped carbon xerogels was investigated by XPS. N1s orbitals were deconvoluted as described in [[Gorgulho, 2009](#)], decomposing N peak into four components, as shown both in [Table S.13](#) and [Figure S.10](#).

**Table S.13.** Binding energies of the different groups composing the N<sub>1s</sub> band.

Species	Binding energy (eV)
<b>N-6 (N-Pyridine)</b>	398
<b>N-5 (N-Pyridone/N-Pyrrol)</b>	400.1 - 400.5
<b>N-Q (Quaternary)</b>	401.2 - 401.5
<b>(N-O) N<sub>oxidado</sub></b>	402.4 - 403

N<sub>1s</sub> peak presented a very low intensity compared to the peaks corresponding to C<sub>1s</sub> and O<sub>1s</sub> orbitals. In fact, MCXG-800 did not present N<sub>1s</sub> peak, and so it is not included. The N content determined by XPS is shown in [Table S.14](#). A certain enrichment of N in the surface of the xerogels is observed. This was also described by Pérez-Cadenas *et al.* [[Pérez-Cadenas, 2009](#)] who found that N atoms are distributed at the periphery of the primary particles constituting the gel. Gels are produced in aqueous solution, amine groups resulting from the polymerization, being hydrophilic, are oriented towards the external part of the water-solid interface of the primary particles.

Table S.14. Atomic percentage of the different groups from the N1s band.

Carbon xerogel	% N (atomic)	N-6 N-Pyridinic	N-5 N-pyridone	N-Q N-Quaternary	N-O N <sub>oxidized</sub>
MCXG-130	3.4	28.4	27.6	38.7	5.3
MCXG-300	4.5	33.9	33.9	19.8	12.4

Both xerogels present similar contents of N in the form of pyridine and pyrrol/pyridone, around a 30 %. However, the contribution for quaternary N is substantially larger in MCXG-130 (39%) while the MCXG-300 has a greater contribution of N in an oxidized form (NO, 12%). In fact, XPS spectra shown in Figure S.10, shows that the shape of the peak is very similar for both materials, with only a slight difference in the contribution at high binding energy (> 404 eV), due to oxidized N. This indicates that the variation of the resorcinol/catalyst molar ratio does not significantly influence the type of N functionalities created in the xerogel, which is consistent with previous studies reported in the literature [Gorgulho, 2009].

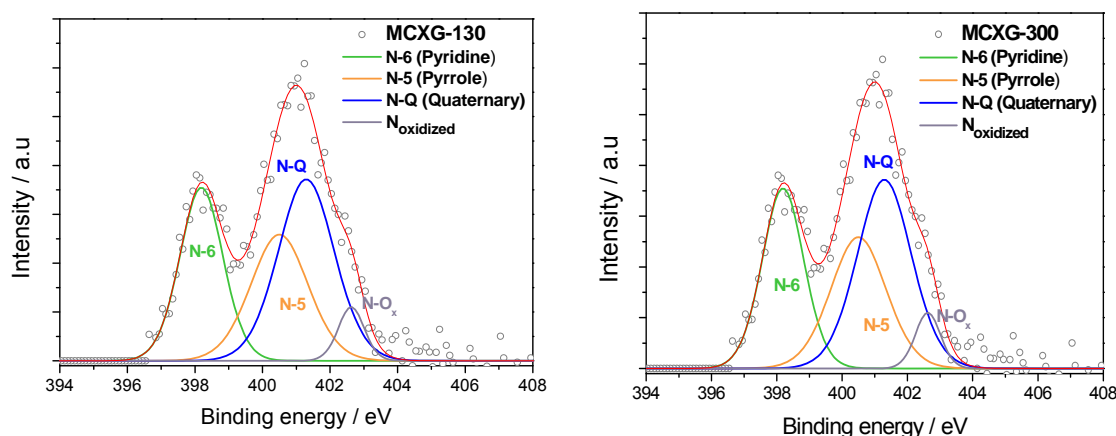


Figure S.10. XPS spectra for N1s orbital for MCXG-130 and MCXG-300 xerogels.

Carbon xerogels synthesized in the absence of nitrogen precursors, present high surface areas between 461 and 587 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, with different development of the pore volume, as shown in Table S.15. CXG-130 has a low pore volume of 0.29 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, mainly due to the presence of micropores (80%). Carbon xerogels synthesized with higher resorcinol/sodium carbonate ratio, CXG-300 and CXG-800, develop a porous structure with increasing pore volumes (0.65 to 1.79 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), with a predominance of mesopores. This greater textural development is due to the higher growth of RF during the synthesis of the gel, which is favored when high R/C ratios are used, also increasing the presence of mesopores in the material.

The introduction of nitrogen precursors in the synthesis of the xerogel has different effects depending on the R/C used. In general, the specific surface area of N-doped xerogels decreases, being between 371 and 497  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The decrease is probably due to a higher degree of collapse of the gel prepared with melamine in comparison to the standard procedure, due to the fragility of gels synthesized from mixtures of melamine-formaldehyde [Pizzi, 2003; Zhang, 2009]. Similar results have been previously described by Pérez-Cadenas *et al.* [Pérez-Cadenas, 2009] who also found that N-doped xerogels exhibit very narrow micropores. The use of melamine as nitrogen precursor, leads to increased pore volume when low R/C ratios are used, as for MCXG-130. By contrast, the use of higher R/C ratios, both R/C = 300 and R/C = 800, results in xerogels with less development of pore volume, a fact previously described [Figueiredo, 2009; Perez-Cadenas, 2009; Barbosa, 2012].

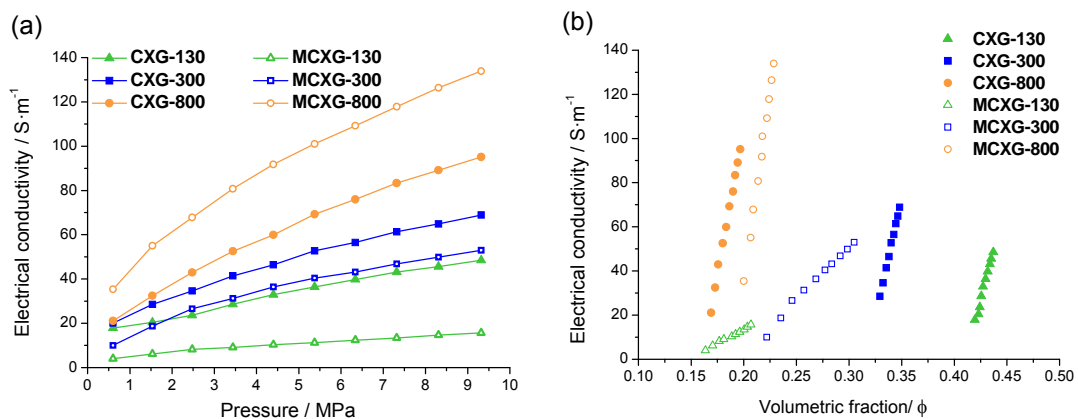
**Table S.15.** Textural properties of undoped and N-doped CXG along with structural parameters determined from Raman spectra:  $I_D/I_G$  and G band position.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{pore}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$d_{\text{pore}}$	$I_D/I_G$	G band position ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			nm		
<b>CXG-130</b>	461	0.29	0.23	0.06	3.6	0.74	1593.5
<b>CXG-300</b>	587	0.65	0.10	0.55	5.2	0.92	1591.3
<b>CXG-800</b>	528	1.79	0.15	1.64	23.3	0.68	1590.9
<b>MCXG-130</b>	497	1.35	0.14	1.21	19.2	0.98	1595.4
<b>MCXG-300</b>	387	0.34	0.17	0.17	7.3	0.91	1597.0
<b>MCXG-800</b>	371	0.28	0.20	0.08	10.1	0.90	1596.7

The results from Raman spectra are also summarized in Table S.15. In general, for un-doped xerogels, the  $I_D/I_G$  ratio has a maximum value for R/C = 300. Nitrogen doping seems to decrease the structural order of the synthesized materials, given that  $I_D/I_G$  ratio increases, and the G band is shifted to higher frequencies. Resorcinol and melamine compete for adding formaldehyde, which may lead to a certain amount of un-reacted monomers, resulting in incomplete gelation and in a less ordered material.

Doping with nitrogen in an appropriate amount can contribute to the improvement of electrical conductivity due to the generation of excess electron density. It has been proved that N reduces the energy of the valence band of the material, making it more chemically stable, and increases the electron density at the Fermi level [Paraknowitsch, 2010]. Figure S.11 shows the apparent electrical conductivity measurements as a function of applied pressure for both doped and un-doped carbon xerogels. Doping with

N does not improve the conductivity of the material, except in the case of the xerogel synthesized with  $R/C = 800$ . As previously established by Raman, doping with N leads to less ordered carbon materials, which could be the cause of the lower electrical conductivity. Analyzing the variation of the bulk density of the material with pressure, [Figure S.11 \(b\)](#), both MCXG-130 and MCXG-300 have a significantly lower density than the un-doped xerogels; while MCXG-800 shows the opposite trend. For equal intrinsic conductivity, the greater the bulk density, the higher the apparent conductivity, which explains the results analyzed in [Figure S.11 \(a\)](#).



**Figure S.11.** (a) Electrical conductivity and (b) Apparent density as a function of applied pressure for both doped and un-doped carbon xerogels.

Furthermore, bulk density varies only with applied pressure, indicating a very low degree of compactness for these materials. Carbon xerogels (both doped and un-doped) are un-sensitive to pressure changes, compared with other carbon materials whose bulk density depends more strongly on the pressure [Celzard, 2002; Sebastian, 2010<sup>a</sup>]. According to these results, doping with N only has a positive effect in the electrical conductivity for  $R/C = 800$ , due to a combined effect of a higher intrinsic conductivity (10% higher) and a higher degree of compaction (16% was obtained % higher).

**Table S.16.** Parameters obtained from the fitting of electrical conductivity curves to Eq. S.2 along with the real density obtained from He picnometry.

Carbon xerogel	$\sigma_i (S \cdot m^{-1})$	Threshold volumetric fraction	t	Real density $g \cdot cm^{-3}$
<b>CXG-130</b>	1057	0.41	0.98	1.78
<b>CXG-300</b>	1479	0.32	1.00	1.86
<b>CXG-800</b>	2407	0.16	1.02	1.86
<b>MCXG-130</b>	223	0.15	1.01	1.82
<b>MCXG-300</b>	515	0.19	1.07	1.78
<b>MCXG-800</b>	2660	0.19	0.99	1.80

## S.4. CXG-SUPPORTED CATALYSTS

The synthesis of CXG-supported catalysts as well as their investigation for the fuel cell electrochemical half-reactions will be treated in this section, analyzing the relationship between the features of CXG-supported catalysts and their electrocatalytic activity.

### S.4.1. Influence of the properties of carbon xerogels

#### S.4.1.1. Physico-chemical characterization

Pt was deposited on the CXGs and on Vulcan XC-72R carbon black (for comparison purposes) by impregnation and reduction with formic acid. The amount of metallic precursor ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w. An aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma-Aldrich) was added dropwise to a dispersion of the carbon material in a 2 M  $\text{HCOOH}$  solution at 80 °C. Catalysts were filtered, thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60 °C.

Catalysts oxidation state was studied by XPS. Crystallite sizes were studied by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation, applying the Scherrer's equation on the (2 2 0) peak for platinum, Table S.17. For most catalysts,  $\text{Pt}^0$  was found to be the predominant species on their surface, with an important contribution of oxidized  $\text{Pt}^{2+}$ , as well as of  $\text{Pt}^{4+}$ . Lower amounts of  $\text{Pt}^0$  was found in the catalysts prepared using CXG-RF-25, CXG-RF-50 and CXG-RF-100, due to their poorly developed porous structure and defect structure of these series of carbon materials, as well as to the increased presence of carboxylic groups on their surface.

Table S.17. Crystal sizes, Pt loading and Pt chemical state as determined from XRD, ICP-AES and XPS (respectively).

Catalysts	Crystal size	Pt content	XPS (% at.)			ECSA
	nm	wt. %	$\text{Pt}^0$	PtO	$\text{PtO}_2$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Pt}$
Pt/CXG-RC-50*	5.3	16.9	40.1	45.3	14.6	9
Pt/CXG-RC-800	3.6	17.9	65.6	26.8	7.6	39
Pt/CXG-RC-1050	3.7	18.6	66.8	16.3	16.9	50
Pt/CXG-RF-25	5.1	19.9	48.0	41.2	10.8	37
Pt/CXG-RF-50*	5.3	16.9	40.1	45.3	14.6	29
Pt/CXG-RF-100	5.2	15.8	43.5	33.2	23.3	9
Pt/CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	3.6	20.5	57.8	37.6	4.6	7

\*Same carbon xerogel

Small Pt particles around 3.5 nm were obtained for the catalysts based on CXG-RC-800, CXG-RC-1050 and CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, this is, CXGs characterized by stoichiometric R/F ratio and high R/C ratio (800 or 1050). Carbon xerogels with low R/C ratio, with non-stoichiometric R/F ratio lead to higher Pt crystal sizes, around 5 nm. Pt concentration was similar for all catalysts, as determined by ICP-AES, evidencing that the differences encountered in crystal size may not be ascribed to different Pt loadings. Moreover, neither the BET surface area of the support nor the surface oxygen content, explains this trend of Pt particle size. It must then be interpreted in terms of surface morphology and defects. It is well known that Pt nucleation and growth takes place preferentially at defect carbon sites [Aricò, 2003]. Pt crystals became bigger in the case of CXGs based on a higher density of defects, as evidenced by weaker C-C signal in C1s XPS band and higher values of  $I_D/I_G$  determined by Raman spectroscopy, pointing to lower extent of polymerization, resulting in a less ordered gel structure. Electrochemical active areas (ECSA) shown in Table S.17, were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer, taking into account that CO linearly adsorbs on Pt and assuming  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  involved in the oxidation process. Higher ECSAs were obtained for those catalysts presenting the smaller crystal sizes, and therefore the best metallic dispersions. Catalysts with crystal sizes around 5.2 nm, except for the catalyst Pt/CXG-RF-25 (with a well-developed porous structure), presented very low ECSAs.

Representative TEM captions can be observed in Figure S.12. The catalyst based on the least ordered support, this is CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, presents a homogeneous distribution of particles characterized by a short average distance among them. Catalysts supported on CXG-RC-800 and CXG-RC-1050 presented as well a good metallic dispersion, showing a wider inter-particle spacing, which may lead to better activity.

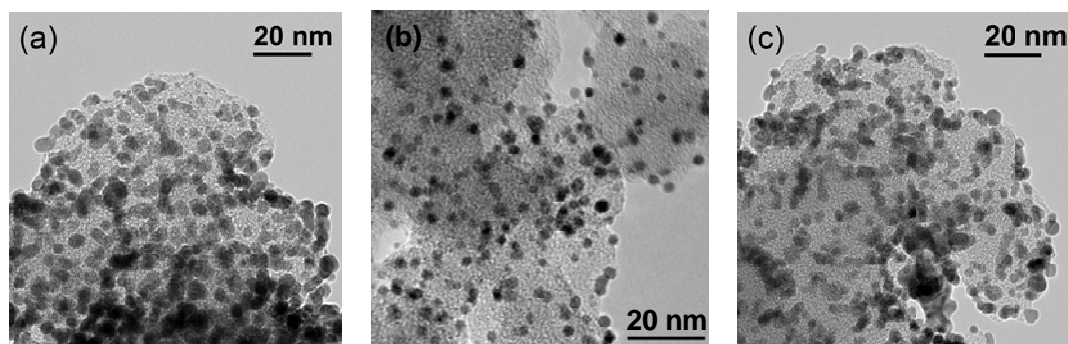


Figure S.12. Representative TEM micrographs of the various electrocatalysts: (a) Pt/CXG-H<sub>2</sub>O-ACT (b) Pt/CXG-RC-800 (c) Pt/CXG-RC-1050.

### S.4.1.2. Activity towards the oxygen reduction reaction

The oxygen reduction reaction (ORR), *i.e.*, the cathodic half-reaction of polymer electrolyte fuel cells, is governed by the Pt crystal size, showing a volcano-shaped curve with a maximum at approximately 3 nm, as demonstrated by Kinoshita [Kinoshita, 1990]. For this reason, catalysts showing a Pt crystal size close to 3.5 nm were selected, this is, those based on CXG-RC-800, CXG-RC-1050 and CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. Vulcan carbon black was also used as electrocatalyst for the sake of comparison.

The catalytic activity towards the ORR was determined in a half-cell system under a continuous flow of pure oxygen and using a gas diffusion electrode. Polarization curves at 25 °C are shown in Figure S.13 for the selected catalysts. 0.5 M sulfuric acid was used as electrolyte, a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat.) and a Pt coiled wire were used as reference and counterelectrodes, respectively. All catalysts presented a very similar slope in the low current density region (*see inset in the Figure S.13*), *i.e.*, the activation controlled part of the polarization curve. The catalytic activity is maximum for the catalyst based on CXG-RC-800. Similar slopes indicate that the oxygen adsorption mechanism is essentially the same, corresponding to a Temkin type adsorption process, according to the values calculated from Tafel plots (approx. 70–80 mV dec<sup>-1</sup>), removing the contribution of ohmic drop. This electrokinetic parameter also evidences similar Pt particle size, of approximately 3.6 nm, and appropriate nanoparticle dispersion.

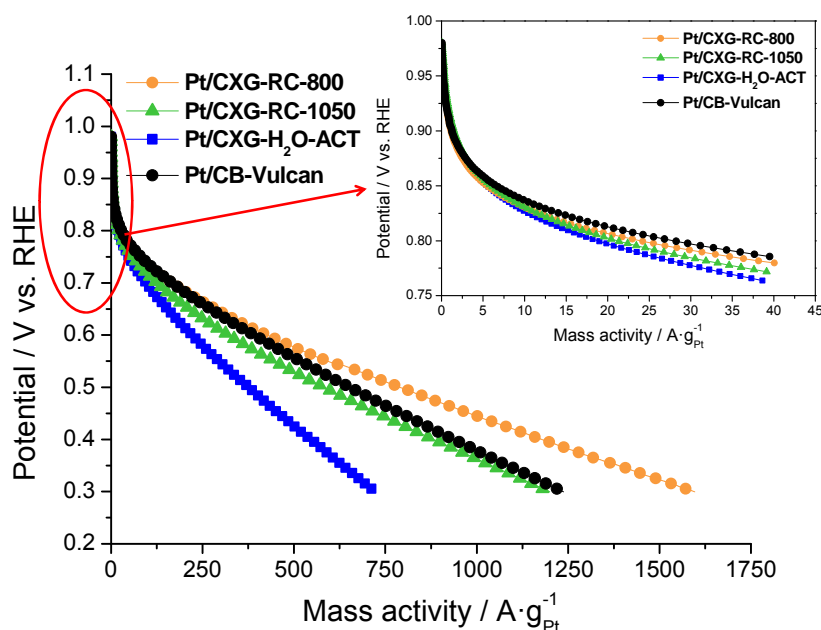


Figure S.13. Polarization curves obtained for Pt/CXGs and Pt/CB-Vulcan.

Slight differences encountered at low current density are more evident at high current density (higher overpotential). The catalyst with the highest mass activity ( $\text{A g}^{-1}_{\text{Pt}}$ ) is the one based on CXG-RC-800, this is, the one with a high porosity development and a high ordering degree (see [Tables S.2](#) and [S.4](#)). This support is characterized by a wide pore size (23.5 nm) in comparison with the other two xerogels (around 11.6 nm) and the commercial support (11.9 nm) and also a high mesopore volume ( $0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Catalysts supported in carbon xerogels with a lower textural development and ordering degree (CXG-RC-1050 and CXG-H<sub>2</sub>O-ACT) presented lower activities, especially in the last case. These results highlight the importance of the support structure on the electrochemical activity, especially the porous structure, which may result a key parameter for the operation in a fuel cell cathode [[Zheng, 2009<sup>a</sup>](#); [Zheng, 2009<sup>b</sup>](#)].

#### **S.4.1.3. Activity towards the methanol oxidation reaction**

The methanol oxidation reaction (MOR) takes place at the anode of direct methanol fuel cells. Its sluggish kinetics needs of noble metals for enough reaction rate. The most active catalysts for methanol oxidation are presently based on bifunctional systems such as Pt–Ru. Yet the evaluation of a metal–support interaction would require the analysis of a simpler catalytic system (i.e., a monometallic catalyst); this would avoid the interference of all those aspects such as degree of alloying, changes in crystallographic parameters, chemical state of the promoting element, which significantly affect the activity, and thus a comprehensive interpretation of the data. In the present evaluation, monometallic Pt/C catalysts were considered only because the effects of metal–support interaction have to be distinguished from the influence of any promoting element and its interaction with Pt. At present, the considerations made on Pt/C catalysts could be extended to the Pt–Ru system, provided that degree of alloying, dispersion, and chemical state of Ru are the same for catalysts with a different level of metal–support interaction.

Catalyst electrochemical activity toward the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature. A cell with a three-electrode assembly and a  $\mu$ AUTOLAB potentiostat-galvanostat was used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted of a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a



thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. A 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution was used as electrolyte, saturated with pure  $\text{N}_2$  or  $\text{CO}$  (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

Figure S.14 shows the cyclic voltammograms corresponding to the oxidation of 2M methanol for different Pt catalysts supported on CXGs. Catalyst activity is expressed in terms of mass activity, *i.e.*,  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  Pt. The maximum mass activities were obtained for the catalysts obtained with smaller crystal sizes, *i.e.*, Pt/CXG-RC-1050, Pt/CXG-RC-800 and Pt/CXG- $\text{H}_2\text{O}$ -ACT with maximum activities of 690, 413 and 242  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  Pt, respectively. Carbon xerogels with higher structural order, and larger values of surface area and pore volume, result in more active catalysts.

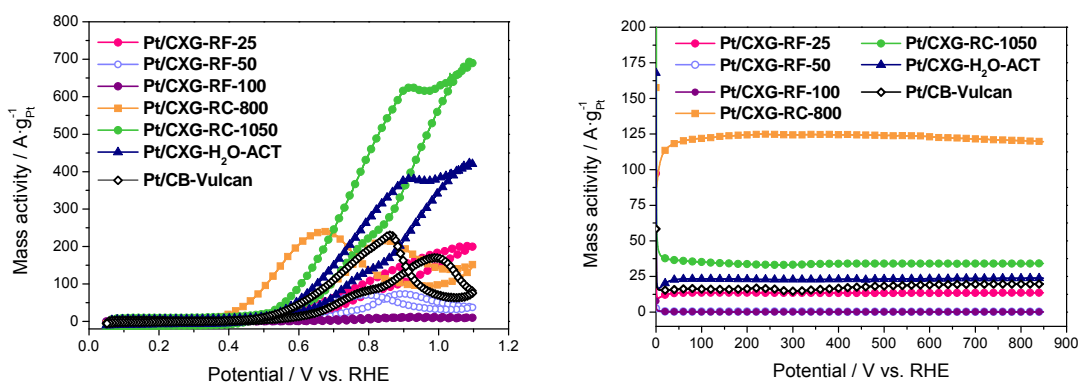


Figure S.14. (a) Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol (Scan rate  $v = 0.02$  V/s) and (b) Current density–time curves at  $E = 0.60$  V vs. RHE; recorded in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

However, unlike for the ORR, in this case, CXG-RC-800 did not lead to the highest catalytic activity. Pt/CXG-RC-800 presented a similar performance to the Pt/CB-Vulcan catalyst. However, at the low potential region (*ca.* 0.4 V vs RHE, activation region), Pt/CXG-RC-800 clearly initiates the oxidation of methanol at more negative potential than the other catalysts, indicating a higher intrinsic activity.

Chronoamperometries, shown in Figure S.14 (b), were performed at 0.6 V vs. RHE, a potential closer to the actual working potential of a fuel cell. The highest intrinsic activity of the catalyst Pt/CXG-RC-800, supported on the xerogel with the largest pore volume and the highest structural order of the series of prepared xerogels, led to the most active catalyst. Pt/CXG-RC-1050 and Pt/CXG- $\text{H}_2\text{O}$ -ACT presented the highest catalytic activity after Pt/CXG-RC-800, followed by Pt/CXG-RF-25 catalyst. All catalysts showed a stable curve over time, suggesting a good stability.

## S.4.2. Influence of the functionalization with oxygen of carbon xerogels

Pt nanoparticles were deposited on previously functionalized carbon xerogel CXG-RC-800.

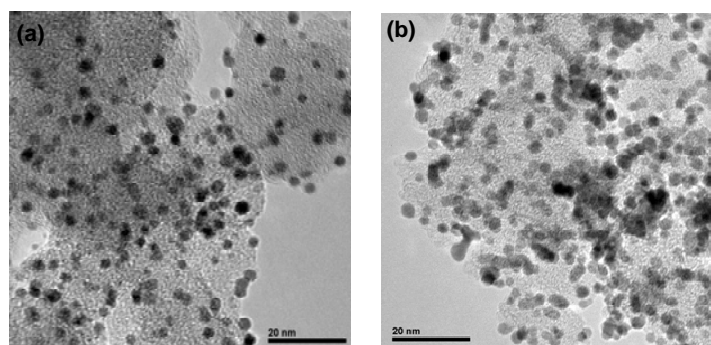
### S.4.2.1. Physico-chemical characterization

Pt crystal sizes deduced from the XRD patterns acquired for the different catalysts, shown in Table S.18, range from 2.4 to 5.7 nm. Pt crystal sizes increase when supports are submitted to oxidation treatments with nitric acid; whereas the oxidation with oxygen leads to a slightly lower Pt crystal size. The increased concentration, and thus proximity, of oxygen sites for Pt anchoring may result in the deposition and crystal growth of Pt in the form of crystallites of increased size, in comparison to the non-functionalized support.

**Table S.18.** Crystal sizes, Pt loading and Pt chemical state as determined from XRD, ICP-AES and XPS (respectively), along with ECSA determined by CO stripping.

Catalyst	Pt crystal size (nm)	Pt weight %	ECSA (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> Pt)
Pt/CXG-RC-800	3.6	17.9	39
Pt/CXG-RC-800-Nd	4.1	19.5	33
Pt/CXG-RC-800-Nc	5.7	21.9	27
Pt/CXG-RC-800-O <sub>2</sub>	2.4	17.6	37

ECSA decreases upon functionalization of the support, particularly in the case of using diluted and concentrated nitric acid, giving an idea of the agglomeration that metal particles suffer. Functionalization with oxygen gas barely decreases ECSA, according to the better metallic dispersion obtained for this catalyst, as observed by TEM, Figure S.15. Pt/CXG-RC-800 (non-functionalized), Figure S.15 (a) showed well-dispersed metal particles. Functionalization with diluted nitric acid, Figure S.15 (b), shows a similar dispersion, with a notable presence of agglomerated particles.



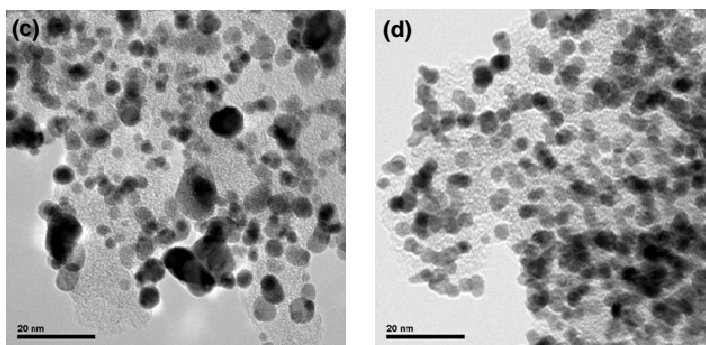


Figure S.15. TEM micrographs for the electrocatalysts (scale bar: 20 nm): (a) Pt/CXG-RC-800 (b) Pt/CXG-RC-800-Nd; (c) Pt/CXG-RC-800-Nc and (d) Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>.

Pt/CXG-RC-800-Nc, Figure S.15 (c) presented a great extent of agglomeration. It is believed that too intensive functionalization (particularly selective to acid type groups, such as carboxylic) results in particle agglomeration and thus, increased Pt crystal size, in total agreement with the results of XRD characterization. The creation of surface functionalities more thermally stable, such as carbonyl/quinones and phenols act as anchoring sites for Pt particles, resulting in an enhanced dispersion of the active phase [Fraga, 2002] as seen for both Pt/CXG-RC-800 and Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>, (Figures S.15.(a) and S.15 (d)).

#### S.4.2.2. Activity towards the oxygen reduction reaction.

The catalytic activity towards the ORR of oxidized CXG-based Pt catalysts was determined by polarization curves, Figure S.16, in the same half-cell system previously described. Catalysts supported on CXGs were compared with Pt/CB-Vulcan catalyst, for the sake of comparison. The highest catalytic activity for the ORR was obtained for the catalyst supported on the non-functionalized xerogel, Pt/CXG-RC-800, followed by the Pt/CB-Vulcan catalyst. Catalysts supported on carbon xerogels functionalized with nitric acid led to a sharp decrease of the activity, particularly in the case of Pt/CXG-RC-800-Nd. Functionalization had a negative effect on the catalysts performance, probably due to three effects: (i) the more hydrophilic character of the functionalized supports, what causes the electrode to flood with water, and so a decrease in the performance; (ii) the decrease in conductivity of the support with functionalization (due to poorer contact between the grains of the material and due to decrease of the structural ordering degree of the carbon material, as previously established), hinders the flow of electrons, decreasing catalyst performance; (iii) functionalization gave rise to catalysts with crystal sizes above the optimal value, 3 nm, determined by Kinoshita [Kinoshita, 1990], (in the

case of functionalization with nitric acid, 4.1 nm and 5.7 nm) and below (2.4 nm in the case of functionalization with oxygen gas), which contributes to lower performance of these materials in the ORR.

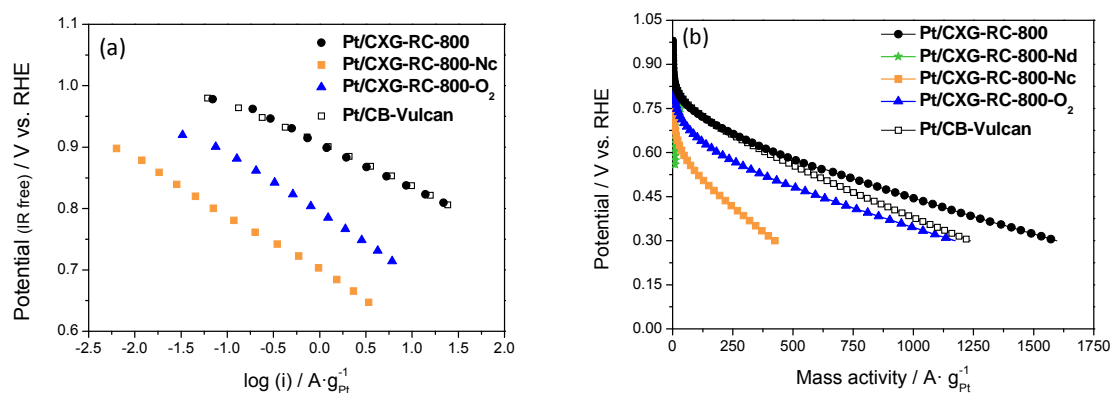


Figure S.16. Polarization curves for Pt/CXG catalysts submitted to oxidation: (a) High potential region (kinetic control) and (b) the whole curve.

#### S.4.2.3. Activity towards the methanol oxidation reaction

Pt catalysts supported on both functionalized and non-functionalized carbon xerogels (CXG-RC-800), as well as the on Vulcan carbon black, were investigated for the MOR by cyclic voltammetry, Figure S.17 (a), and chronoamperometry, Figure S.17 (b). The highest peak current densities were registered for Pt/CXG-RC-800-Nc and Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub>, indicating that functionalization of the carbon support favours the electrocatalytic activity of Pt. Some authors have reported similar results, ascribing the higher catalytic activity of catalysts supported on functionalized xerogels, to the fact that carbon xerogels are able to maintain the metal in the metallic state, required for the oxidation of methanol [Figueiredo, 2006].

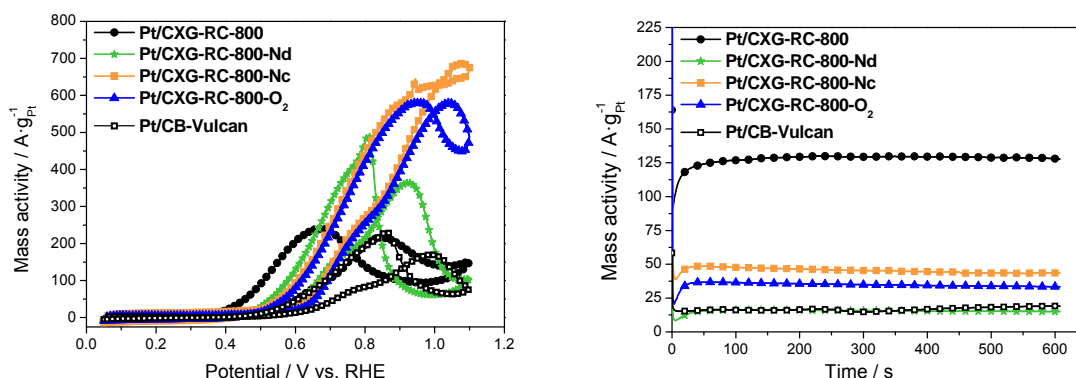


Figure S.17. (a) Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol at 0.02 V/s and (b) Current density–time curves at 0.60 V vs. RHE; recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

Both CXG-RC-800-Nc (functionalization using concentrated nitric acid) and CXG-RC-800-O<sub>2</sub> (gas phase oxidation using 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) result in a sharp increase of the peak current densities measured during methanol electro-oxidation, however, onset potentials are much lower for the catalyst prepared using the non-oxidized support. Functionalization thus influenced peak current densities but not the potential at which methanol electro-oxidation sets off. As a result of this, and taking into account that these experiments were performed at 0.60 V vs. RHE, chronoamperometric curves for methanol oxidation, shown in [Figure S.17 \(b\)](#), evidence higher current densities for the catalyst prepared using the non-functionalized CXG as support, in comparison to the rest of the catalysts prepared using the oxidized carbon material or Vulcan carbon black. Physico-chemical characterization showed lower Pt crystal sizes for Pt/CXG-RC-800 and Pt/CXG-RC-800-O<sub>2</sub> than for catalysts prepared using the CXG functionalized with nitric acid. At low potentials, the catalytic activity is mainly controlled by the crystal size; therefore, both catalysts present the highest catalytic activities. Whereas at more positive operation potentials, enhanced diffusion due to the more developed porous structure of this material makes the rest of the catalytic sites accessible and able to contribute to the overall reaction.

### **S.4.3. Influence of the functionalization with sulfur of carbon xerogels**

Although it is known that sulfur is a poison for Pt catalysts, in recent years increasing works dealing with doping or functionalization with sulfur of carbonaceous materials, describe it as a way to improve its performance, particularly for the ORR [[Roy, 1996](#); [Baker, 2004](#); [Kim, 2006](#)].

#### **S.4.3.1. Physico-chemical characterization**

Pt crystal sizes, calculated applying the Scherrer's equation to the (2 2 0) peak, are shown in [Table S.19](#). Except in the case of the catalyst with 1% sulfur (4.7 nm), it seems that functionalization with sulfur results in lower crystal sizes (<3.5 nm). However, there is no linear relationship between the crystal size and the percentage of sulfur. Kim *et al.* demonstrated that the presence of sulfur in the form of thiol groups (R-SH) in carbon nanotubes, reduce the crystal size of Pt [[Kim, 2006](#)], by favoring a high dispersion of the metal precursor particles. Although sulfur functionalities are not the same type, in our case it seems that a certain presence of sulfur favors a decrease in

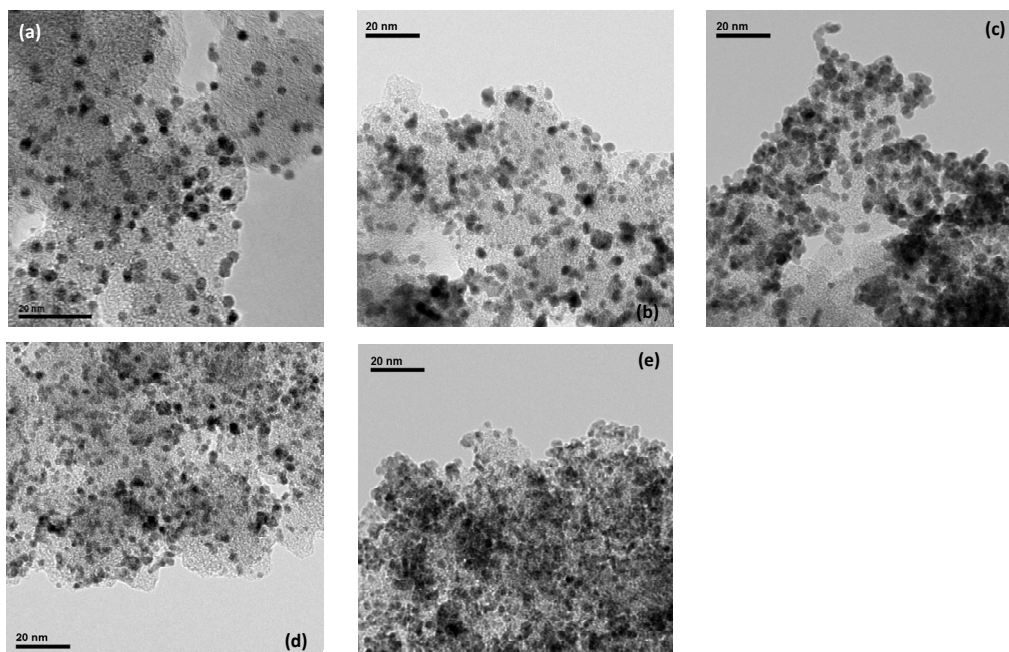
crystal size, a fact also observed by Roy et al. [Roy, 1996]. In all cases, the percentages of Pt approximate nominal 20% by weight.

The surface composition of the catalysts was analyzed by XPS. The relative amounts of each species are shown in Table S.19. For most catalysts, Pt<sup>0</sup> species is predominant in the area, with contributions between 61 and 70%. However, there is an important contribution of oxidized Pt, as Pt<sup>2+</sup> and Pt<sup>4+</sup>, with about 25% contribution to Pt<sup>2+</sup> and between 6 and 14% for Pt<sup>4+</sup>.

**Table S.19.** Crystal sizes, Pt loading and Pt chemical state as determined from XRD, ICP-AES and XPS (respectively), along with the ECSA determined by CO-stripping.

Catalysts	Crystal size	Pt content	XPS (% at.)			ECSA
	nm	wt. %	Pt <sup>0</sup>	PtO	PtO <sub>2</sub>	(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> Pt)
Pt/CXG-0%-S	3.6	17.9	63.6	26.8	9.6	38.6
Pt/CXG-1%-S	4.7	20.9	61.0	24.8	14.2	38.7
Pt/CXG-3%-S	2.8	20.6	70.0	23.4	6.6	58.8
Pt/CXG-5%-S	3.5	21.2	63.3	26.4	10.3	48.4
Pt/CXG-7%-S	< 2	20.6	60.9	27.0	12.1	25.3

Figure S.18 shows some TEM micrographs for sulfur-functionalized Pt catalysts. Metal dispersion seems to improve with increasing percentage of sulfur, a fact also previously shown by Kim et al. [Kim, 2006], and also confirmed by the ECSA, that increases for sulfur-functionalized catalysts, except for Pt/CXG-7%-S.



**Figure S.18.** TEM micrographs for the electrocatalysts (scale bar: 20 nm): (a) Pt/CXG-0%-S (b) Pt/CXG-1%-S; (c) Pt/CXG-3%-S, (d) Pt/CXG-5%-S and (e) Pt/CXG-7%-S.

### S.4.3.2. Activity towards the oxygen reduction reaction

Based on the physical and chemical properties previously shown, catalysts supported on xerogels functionalized with 3% and 5% of sulfur, along with the catalyst supported on the xerogel without sulfur were selected for the study of the ORR, as shown in Figure S.19. The selection is conducted based on that crystal sizes presented were closer to the optimum determined by Kinoshita, 3 nm.

The functionalization of the support with sulfur significantly improves the performance of the catalyst, particularly in the area controlled by the ohmic drop. Both catalysts Pt/CXG-3%-S and Pt/CXG-S-5% present considerably higher catalytic activity even than Pt/CB-Vulcan. Commercial support presents 0.65 wt. % of sulfur. There are few differences between functionalizing with 3% or 5%, since both catalysts show very similar mass activities. Although crystal sizes for catalysts Pt/CXG-0%-S and Pt/CXG-S-5% are very similar, metal dispersion improves with the percentage of sulfur, resulting in a higher catalytic activity. Other studies have reported higher activities towards ORR based on carbon materials doped with sulfur [Roy, 1996; Baker, 2004; Kim, 2006]. For example, Kim *et al.* described a higher catalytic activity of a catalyst supported on carbon nanotubes doped with sulfur, because of the better dispersion and particle size closer to the optimum determined by Kinoshita [Kim, 2006]. Although sulfur is a poison for Pt [Chin, 1986], which decreases the electrocatalytic activity, this effect was not observed in the synthesized catalysts. It is believed this is because the sulfur is strongly bonded to the xerogel, acting as an anchoring site for Pt particles.

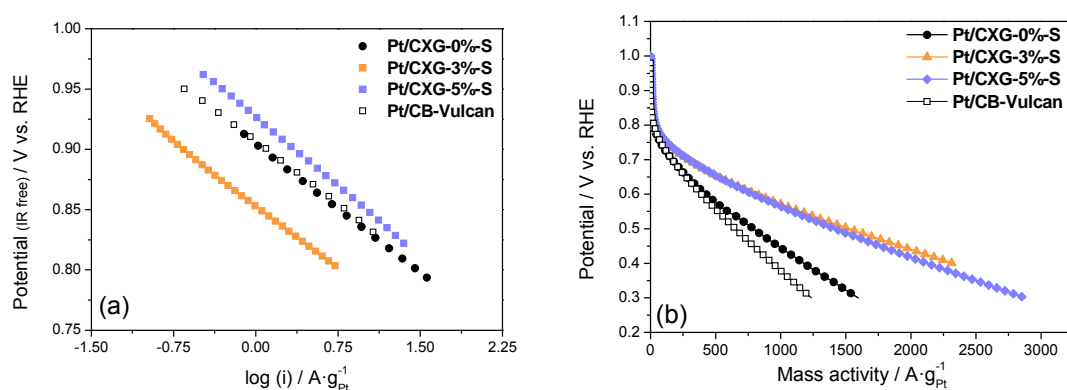


Figure S.19 Polarization curves obtained in gas diffusion electrode for sulfur-functionalized catalysts. (a) High potential region (kinetic control) and (b) Low potential region (ohmic loss control).

### S.4.3.3. Activity towards the methanol oxidation reaction

Cyclic voltammograms for the oxidation of methanol are shown in Figure S.20. Functionalization with sulfur of the CXG also favors the catalytic activity towards the MOR. However the activity does not increase linearly with the percentage of sulfur. As for the ORR, catalysts Pt/CXG-3%-S and Pt/CXG-5%-S present the highest catalytic activity, whereas Pt/CXG-7%-S shows the lowest catalyst activity. This may be due to the extremely low crystal size ( $<2$  nm) which leads to a loss of activity by morphological considerations [Gasteiger, 2005]. In any case, catalysts supported on functionalized xerogels are more active towards MOR than the catalyst supported on the non-functionalized material, Pt/CXG-0%-S. The higher catalytic activity of catalysts supported on sulfur-functionalized xerogels might be due to two effects: (i) their better metallic dispersion (confirmed both by TEM and by ECSA calculus); and (ii) the slight increase in electrical conductivity of sulfur-functionalized xerogels, may favor a higher catalytic activity in the high potential region, controlled by the ohmic drop.

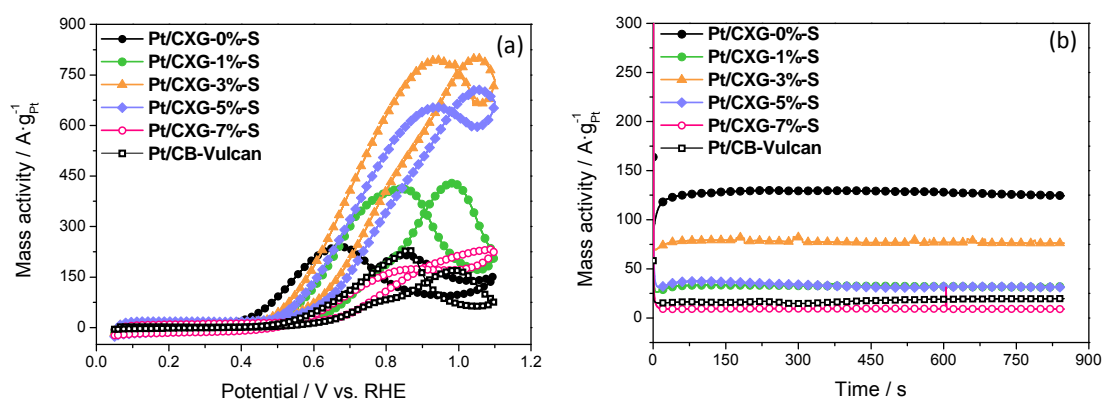


Figure S.20. (a) Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol (scan rate = 0.02 V/s) and (b) Current density–time curves  $E = 0.60$  V vs. RHE, recorded in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution in the presence of CXG supported catalysts, in comparison to Vulcan supported catalyst.

## S.4.4. Influence of the doping with nitrogen of carbon xerogels

### S.4.4.1. Physico-chemical characterization

Nitrogen doping of carbon xerogels was carried out in order to improve the activity and durability of the catalysts, whose physico-chemical properties are discussed below.

The structural properties of the synthesized catalysts were studied by X-ray diffraction. Pt crystal sizes, shown in Table S.20, range between 4.3 and 5.5 nm. Pt



loadings approach the nominal 20 wt. %, being slightly lower for the catalyst supported on the xerogel CXG-300.

**Table S.20.** Pt crystal size determined by XRD and percentage of Pt determined by ICP-AES, along with the ECSA calculated from CO stripping.

Catalysts	Crystal size (nm)	Pt content (wt. %)	ECSA (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> Pt)
Pt/CXG-130	5.9	20.7	25
Pt/CXG-300	5.4	15.0	39
Pt/MCXG-130	4.3	18.9	33
Pt/MCXG-300	5.5	16.7	27

Upon N-doping, crystal size decreases only in the case of using R/C = 130 (MCXG-130), which could be due to its larger surface area, thus contributing to a better dispersion of the metal particles (also confirmed by the ECSA calculus), favoring a smaller crystallite size. The decrease of crystal size with N-doping has been previously described in the literature [Zhou, 2009; Shao, 2007]. Some authors have proposed that the presence of a nitrogen function in the carbon support provides lone pairs of electrons on the N site, in a sp<sup>2</sup> orbital in the plane of the carbon ring. Nitrogen sites are less electronegative than sites containing oxygen that usually predominate on carbon materials. During the synthesis, it is believed that Pt is more strongly anchored to the pyridinic sites, preventing the metal particles from sintering and agglomeration [Roy, 1996]. Other authors attributed the smaller crystal size to the fact that Pt atoms are confined in those sites where N replaces C, in which the nucleation of Pt nanoparticles takes place [Endo, 2003; Jiang, 2003].

Figure S.21 shows TEM micrographs for some of the un-doped and N-doped catalysts. The un-doped catalyst Pt/CXG-130, Figure S.21 (a), presents some Pt particles agglomerates. The morphology of the xerogel is very compact and dense, consistent with its microporous structure, analyzed by nitrogen physisorption, and probably responsible for the observed poor dispersion. Catalyst Pt/MCXG-130, shown in Figure S.21 (b), presented a better dispersion with Pt particles of uniform size. Finally catalyst Pt/MCXG-300, Figure S.21 (c), showed a good distribution of Pt particles on the surface of the support, although agglomerations or clusters of particles are also present.

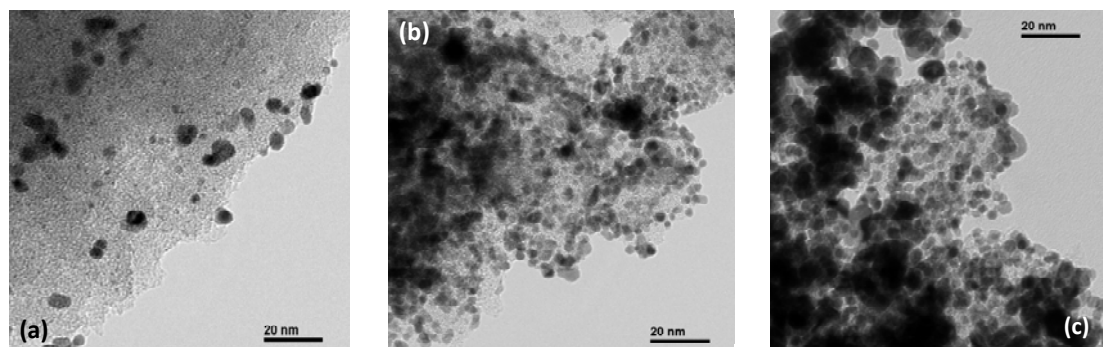


Figure S.21. TEM micrographs for catalysts: (a) Pt/CXG-130; (b) Pt/MCXG-130; (c) Pt/MCXG-300.

#### S.4.4.2. Activity towards the oxygen reduction reaction

Both catalysts supported on N-doped xerogels presented higher activity than the catalyst supported on the un-doped xerogel, Figure S.22, indicating a positive effect of N-doping on the catalytic activity. The most active catalyst is the one supported on the xerogel MCXG-300, Pt/MCXG-300, which has a higher N atomic content N (4,5%, versus 3.4% for MCXG-130), and a lower content of quaternary nitrogen (20% versus 39% for MCXG-130, see Table S.14).

According to studies published in the literature [Matter, 2006], the higher activity of N-doped catalysts is due to the nitrogen sites located at the edges of the carbon atoms, such as N in both pyridine and N-pyridone/pyrrole, present in higher amounts in the xerogel MCXG-300, see Table S.14. The higher activity towards ORR for catalysts N-doped catalysts is also ascribed to the reduction of the overpotential of the oxygen reduction reaction, given that the reaction intermediates,  $H_2O_2$ , adsorbs more strongly on nitrogen sites, favoring their decomposition [Maldonado, 2005].

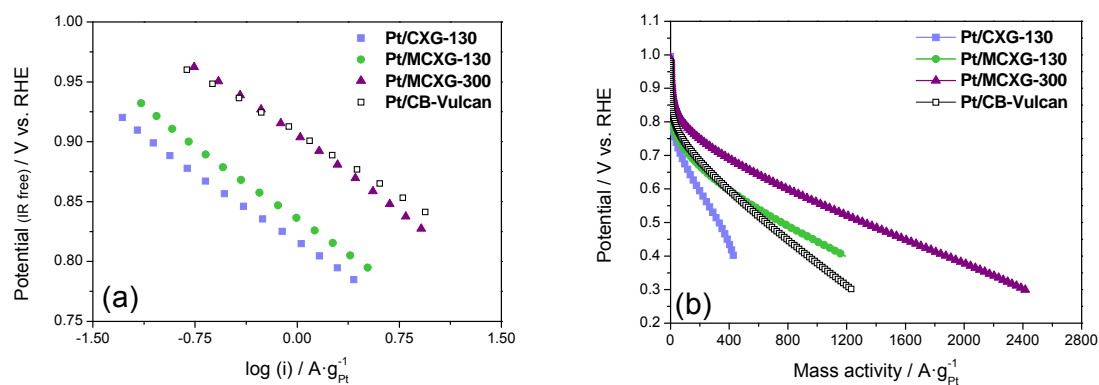


Figure S.22. Polarization curves obtained in gas diffusion electrode for N-doped Pt/CXG (a) High potential region (kinetic control) and (b) Low potential region (ohmic loss control).

### S.4.4.3. Activity towards the methanol oxidation reaction

Figure S.23 (a) shows the corresponding cyclic voltammograms for the oxidation of methanol in the presence of Pt catalysts described in the previous section. N-doped catalysts, along with Pt/CXG-300 showed the highest catalytic activities. The high catalytic activity recorded for Pt/CXG-300 might be due not only to a proper crystal size (5.4 nm), but also to its appropriate porous texture (high percentage of mesopores). Wu *et al.* [Wu, 2008] hypothesized that a higher electrical conductivity induced by doping with N, may be responsible for the increased activity of these materials. In our case, and as previously demonstrated, N-doped xerogels do not increase their electrical conductivity, and therefore, the higher catalytic activity of N-doped catalysts is not due to an increase in the electrical conductivity, but due to an improvement of the metal dispersion, as well as an active catalytic effect of the N-5 and N-6 groups on the xerogel. The same trend is observed in the chronoamperometric curves shown in Figure S.23 (b), where N-doped catalysts are the most active towards the oxidation of methanol at 600 mV. It must be pointed out that N-doped catalysts exhibit a slight decline in activity with time, indicating some instability, more pronounced in the case of Pt/MCXG-130.

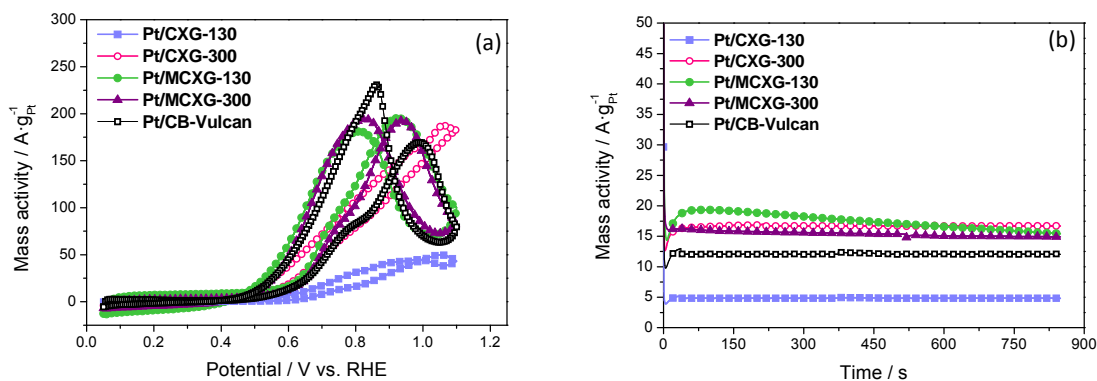


Figure S.23. Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol (scan rate = 0.02 V/s) and (b) Current density–time curves  $E = 0.60$  V vs. RHE, recorded in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution in the presence of CXG supported catalysts, in comparison to Vulcan supported catalyst.

## **S.5. DURABILITY OF CXG-SUPPORTED CATALYSTS**

Apart from cost, durability is another key factor for the commercialization of low temperature fuel cells. The components of a PEM fuel cell are exposed to a series of degradation phenomena [Zhang, 2006; Borup, 2007; Schmidt 2009]. The predominant degradation mechanisms are sintering and dissolution of platinum-based cathode catalysts under highly dynamic operating conditions, the oxidation of carbon-supports of the cathode catalyst during fuel cell startup and shutdown, the decrease of thickness of the polymer membrane, with the possible formation of pores, under local abrupt changes in relative humidity [Gasteiger, 2008], and the dissolution of ruthenium from DMFC anode catalysts. These phenomena result in the deterioration of the electrodes, membranes, diffusion layers and bipolar plates. The components more subjected to degradation, and thus contribute most to the overall loss of performance are the electrocatalysts and membranes [Cai, 2006; Schmittinger, 2008].

Carbon xerogels, though possessing a certain ordering degree (short-range), are not graphitic materials. Moreover, given the high surface area of these materials, they are more prone to degradation processes than a graphitic material such as carbon nanotubes or nanofibers [Sebastián, 2012]. For this reason, it is important to examine the corrosion resistance of these materials, in order to design strategies to improve it.

### **S.5.1. Corrosion of carbon xerogels**

The evaluation of carbon corrosion was determined by holding a constant potential of 1.2 V (vs. RHE) for 90 min, feeding an inert gas and in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. The electrodes were prepared with a carbon loading of 0.6 mg · cm<sup>-2</sup>, for an electrode composition equivalent to an electrode prepared with 20% Pt/C, with a Pt loading of 0.15 mg · cm<sup>-2</sup> and 33 wt. % of Nafion<sup>®</sup> on commercial hydrophobic diffusion layer (ELAT LT 1200W). Figure S.24 shows the chronoamperograms (double-logarithmic scale) obtained for the supports without platinum. Carbon xerogels leading to the most active catalysts in the previous sections were selected for the corrosion study, *i.e.*, CXG-RC-800, CXG-RC-1050 and CXG-H<sub>2</sub>O-ACT. Corrosion current behavior with time is generally described by Equation S.3:

$$i = k t^{-n} \quad \text{Equation S.3}$$

where  $i$  is the anodic current (per unit mass of carbon), whereas  $k$  and  $n$  are constants [Antonucci, 1988].

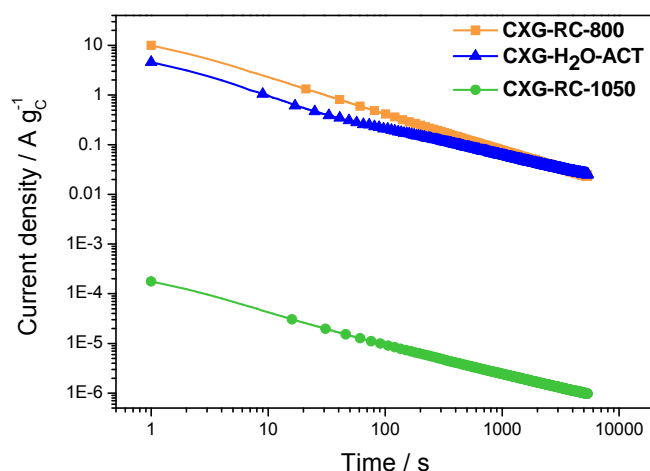


Figure S.24. Carbon corrosion chronoamperogram at 1.2 V vs. RHE and room temperature.

Table S.21 shows the values resulting from the adjustment of experimental data to the Equation S.3. The lower the values of both the  $k$  constant as the  $n$  index, the more resistant to corrosion is the carbon material.

Table S.21. BET surface area and fitting of corrosion curves to kinetic parameters.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$k / \text{A s}^n \cdot \text{g}^{-1}$	$n$	$Q (0-90 \text{ min}) / \text{C g}^{-1}$
CXG-RC-800	528	12.8	0.74	424
CXG-RC-1050	405	1.9	0.63	132
CXG-H <sub>2</sub> O-ACT	425	4.2	0.65	299

Carbon xerogels present different corrosion rates. CXG-RC-800, with the largest surface area ( $528 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), has the highest corrosion rate compared to the other two xerogels CXG-H<sub>2</sub>O-ACT and CXG-RC-1050, which have smaller surface areas, and therefore are less prone to corrosion. Notice the low corrosion rate of xerogel CXG-RC-1050, which is due not only to its smaller surface area but also to its higher structural order (compared to CXG-H<sub>2</sub>O-ACT), determined by XPS and Raman in previous sections. The charge value obtained during the experiment is also shown, giving an idea of the extent of corrosion of carbon in a certain time, and that is directly proportional to surface area and surface structure.

Taking into consideration that CXG-RC-800 has provided the most active catalysts in the previous sections, it was synthesized increasing the pyrolysis temperature up to  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , with the aim to improve its resistance to corrosion. Table

S.22 shows the textural properties of CXG-RC-800 carbonized at 900 °C compared with the one carbonized at 800 °C.

**Table S.22.** Surface area, total, micropore and mesopore volumes, and average pore size.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$d_{\text{poro}}$
	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$			/ nm
CXG-RC-800 (800 °C)	528	1.79	0.15	1.64	23.1
CXG-RC-800 (900 °C)	508	1.66	0.14	1.52	24.6

An increase of the carbonization temperature barely affects the textural properties of the carbon xerogel, given that surface area and pore volume are mainly determined by the synthesis conditions. Indeed, the relative decrease in surface area and pore volume is below 10%.

The fitting parameters of the chronoamperograms obtained for the above mentioned CXGs are summarized in Table S.23. Clearly, an increase in the carbonization temperature of the xerogel is beneficial in reducing the corrosion rate of the xerogel. The value of  $k$  for the CXG pyrolyzed at 900°C is 4-fold lower in comparison to its counterpart pyrolyzed at 800°C. The values obtained for Vulcan, the benchmark carbon support for the application in fuel cell electrodes, are similar to the values obtained with the CXG pyrolyzed at high temperature, but with a significantly higher BET surface area in the case of CXG. According to these results, the use of a higher temperature pyrolysis would be interesting to reduce corrosion phenomena in the electrode without significant loss of porous properties of the xerogel.

**Table S.23.** Fitting of corrosion curves to kinetic parameters.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$k / \text{A s}^n \cdot \text{g}^{-1} \text{C}$	$n$	$Q (0-90 \text{ min}) / \text{C g}^{-1}$
<b>CXG-RC-800 (800°C)</b>	528	12.8	0.74	424
<b>CXG-RC-800 (900°C)</b>	508	2.5	0.68	134
<b>Vulcan</b>	224	2.9	0.78	106

### S.5.2. Durability of Pt/CXG catalysts

Accelerated degradation tests were also carried out for the different catalysts studied in previous sections. Potential cycling was performed to evaluate the resistance to platinum sintering and dissolution [Stassi, 2009]. Briefly, it consists of 1,000 cycles between 0.6 V and 1.2 V (vs. RHE) at a scan rate of 20 mV/s feeding an inert gas in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as electrolyte.

### S.5.2.1 Influence of the properties of carbon xerogels

Figure S.25 shows the mass activity of catalysts towards the ORR before and after the degradation tests. The catalyst supported on Vulcan is the most active in the ORR at 0.8V vs. RHE, before and after degradation tests. Its partially graphitic structure along with a good metallic dispersion might be responsible for its higher activity and good resistance to corrosion, losing a 23% of its initial activity after the degradation tests. CXG-RC-800 is the most active among the series of xerogels, but also the most corroded after degradation tests, losing up to 45% of its activity. The catalysts supported on CXG-RC-1050 and CXG-H<sub>2</sub>O-ACT, with lower surface areas undergo similar corrosion to Vulcan, losing around 20% of activity after degradation. As previously established, the largest surface area of CXG-RC-800 (528 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) is responsible for its tendency to corrosion compared to other xerogels with surface areas around 400 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Despite having a higher structural ordering degree, compared to the other two xerogels, the effect of its greater surface area is predominant in corrosion. Besides, it is also noteworthy that Pt/CXG-RC-1050 has a higher ECSA (50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> compared to 39 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> of Pt/CXG-RC-800). This indicates a better dispersion of the metal active phase on the carbon support, favoring an increased resistance to degradation by dissolution and sintering of the metal particles.

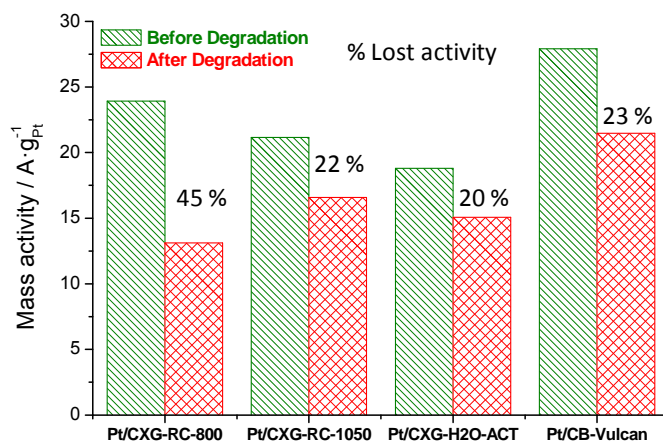


Figure S.25. Mass activity before and after degradation tests for Pt/CXG catalysts.

### S.5.2.2 Influence of the functionalization with sulfur of carbon xerogels

Doping or functionalization with sulfur of carbon materials has been described as a way to improve its performance, particularly towards ORR [Roy, 1996; Baker, 2004; Kim,

2006]. Furthermore, Baker *et al.* [Baker, 2004] reported that doping with sulfur increases the durability of the catalyst, because it prevents the dissolution of the metal particles.

In this work, functionalization with sulfur improved catalytic activity towards ORR. Furthermore, catalysts with sulfur remain more active after degradation than catalysts without the sulfur in its formulation. After degradation tests, see Figure S.26 (a), catalysts with sulfur lost about 38% of its activity, slightly less than the catalyst Pt/CXG-0%-S. Functionalization with sulfur slightly improves the resistance of catalysts to corrosion.

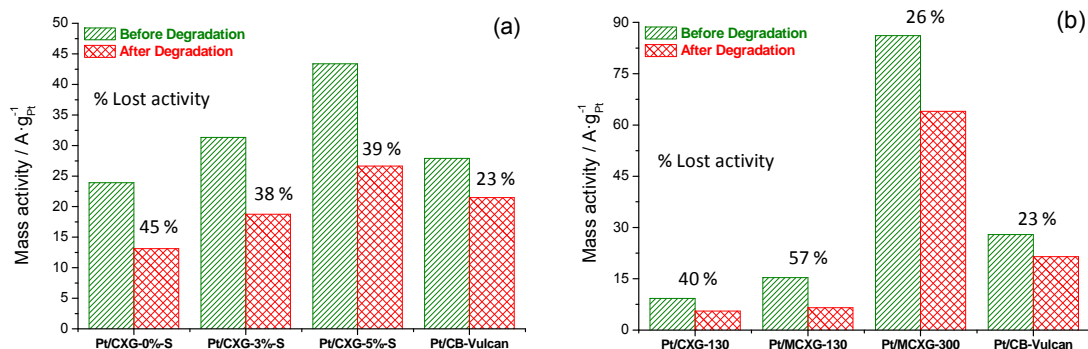


Figure S.31. Mass activity before and after degradation tests for (a) Pt/S-CXG and (b) Pt/N-CXG catalysts.

### S.5.2.3 Influence of the doping with nitrogen of carbon xerogels

Doping carbon materials with nitrogen has been described as a possible method to improve the durability of catalysts [Gorgulho, 2009; Pérez-Cadenas, 2009; Bae, 2013; Strelko, 2000; Serp & Figueiredo, 2009]. N-doped catalysts were also submitted to accelerated degradation tests. The catalyst supported on MCXG-300 presents the highest activity towards the ORR. After degradation tests, see Figure S.26 (b), it loses 26% of its activity, probably due to its lower surface area ( $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and its higher ECSA (shown in Table S.20), indicative of a better dispersion of metallic particles. The Pt/MCXG-130 catalyst exhibited a loss of activity around 57%, which may be due to its greater surface area (about  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). So it cannot be concluded whether N doping increases the durability of catalysts or not, given the so different properties of compared catalysts.



## **S.6. CONCLUSIONS**

Carbon xerogel properties can be conveniently modified by properly choosing the synthesis conditions: resorcinol to sodium carbonate molar ratio, resorcinol to formaldehyde molar ratio and solvent. The use of high resorcinol/carbonate (R/C) molar ratios produces CXG with a high degree of polymerization and highly mesoporous, with a more ordered structure than in the case of using low R/C ratios. The use of different stoichiometric mixtures resorcinol-formaldehyde (0.25 and 1), leads to partially polymerized CXG with a less developed porous structure and with more defects than in the case of using a R/F stoichiometric ratio (0.5). The addition of a certain amount of acetone to the majority solvent produces an incomplete gelation, resulting in a lower textural development and lower structural order.

Besides the greater the ordering degree of the xerogel, the greater its electrical conductivity. The degree of cross-linking of the material is also responsible for varying electrical conductivity. In general, the use of high R/C molar ratios leads to CXGs with a high degree of cross-linking. Furthermore, stoichiometric and substoichiometric R/F molar ratios result in xerogels with lower degrees of cross-linking and high amounts of surface oxygen groups, also responsible for decreased electrical conductivity.

Carbon xerogels' surface chemistry can be modified introducing oxygen groups. Functionalization with nitric acid leads to the highest oxygen contents, being selective towards the creation of acid type groups (carboxylic acids). Oxidation with O<sub>2</sub> leads to milder oxidation, selective to basic type groups (carbonyl/quinones and phenols). Properties such as the electrical conductivity significantly decreases upon functionalization, due to both the decrease of the structural order of the material and to the amount of surface oxygen groups created, hindering electrical contact.

N-doping of carbon xerogels leads to weight percentages of N around 3 % in the form of quaternary and pyridine nitrogen. N-doped xerogels have lower surface areas than the corresponding un-doped ones. Electrical conductivity decreased upon doping, also due to their less structural order, in comparison to the un-doped counterparts.

Functionalization with elemental sulfur of carbon xerogels lead to sulfur strongly bonded to the carbon surface. The introduction of sulfur in the carbonaceous matrix increases its electrical conductivity, due to an increased density of the material.

Pt nanoparticles have been supported on CXGs by a classical impregnation method. The different features of the various carbon xerogels determined the properties of the catalysts. Carbon xerogels with higher ordering degree and more developed porous structure (*i.e.*, those synthesized with stoichiometric R/F and high R/C ratios) lead to catalysts with lower crystal sizes around 3.5 nm, and higher percentages of reduced metallic species.

Functionalization with oxygen lead to higher crystal sizes of Pt particles, and worse metallic dispersion; whereas functionalization with sulfur showed the opposite trend: lower crystal sizes and improved metallic dispersion. Doping with nitrogen lead to a slightly improved dispersion and crystal sizes around 5 nm.

The oxygen reduction reaction was favored when using CXG with a high ordering degree and well-developed porous structure. Functionalization with sulfur and doping with N (with R/C = 300) proved to be the most effective treatments to enhanced catalytic activity, exceeding not only the performance of the catalyst supported on the un-modified xerogel, but also the catalyst supported on the commercial support, Vulcan.

Methanol oxidation was also favored using CXG with a high ordering degree and well-developed porous structure. Treatments modifying carbon xerogels with O, N or S, lead to more active catalysts, particularly at high potentials. At low potentials, un-modified carbon xerogels presented the highest catalytic activities, above the catalyst supported on the commercial support, Vulcan.

Resistance to corrosion of both CXGs and catalysts were also studied. Carbon xerogels with highly developed porous structure, even though possessing a high ordering degree, are more prone to corrosion than carbon xerogels with lower surface areas. Carbonization of the CXG at higher temperatures reduces up to 4 times the corrosion rates of CXGs, being even lower than the ones for the commercial support, with a semi-graphitic structure, being *a priori* more resistant.

Accelerated degradation tests were performed on Pt-catalysts. The highest active catalyst suffered a considerable degradation, due to the properties of the support (high surface area). In this regard, catalysts supported on CXGs with less developed porous structure were more resistant to accelerated degradation tests. Functionalization with sulfur and doping with nitrogen of the carbon support slightly improved the resistance of catalysts.



## **REFERENCES**

- Al-Muhtaseb S.A., Ritter J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15 (2003) 101-114.
- Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2995-3005.
- Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B*, 88 (2009) 1-24.
- Antonucci P.L., Romeo F., Minutoli M., Alderucci E., Giordano N. Electrochemical corrosion behavior of carbon black in phosphoric acid. *Carbon*, 26 (1988) 197-203.
- Arbizzani C., Beninati S., Manferrari E., Soavi F., Mastragostino M. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 578-586.
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- Aricò, A.S., Antonucci, V. Antonucci, P.L. Metal-support interaction in low-temperature fuel cell electrocatalysts in catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. Eds. Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2003; pp. 613–643.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells. 978-1-60876-865-3, (2010).
- Bae G., Youn D.H., Han S., Lee J.S. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon*, 51 (2013) 274-281.
- Baker W.S., Long J.W., Stroud R.M., Rolison D.R. Sulfur-functionalized carbon aerogels: a new approach for loading high-surface-area electrode nanoarchitectures with precious metal catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 80-87.
- Barbosa, M.B., Nascimento, J.P., Martelli, P.B., Furtado, C.A., Mohallem, N.D.S., Gorgulho, H.F. Electrochemical properties of carbon xerogel containing nitrogen in a carbon matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162 (2012) 24-30.
- Barton S.S., Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, 35 (1997) 1361-1366.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.

- Cai M., Ruthkosky M.S., Merzougui B., Swathirajan S., Balogh M.P., Oh S.H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 977-986.
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
- Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Czakkel O., Marthi K., Geissler E., László K. Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (2005) 124-133.
- Du H., Li B., Kang F., Fu R., Zeng Y. Carbon aerogel supported Pt-Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells. *Carbon*, 45 (2007) 429-435.
- Ehrburger-Dolle F., Lahaye J., Misono S. Percolation in carbon black powders. *Carbon*, 32 (1994) 1363-1368.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136, 2008.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R, Serp P., Kalck P., Samant P.V., Fernandes J.B. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon*, 44 (2006) 2516-2522.
- Fraga M.A., Jordão E., Mendes M.J., Freitas M.M.A., Faria J.L., Figueiredo J.L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 355-364.
- Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 9-35.
- Gasteiger H.A., Gu W., Litterer B., Makharia R., Brady B., Budinski M., Thompson E., Wagner F.T., Yan S.G., Yu P.T. Catalyst degradation mechanisms in PEM and direct methanol fuel cells. *Mini-Micro Fuel Cells*, Springer (2008) 225-233.
- Gómez de la Fuente J. L., Martínez-Huerta M. V., Rojas S., Fierro J. L. G., Peña M. A. Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black. *Catalysis Today*, 116 (2006) 422-432.
- Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, 47 (2009) 2032-2039.

- Hernández-Fernández P.; Montiel M.; Ocón P.; de la Fuente J.L.G.; García-Rodríguez S.; Rojas S.; Fierro J.L.G. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 343–352.
- Hoogers G. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, ISBN: 978-0-8493-0877-2 (2003) USA.
- Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J.N., Béguin F., Pirard J.P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43 (2005) 2481-2494.
- Job N., Sabatier F., Pirard J.P., Crine M., Léonard A. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*, 44 (2006<sup>a</sup>) 2534-2542.
- Job N., Panariello F., Marien J., Crine., Pirard J.P., Léonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels.. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006<sup>b</sup>) 24-34.
- Job N., Pereira M.F.R., Lambert A., Cabiac A. Delahay G. Colomer J.F., Marien J., Figueiredo J.L., Pirard J.P. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. *Journal of Catalysis*, 240 (2006<sup>c</sup>) 160-171.
- Job N., Lambert S., Chatenet M., Gommès C., Maillard F., Berthon-Fabry S., Regalbuto J.R., Pirard J.P. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catalysis Today*, 150 (2009) 119-127.
- Kim Y.T., Mitani T. Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts. *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 394-401.
- Kinoshita K. Particle Size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, 137 (1990) 845-848.
- Kuhn J., Brandt R., Mehling H., Petricevic R., Fricke J. In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 58-63.
- Léonard A., Job N., Blacher S., Pirard J.P., Crine M., Jomaa W. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol–formaldehyde and carbon xerogels. *Carbon*, 43 (2005) 1808-1811.

- Li W.C., Lu A.H., Guo S.H. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde. *Carbon*, 39 (2001) 1989-1994.
- Lin C., Ritter J.A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon*, 35 (1997) 1271-1278.
- Mahata N., Silva A.R., Pereira M.F.R., Freire C., de Castro B., Figueiredo J.L. Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2007) 152-158.
- Mahata N., Pereira M.F.R., Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., Figueiredo J.L. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (2008) 150-155.
- Maldonado S., Stevenson K.J. Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4707-4716.
- Maldonado-Hódar F.J., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Pérez-Cadenas A.F. Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 548-552.
- Marinov S.P., Tyuliev G., Stefanova M., Carleer R., Yperman J. Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS. *Fuel Processing Technology*, 85 (2004) 267–277.
- Matter P.H., Zhang L., Ozkan U.S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 83-96.
- Mrowiec-Biało J., Jarzbski A.B., Lachowski A.I., Malinowski J.J. Two-component aerogel adsorbents of water vapour. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 184-187.
- Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Sümmechen L., Roy C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. *Carbon*, 39 (2001) 1147-1158.
- Paraknowitsch J.P., Thomas A., Antonietti M. A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 6746–6758.
- Park S.J., Park J.M., Seo M.K. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 300-303.
- Pekala R.W. Organic aerogel from polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Material Science*, 24 (1989) 3221-3227.

- Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tan T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn. B Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74-80.
- Perez-Cadenas M., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas A.F. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir*, 25 (2009) 466–70.
- Pizzi A. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. Chapter 32. Melamine-Formaldehyde Adhesives ISBN: 0-8247-0986-1; Eds. Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2003.
- Qin G., Guo S. Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol–gel process. *Carbon*, 39 (2001) 1935-1937.
- Rodrigues E.G., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 1-6.
- Roy S. C., Christensen P.A., Hammelt A., Thomas K. M., Trapp V. Direct methanol fuel cell cathodes with sulfur and nitrogen-based carbon functionality. *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1996) 3073-3079.
- Samant P. V., Rangel C. M., Romero M. H., Fernandes J. B., Figueiredo J. L. Carbon supports for methanol oxidation catalyst. *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 79-84.
- Schmidt T.J. High-temperature polymer electrolyte fuel cells: durability insights.. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer (2009) 199-221.
- Schmittinger W., Vahidi A A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 1-14.
- Sebastián D., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. *Carbon*, 48 (2010) 4421-4431.
- Sebastián D., García Ruíz A., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J., Baglio V., Stassi A., Aricò A.S. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 269-275.
- Serp P., Figueiredo J.L. *Carbon materials for catalysis*. ISBN: 978-0-470-17885-0 Wiley, (2009) USA.
- Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 558-56.



- Srinivasan S. Fuel cells. From fundamentals to applications. ISBN: 0-387-25116-2 Springer, (2006) USA.
- Staiti P., Arenillas A., Lufrano F., Menéndez J.Á. High energy ultracapacitor based on carbon xerogel electrodes and sodium sulfate electrolyte. *Journal of Power Sources*, 214 (2012) 137-141.
- Stassi A., Modica E., Antonucci V., Aricò A.S. A half cell study of performance and degradation of oxygen reduction catalysts for application in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 9 (2009) 201-208.
- Strelko V.V, Kuts V.S, Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon*, 38 (2000) 1499-1524.
- Tamon, H.; Ishizaka, H.; Mikami, M.; Okazaki, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*, 35 (1997) 791–796.
- Wu G., Swaidan R., Li D., Li N. Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtRu catalysts supported on heteroatom-doped carbon. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7622–7629.
- Yoshizawa N., Hatori H., Soneda Y., Hanzawa Y., Kaneko K., Dresselhaus M.S. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of Cu<sup>2+</sup>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 99-105.
- Zeng J., Francia C., Dumitrescu M.A. , Monteverde Videla A.H.A., Vijaykumar S.I., Specchia S. Spinelli P. Electrochemical performance of pt-based catalysts supported on different ordered mesoporous carbons (Pt/OMCs) for oxygen reduction reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012<sup>a</sup>) 7500-7509.
- Zeng J., Francia C., Gerbaldi C., Dumitrescu M. A., Specchia S., Spinelli P. Smart synthesis of hollow core mesoporous shell carbons (HCMSC) as effective catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012<sup>b</sup>) 3087-3096.
- Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D.P., Liu Z.S., Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 872-891.
- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4889-4899.

- Zhang H., Xu H., Zhao C. Synthesis of morphology-controlled carbon hollow particles by carbonization of resorcinol-formaldehyde precursor microspheres and applications in lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 429-436.
- Zhou Y., Pasquarelli R., Holme T., Berry J., Ginley D., O'Hayre R. Improving PEM fuel cell catalyst activity and durability using nitrogen-doped carbon supports: observations from model Pt/HOPG systems. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7830–7838.
- Zubizarreta L., Arenillas A., Pirard J.P., Pis J.J., Job N. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 480-490.



---

**ANEXOS**

**LISTADO DE PUBLICACIONES  
DERIVADAS DE LA TESIS**

---





## Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon xerogels for direct methanol fuel cells

C. Alegre<sup>a</sup>, L. Calvillo<sup>a</sup>, R. Moliner<sup>a</sup>, J.A. González-Expósito<sup>b</sup>, O. Guillén-Villafuerte<sup>b</sup>, M.V. Martínez Huerta<sup>c</sup>, E. Pastor<sup>b</sup>, M.J. Lázaro<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Universidad de La Laguna, Dpto de Química-Física, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna (Tenerife), Spain

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 July 2010

Received in revised form

23 September 2010

Accepted 18 October 2010

Available online 26 October 2010

#### Keywords:

Pt

PtRu

DMFC

Carbon xerogel

Functionalization

CO and methanol oxidation

### ABSTRACT

Carbon xerogels (CXs) have been prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde in water by the sol–gel method. Functionalization with diluted and concentrated nitric acid as oxidizing agents was carried out to create surface oxygen groups, acting as anchoring sites for metallic particles. Characterization techniques included nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, temperature programmed desorption and temperature programmed oxidation. Functionalized xerogels were used as supports to synthesize Pt and PtRu electrocatalysts by a conventional impregnation method. Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry to establish the effect of the surface chemistry on the catalysts synthesis. Carbon monoxide oxidation was also studied to determine the electrochemical active area and the CO tolerance of the as prepared catalysts. Results were compared to those obtained with commercial Pt/C and PtRu/C catalysts supported on Vulcan XC-72R (E-TEK). All electrocatalysts supported on carbon xerogel showed better performances than commercial ones, providing higher current density values for the oxidation of methanol.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are regarded as promising power sources for portable electronic devices and domestic and automotive applications, having the advantages of ease of handling of the fuel and flexibility of cell operation [1]. However the commercialization of DMFCs is still hindered by some technical challenges, mainly: (1) slow kinetics of methanol oxidation reactions at the anode at low temperatures and (2) methanol crossover [2]. Pt-based catalysts have been widely recognized as the best electrocatalysts for DMFCs. However, the limited availability and high price of Pt are significant barriers to the widespread use of this type of fuel cells. To reduce the cost of fuel cells, one of the important challenges is the development of Pt free catalysts or catalysts with a lower content of this metal. For this reason, binary and ternary Pt-based catalysts and non-Pt-based ones have been tested as electrode materials for DMFCs [3]. Among bimetallic Pt catalysts, the Pt–Ru system is the best known for its activity in the electrochemical methanol oxidation reaction [4–8]. At room temperature methanol does not oxidize on Ru but this metal can

promote the oxidation of CO adsorbed as intermediate of this reaction on Pt at more negative potentials [9]. The formation of an oxygenated species on Pt is reputedly difficult, as Pt–OH groups are only formed, in substantial quantities, above ca. +0.7 V vs. RHE. Ru is more easily oxidized than Pt and thus is able to oxidize the methanol adsorbate at a lower potential. The promotor acts via a so-called bi-functional mechanism, as was suggested for Ru [10]. Nevertheless the efficiency of the DMFC operating with this catalyst is still insufficient for practical applications. Therefore, further optimization of the anode material for DMFC is necessary for its development and commercialisation.

In this context, an attractive approach that appears as a possible solution to reduce Pt loading and increase the catalytic efficiency is to use novel carbonaceous materials as support. The nature of the support as well as the interaction between the former and the metal have been demonstrated to be extremely important, given that determines the physicochemical properties of catalysts, such as dispersion, stability and morphology of metallic crystallites [11–13]. In addition, characteristics of the support can also determine the electrochemical properties of catalysts by altering mass transport, active electrochemical area and metal nanoparticle stability during the cell operation [14,15]. Hence, the optimization of carbon supports is very important in DMFC technology development.

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: [mlazaro@icb.csic.es](mailto:mlazaro@icb.csic.es) (M.J. Lázaro).

Among all kinds of carbon supports, carbon blacks are the most commonly materials used as support in the preparation of commercial electrocatalysts for DMFCs, being Vulcan XC-72R the most widely used support. This material shows high mesoporous distribution and high electrical conductivity [16]. However, although Vulcan XC-72R has a suitable specific surface area, it still exhibits insufficient properties for this purpose. This is due to other factors, such as pore size distribution or surface chemistry, that also affect the preparation and performance of the electrocatalysts. For this reason, novel non-conventional carbon materials are being studied as electrocatalyst support in order to replace Vulcan XC-72R. Among these novel carbon material, carbon nanotubes [2,11], carbon nanofibers [17–20] ordered mesoporous carbons [21] and carbon xerogels and aerogels [1,11,19,22–30] are being studied.

Carbon xerogels are attracting much attention for their unique and controllable properties, such as high surface area, mesopore structure with narrow pore size distribution, and high purity, which in turn, are attributed to the synthesis reaction mechanism, being similar to the sol–gel process. Their preparation, consisting on the polycondensation of resorcinol with formaldehyde followed by drying and pyrolysis, avoids supercritical drying required for the synthesis of carbon aerogels, offering great advantages in terms of cost and safety [1]. Besides, their three-dimensionally interconnected uniform pore structure allows a high degree of dispersion of the active phase and an efficient diffusion of reagents.

Some papers have appeared in the literature during the last decade concerning the use of carbon aerogels and xerogels as catalysts supports. Rolison and co-workers synthesized highly active electrocatalytic nanostructured architectures constructed from colloidal-Pt-modified carbon–silica composite aerogels. These materials increased by 4 orders of magnitude per gram of Pt the electrocatalytic activity for methanol oxidation than Pt-modified carbon powder [31]. More recently, the same group prepared thiophene-modified aerogels. The sulphur-functionalized carbon aerogel was tested in CO-stripping voltammetry and examined for oxygen reduction activity, in order to study the ability of the material to mimic the thiophene-mediated precious metal binding occurring with Vulcan carbon. The results obtained suggested that these functionalized nanoarchitectures may improve the applicability of carbon aerogel electrode structures for fuel cell and other electrocatalytic applications [32].

Job and co-workers [22] prepared Pt/C catalysts by impregnation using three xerogels with various pore textures as supports. The specific catalytic activity obtained for benzene hydrogenation was 4–10 times higher than that obtained with active charcoal-supported catalysts prepared by a similar method. The high dispersion of Pt was attributed to the presence in the xerogel of large mesopore or macropore volumes, which facilitates impregnation.

In a more recent paper [33], the same group synthesized carbon xerogels with various pore textures by evaporative drying and pyrolysis of resorcinol–formaldehyde gels, and used them as supports for Pt catalysts in PEM fuel cell cathodes. Results were compared with those for catalysts supported on carbon aerogels, yielding similar performances.

On the other hand, Mastragostino and co-workers [3] studied the specific catalytic activity of DMFC anodes based on PtRu catalysts deposited by chemical and electrochemical route on mesoporous cryo- and xerogel carbons. Their results were compared with those obtained with PtRu supported on Vulcan, being the specific catalytic activity more than double when Vulcan is substituted by former carbons.

Finally, Samant and co-workers [23] also synthesized highly mesoporous carbon via sol–gel condensation of resorcinol and formaldehyde. Electrooxidation of methanol in alkaline electrolyte was carried out using Pt and PtNi catalysts supported on highly

mesoporous carbon xerogels. The electrocatalytic tests showed better performance of the catalysts when impregnated on this kind of carbon support.

In a more recent work [13], the same group prepared multiwalled carbon nanotubes and high surface area mesoporous carbon xerogel and used them as supports for monometallic Pt and bimetallic PtRu catalysts. In order to assess the influence of the oxygen surface groups of the support, the mesoporous carbon xerogel was also oxidized with diluted oxygen before impregnation. A remarkable increase in the activity was observed when the PtRu catalysts were supported on the oxidized xerogel. This effect was explained in terms of the metal oxidation state. It was shown that the oxidized support helps to maintain the metals in the metallic state, as required for the electro-oxidation of methanol.

In this paper, mesoporous carbon xerogels have been synthesized and functionalized by different oxidation treatments. Then, Pt and PtRu nanoparticles have been deposited by an impregnation method on the as-prepared xerogels. Physicochemical properties of catalysts have been studied by X-ray (EDX, XRD) and microscopic (TEM) methods in order to determine the influence of the support. On the other hand, cyclic voltammetry and chronoamperometry have been used to analyze the influence of the support on the activity towards carbon monoxide and methanol oxidation. Commercial Pt and PtRu supported catalysts (E-TEK) have also been studied for comparison.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of carbon xerogels

Resorcinol(1,3-dihydroxybenzoic acid)–formaldehyde organic gels were synthesized by the sol–gel method first proposed by Pekala [25]. The necessary amounts of resorcinol (R) (98% Sigma–Aldrich) and sodium carbonate deca-hydrated (C) (Panreac) (molar ratio  $R/C = 50$ ) were dissolved in 120 mL of deionized water under stirring. Subsequently, the required volume of formaldehyde (F) (37 wt.% aqueous solution, Sigma–Aldrich) (molar ratio  $R/F = 0.5$ ) was added to the former mixture and pH was adjusted to 6 with an aqueous solution of 2 M  $\text{HNO}_3$ . The mixture was stirred for 30 minutes and then poured into sealed flasks, followed by curing for 24 h at room temperature, 24 h at 50 °C and 5 days at 85 °C until curing was complete as described elsewhere [26]. Afterwards gels were washed with acetone for three days to exchange the initial solvent, water. Acetone was daily replaced after vacuum filtration. This procedure allows keeping the original gel structure, as surface tension caused by evaporation of the solvent is lower for acetone than for water [30]. Finally, wet gels were dried in an oven at 65 °C and held for 5 h, and then, temperature was risen up to 110 °C and held for another 5 h, as described elsewhere [27]. Pyrolysis of all organic gels was carried out in a tubular furnace at 800 °C for 3 h under a flow of 100 mL  $\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ .

### 2.2. Carbon xerogel functionalization

Carbon xerogels were oxidized under different conditions in order to create surface oxygen groups that act as anchoring sites for metallic particles, besides improving its dispersion onto the support [34–38]. The oxidation treatments were performed at room temperature with 2 M and concentrated  $\text{HNO}_3$  (65%) for 30 and 120 min. Oxidized materials were subsequently washed with deionized water until complete removal of the acid, and dried in an oven at 108 °C for 24 h. Carbon xerogels so obtained were named as follows: for example, CX\_Nc\_30 corresponds to a carbon xerogel (CX) where Nc (or Nd) stands for concentrated (or diluted) nitric acid, and numbers (30 or 120) correspond to the duration (min) of the oxidation process.

### 2.3. Pt and PtRu catalysts synthesis

Pt and PtRu were deposited on former functionalized carbon xerogels by impregnation and reduction with sodium borohydride [39]. The amount of metallic precursors was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w. In the case of PtRu catalysts the nominal atomic ratio Pt:Ru was 1:1. An aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma–Aldrich) (for Pt/CX catalysts) or  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and  $\text{RuCl}_3$  (Sigma–Aldrich) (for PtRu/CX catalysts), was slowly added to a dispersion of carbon xerogel in ultrapure water under sonication. pH was adjusted to 5 with a NaOH solution. Metals were reduced by addition of sodium borohydride, maintaining temperature around 18 °C. Subsequently, catalysts were filtered and thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60 °C.

### 2.4. Carbon xerogels and catalysts textural, structural and morphological characterization

The nature and characteristics of carbon xerogels were determined using nitrogen physisorption, temperature programmed desorption (TPD), temperature programmed oxidation (TPO) and scanning electron microscopy (SEM).

Textural properties such as specific surface area, pore volume and mesoporosity were calculated from nitrogen adsorption–desorption isotherms, measured at  $-196\text{ °C}$  using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation and the single point method, respectively. Microporosity was determined from  $t$ -plot method, and mesoporosity as the difference between the total pore and micropore volume.

Surface chemistry of carbon supports was studied by TPD experiments. Such experiments were performed in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipment, under a flow of helium with a heating rate of  $10\text{ °C min}^{-1}$  from  $150\text{ °C}$  up to  $1050\text{ °C}$ . The amounts of CO and  $\text{CO}_2$  desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography in a HP 5890 chromatograph with a thermal conductivity detector, packed columns Porapak N 10 ft and molecular sieve. These experiments give information about the surface oxygen groups created during the oxidation treatments. Acidic groups (carboxylic groups, lactones and anhydrides) are decomposed into  $\text{CO}_2$  at low temperatures and basic and neutral groups (anhydrides, phenols and quinones) are decomposed into CO at high temperatures [35].

Stability under oxidation conditions was studied by means of TPO. These experiments were carried out under a flow of air using a heating rate of  $5\text{ °C min}^{-1}$  from room temperature up to  $800\text{ °C}$  on a Setaram Setsys Evolution thermogravimetric analyzer.

Finally, the morphology of carbon xerogels was studied by SEM, using a Hitachi S-3400N microscope. SEM combined with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM–EDX) was used to determine the amount of metal deposited. An analyzer EDX Röntec XFlash of Si(Li) was employed with this purpose.

The electrical resistance that a powdered material offers to electrical current is a combination of the individual resistances of both the grains and the contacts between them. Consequently, measuring the conductivity of a powder requires pressing on the bed of grains in order to ensure the electrical contact [46]. The device used with this purpose consists on a thick-walled PVC tube with an inner diameter of 8 mm. A scheme of the experimental set-up and the equivalent electrical circuit are shown in Fig. 1(a) and (b) respectively. The bottom of the cylinder is closed by a stationary brass piston and, after introducing  $2\text{ cm}^3$  of weighted sample, the upper side is closed by a stainless steel plunger, allowed to move down in the cylinder. Then several weighted loads are put on the upper piston and the pressure reaches values from 0.6 MPa to 9.32 MPa, which are high enough to allow good electrical contacts between

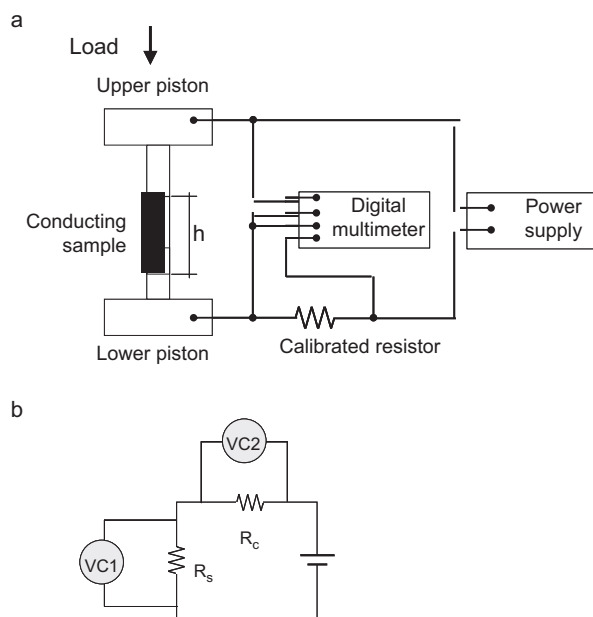


Fig. 1. (a) Scheme of the experimental devices for the measurement of electrical conductivity of carbonaceous powders. (b) Equivalent electrical circuit of the device.

grains, but too low to cause the crushing of the particles. The height of the sample is measured by using a micrometer Mitutoyo. Then the dc electrical resistance of the pressed powder is determined by a two-probe method. The sample and a calibrated resistor are connected acting as resistors in series, as it is schematized in Fig. 1. Known values of voltage are then applied by a power supply Array 3645A, scanning current values up to 20 mA, and voltage drop in the two resistors are measured with a 6½ digits Array M3500A multimeter. Electrical conductivity is then calculated from resistance value, obtained in turn from the adjustment of voltage and current slope, and geometric parameters.

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ – $\theta$  configuration and using Cu-K $\alpha$  radiation.

Particle sizes were evaluated from TEM images obtained in a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a field emission electron gun providing a point resolution of 0.19 nm. The standard procedure involved dispersing 3 mg of the sample in ethanol in an ultrasonic bath for 15 min. The sample was then placed in a Cu carbon grid where the liquid phase was evaporated.

### 2.5. Electrochemical characterization

Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. A flow cell with a three-electrode assembly at room temperature and an AUTOLAB potentiostat–galvanostat

Table 1  
Carbon xerogels textural properties.

Sample	Surface area ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	Total volume ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	Mesopore volume ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	% Mesopores in terms of pore volume
CX	577	1.83	1.65	90.6
CX_Nd_30	576	1.81	1.63	90.4
CX_Nd_120	566	1.73	1.56	90.9
CX_Nc_30	524	1.67	1.52	90.6
CX_Nc_120	519	1.67	1.51	90.7
Vulcan XC-72R	224	0.47	0.46	98.2



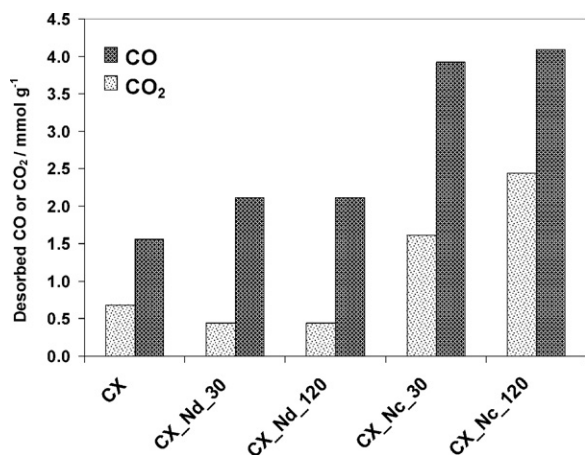


Fig. 2. mmol g<sup>-1</sup> of surface oxygen groups desorbed as CO or CO<sub>2</sub> in TPD experiments.

were used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted on a pyrolytic graphite rod and the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). All potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk with a thin layer of the different electrocatalysts deposited onto it. For the preparation of this layer, an aqueous suspension of Pt/CX or PtRu/CX catalysts was obtained by ultrasonically dispersing it in Nafion and ultra-pure water (Millipore). Subsequently an aliquot of 40 μL of the dispersed suspension was deposited on top of the graphite disk (7 mm) and dried under inert atmosphere prior its use. After preparation, the electrode was immersed into deaerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, prepared from high purity reagents (Merck) and ultra-pure water (Milli-Q). The electrolyte was saturated with pure N<sub>2</sub> or CO (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

Activation of the electrode was performed by potential cycling solution between 0.05 and 1.10 V (for Pt/CX catalysts) or 0.85 V vs. RHE (for PtRu/CX catalysts) at a scan rate of 0.5 V s<sup>-1</sup> until a stable voltammogram in the base electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was obtained. The upper limit for potential cycling was established at 0.85 V for PtRu materials to avoid partial dissolution of Ru from the alloy.

CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V, followed by electrolyte exchange and nitrogen purging to remove the excess of CO, and oxidation by scanning the potential up to the upper limit previously established for Pt and PtRu catalysts. The admission potential was selected

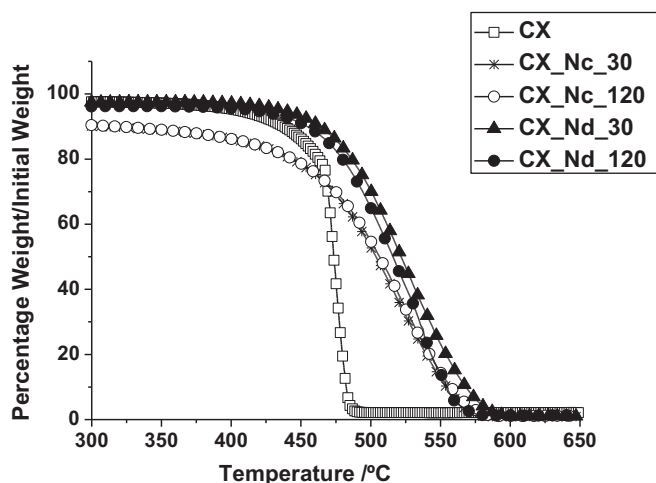


Fig. 3. TPO profiles of untreated and functionalized carbon xerogels.

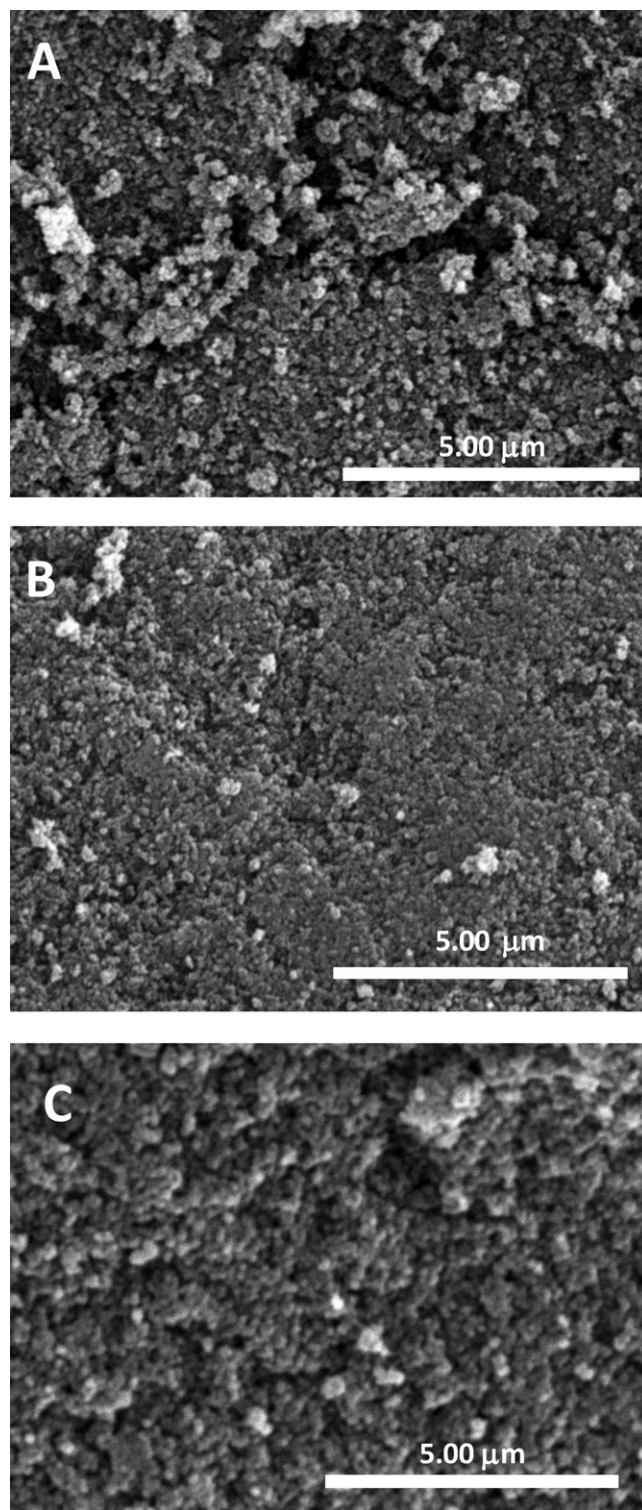


Fig. 4. SEM micrographs of carbon xerogels: (A) CX.unoxidized; (B) CX.Nd.120 and (C) CX.Nc.120.

considering that, for this value, maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on Pt and PtRu. Electrochemical Pt and PtRu active areas were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer taking into account that CO adsorbs on both Pt and Ru and assuming 420 μC cm<sup>-2</sup>. Current was normalized with respect to this electroactive area.

Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol were carried out in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, at scan

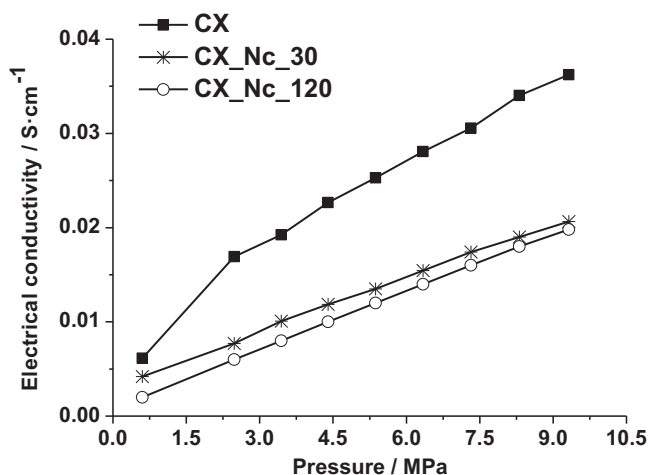


Fig. 5. Apparent electrical conductivity of CXs vs. applied pressure.

**Table 2**  
Pt electrocatalysts properties.

Sample	% w/w Pt	Pt crystal size (nm)
Pt/CX	8.7	5.0
Pt/CX_Nd.30	13.3	3.2
Pt/CX_Nd.120	14.2	5.0
Pt/CX_Nc.30	10.0	4.4
Pt/CX_Nc.120	10.1	3.5

rate of 0.02 V s<sup>-1</sup>, between 0.0 and 1.10 for Pt/CX or between 0.0 and 0.85 V for PtRu/CX.

Chronoamperometries were performed at 0.60 V in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution in order to evaluate the performance of the electrocatalysts for the oxidation of methanol. Every experiment was carried out at room temperature (25 ± 1 °C), and current was normalized with respect to the electroactive area.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Carbon xerogels properties and functionalization

Textural properties of functionalized xerogels determined from nitrogen physisorption isotherms are shown in Table 1. High surface area values (between 518 and 577 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) as well as mesopore volumes (between 1.51 and 1.65 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; ca. 90% total volume) are obtained. These textural properties make carbon xerogels appropriate supports for an optimum metal deposition [20,27,30]. As can be seen in the table, functionalization with diluted nitric acid (lighter conditions) barely affect textural properties, while more severe conditions (concentrated nitric acid) lead to a slight reduction of surface area and volume, but CXs still maintain a high mesoporosity. By comparison with the commercial support, Vulcan XC-72 (223 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.47 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), carbon xerogels present higher surface area and pore volume.

**Table 3**  
PtRu electrocatalysts properties.

Sample	% Total metal	% w/w Pt	% w/w Ru	Atomic ratio Pt:Ru	PtRu crystal size (nm)
PtRu/CX	12.8	8.8	4.0	53:47	3.5
PtRu/CX_Nd.30	17.2	12.1	5.1	55:45	2.5
PtRu/CX_Nd.120	14.9	8.3	6.6	40:60	3.7
PtRu/CX_Nc.30	15.9	10.5	5.4	45:55	nd
PtRu/CX_Nc.120	16.4	10.8	5.6	50:50	4.9

nd, Particle size below detection limits (2 nm).

Surface chemistry of carbon xerogels was studied by means of TPD. These experiments give information about the surface oxygen groups created during the oxidation treatments. CO and CO<sub>2</sub> profiles were deconvoluted to determine the nature and the amount of the desorbed groups but, according to previous publications [35,40], some assumptions were needed. Thus, CO<sub>2</sub> evolution is considered as the addition of three contributions corresponding to carboxylic acids, anhydrides and lactones. However, one mol of an anhydride group decomposes releasing one mol of CO and one mol of CO<sub>2</sub>, and therefore, anhydrides contribute to both signals. Apart from anhydrides, the CO curve decomposes into phenols and carbonyl/quinones. In the case of functionalized carbon xerogels, the major contribution comes from groups desorbed as CO [35]. It was observed that the more severe the treatment, the higher the amount of surface oxygen groups created [17,41,42]. Fig. 2 shows that treatments with diluted HNO<sub>3</sub> barely increase the amount of oxygen groups, while treatments with concentrated HNO<sub>3</sub> increase the amount of them.

The resistance of the carbon support towards oxidation in air was studied with TPO experiments. As can be seen in Fig. 3, carbon xerogels begin to oxidize around 420 °C. It can also be observed that functionalization treatments slightly increase carbon xerogels resistance towards oxidation. The morphology of carbon xerogels was studied by SEM, obtaining small polymer particles (3–5 nm) that are interconnected with large necks (giving the gel a fibrous appearance), what is the morphology expected for xerogels synthesized with a low R/C ratio [28] (Fig. 4). From the micrographs it can be concluded that functionalization treatment does not seem to have any influence on the morphology of the carbon materials.

Fig. 5 shows some examples of the electrical conductivity of carbon xerogels (unoxidized and oxidized with concentrated nitric acid) depending on the applied pressure (from 0.6 MPa to 9.32 MPa values). It has been reported in literature that increasing pressure implies an increase in the number of contacts between the grains and consequently electrical resistance diminishes [46,47]. What can be observed in the figure is that the electrical conductivity of

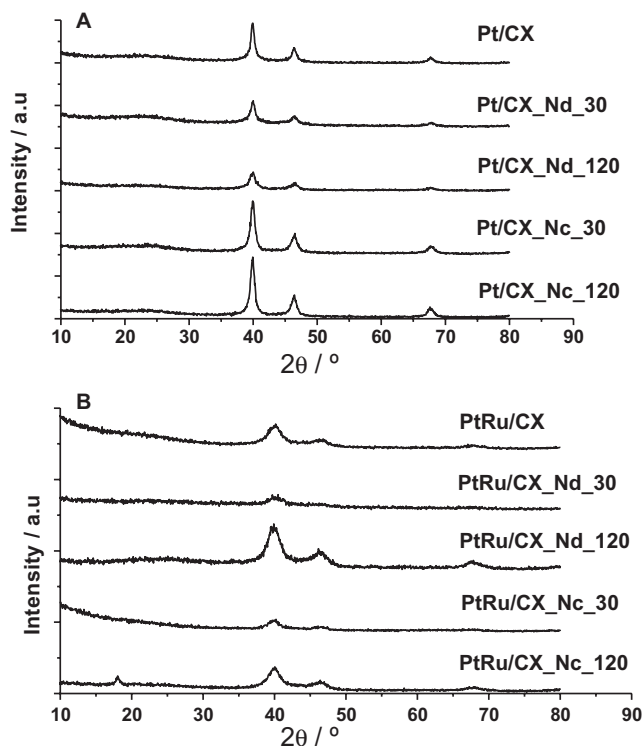
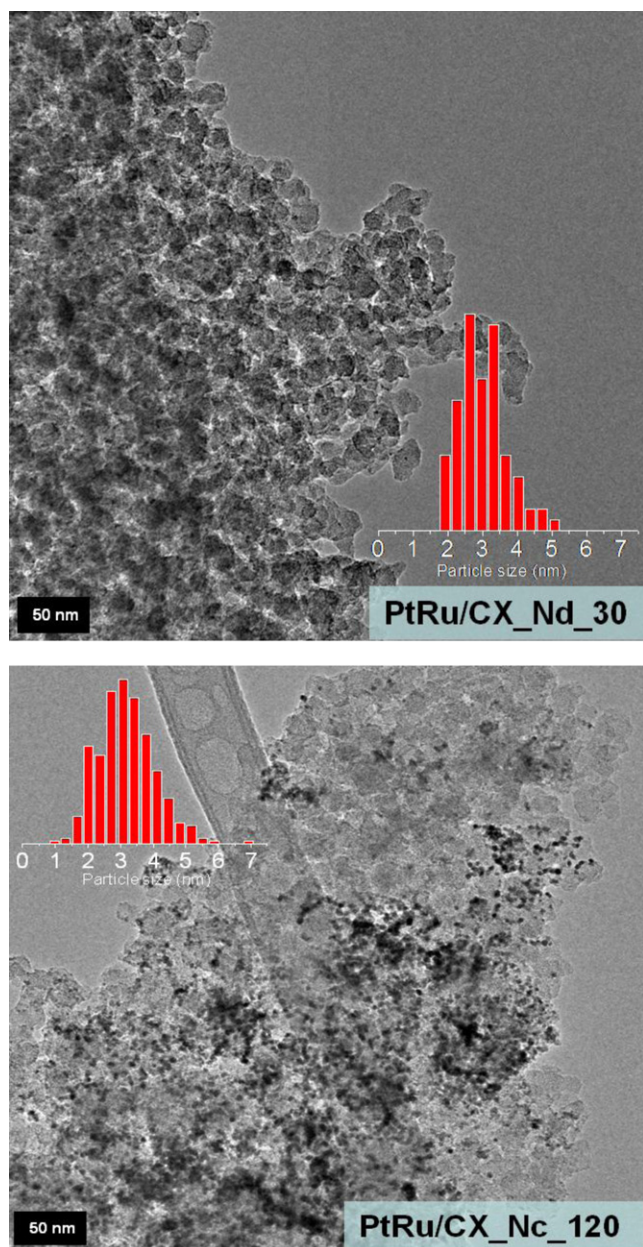


Fig. 6. Diffractograms obtained by XRD for (A) Pt/CX catalysts. (B) PtRu/CX catalysts.



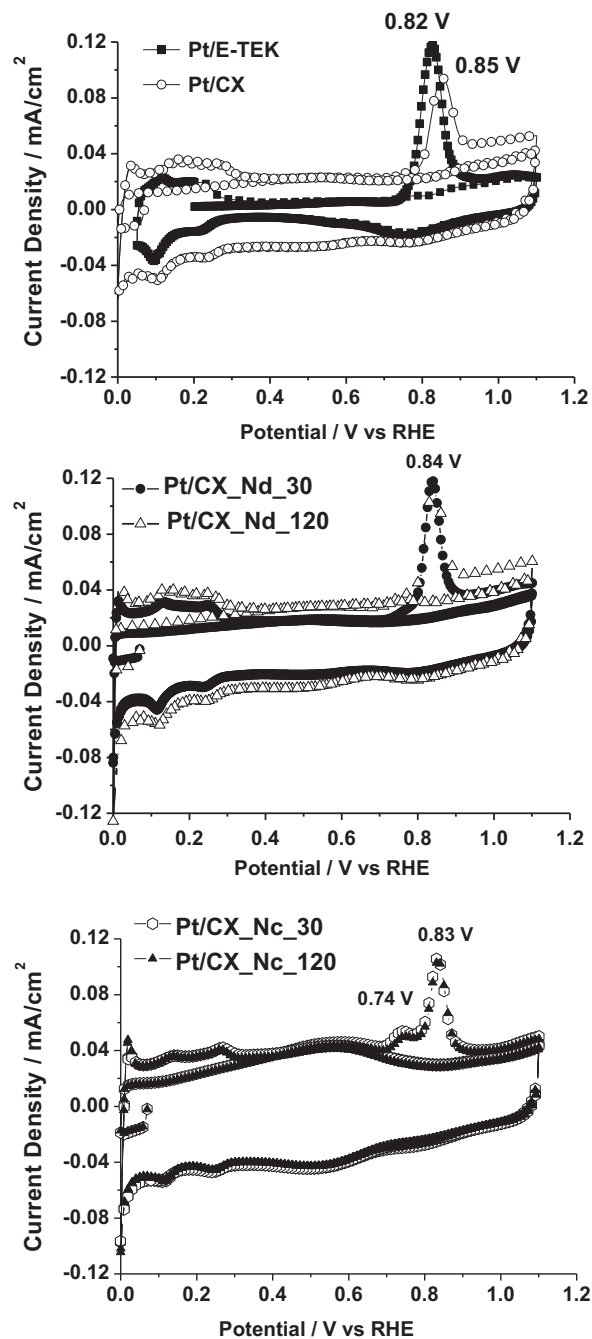
**Fig. 7.** TEM micrographs for the electrocatalysts: PtRu/CX\_Nd\_30 and PtRu/CX\_Nc\_120. The inset shows the Pt/Ru particle size distribution in the electrocatalysts.

the powder increases with pressure and that after functionalization treatments, the electrical conductivity decreases. The high amount of surface oxygen groups is responsible for the worse electrical contact between particles, what leads to a decrease in the electrical conductivity [48].

### 3.2. CXs-supported Pt and PtRu catalysts

Pt and PtRu catalysts supported on functionalized carbon xerogels were characterized by SEM-EDX and XRD. Their properties are summarized in Tables 2 and 3. SEM-EDX analyses were carried out to determine the percentage of metal deposited and the composition of the alloy in the case of PtRu materials. As shown in Table 3, the atomic ratio Pt:Ru is similar for all materials (1:1).

In the case of Pt catalysts, functionalized supports seem to better anchor metallic particles obtaining higher metal content, proba-



**Fig. 8.** Cyclic voltammograms during CO stripping for Pt/CX catalysts and Pt/E-TEK in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Scan rate  $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

bly due to the higher amount of carbonyl and quinones surface oxygenated groups (carbon surface basic sites) which have been established to be responsible for the strong adsorption of Pt on carbon [36]. For PtRu materials, similar effect is observed although less pronounced than for Pt/C.

Pt and PtRu crystallite sizes (Tables 2 and 3) were obtained from the 220 peak in the XRD diffractograms shown in Fig. 6 using the Scherrer's equation. Values range from 3.5 to 5.0 nm, with the exception of PtRu/CX\_Nc\_30 where the calculation cannot be made, probably due to a small size below the detection limit of the technique (2 nm). From these data it can be concluded that crystallite sizes are not directly related with the number of oxygenated groups on the surface, i.e. with the functionalization process.

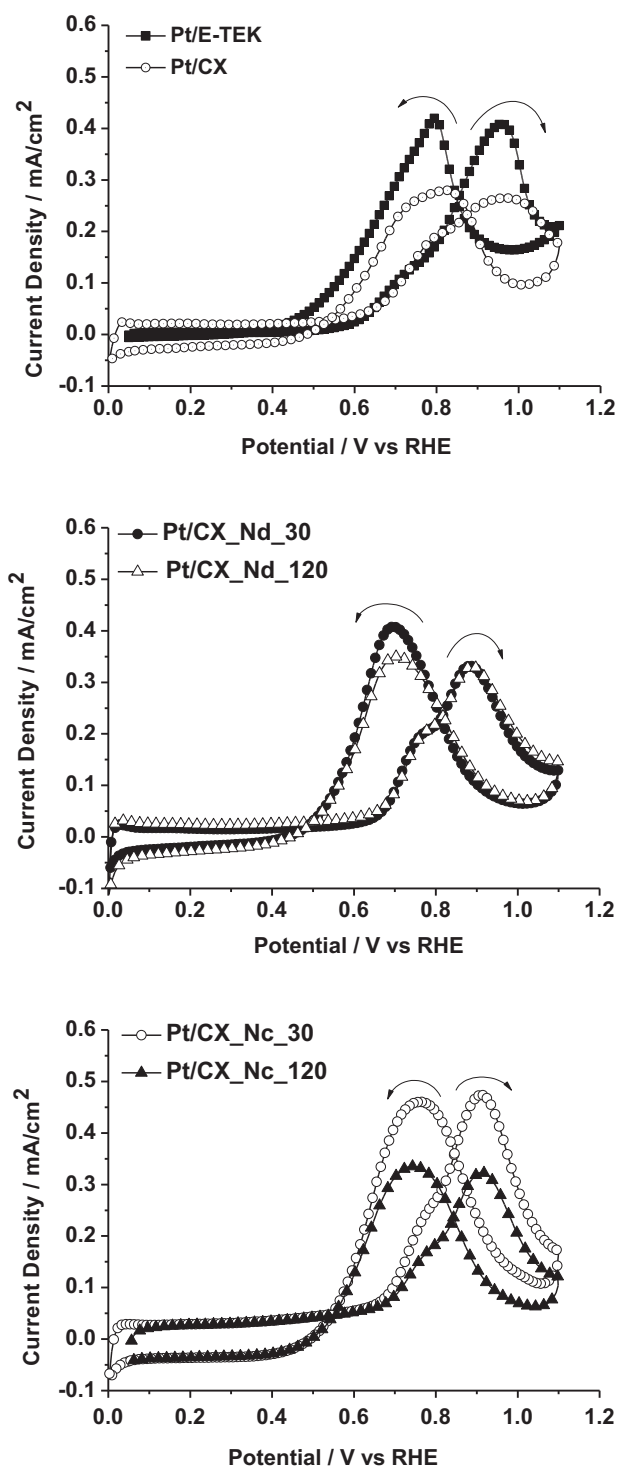


Fig. 9. Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution at Pt/CX catalysts and Pt/E-TEK. Scan rate  $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

This assumption has been corroborated applying TEM (Fig. 7): smaller PtRu particles with a narrower size distribution are obtained for materials prepared with CX.Nd.30 support in comparison with CX.Nc.120. It is also observed that catalysts supported on xerogels with a stronger functionalization treatment (CX.Nc.120) and a high metallic content, show metal agglomerates; whereas catalysts supported on xerogels with a less severe functionalization treatment (CX.Nd.30), presented high and homogeneous metallic dispersion as can be seen in the micrographs.

### 3.3. Electrochemical studies

#### 3.3.1. Pt catalysts supported on functionalized carbon xerogels

Pt catalysts supported on functionalized carbon xerogels were characterized by cyclic voltammetry and CO stripping was performed in order to establish the influence of the support and its functionalization on the potential for its oxidation. Fig. 8 shows the CO-stripping voltammograms obtained for Pt based catalysts. The second cycles recorded after CO-stripping, which correspond to the voltammograms in the base electrolyte for clean surfaces, are also shown. The  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oxidation peak potential on Pt (E-TEK) was obtained around 0.82 V, as reported in the literature for commercial catalysts. In the case of Pt/CX, Pt/CX.Nd.30 and Pt/CX.Nd.120 catalysts, this contribution is centred at 0.84 V; however, for these catalysts the onset for electrooxidation of CO occurred at more negative potentials with respect to the commercial catalyst.

For Pt catalysts supported on carbon xerogels oxidized with concentrated  $\text{HNO}_3$ , two oxidation peaks (not observed for the other catalysts) can be observed: one at high potentials (around 0.83 V) and another one at more negative potentials, around 0.74 V. This second peak could be related with the presence of oxygen groups at the support, which contribute to the oxidation of CO in some way. Accordingly, xerogels-supported platinum catalysts are expected to be less poisoned with CO when used in a polymer electrolyte fuel cell.

It is remarkable in the CVs the differences in the current densities observed in the double layer region (0.4–0.6 V) for the catalysts supported on Vulcan XC-72R (E-TEK) and on the xerogels. At 0.4 V, the double layer current density (from the second voltammetric scan) is about 4 times higher for the untreated CX and those treated with diluted nitric acid, and about 7 times higher for the CX treated with the concentrated acid. This implies that the capacitive behaviour is more apparent for catalysts supported on CX with respect to Vulcan XC-72R and can be increased with the severity of the oxidation treatment.

The behaviour of the electrocatalysts towards the oxidation of methanol was studied in a deaerated 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution. Resulting cyclic voltammograms are given in Fig. 9. As can be observed, the onset potential of methanol electrooxidation for catalysts supported on carbon xerogels occurs at similar potentials (around 0.6 V) than for the commercial one. The current densities are quite similar for all materials, but slightly higher values are observed at the oxidation peaks for Pt/CX.Nc.30 catalyst. As previously commented for CO oxidation, the electronic interaction between metallic particles and carbon support,

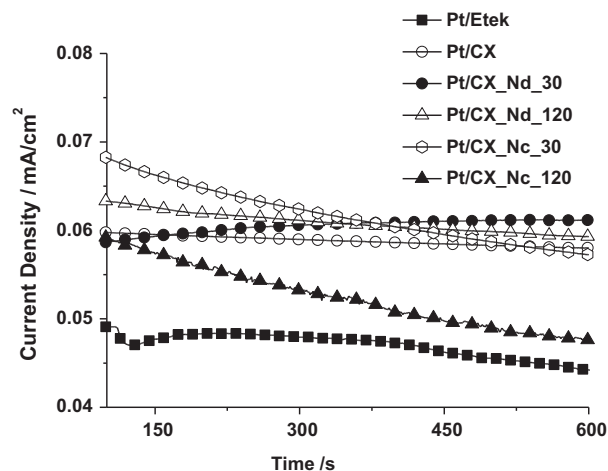
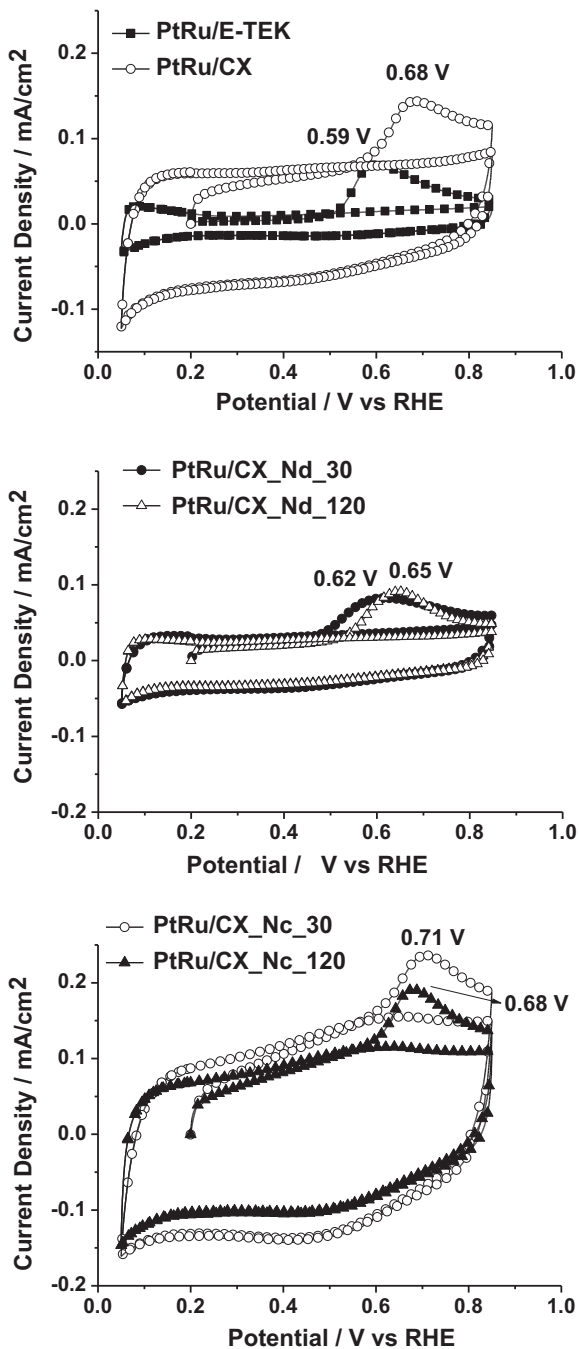


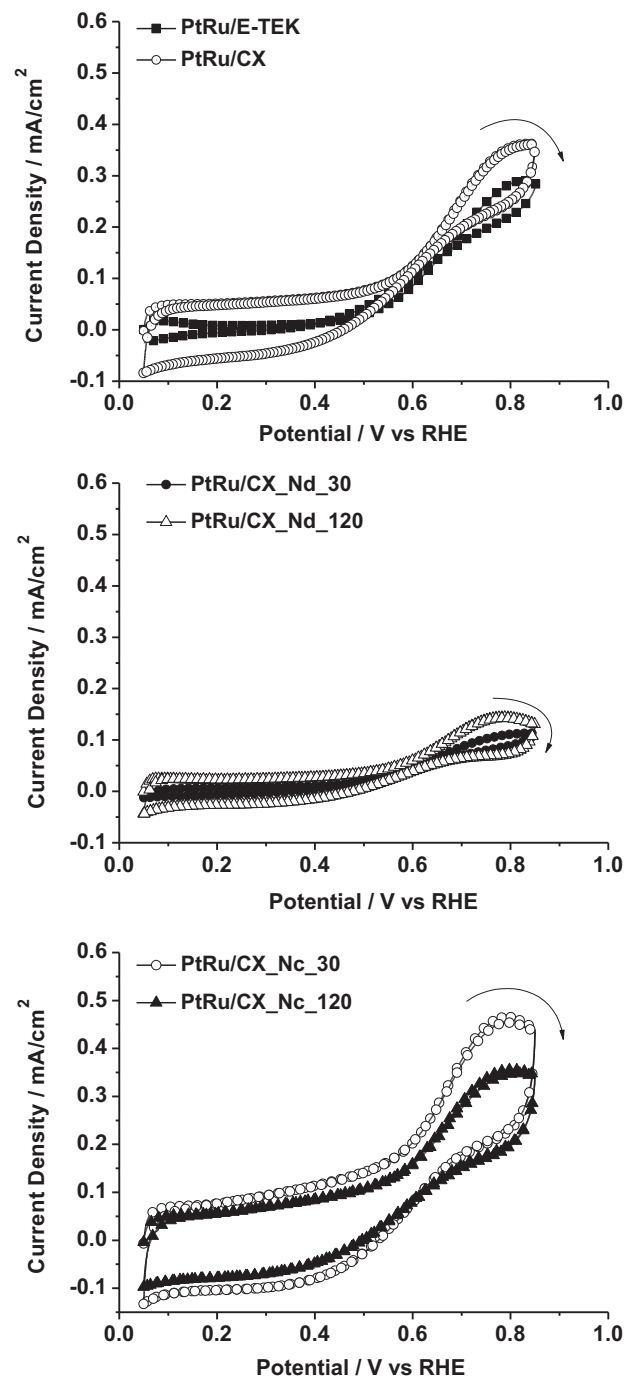
Fig. 10. Current density–time curves recorded in a 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$  solution at  $E = 0.60 \text{ V vs. RHE}$  for Pt/CX catalysts and Pt/E-TEK.



**Fig. 11.** Cyclic voltammograms during CO stripping in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at PtRu/CX catalysts and PtRu/E-TEK. Scan rate  $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

through the surface oxygen groups, may be responsible for the attributed higher activity of these materials for methanol oxidation [37,38,43].

These results were corroborated by the current density–time plots (Fig. 10) obtained in the same solution at 0.60 V (this value is selected considering that is near the working potential at DMFCs). The lowest current density was observed for the E-TEK material (approx.  $45 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). For those catalysts prepared on the supports functionalized with concentrated nitric acid, the curves were not stable and a continuous decay with the time was registered. In fact, the highest current density values of all materials for  $t < 350 \text{ s}$  were obtained with Pt/CX.Nc.30, but for  $t > 350 \text{ s}$ , other materials presented better results. On the other hand, similar and stable current densities of around  $60 \mu\text{A cm}^{-2}$  (38% higher than E-TEK) were



**Fig. 12.** Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$  solution at PtRu/CX catalysts and PtRu/E-TEK. Scan rate  $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

recorded for the catalyst prepared with the untreated or treated with diluted nitric acid xerogels.

### 3.3.2. PtRu catalysts supported onto functionalized xerogels

CO electrooxidation at PtRu/CX materials and PtRu/E-TEK are given in Fig. 11. It can be observed that, compared to Pt catalysts, the onset potential of the oxidation of CO was negatively shifted. This fact is explained by the presence of Ru, which helps to oxidize the  $\text{CO}_{\text{ads}}$  as it has been widely proven in literature [44,45]. For the commercial PtRu catalyst, the onset potential was established at 0.50 V and the oxidation peak at 0.60 V. For the prepared catalysts, the onset potential is very difficult to be determined

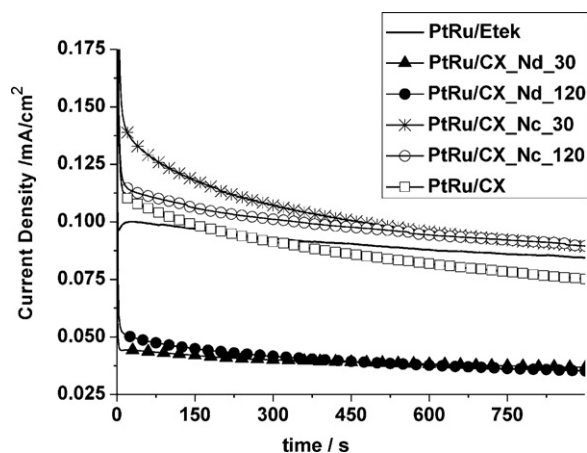


Fig. 13. Current density–time curves recorded in a 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution at  $E = 0.60$  V vs. RHE for PtRu/CX catalysts and PtRu/E-TEK.

because of the double layer contribution presented by these materials (especially for those xerogels treated with concentrated nitric acid). However, the oxidation peak potential is clearly established to be located positively with respect PtRu/E-TEK, the best results being obtained for the catalyst prepared with the supports functionalized with diluted nitric acid. According to these data, the more appropriate porous distribution of the xerogels with respect to the Vulcan as well as a high number of oxygen groups at the surface of the support, do not influence positively the oxidation of CO. It seems that only with an intermediate number of these oxygenated groups electrocatalytic properties of the catalysts are improved.

As in the case of Pt, the capacitive behaviour of the PtRu catalysts shows the trend of increasing for the CXs supported materials compared to the E-TEK and also with the strength of the oxidative treatment, being even more drastic than for Pt with a 10 times increment for PtRu/CX\_Nc\_120 and PtRu/CX\_Nc\_30.

The behaviour of the electrocatalysts towards the oxidation of methanol was studied in a deaerated 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Resulting voltammetric curves obtained are shown in Fig. 12. The onset potential of the methanol electrooxidation occurred at the same potential (around 0.50 V) for all PtRu catalysts.

Concerning the current densities at the peaks developed in the positive-going scan in the cyclic voltammograms, PtRu/CX\_Nd\_120 and PtRu/CX\_Nd\_30 presented the lowest values, whereas the best catalytic performance towards the oxidation of methanol were obtained with PtRu/CX\_Nc\_120 and PtRu/CX\_Nc\_30. Commercial PtRu/E-TEK and PtRu/CX show an intermediate behaviour. These results can be correlated with the amount of those oxygenated groups related with the production of  $\text{CO}_2$  in Fig. 2 (carboxylic acids and lactones): the lowest amount of  $\text{CO}_2$  is produced for CX treated with diluted nitric acid and the highest for the more drastic treatment, whereas untreated xerogel presents an intermediate production. Accordingly, it can be concluded that the carboxylic acids and lactones are involved in the increase of the catalytic activity towards methanol oxidation observed in the xerogels treated with concentrated nitric acid.

These results were corroborated by the current density–time plots (Fig. 13) obtained in the same solution at 0.60 V. The same sequence deduced from Fig. 12 can be established from the final values achieved after 15 min. It is noticeable that at the beginning of the curve, for time < 250 s, higher current values were observed with PtRu/CX\_Nc\_30, but current at this material was less stable with time than the curve for PtRu/CX\_Nc\_120).

#### 4. Conclusions

Carbon xerogels were synthesized as support for Pt and PtRu catalysts. High mesoporous xerogels with suitable pore texture were obtained. Functionalization was carried out to create surface oxygen groups that favour the anchorage of metal particles on the support. The amount and the nature of surface oxygen groups created were determinant for the interaction carbon support–metallic particles, given that the more amount of surface oxygen groups, the more percentage of metal deposited.

CO stripping at Pt/CX catalysts showed that surface oxygen groups have some kind of participation in the oxidation of CO, lowering the potential at which CO begins to oxidize, compared to the commercial catalyst. This fact could be a benefit when used in PEMFCs.

Methanol oxidation at these Pt/CX catalysts begins at similar potentials than for the commercial catalyst, but still catalysts supported on carbon xerogels reach higher current density values, due to the presence of a higher amount of surface oxygen groups, improving the performance of the commercial catalyst, as corroborated by chronoamperometric curves.

All supports were used again for further preparation of PtRu/CX catalysts. Different results were obtained with these materials for CO electrooxidation: the stripping occurs at more positive potentials with the support which presents higher amounts of oxygen groups on the surface (but also higher metal content and higher crystallite size). In the case of methanol, the catalytic activity observed is related with the presence of carboxylic and lactone groups instead with the total amount of oxygenated groups.

In conclusion, functionalized xerogels with high surface areas, pore volumes and high content of surface oxygen groups, appear as a good alternative to carbon black supports for catalysts to be used in polymer electrolyte membrane and direct alcohol fuel cells.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank “FEDER” and the Spanish MICINN for financial support (MAT2008-06631-C03-01 and MAT2008-06631-C03-02). OGV acknowledges Spanish MICINN. We also would like to give special thanks to F.J. Maldonado for all his kindly help. LC also acknowledges for her FPI grant.

#### References

- [1] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 155 (2006) 95–110.
- [2] A. Hamnett, Handbook of Fuel Cells—Fundamental, Technology and Applications. Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems, 2003, pp. 305–322.
- [3] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, J. Power Sources 172 (2007) 578–586.
- [4] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, Electrochim. Acta 21 (1976) 861–868.
- [5] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 275–283.
- [6] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, S.A. Weeks, J. Electroanal. Chem. 240 (1988) 133–145.
- [7] J. McBreen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3399–3404.
- [8] E. Miyazaki, Catalysis 65 (1980) 84–92.
- [9] N. Tsiouvaras, M.V. Martínez-Huerta, R. Moliner, M.J. Lázaro, J.L. Rodríguez, E. Pastor, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, J. Power Sources 186 (2009) 299–304.
- [10] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, Surface Science 335 (1995) 353–360.
- [11] Z. Cui, C. Liu, J. Liao, W. Xing, Electrochim. Acta 53 (2008) 7807–7811.
- [12] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianiotis, S. Kontou, P. Tsiakaras, J. Power Sources 131 (2004) 217–223.
- [13] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes, Carbon 44 (2006) 2516–2522.
- [14] X. Yu, S. Ye, J. Power Sources 172 (2007) 133–144.
- [15] M. Kim, J.N. Park, H. Kim, S. Song, W.H. Lee, J. Power Sources 163 (2006) 93–97.
- [16] S.C. Hall, V. Subramanian, G. Teeter, B. Rambabu, Solid State Ionics 175 (2004) 809–813.
- [17] E. Antolini, L. Giorgi, F. Cardellini, E. Passalacqua, J. Solid State Electrochem. 5 (2001) 131–140.
- [18] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M.J. Lázaro, J. Power Sources 192 (2009) 144–150.

- [19] E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, D.E. Cliffler, C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8097–8810.
- [20] D. Sebastián, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, *J. Power Sources* 192 (2009) 51–56.
- [21] L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. García-Bordejé, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, J.J. Quintana, *J. Power Sources* 169 (2007) 59–64.
- [22] N. Job, M.F. Ribeiro, S. Lambert, A. Cabiac, G. Delahay, J.F. Colomer, J. Marien, J.L. Figueiredo, J.P. Pirard, *J. Catal.* 240 (2006) 160–171.
- [23] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 102–103 (2005) 173–176.
- [24] H.J. Kim, W.I. Kim, T.J. Park, H.S. Park, Suh.F D.J., *Carbon* 46 (2008) 1393–1400.
- [25] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227.
- [26] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon* 43 (2005) 455–465.
- [27] C. Lin, J.A. Ritter, *Carbon* 35 (1997) 1271–1278.
- [28] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–114.
- [29] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, E. Châinet, *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 88–96.
- [30] E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3151–3162.
- [31] M.L. Anderson, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *Nano Lett.* 2 (2002) 235–240.
- [32] W.S. Baker, J.W. Long, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 80–87.
- [33] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, *Energy Convers. Manage.* 49 (2008) 2461–2470.
- [34] C. Prado-Burguete, A. Linares-Olano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.* 115 (1989) 98–106.
- [35] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [36] M.A. Fraga, E. Jordao, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, *J. Catal.* 209 (2002) 355–364.
- [37] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 505–514.
- [38] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Catal. Today* 116 (2006) 422–432.
- [39] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17767–17774.
- [40] J.H. Zhou, Z.J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.C. Dai, W.K. Yuan, *Carbon* 45 (2007) 785–796.
- [41] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 150–155.
- [42] A. Piotr, Bazuła, An-Hui Lu, Jörg-Joachim Nitz, Ferdi, Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 108 (2008) 266–275.
- [43] P.V. Samant, C.M. Rangel, M.H. Romero, J.B. Fernandes, J.L. Figueiredo, *J. Power Sources* 151 (2005) 79–84.
- [44] J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Álvarez, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *J. Power Sources* 195 (2010) 4022–4029.
- [45] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133–161.
- [46] D. Pantea, H. Darmstadt, S. kaliaguine, L. Sümmchen, C. Roy, *Carbon* 39 (2001) 1147–1158.
- [47] A. Celzard, J.F. Maréché, F. Payot, G. Furdin, *Carbon* 40 (2002) 2801–2815.
- [48] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Carbon* 48 (2010) 4421–4431.

## Research Article

# Influence of Synthesis pH on Textural Properties of Carbon Xerogels as Supports for Pt/CXs Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells

C. Alegre, M. E. Gálvez, D. Sebastián, R. Moliner, and M. J. Lázaro

*Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain*

Correspondence should be addressed to M. J. Lázaro, mlazaro@icb.csic.es

Received 1 May 2011; Revised 4 September 2011; Accepted 19 September 2011

Academic Editor: Elena Pastor Tejera

Copyright © 2012 C. Alegre et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Carbon xerogels (CXs) have been prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde. Two synthesis pHs were studied in order to evaluate its influence on the electrochemical behaviour of Pt catalysts supported on previous carbon xerogels, synthesized by conventional impregnation method. Catalysts were also synthesized over a commercial carbon black (Vulcan-XC-72R) for comparison purposes. Characterization techniques included nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry to establish the effect of the carbon support on the catalysts performance. Commercial Pt/C catalyst (E-TEK) was analyzed for comparison purposes. It was observed that the more developed and mesopore-enriched porous structure of the carbon xerogel synthesized at a higher initial pH resulted in an optimal utilization of the active phase and in an enhanced and promising catalytic activity in the electrooxidation of methanol, in comparison with commercial catalysts.

## 1. Introduction

One of the main challenges nowadays in polymer-electrolyte fuel cell technology is the optimization of the catalytic systems employed in anode (fuel oxidation) and cathode (oxygen reduction), towards the enhancement of their catalytic activity and durability, at each time lower noble metal—normally Pt—loads. In the case of the anode of direct methanol fuel cells (DMFCs), the detailed mechanism of methanol oxidation has been elucidated during the last decades using a variety of experimental procedures, and several reviews can serve as a reference for the reader [1, 2]. Basically, the electrochemical oxidation of methanol on Pt involves several intermediate steps such as dehydrogenation, CO-like species chemisorption, OH (or H<sub>2</sub>O) species adsorption, chemical interaction between adsorbed CO and OH compounds, and CO<sub>2</sub> evolution. The catalytic activity strongly depends on the metallic composition (it is well known that the presence of a second metal like Ru or Sn considerably enhances the OH adsorption and, consequently, the electrocatalytic activity), the particle size, the metallic surface structure, and the metal-support interaction [1–3].

Employing high-surface area carbon supports has been regarded as one of the most plausible options for achieving an optimal utilization of the active phase. Thus, in the last decade, an increasing number of publications report the synthesis and use of advanced carbon supports for fuel cell systems, such as carbon nanotubes [4, 5], carbon nanofibers [6, 7], ordered mesoporous carbons [8], and carbon xerogels and aerogels [4, 8–13], which can lead to more stable, highly active catalysts, at lower platinum loadings ( $<0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) than in the case of using conventional carbon black supports, leading therefore to lower catalyst cost [14]. In the preparation of carbon-supported catalysts, textural properties of the support can be properly adjusted in order to overcome mass transfer limitations while favouring an adequate dispersion of the active phase. This fact becomes especially significant in the case of the preparation of catalysts for electrochemical applications; their electrochemical properties may become strongly dependent on their final textural features, with adequate specific surface area and abundance of mesopores in the pore size range of 20–40 nm, resulting fundamental for a highly accessible catalytic surface area [15].



Since their introduction by Pekala in 1989 [16], resorcinol-formaldehyde aqueous gels have received considerable attention, due to the possibility of fine-tuning their textural properties by adequately modifying different parameters involved in their preparation [17]. In this way, it is possible to obtain a wide variety of materials with different properties which can be used in a wide range of applications [18]. Apart from this fact, these synthetic carbon materials possess high purity, and, moreover, whereas carbon blacks are constituted of aggregates connected through van der Waals bonds, carbon gels display monolithic structures at the micrometer scale, and, as a consequence, the pore texture of a carbon gel micromonolith remains identical in the catalytic layer of a membrane-electrode assembly [14, 19]. In previous studies [14, 19], PEMFCs cathodes were prepared from Pt catalyst supported on carbon aerogels and xerogels. The results obtained clearly evidenced that an adequate choice of the carbon pore texture can in fact lead to a significant decrease of the diffusion-induced potential losses. Liu and Creager [20] have recently reported as well evidence of lower mass transfer resistance in Pt-loaded carbon xerogels vis-à-vis the same electrocatalyst prepared using carbon black Vulcan XC-72 R as support.

Arbizzani et al. [15] studied the specific catalytic activity of DMFC anodes based on PtRu catalysts deposited by chemical and electrochemical route on mesoporous cryo- and xerogel carbons. Their results were compared with those obtained with PtRu supported on Vulcan, being the specific catalytic activity more than double when Vulcan is substituted by former carbons.

Job et al. [21] also synthesized highly mesoporous carbon via sol-gel condensation of resorcinol and formaldehyde. Electrooxidation of methanol in alkaline electrolyte was carried out using Pt and PtNi catalysts supported on highly mesoporous carbon xerogels. The electrocatalytic tests showed better performance of the catalysts when impregnated on this kind of carbon support.

In a more recent work [5], the same group prepared multiwalled carbon nanotubes and high surface area mesoporous carbon xerogel and used them as supports for monometallic Pt and bimetallic PtRu catalysts. In order to assess the influence of the oxygen surface groups of the support, the mesoporous carbon xerogel was also oxidized with diluted oxygen before impregnation. A remarkable increase in the activity was observed when the PtRu catalysts were supported on the oxidized xerogel. This effect was explained in terms of the metal oxidation state. It was shown that the oxidized support helps to maintain the metals in the metallic state, as required for the electrooxidation of methanol.

However, carbon gels have also been tested as carbon supports in several applications different from the field of electrocatalysis. For example, Job et al. [9] prepared Pt/C catalysts by impregnation of three xerogels possessing various pore textures. They observed that the specific catalytic activity measured towards benzene hydrogenation was 4–10 times higher in the presence of the carbon-xerogel-supported catalysts than the one determined for analogous active charcoal-supported ones. This enhanced catalytic activity was attributed to higher Pt dispersion on the carbon

surface, due to the abundant presence of large mesopores and wide mesopores in the carbon xerogel pore structure, which in the end facilitated its impregnation with the precursor of the active phase.

Carbon gels preparation comprises several steps, basically, (i) sol-gel synthesis and gel curing, (ii) drying, for removing the excess solvent, and (iii) carbonization of the organic gel. Carbon aerogels differ from carbon xerogels in the drying procedure applied in each case. While supercritical drying is used to synthesize carbon aerogels, carbon xerogels are prepared using conventional evaporative drying. This last option results in the shrinkage of the initial porous structure of the gel [22, 23], but its consequences can be really advantageous, depending on the final application of the carbon material. Furthermore, synthesis costs are also substantially reduced by means of choosing evaporative drying. Carbon xerogels possessing microporous, micro-mesoporous, to micro-macroporous structures can be produced by varying the morphologies of the primary particles that compose them, the degree of interconnectivity among primary particles, and by means of controlling gel structure shrinkage during drying, which is as well determined by the original structure of the organic gel. Resorcinol to formaldehyde molar ratio, kind and amount of catalyst used, solvent, dilution, and pH have a decisive influence in final gel properties. With respect to pH effect on the porosity of carbon gels, Mahata et al. [24] prepared carbon xerogels at two different pH values, 5.5 and 6, observing that the materials prepared at the lower pH values possessed considerably higher mesopore area but lower average pore diameter. Lin and Ritter [25] previously reported similar observations. They prepared carbon xerogels at pH values between 5.5 and 7.0, observing, that as the pH decreased from 7.0 to 6.5, the surface area increased sharply from 0 to  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , then remained constant over the pH range from 6.5 to 5.5. In contrast, the pore volume increased almost linearly as the pH decreased between 7.0 and 5.7, and then remained constant at around  $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  over the pH range from 5.7 to 5.5. These results indicate that the increase in the pore volume that occurred with a decrease in the pH from 6.5 to 5.5 corresponded to the creation of larger pores which did not contribute much to the surface area. They also observed that higher pH values led to carbon gels with a weaker pore structure which collapsed easily after drying and pyrolysis. They stated that higher pH hindered the condensation reaction leading to less cross-linking of the structures and resulting in a much weaker gel structure than at lower pH. A few years later, Zanto et al. [23] claimed the opposite, comparing carbon aerogels and xerogels synthesized at pH values of 5.5 and 7.0. The highest pH corresponded to the highest development of surface area and porosity. These authors explained this fact by stating, that at their higher pH setting, cross-linking of the already formed clusters occurred to a greater extent due to lower concentration of protons in the media, what resulted in a more porous polymeric structure. Zubizarreta et al. [26] noticed that the time required for gelation, curing, and drying of their organic gels depended on the pH of the initial solution. This parameter also influenced the structure of the materials

after drying, being less compact at the lowest pH values employed. In consequence, surface area and pore volume of the carbon gels decreased with increasing synthesis pH. Job and coworkers reported as well the strong influence that the pH of the solution in the synthesis of a carbon xerogel exerts on the final properties of these carbon materials [27]. As pH was increased from 5.45 to 7.35, carbon gels evolved from micro-macroporous to exclusively microporous materials, that is, pore size distribution becoming narrower at higher pHs, whereas surface area passed through a maximum at a pH of 6.50. However, these series of published works also evidence that there is no general agreement on the influence of this parameter in controlling the carbon gel final structure and that this might depend as well on the rest of the parameters involved in the gel synthesis and, in general, on the experimental procedure and setup used in each case.

In the present paper, mesoporous carbon xerogels have been synthesized at two pH values: 5.5 and 5.8, with the aim of evaluating its influence on the carbonaceous textural properties and, in turn, on the electrochemical behaviour of Pt-supported electrocatalysts. Although in recent years, PtRu, PtSn, and other Pt alloys have replaced Pt for the preparation of anodic catalysts, due to their enhanced performance and resistance towards CO poisoning [25–28], Pt was exclusively used as active metal through the present work in order to simplify the catalytic system. In this sense, this is a preliminary study focused on the evaluation of the particular influence of the carbon support in the catalyst activity, independently of the influence of other parameters such as Pt: M (Ru, Sn, etc.) atomic ratio, oxidation state, or the interaction between the bimetallic sites. Future works will comprise the introduction of bimetallic systems on the best support. Commercial Pt-supported catalyst (E-TEK) has also been studied for comparison. Moreover, in order to compare the results obtained using the synthesised carbon xerogels as supports, a catalyst was prepared using a commercial carbon black (Vulcan-XC-72 R) instead. Voltamperometric studies towards carbon monoxide and methanol oxidation were carried out in order to analyze the influence of the carbon support on the electrochemical behaviour of Pt catalysts [29].

## 2. Experimental

**2.1. Synthesis of Carbon Xerogels.** Resorcinol (1,3-dihydroxybenzoic acid)-formaldehyde organic gels were synthesized following the procedure described in detail in [27]. 9.91 g of resorcinol (99% Vol) were first mixed with 18.8 mL of deionised water under magnetic stirring and poured into sealable flasks. After dissolution, the pH value was generally close to 2 and was first increased close to the chosen value (5.5 and 5.8) by addition of concentrated sodium hydroxide solution (5 and 2 N solutions were used). Afterwards 13.5 mL of formaldehyde solution (Aldrich, 37% wt. in water, stabilized by 10–15% wt. methanol) were added to the mixture (resorcinol/formaldehyde ratio was 0.5), and the pH value was then finally adjusted by addition of diluted sodium hydroxide solution (0.5 N). The use of three different alkaline

solutions of various concentrations enabled us to minimize the amount of water added during pH adjustment.

Gelation was performed at 85°C in an oven. The obtained aqueous gels were then dried without any pretreatment, at 65°C for 5 h, and then, temperature was risen up to 110°C and held for another 5 h, as described elsewhere [25]. After drying, the gels were pyrolyzed at 800°C under nitrogen flow in a tubular oven, following the heating pattern described elsewhere [27]. Carbon xerogels obtained were named: CX\_550, the one synthesized at pH = 5.5, and CX\_580, in the case of adjusting to pH = 5.8 during its synthesis.

**2.2. Pt Catalysts Synthesis.** Pt was deposited on carbon xerogels by impregnation and reduction with sodium borohydride [2]. The amount of metallic precursors was adjusted in order to obtain a final nominal metal loading of 20% w/w. An aqueous solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich) was slowly added into a dispersion of carbon xerogel or carbon black in ultrapure water under sonication. pH was adjusted to 5 with a 5 N NaOH solution. The loaded metal was reduced by addition of sodium borohydride, maintaining temperature around 18°C. Subsequently, catalysts were filtered and thoroughly washed with ultrapure water and dried overnight at 60°C.

**2.3. Carbon Xerogels and Catalysts Textural and Morphological Characterization.** The textural and morphological features of the synthesized carbon xerogels were determined by means of nitrogen physisorption at –196°C (Micromeritics ASAP 2020) and scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-3400 N). Textural properties such as specific surface area, pore volume, and pore size distribution were calculated from each corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherms applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation, Barrett-Joyner-Halenda (BJH), and *t*-plot methods.

SEM combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) was used to determine the amount of metal deposited. An analyzer EDX Röntec XFlash de Si(Li) was employed with this purpose. Catalysts were as well characterized by X-ray diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and using Cu-K $\alpha$  radiation.

**2.4. Electrochemical Characterization.** Electrochemical characterization has proven to be of key importance in determining the electrocatalytic activity of these materials [29, 30]. Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature as in previous works [6, 8, 31]. A cell with a three-electrode assembly at room temperature and an AUTOLAB potentiostat-galvanostat were used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted on a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with

a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. For the preparation of this layer, an aqueous suspension consisting of 2 mg of Pt/C catalyst was obtained by ultrasonically dispersing it in Nafion solution 10% wt. (15  $\mu$ L) and ultrapure water (500  $\mu$ L) (Millipore). Subsequently an aliquot of 40  $\mu$ L of the dispersed suspension was deposited on top of the graphite disk (7 mm) and dried under inert atmosphere prior to its use.

After preparation, the electrode was immersed into de-aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, prepared from high purity reagents (Merck) and ultrapure water (Milli-Q). The electrolyte was saturated with pure N<sub>2</sub> or CO (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments. Prior to the electrochemical characterization, the electrode was subjected to potential cycling between 0.05 and 1.10 V versus RHE at a scan rate of 500 mV·s<sup>-1</sup> until a stable voltammogram in the base electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was obtained. CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V versus RHE, followed by nitrogen purging to remove the excess of CO. The admission potential was selected considering that, for this value, maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on Pt. Afterwards, potential cycling between 0.05 V and 1.10 V versus RHE at 20 mV·s<sup>-1</sup> was carried out to follow CO oxidation. Electrochemical Pt active areas were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer, taking into account that CO linearly adsorbs on Pt and assuming 420  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> involved in the oxidation process. Current values were normalized with respect to the electroactive area.

Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol were carried out in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, at scan rate of 20 mV·s<sup>-1</sup>, between 0.05 and 1.10 V versus RHE, and current was normalized with respect to each catalyst electroactive area.

Chronoamperometries were performed at 0.60 V versus RHE in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, in order to evaluate the evolution of the electrocatalytic activity with time of the prepared catalysts in the electrooxidation of methanol. All the experiments were carried out at room temperature (25  $\pm$  1°C), and current was normalized with respect to each catalyst electroactive area.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Influence of Synthesis pH in Carbon Xerogel Textural Features.** Surface areas and pore volumes (total, mesopore and micropore) of the synthesized carbon xerogels and the commercial carbon black (Vulcan) determined from nitrogen physisorption isotherms are shown in Table 1. High values of surface area, 436 and 493 m<sup>2</sup>/g, were measured for the carbon xerogels CX\_550 and CX\_580, respectively, considerably higher than the one obtained for Vulcan XC-72R, 223 m<sup>2</sup>/g. Total pore volume in the case of the carbon xerogel synthesized at the highest pH, CX\_580, 1.09 cm<sup>3</sup>/g, is also noticeably higher than for the carbon black Vulcan and carbon xerogel CX\_550, 0.47 cm<sup>3</sup>/g. The pH of the initial solution clearly plays a definitive roll in the development

TABLE 1: Carbon supports (xerogels and carbon black) textural properties.

Sample	Surface area, S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mesopore volume V <sub>meso,BJH</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Micropore volume V <sub>micro, t-plot</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
CX_550	436	0.47	0.25	0.21
CX_580	493	1.09	0.87	0.20
Vulcan	224	0.47	0.41	0.04

of porosity: a slight pH increase led to an almost two-fold higher pore volume and about 10% higher surface area. The main difference between CX\_550 and CX\_580 is the total pore volume which is more than double for the latter (1.09 cm<sup>3</sup>/g for CX\_580) than for the former (0.47 cm<sup>3</sup>/g for CX\_550). Mesopore volume values reflect that these are the pores which are preferentially formed when using a higher solution pH. In fact, a 3-fold increase in mesopore volume value can be observed when comparing CX\_580 to CX\_550, while it almost doubles the value determined for Vulcan carbon black. In the case of the synthesized carbon xerogels, micropore volume remains constant, independently of the synthesis pH, and, in any case, substantially higher than for Vulcan carbon black.

With respect to the morphology of carbon xerogels, SEM images (Figure 1) show that carbon xerogel synthesized at the lowest pH value of 5.5, CX\_550, is formed by small polymer particles that are interconnected with large necks giving the gel a fibrous appearance. The appearance of the carbon xerogel synthesized at the highest pH, CX\_580, differs slightly from the one observed for CX\_550. At higher pH carbon gel structure looks less defined, more compact, and conformed by smaller polymeric particles pointing either to a higher degree of cross-linking, as suggested by Zanto et al. [23] or even due to a partial collapse of porosity during drying and pyrolysis, as stated by Lin and Ritter [25].

**3.2. Pt/Carbon Xerogel Catalysts Physico-Chemical Characterization.** Pt catalysts supported on the synthesized carbon xerogels were characterized by SEM-EDX and XRD. Their properties are summarized in Table 2. SEM-EDX analyses were carried out to determine the metal concentration in the electrocatalysts. Pt concentrations around 17-18% weight were obtained, close to 20% nominal loading. XRD patterns (Figure 2) show the typical reflectances of the face-centered cubic structure of platinum. Pt crystallite sizes obtained from the 220 peak in the XRD diffractograms (shown in Figure 2) using the Scherrer's equation are shown in Table 2.

Platinum supported on low pore volume carbon xerogel (Pt/CX\_550) presents the highest crystal size of 6.2 nm, whereas using the carbon xerogel with the high pore volume (CX\_580) leads to a considerable decrease in crystal size to 4.5 nm. This result highlights the importance of the support textural properties in the metallic crystal growth, where the impregnation of the carbon support can be impeded to a certain extent when there is a low presence of mesopores. Moreover, using Vulcan carbon black with a similar pore

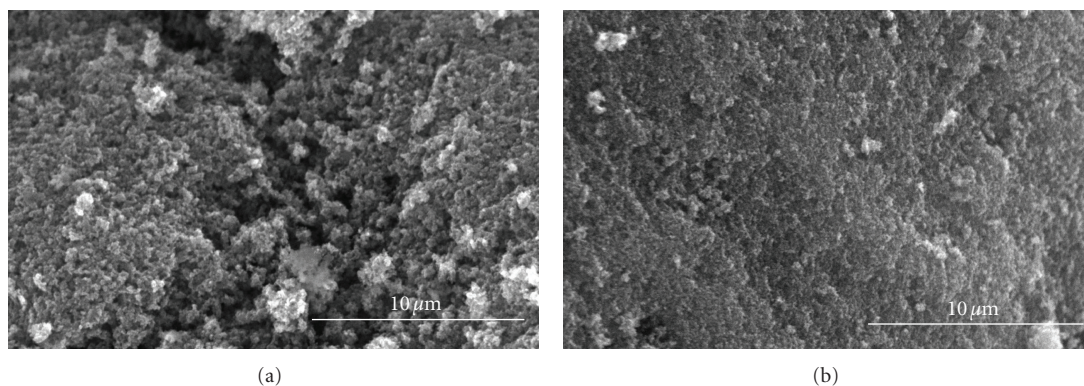


FIGURE 1: SEM micrographs of carbon xerogels: (a) CX\_550; (b) CX\_580.

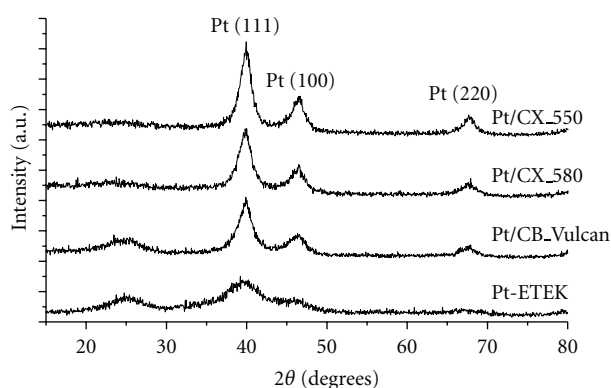


FIGURE 2: Diffractograms obtained by XRD for Pt catalysts assayed.

TABLE 2: Pt electrocatalysts properties.

Sample	% w/w Pt	Pt crystal size (nm)
Pt/CX_550	17	6.2
Pt/CX_580	18	4.5
Pt/CB_Vulcan	17	4.0
Pt-E-TEK	18	3.0

volume than CX\_550 and half the surface area leads to a similar crystal size than the other CX\_580, pointing out that not only textural properties are important but carbonaceous surface structure plays a role. On the other hand, the commercial catalyst (Pt-E-TEK) presents the lowest Pt crystal size of 3.0 nm. These differences in crystal domain size of the active phase will result in different electrocatalytic behaviour, which is the main purpose of the next section.

### 3.3. Electrochemical Characterization and Catalytic Activity.

Pt catalysts supported on carbon xerogels were characterized by cyclic voltammetry (CV). CO stripping was performed in order to establish the influence of the textural properties of the different supports in the electrochemical performance of each of the Pt catalysts towards CO electrooxidation. The electrooxidation of CO presents a strong dependence on the electrode surface state in terms of morphology and

structure [32–34]. CO stripping voltammograms obtained are shown in Figure 3. The second cycles recorded after CO-stripping, which correspond to the voltammograms in the base electrolyte for clean surfaces, are also shown.

The  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oxidation peak for Pt/CX catalysts was obtained around 0.82 V versus RHE, as for Pt-E-TEK, as reported in the literature for commercial catalysts [34]. Whereas the maximum occurs at similar potential values, slight differences are observed as a contribution at more negative potentials (0.68–0.74 V versus RHE). The catalysts prepared by impregnation (Pt/CX\_550, Pt/CX\_580, and Pt/CB\_Vulcan) present an onset potential at around 0.68 V versus RHE with a small shoulder not observed for Pt-E-TEK. This contribution to CO oxidation could be ascribed to the presence of certain surface arrangements in which CO is adsorbed with a slightly lower energy to platinum. Nevertheless, this contribution, although small compared to the peak observed at 0.82 V versus RHE, is independent of the crystal size (from 4.0 nm for CB\_Vulcan up to 6.2 nm for CX\_550), which is important to remark for the subsequent discussion about methanol oxidation. The charge observed at potential values higher than 0.9 V versus RHE could be attributed to the oxidation of the active phase or even the support to form oxygen functional groups [35], but, in any case, it represents a reversible process since the second cycle corresponds to the voltammogram in the base electrolyte, which means that a complete oxidation of the CO monolayer has been achieved in the first scan and the hydrogen adsorption-desorption region remains the same. Further spectroelectrochemical studies will be conducted and will serve to analyze these effects in deep.

To sum up, it can be concluded that, in this case, a different textural structure of the carbon xerogels does not seem to be a determinant factor for obtaining increased catalytic activity in the electrooxidation of CO.

The analysis of the CVs also shows some differences in the current densities observed in the double-layer region (0.4–0.6 V), between the catalysts supported on carbon xerogels (Pt/CX\_550 and Pt/CX\_580) and on carbon blacks (Pt-E-TEK and Pt/CB\_Vulcan). At 0.4 V, the double-layer current density (obtained during the second voltammetric scan) is about 4 times higher for Pt/CXs. This fact implies

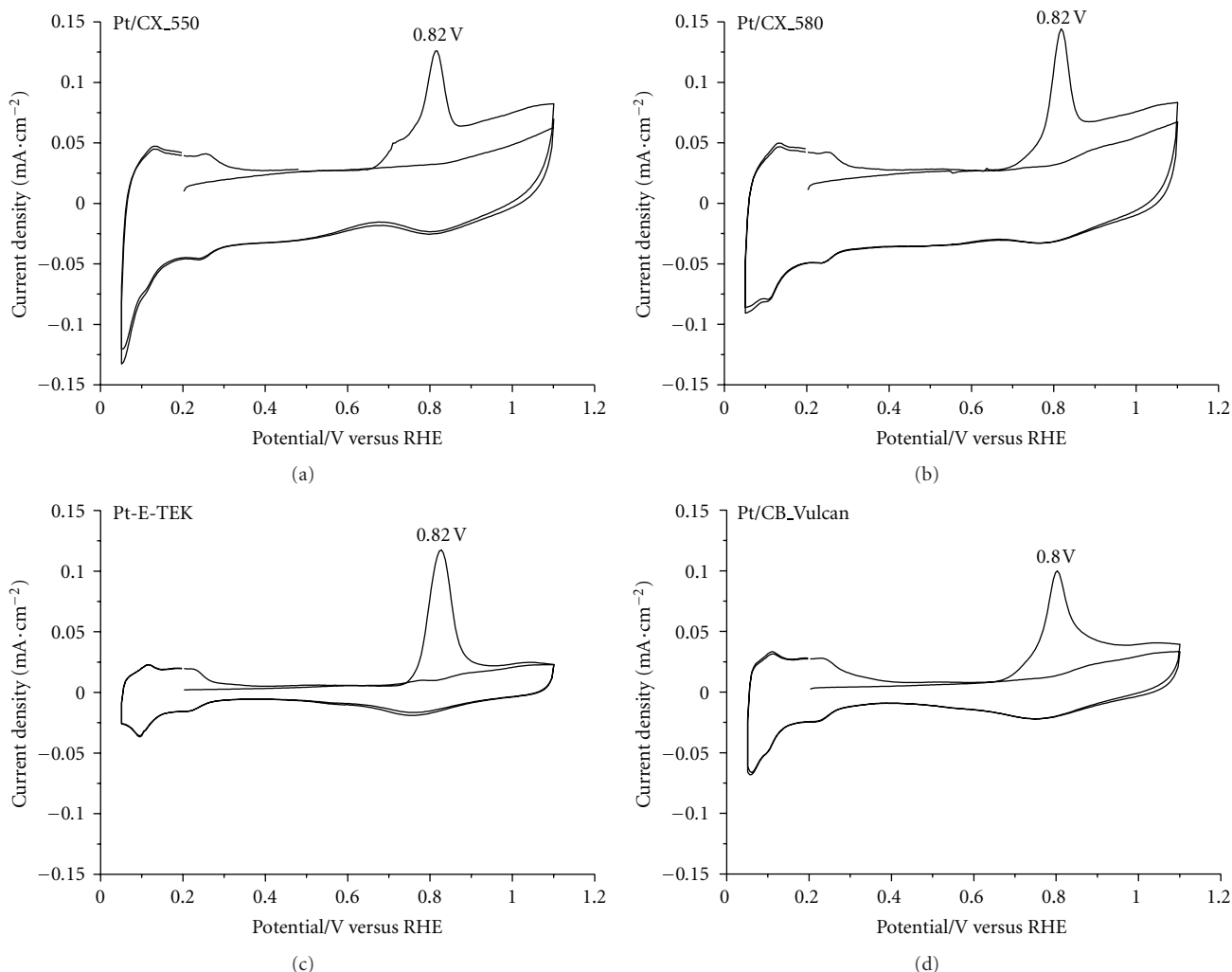


FIGURE 3: Cyclic voltammograms during CO stripping for Pt catalysts assayed in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Scan rate  $\nu = 0.02$  V/s.

that the capacitive behaviour is more apparent for the catalysts supported on the carbon xerogels than in the case of the one prepared using Vulcan XC-72 R or for Pt/E-TEK commercial catalysts, as previously reported in [31]. In this sense, the more developed textural properties (higher surface area) of the carbon xerogels employed as supports favours the capacitive behaviour of the catalysts.

The activity of the electrocatalysts towards the oxidation of methanol was studied by means of cyclic voltammetry, in a deaerated 2 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at room temperature. Onset potentials and peak current densities measured obtained from the cyclic voltammograms (Figure 4) are shown in Table 3. Main differences can be observed at the sight of the current densities measured. While current densities are quite similar for catalysts prepared using CX\_550, CX\_580, and CB\_Vulcan as supports, considerably lower current densities were determined for the commercial catalyst Pt/E-TEK.

The specific activity increases as a function of particle size [36]. Pt/CX\_550 presents the higher particle size, but on the contrary does not present the higher specific activity.

On the other hand, Watanabe et al. found that the specific activity for methanol oxidation on a carbon-supported Pt electrocatalyst does not change for a particle size above 2 nm (Pt fcc structure); thus, the mass activity increases as the dispersion of the metal phase is increased [37]. In the case of our Pt/CXs catalysts, Pt catalyst prepared using the carbon xerogel synthesized at a higher pH shows a higher catalytic activity, which may be due to its better metal phase dispersion, when compared to the Pt catalyst prepared using the carbon xerogel synthesized at a lower pH, that presents a higher particle size.

When comparing Pt/CX\_580 with Pt/CB\_Vulcan, with similar Pt crystal sizes (4.5 versus 4.0), Pt/CX\_580 shows a slightly higher specific activity. In this case, the nature of the support may have some kind of positive influence on this parameter, presumably in terms of diffusion, since the CO stripping studies do not show, as explained before, a preferential surface structure for platinum independent of the carbon support. Carbon xerogel possess a highly developed mesopore structure (high pore volume and average pore size), what favours the diffusion of reactants towards Pt

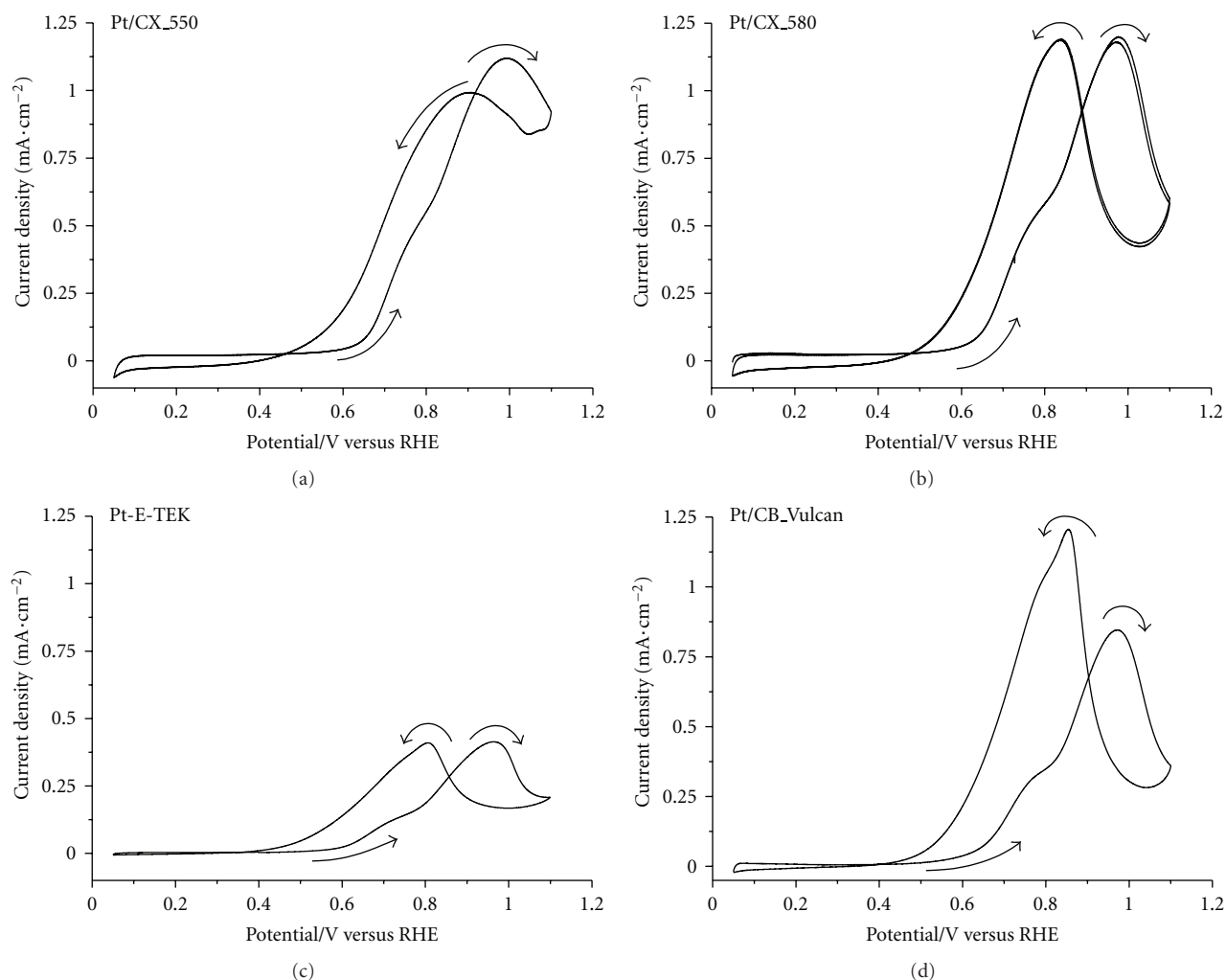


FIGURE 4: Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at Pt catalysts and Pt-E-TEK. Scan rate  $\nu = 0.02$  V/s.

TABLE 3: Onset and peak potentials extracted from methanol oxidation cyclic voltammograms measured for both the synthesised and commercial catalysts.

Catalyst	Onset potential/V versus RHE	Forward anodic peak/ $\text{mA cm}^{-2}$	Reverse anodic peak/ $\text{mA cm}^{-2}$
Pt/CX_550	0.53	1.13	1.00
Pt/CX_580	0.51	1.24	1.21
Pt/CB_Vulcan	0.49	0.86	1.23
Pt-E-TEK	0.48	0.43	0.42

particles. In fact, the most active catalyst towards methanol oxidation reaction is Pt/CX\_580, which support presents the best textural features among the studied materials in this work.

Methanol electrooxidation chronoamperometric measurements presented in Figure 5 show that Pt/CX\_580 reaches initially the highest current density, what it may be favoured

due to its enriched mesopore structure, favouring reactants diffusion. However, current density in the case of carbon xerogels supported catalysts decay uniformly with time, which is not the case of carbon-black-supported catalysts. This effect may be attributed to the accumulation of intermediate products that will be clarified with further spectroelectrochemical studies.

#### 4. Conclusions

With the aim of analyzing the influence of the pH during carbon xerogel synthesis in their final textural properties and behaviour as supports in the preparation of Pt electrocatalysts, two different carbon xerogels were synthesized adjusting each corresponding initial solution to different pH values, namely, 5.5 and 5.8. The determination of their textural and morphological properties by means of nitrogen physisorption evidenced notably higher development of mesoporosity and more compact structure (studied by means of scanning electron microscopy) in the case of

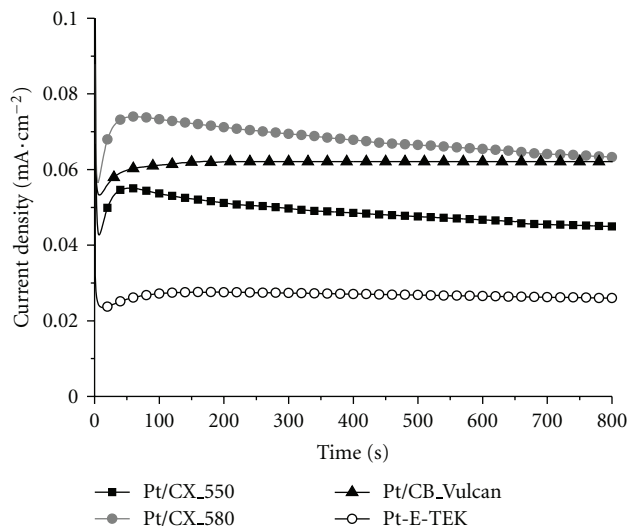


FIGURE 5: Current density-time curves recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at  $E = 0.60$  V versus RHE for Pt-supported and Pt-E-TEK catalysts.

the carbon xerogel synthesized at the highest pH. Both materials show higher surface areas than those measured for Vulcan XC-72R; however, the carbon xerogel synthesized at the lower pH showed an important contribution of microporosity and lower amount of mesopores than this commercial carbon black. Pt catalysts were synthesized using the carbon xerogels prepared and Vulcan XC-72R as supports. XRD analysis showed smaller Pt crystallite size in the case of the carbon xerogel possessing a more developed porous structure, that is, the one synthesized at higher initial pH. More developed porosity, concretely abundance of mesopores, resulted in an optimized impregnation of the carbon surface, contributing to a more adequate active-phase dispersion.

Electrochemical characterization showed similar tolerance towards CO poisoning for the catalysts prepared using the synthesized carbon xerogels and the analogous catalysts prepared using Vulcan XC-72R as supports. Among carbon xerogels, slight differences were observed with small contributions to CO oxidation at more negative potentials.

Methanol electrooxidation studied by voltamperometric analyses showed that current densities obtained were considerably higher in the case of the carbon-xerogel-based catalysts and the Pt/CB\_Vulcan catalyst, compared to the commercial Pt/E-TEK. Pt/CX\_580 showed the highest specific activity which may be a combination of both adequate metal dispersion and a highly developed mesoporous structure, that may favour reactants diffusion towards reactive sites.

In fact, methanol chronoamperometry showed higher initial current density in this case, although electrocatalytic activity soon decreased with time reaching similar current density values than CB\_Vulcan supported catalyst. At the beginning of the curves, the higher catalytic activity of the Pt/CX\_580 catalyst may be due to diffusional effects that are favoured for Pt/CX catalyst (given its higher mesopore structure when compared to Vulcan).

Nevertheless, at the sight of the results obtained in this work, it can be concluded that the more developed and mesopore-enriched porous structure of the carbon xerogel synthesized at a higher initial pH resulted in a more optimal utilization of the active phase and in an enhanced and promising catalytic activity in the electrooxidation of methanol, in comparison to analogous catalysts prepared using Vulcan carbon black as support and to commercially available Pt catalysts.

## Acknowledgments

The authors wish to thank “FEDER” and the Spanish MICINN for financial support MAT2008-06631-C03-01. M. E. Gálvez is indebted to the Spanish Ministry of Science and Innovation for its “Juan de la Cierva” postdoctoral grant.

## References

- [1] S. Wasmus and A. Küver, “Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 461, no. 1-2, pp. 14–31, 1999.
- [2] J. R. C. Salgado, E. Antolini, and E. R. Gonzalez, “Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 46, pp. 17767–17774, 2004.
- [3] E. Teliz, V. Díaz, R. Faccio, A. W. Momburu, and F. Zinola, “The electrochemical development of Pt(111)stepped surfaces and its influence on methanol electrooxidation,” *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, Article ID 289032, 9 pages, 2011.
- [4] Z. Cui, C. Liu, J. Liao, and W. Xing, “Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 27, pp. 7807–7811, 2008.
- [5] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P. V. Samant, and J. B. Fernandes, “Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells,” *Carbon*, vol. 44, no. 12, pp. 2516–2522, 2006.
- [6] D. Sebastián, J. C. Calderón, J. A. González-Expósito et al., “Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 18, pp. 9934–9942, 2010.
- [7] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, and M. J. Lázaro, “Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers,” *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 144–150, 2009.
- [8] L. Calvillo, M. J. Lázaro, E. García-Bordejé et al., “Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 169, no. 1, pp. 59–64, 2007.
- [9] N. Job, M. F. R. Pereira, S. Lambert et al., “Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels,” *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 2, pp. 160–171, 2006.
- [10] P. V. Samant, J. B. Fernandes, C. M. Rangel, and J. L. Figueiredo, “Carbon xerogel supported Pt and Pt-Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium,” *Catalysis Today*, vol. 102-103, pp. 173–176, 2005.

- [11] H. J. Kim, W. I. Kim, T. J. Park, H. S. Park, and D. J. Suh, "Highly dispersed platinum-carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Carbon*, vol. 46, no. 11, pp. 1393–1400, 2008.
- [12] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, and E. Chainet, "Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 350, pp. 88–96, 2004.
- [13] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, and P. Achard, "Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 9, pp. 2461–2470, 2008.
- [14] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 133–144, 2007.
- [15] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, and M. Mastragostino, "Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 578–586, 2007.
- [16] R. W. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 9, pp. 3221–3227, 1989.
- [17] H. T. Gomes, P. V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, and J. L. Faria, "Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B*, vol. 54, no. 3, pp. 175–182, 2004.
- [18] N. Job, A. Théry, R. Pirard et al., "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials," *Carbon*, vol. 43, no. 12, pp. 2481–2494, 2005.
- [19] M. Kim, J. N. Park, H. Kim, S. Song, and W. H. Lee, "The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 93–97, 2006.
- [20] B. Liu and S. Creager, "Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 1812–1820, 2010.
- [21] N. Job, M. F. R. Pereira, S. Lambert et al., "Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels," *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 2, pp. 160–171, 2006.
- [22] S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, "Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 101–114, 2003.
- [23] E. J. Zanto, S. A. Al-Muhtaseb, and J. A. Ritter, "Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 13, pp. 3151–3162, 2002.
- [24] N. Mahata, M. F. R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, and J. L. Figueiredo, "Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 324, no. 1–2, pp. 150–155, 2008.
- [25] C. Lin and J. A. Ritter, "Effect of synthesis PH on the structure of carbon xerogels," *Carbon*, vol. 35, no. 9, pp. 1271–1278, 1997.
- [26] L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Domínguez, J. A. Menéndez, and J. J. Pis, "Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 10–11, pp. 817–825, 2008.
- [27] N. Job, R. Pirard, J. Marien, and J. P. Pirard, "Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process," *Carbon*, vol. 42, no. 3, pp. 619–628, 2004.
- [28] A. S. Arico, S. Srinivasan, and V. Antonucci, "DMFCs: from fundamental aspects to technology development," *Fuel Cells*, vol. 1, pp. 133–161, 2001.
- [29] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, New York, NY, USA, 2006.
- [30] V. S. Bagotzky and Y. B. Vassilyev, "Mechanism of electrooxidation of methanol on the platinum electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 12, no. 9, pp. 1323–1343, 1967.
- [31] C. Alegre, L. Calvillo, R. Moliner et al., "Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon xerogels for direct methanol fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4226–4235, 2011.
- [32] B. Beden, C. Lamy, N. R. de Tacconi, and A. J. Arvia, "The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 4, pp. 691–704, 1990.
- [33] J. M. Feliu, J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, and J. Clavilier, "Electrochemical studies in sulphuric acid solutions of adsorbed CO on Pt (111) electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 296, no. 1, pp. 191–201, 1990.
- [34] G. García, J. A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, E. R. González, and E. Pastor, "CO tolerant catalysts for PEM fuel cells. Spectroelectrochemical studies," *Catalysis Today*, vol. 116, no. 3, pp. 415–421, 2006.
- [35] J. S. Ye, X. Liu, H. F. Cui, W. D. Zhang, F. S. Sheu, and T. M. Lim, "Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 3, pp. 249–255, 2005.
- [36] J. A. Poirier and G. E. Stoner, "Microstructural effects on electrocatalytic oxygen reduction activity of nano-grained thin-film platinum in acid media," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 2, pp. 425–430, 1994.
- [37] M. Watanabe, S. Saegusa, and P. Stonehart, "High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 271, no. 1–2, pp. 213–220, 1989.





Article

## Tailoring Synthesis Conditions of Carbon Xerogels towards Their Utilization as Pt-Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction (ORR)

Cinthia Alegre, David Sebastián, Estela Baquedano, María Elena Gálvez, Rafael Moliner and María Jesús Lázaro \*

Institute of Carbochemistry, CSIC-Spanish National Research Council, C/. Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain; E-Mails: cinthia@icb.csic.es (C.A.); dsebastian@icb.csic.es (D.S.); estela.baquedano@gmail.com (E.B.); megalvez@icb.csic.es (M.E.G.); rmoliner@icb.csic.es (R.M.)

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: mlazaro@icb.csic.es; Tel.: +34-976-733-977; Fax: +34-976-733-318.

Received: 6 August 2012; in revised form: 24 September 2012 / Accepted: 9 October 2012 / Published: 17 October 2012

---

**Abstract:** Carbon xerogels characterized by different textural, structural and chemical properties were synthesized and used as supports for Pt catalysts for the application in polymer electrolyte fuel cells. Synthesis conditions were varied in order to synthesize carbon xerogels following the sol-gel method. These included the reactants ratio (precursor/formaldehyde), the catalyst concentration (precursor/catalyst ratio) and type (basic and acid), the precursor type (resorcinol and pyrogallol) and the solvent (aqueous or acetone based). Stoichiometric mixtures of resorcinol and formaldehyde yielded well polymerized gels and highly developed structures. Slow gelation, favored by the presence of acetone as solvent in the sol and low catalyst concentration, resulted in higher polymerization extent with a highly mesoporous or even macroporous texture and more ordered structure, as evidenced by XPS and Raman spectroscopy. Small Pt particles of *ca.* 3.5 nm were obtained by using carbon xerogels characterized by an ordered surface structure. The specific activity towards the oxygen reduction reaction, *i.e.*, the limiting catalytic process in low temperature fuel cells, is significantly favored by highly ordered carbon xerogels due to a metal-support enhanced interaction. Nevertheless, surface defects favor the distribution of the metallic particles on the surface of carbon, which in the end influences the effectiveness of the catalyst. Accelerated degradation tests were conducted to evaluate catalyst stability under potential cycling conditions. The observed decay of

performance was considerably lower for the catalysts based on ordered carbon xerogels stabilizing Pt particles in a higher extent than the other xerogels and the commercial carbon black support.

**Keywords:** carbon; xerogel; platinum; catalyst; oxygen; reduction; reaction

---

## 1. Introduction

Since their introduction by Pekala in 1989 [1], resorcinol–formaldehyde gels have been extensively studied. Numerous articles have appeared in recent literature describing the great variety of synthesis and processing conditions which lead to the production of organic and carbon gels such as aerogels, cryogels or xerogels—differing in the gel drying process: supercritically, freeze drying (maintain original gel porous structure) or subcritically—as well as how these conditions affect the final texture and structure of these materials [2]. It is generally observed that subcritical drying, *i.e.*, conventional drying, may result in a substantial collapse of the porous structure of the initial organic gel, however, if the synthesis conditions are appropriately chosen and the gel is mechanically strong enough to withstand capillary pressures, conventional drying can be carried out without involving major changes in the structure of the organic material [2]. Moreover, due to the possibility of fine-tuning their textural properties during the sol–gel process employed for their preparation, these materials have attracted enormous attention, given that one may change the ratio of micro-, meso- and macropores and, accordingly, their specific surface areas over a wide range, in order to tailor any particular application [3,4].

In particular, the uniqueness of the textural properties of these synthesis-tailored carbon materials include high porosity (>80%), high surface area (400–1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and controlled pore size distributions (1 to 50 nm). These properties are fundamental requires in the application of carbon materials as supports in the preparation of catalytic systems, especially within the field of fuel cell technologies [5,6]. In fact, depending on the application, pore size distribution can play a definitive role in catalytic activity and stability. The presence of micropores has been reported to be efficient in hosting the active sites, *i.e.* in the preparation of iron based catalysts [7,8]. Moreover, pore structure in fuel cell electrodes affects mass transportation of fuel and exhausts, highly affecting the fuel cell performance [9]. Several studies point out the key importance of a macro- mesopore enriched porous structure in carbon materials for fuel cells mass transportation processes [9–11]. This fact stands out as a unique advantage of using carbon gels as electrocatalyst supports, moreover in comparison to the mostly microporous carbon blacks normally used in the preparation of the commercially available catalytic systems. For instance, Arbizzani *et al.* [12] developed PtRu catalysts, prepared by both chemical and electrochemical routes, on mesoporous cryo- and xerogel carbons. The specific catalytic activity of these catalysts was found to significantly increase; almost doubling the one measured using Vulcan carbon black instead, even in passive DMFC configuration. Job *et al.* [13] synthesized several platinum catalysts supported on different carbon xerogels and tested their activity in the oxygen reduction reaction (ORR), comparing their performance with that of analogous carbon aerogels' supported catalysts. They determined that some carbon xerogels supported catalysts presented comparable activities to carbon aerogels, and that the metal surface available for the oxygen reduction

reaction and the voltage losses due to diffusion phenomena strongly depend on the carbon pore texture. The same research group [14] further improved the catalysts synthesis method by using a strong electrostatic adsorption method and tested the catalysts as cathodes in PEM fuel cells. The cathode activity, expressed as a function of the mass of Pt involved, was found to double the one measured for the previously presented catalysts, prepared by impregnation with  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and reduction in aqueous phase by  $\text{NaBH}_4$ . Guilminot *et al.* [15] developed new nanostructured carbons through pyrolysis of organic aerogels, based on supercritical drying of cellulose acetate gels. These cellulose acetate-based carbon aerogels were activated by  $\text{CO}_2$  at 800 °C, subsequently impregnated with  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , and submitted to either chemical or electrochemical reduction. The oxygen reduction reaction kinetic parameters of the carbon aerogel supported Pt, determined from quasi-steady-state voltammetry, were comparable with those of Pt/Vulcan XC-72R. Liu and Creager [16] prepared Pt catalysts supported on carbon xerogels as electrodes for PEM fuel cells, determining that Pt/CX possessed slightly higher intrinsic catalyst activity at low current density (0.9 V cell voltage) given its slightly higher Pt particle size when compared to Pt/Vulcan-XC-72R. Cell performance (after normalization for Pt loading) at higher current densities was slightly higher for Pt/CX, what may reflect a possible lower mass transfer resistance in the case of using carbon xerogels as catalysts supports.

In the present work, different carbon xerogels (CXs) were prepared varying the synthesis conditions (reactant molar ratio, solvent, catalyst amount/type and precursor) in order to determine the particular role of the different textural, structural and chemical properties of the carbon xerogels. The activity towards the oxygen reduction reaction (ORR), occurring in the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells, as well as the resistance to potential cycling degradation was evaluated for the carbon xerogel-supported Pt electrocatalysts.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Influence of Synthesis Conditions in the Textural Properties of Carbon Xerogels

Though it will be further on described in detail within the experimental section, note that the synthesized carbon xerogels were labelled as follows: CX stands for carbon xerogel, followed by an identifying number and the main variable changed in its synthesis. For instance: CX-1-RF-25, stands for a carbon xerogel prepared under a resorcinol/formaldehyde molar ratio = 0.25. Carbon xerogels named as CX-4-RC-50-Ac. or CX-5- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , were synthesized under resorcinol/catalyst molar ratio = 50, using acetone as solvent and sulphuric acid as catalyst, respectively. Carbon xerogels followed by RC-800-W or RC-1500-W represent carbon materials synthesized with a resorcinol/catalyst molar ratio = 800 or 1500, and water (W) as solvent. Vulcan XC-72C carbon black, denoted C-Vulcan, was also used in the preparation of analogous catalytic systems.

Table 1 shows the values of BET surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), micropore volume ( $V_{\text{micro}}$ ), mesopore volume ( $V_{\text{meso}}$  BJH), total pore volume ( $V_{\text{pore } p/p_0 \approx 1}$ ), as well as mean pore diameter, derived from the  $\text{N}_2$  adsorption isotherms acquired for the carbon xerogels prepared under different synthesis conditions. The results obtained in this textural characterization confirm that carbon materials of diverse porous structures can be obtained by modifying parameters such as the precursor to formaldehyde molar ratio (P/F), the amount and type of catalyst and solvent employed. The assorted values of surface area

obtained, ranging from 176 to 554 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, clearly indicate that carbon xerogels possess different degrees of porous structure development, resulting in materials with very different pore size distribution.

**Table 1.** Surface area and pore volumes obtained from N<sub>2</sub> adsorption isotherms for the carbon xerogels prepared.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{meso BJH}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{pore } p/p_0 \approx 1}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mean pore size (nm)
CX-1-RF-25	554	0.09	0.82	0.93	8.9
CX-2-RF-50	534	0.12	0.95	1.07	11.7
CX-3-RF-100	176	0.10	0.00	0.10	3.4
CX-4-RC-50-Ac	425	0.19	0.16	0.39	10.9
CX-5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390	0.21	0.01	0.23	2.6
CX-6-RC-800-W	528	0.14	1.66	1.79	23.1
CX-7-RC-1500-W	405	0.22	0.04	0.27	11.6
CX-8-Pyrogallol	234	0.12	0.01	0.14	24.0
C-Vulcan	224	0.04	0.46	0.47	11.0

Carbon xerogels CX-1-RF-25, CX-2-RF-50 and CX-3-RF-100 were prepared using different resorcinol to formaldehyde molar ratios. Moving to R/F (resorcinol/formaldehyde) molar ratios lower than the stoichiometric value of 0.5, results in excess formaldehyde and, thus, increased reactant dilution, which yields higher polymeric particle sizes near the gelation limit [2]. Thus, upon drying, the gel structure partially collapses, resulting in a material, CX-1-RF-25, possessing lower mean pore size and lower mesopore,  $V_{\text{BJH}}$ , pore volume, in comparison to CX-2-RF-50, carbon xerogel synthesized using the stoichiometric molar ratio. Tamon and co-workers previously reported similar collapse of the mesopore structure, due to the presence of remaining formaldehyde after sol-gel polycondensation [17]. Further increasing R/F molar ratio up to a value of 1, *i.e.*, excess resorcinol, results in a carbon material, CX-3-RF-100, which is predominantly microporous. Tamon *et al.* described as well difficulties in drying the gel prepared using R/F = 1, due to incomplete gelation of the sol. Maldonado-Hódar *et al.* [18] reported lower surface areas and pore volume corresponding to pore diameter higher than 50 nm, for carbon aerogels synthesized using increasing R/F molar ratios. Final textural properties of the carbon xerogels are as well determined by the relative amount of catalyst in the sol. Catalysts act in fact as a buffer regulating the sol pH. In the case of using an alkaline catalyst, *i.e.*, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, it is generally considered that low P/C (precursor/catalyst) molar ratios result in small polymer particles (about 3–5 nm size) which are highly interconnected by large necks giving the gel a fibrous appearance. In contrast, high P/C molar ratios result in large polymer particles (16–200 nm diameter), yielding a carbon material of notably increased mesopore volume [2]. A low amount of catalyst, *i.e.*, high P/C ratios, means fewer nucleation sites in the sol for the growth of clusters, which thus form a less branched network and will persist longer in the nucleation regime, leading to less compact gels [19,20]. In this sense, CX-6-RC-800-W, synthesized using P/C = 800, possesses higher mesoporous volume and shows increased mean pore size in comparison to CX-2-RF-50, prepared at P/C = 50. However, further increase of P/C molar ratio from 800 to 1500 leads to a carbon xerogel, CX-7-RC-1500-W, of increased micropore volume, with almost no contribution of mesopores, in comparison to the materials synthesized at P/C values of 50 and 800, most probably due to the presence of wide pores (>300 nm),

or macropore-enriched structure. On the other hand, employing an acid catalyst— $\text{H}_2\text{SO}_4$ —in the synthesis of these materials, see CX-5- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , results in faster gelation [2], leading to a highly cross-linked and thus more dense structure which yields a completely microporous carbon material. Solvent type, *i.e.*, using acetone instead of water: compare CX-4-RC-50-Ac to CX-2-RF-50, the latter synthesized using  $P/C = 50$  and water as solvent, results in a more controlled evaporation due to lower surface tension of acetone in comparison to water. Moreover, most probably the presence of acetone in the media slows down the gelation rate yielding higher primary particle size less compact gel, to a much lesser extent, but having a similar effect than the increase in  $P/C$  ratio. The carbon xerogel synthesized using pyrogallol as precursor, instead of resorcinol, CX-8-Pyrogallol, possesses a poorly developed porous structure, as previously reported by El Mir *et al.* [21].

## 2.2. Influence of Synthesis Conditions in the Structural Properties of Carbon Xerogels

Figure 1 shows the C 1s band in the XPS spectra acquired for the different carbon xerogels prepared. These C 1s bands were deconvoluted into five components [22]. The contribution at 284.5–284.6 eV can be ascribed to the presence of C–C bonds in graphitic carbon. A peak at *ca.* 284.9–285.3 eV is related to the presence of defects in the graphitic structure of the carbon material. Whereas, peaks at *ca.* 286.7 eV and 287.8 eV account for the presence of oxidized carbon, in the form of C–O and C=O species, respectively. Finally, a low intensity and broad band at *ca.* 290 eV is traditionally attributed to  $\pi$ - $\pi^*$  transition characteristic of pure graphitic samples, sometimes considered as an indirect measure of the graphitic character of carbon blacks. Many differences can be observed at the sight of the C 1s bands shown in Figure 1, which point to important dissimilarities among the prepared carbon materials, as a function of their particular synthesis conditions. In most cases, C–C peak at 284.5–284.6 eV is accompanied by a significant contribution corresponding to functionalized C; C–O and C=O peaks, in fact, generate a band which even appears as a separated peak, and not as a shoulder contribution to C–C signal, contrary to what could be expected in a relatively ordered carbon material, see for example Figure 1 h, C 1s band for Vulcan carbon black. These contributions corresponding to functionalized C can be due to incomplete or too fast and random gelation of the organic gel mixture, due either to reactant excess, to excess catalysts or to the use of acidic catalysts, leading to the presence of an important fraction of non-polymerized material which upon pyrolysis is transformed into amorphous/disordered/defected carbon. In this sense, the amount of catalyst employed within the synthesis seems crucial. CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W present C 1s bands with a marked C–C contribution, in comparison to CX-2-RF-50, moreover compared to CX-1-RF-25, CX-3-RF-100 or CX-5- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Raman spectra, shown in Figure 2, confirm the results obtained in the deconvolution of XPS C 1s signal of the synthesized carbon materials. Raman spectroscopy is a well-known technique revealing short-range structural order changes in carbon materials. A Raman spectrum of perfect graphite shows a single narrow first order peak at  $1580\text{ cm}^{-1}$  known as G band, ascribed to the stretching of C–C bonds in the hexagonal rings [23,24]. However, in imperfect graphite, G band is usually accompanied by another band at about  $1360\text{ cm}^{-1}$  known as D band that has been normally associated to the presence of defects in the graphite structure, and thus known as “defect band”. The variation in the position, width and relative intensities of D and G bands in Raman spectra are therefore characteristic

of structural differences in carbon materials. In this sense, it is well-known that the position of G band is shifted to higher frequencies, the width of D band increases and the intensity ratio  $I_D/I_G$  raises as the short-range structural order in graphite decreases. Spectra obtained for the various carbon xerogels considered in this work are presented in Figure 2. All the carbon materials show a wide D band, whose intensity is relatively similar to that of G band, shifted in all cases to higher frequencies around  $1585\text{--}1595\text{ cm}^{-1}$ . Relative intensity of these bands,  $I_D/I_G$ , is however lower for CX-4-RC-50-Ac and, more evidently, in the case of CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W. The low amount of catalyst used in the synthesis of this two carbon materials resulted, as explained before, in slower gelation, less dense and lower cross-linked but highly polymerized organic gel, which upon pyrolysis yields a slightly more organized carbon material presenting a lower number of structural defects.

**Figure 1.** XPS C 1s band and deconvolution for the different carbon xerogels prepared (a–h), and Vulcan carbon black (h).

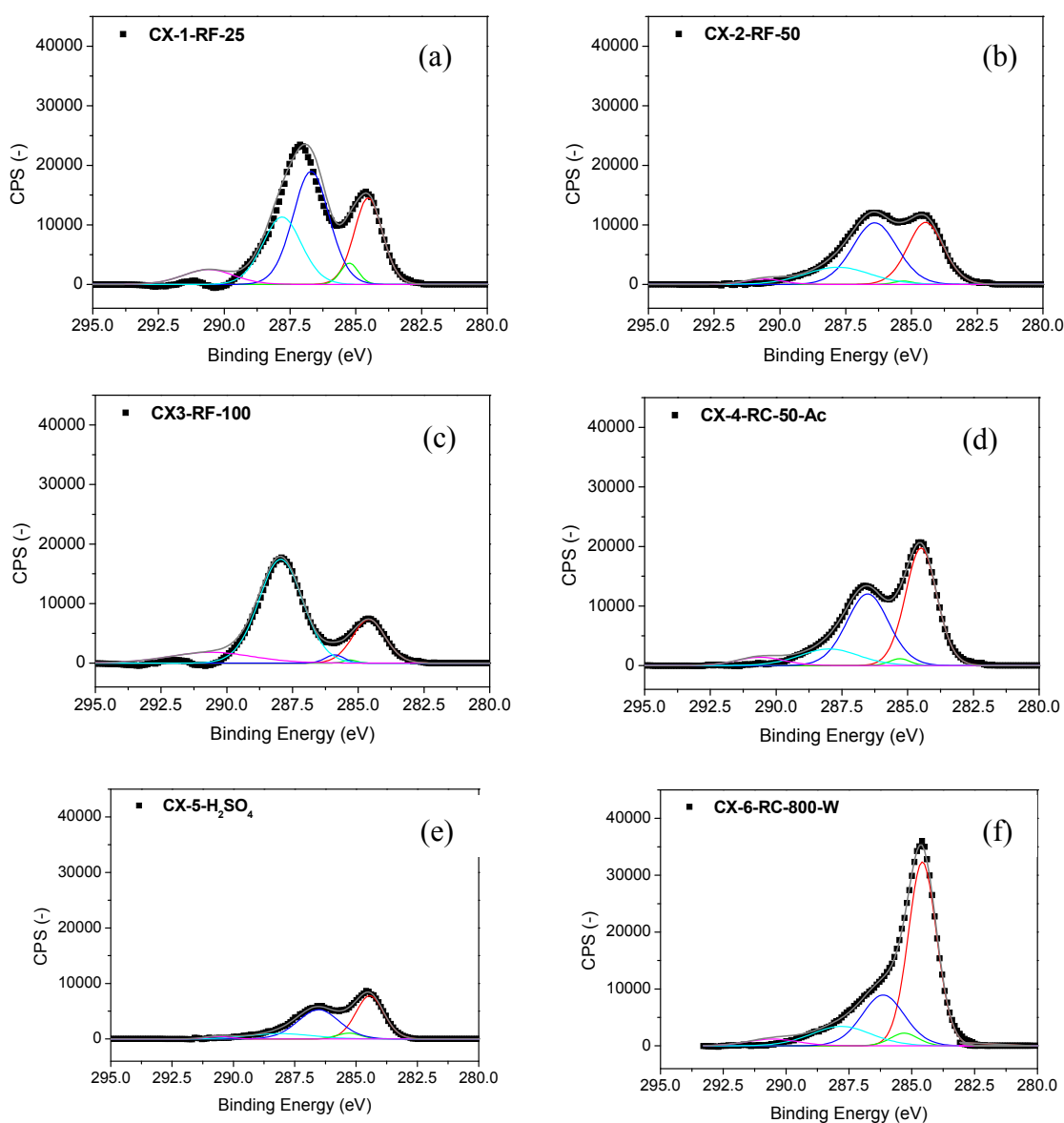
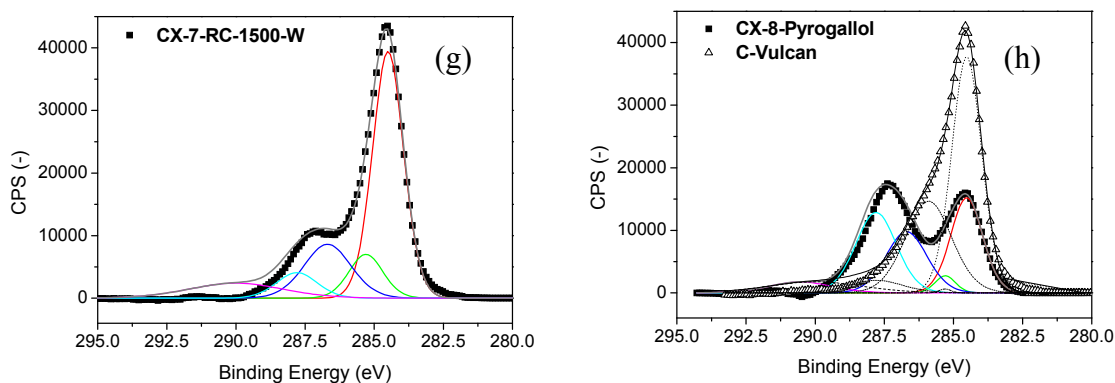
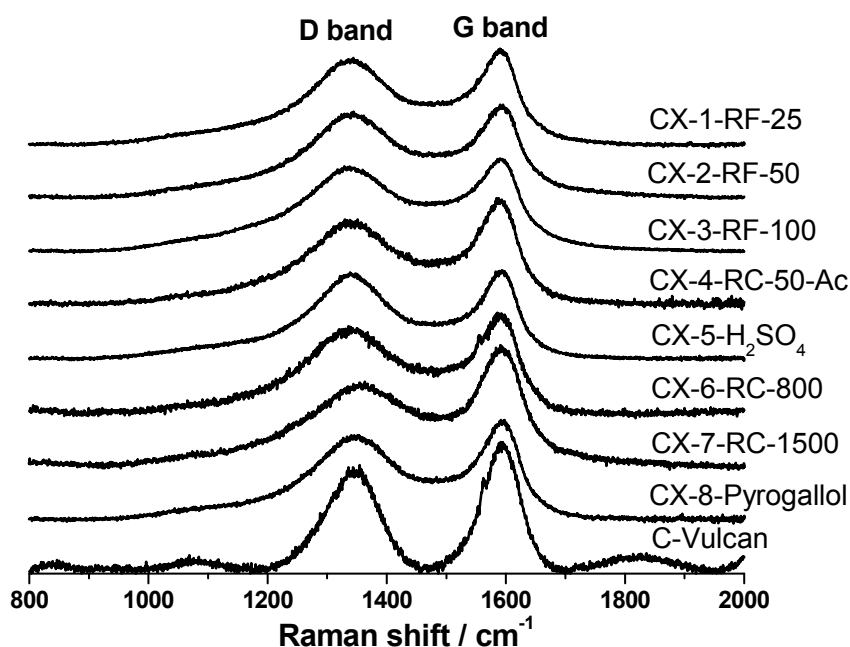


Figure 1. Cont.



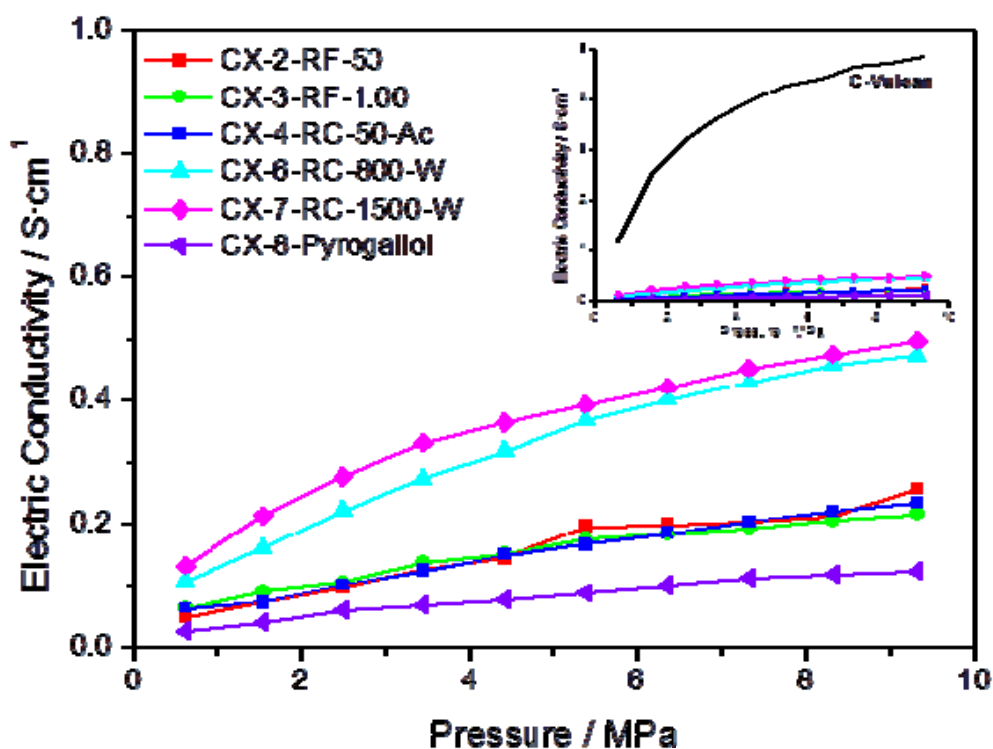
**Figure 2.** Raman spectra acquired for the synthesized carbon xerogels and Vulcan carbon black.



Further evidence on the higher degree of ordering in some of the synthesized materials can be gained through the measurement of their electrical conductivity. Figure 3 presents the conductivity measured, as a function of the applied pressure, for several carbon xerogels synthesized under different conditions. In agreement with the results obtained in the characterization of these materials by means of XPS and Raman spectroscopy, carbons CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W show higher conductivity within the pressure interval, pointing to a less defected structure. The inset in Figure 3 plots the conductivity measured for Vulcan carbon black, compared to the synthetic carbon materials, evidencing much higher conductivity for this carbon black than for any of the synthesized carbon xerogels, due to its well-known highly ordered structure, both in terms of short and long range order.



**Figure 3.** Electric conductivity vs. pressure for some of the prepared carbon xerogels; insert presents the conductivity of Vulcan carbon black as a function of the pressure, in comparison to the same series of carbon materials.



### 2.3. Surface Chemistry of the Carbon Materials

Table 2 shows the results of the deconvolution of the TPD profiles, as well as the oxygen content calculated both from TPD experiments and from the integration of XPS O 1s signal of the different carbon materials studied. The series of synthesized carbon xerogels slightly differ in their oxygen content, which is higher when calculated by means of XPS than out of TPD experiments, *i.e.*, TPD predicts O contents from 1.1 to 4.0% wt. whereas XPS allowed the calculation of O contents between 9.5 and 14.3% wt, as expected (XPS only accounts for the surface whereas TPD is a bulk technique), but following the same trend. It is worth noting that higher oxygen content was determined for the carbon xerogels synthesized using pyrogallol as precursor, CX-8-Pyrogallol, and those prepared using P/C ratio of 50. Increasing P/C to 800 and 1500, see CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W, results in somehow lower oxygen contents, in agreement as well with lower contribution of functionalized C in C 1s XPS signals determined for these materials. In comparison to the synthetic carbon xerogels, Vulcan carbon black possesses significantly lower oxygen content, 0.6% wt. according to TPD and 6.4% wt. according to XPS. With respect to the deconvolution of TPD profiles, no clear influence can be observed regarding the variation of the different synthesis parameters on the particular presence of oxygen surface groups of a certain type. Most of the carbon materials possess a surface enriched in thermally more stable carbonyl/quinone-type and phenolic groups, though in some cases the amount of strongly acidic carboxylic functionalities results remarkable, such as in the case of CX-2-RF-50, CX-8-Pyrogallol or CX-3-RF-100.

**Table 2.** Oxygen content from XPS and TPD, as well as surface oxygen groups composition obtained from the deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> TPD profiles for the carbon supports.

Carbon material	Oxygen content (% wt.)		Cbx *	Anh *	Lac *	Ph *	Cbn/Qn *
	XPS	TPD					
CX-1-RF-25	12.8	2.2	0.12	0.06	0.11	0.17	0.57
CX-2-RF-50	12.1	1.9	0.33	0.01	0.08	0.10	0.23
CX-3-RF-100	14.3	4.0	0.49	0.09	0.22	0.52	0.27
CX-4-RC-50-Ac	10.5	2.7	0.10	0.14	0.10	0.34	0.57
CX-5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.4	1.7	0.06	0.06	0.04	0.23	0.46
CX-6-RC-800-W	9.5	1.7	0.16	0.02	0.06	0.31	0.26
CX-7-RC-1500-W	9.7	2.4	0.08	0.09	0.05	0.25	0.75
CX-8-Pyrogallol	14.2	1.1	0.14	0.01	0.13	0.05	0.07
C-Vulcan	6.4	0.6	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00

\* **Cbx:** Carboxylic, **Anh:** Anhydride, **Lac:** Lactone, **Ph:** Phenolic, **Cbn/Qn:** Carbonyl/Quinone surface groups, in mmol/g.

#### 2.4. Solid-State Characterization of Pt-Catalysts

The different carbon xerogels synthesized were used as Pt-catalysts supports, in order to evaluate the influence of the carbon material textural and structural properties in the electrochemical performance of these catalysts in the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR).

Table 3 shows the results obtained in the textural characterization of the carbon xerogel and Vulcan carbon black supported Pt-catalysts. As previously described elsewhere [25], Pt is deposited mostly on the mesoporous structure of the carbon materials. Therefore, an important decrease of mesopore volume can be observed in most cases, amounting to almost 45% loss of mesopore volume,  $V_{\text{meso BJH}}$ , in the case of CX-6-RC-800-W. It is worth noting that in the case of Pt/CX-7-RC-1500-W and contrary to what could be expected, mesopore volume increases from 0.04 to 0.21 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> upon Pt loading. This increase is due to partial blockage of wide mesopores or macropores reaching a size lower than 300 nm. To a lower extent, this can be as well observed for CX-4-RC-50-Ac and CX-8-Pyrogallol. Still, generally, most of the catalysts maintain an adequately developed porous structure after the deposition of the active phase, moreover in comparison with the analogous catalyst prepared using Vulcan carbon black as support.

XPS was used to identify the oxidation state of Pt on the surface of the different catalysts prepared. Pt 4f core level region was curve fitted to three sets of spin-orbital doublets, namely accounting for 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> peaks. Contributions at 71.4, 72.7 and 75.1 eV, and 74.8, 76.1 and 78.4 eV, were assigned to Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> (PtO) and Pt<sup>4+</sup> (PtO<sub>2</sub>) oxidation states, respectively, based on the existing literature on XPS studies of carbon-based Pt and PtRu catalysts [26–28]. Full-width at the half-maximum, FWHM, and relative intensities of such species are presented in Table 4. For most catalysts, Pt<sup>0</sup> was found to be the predominant species on their surface. There is, however, an important contribution of oxidized Pt<sup>2+</sup>, as well as of Pt<sup>4+</sup>. Lower amount of Pt<sup>0</sup> can be found, according to XPS, in the catalysts prepared using the supports CX-1-RF-25, CX-2-RF-50 and CX-3-RF-100. The more difficult and less

effective Pt deposition in such cases can be ascribed to the poorly developed and defect-full structure of these series of carbon materials, as well as to the increased presence of carboxylic groups on their surface. Surface chemistry must in fact play a decisive role during the impregnation process. Indeed, the catalyst prepared using the carbon xerogel CX-5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, possessing the lower amount of carboxylic functionalities on its surface, see TPD deconvolution in Table 2, presents an increased presence of reduced Pt, the highest of this series, 73.6%, in comparison to 43.5% determined for Pt/CX-3-RF-100.

**Table 3.** BET surface area and pore volumes obtained from N<sub>2</sub> adsorption isotherms for the Pt-catalysts prepared.

Carbon xerogel	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{meso BJH}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{pore } p/p_0 \approx 1}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mean pore size (nm)
Pt/CX-1-RF-25	476	0.08	0.76	0.84	10.9
Pt/CX-2-RF-50	472	0.13	0.71	0.84	10.0
Pt/CX-3-RF-100	-	-	-	-	-
Pt/CX-4-RC-50-Ac	306	0.14	0.18	0.33	11.6
Pt/CX-5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-
Pt/CX-6-RC-800-W	380	0.14	0.94	1.08	23.5
Pt/CX-7-RC-1500-W	314	0.14	0.21	0.38	11.6
Pt/CX-8-Pyrogallol	116	0.06	0.03	0.10	23.2
Pt/C-Vulcan	173	0.03	0.35	0.38	11.9

- Not available.

**Table 4.** Deconvolution of XPS Pt 4f<sub>7/2</sub> signal for the different catalysts prepared.

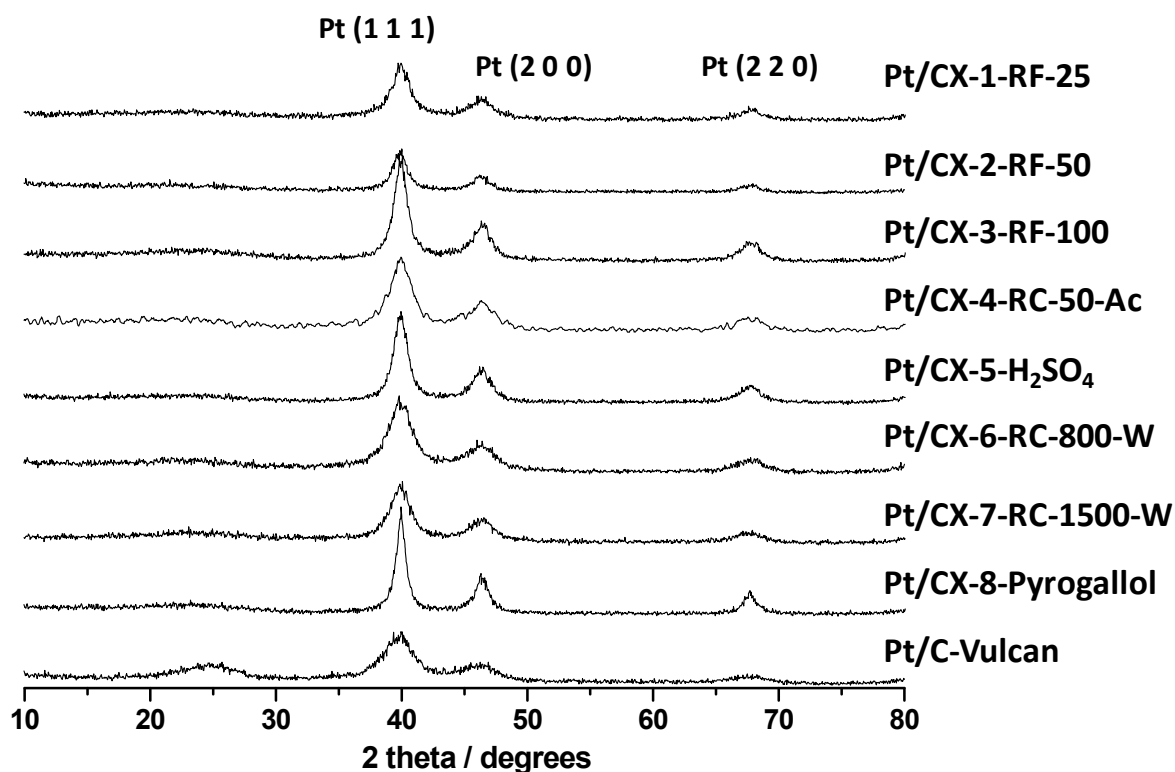
Catalyst	Pt 4f <sub>7/2</sub>			
	Species	B.E. (eV)	FWHM (eV)	Intensity (%)
Pt/CX-1-RF-25	Pt	71.4	1.5	48.0
	PtO	72.8	2.4	41.2
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	10.8
Pt/CX-2-RF-50	Pt	71.3	1.5	40.1
	PtO	72.9	2.4	45.3
	PtO <sub>2</sub>	75.0	3.2	14.6
Pt/CX-3-RF-100	Pt	71.3	1.5	43.5
	PtO	72.9	2.4	33.2
	PtO <sub>2</sub>	75.0	3.2	23.3
Pt/CX-4-RC-50-Ac	Pt	71.4	1.5	57.8
	PtO	72.7	2.4	37.6
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	4.6
Pt/CX-5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pt	71.4	1.5	73.6
	PtO	72.7	2.5	22.8
	PtO <sub>2</sub>	75.0	3.2	3.6

Table 4. Cont.

Catalyst	Pt 4f <sub>7/2</sub>			
	Species	B.E. (eV)	FWHM (eV)	Intensity (%)
Pt/CX-6-RC-800-W	Pt	71.5	1.5	65.6
	PtO	72.7	2.4	26.8
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	7.6
Pt/CX-7-RC-1500-W	Pt	71.5	1.5	66.8
	PtO	72.7	2.4	16.3
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	16.9
Pt/CX-8-Pyrogallol	Pt	71.5	1.5	66.6
	PtO	72.7	2.4	30.2
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	3.2
Pt/C-Vulcan	Pt	71.5	1.5	59.2
	PtO	72.7	2.4	27.9
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	12.9

X-ray diffraction patterns of the various catalysts are shown in Figure 4. Platinum showed face centered cubic structure. Pt crystal sizes were calculated from the Pt (220) peak broadening and applying the Scherrer's equation, and the values are reported in Table 5. Small Pt particles of about 3.5 nm were obtained for the catalysts based on CX-4-RC-50-Ac, CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W, this is, the carbon xerogels characterized by stoichiometric resorcinol/formaldehyde ratio. The rest of supports gave place to higher Pt crystal sizes of *ca.* 5 nm, and even higher in the case of the carbon xerogel based on pyrogallol as precursor (8.4 nm). It must be pointed out here that the platinum concentration was the same for all these catalysts, as determined by ICP-AES, evidencing that the differences encountered in crystal size may not be ascribed to different platinum loadings. Moreover, neither the BET surface area of the support nor the surface oxygen content explains this trend of Pt particle size. It must then be interpreted in terms of surface morphology and defects. It is well known that platinum nucleation and growth takes place preferentially at defect carbon sites [29]. Pt crystals became bigger in the case of carbon xerogel supports based on a higher density of defects, as evidenced by weaker C-C signal in C 1s XPS band and higher values of  $I_D/I_G$  determined by Raman spectroscopy, pointing to lower extent of polymerization resulting in a less ordered gel structure. The Pt crystal size for Vulcan carbon-black supported catalysts is also small and accordingly similar to those carbon xerogels with a low density of defects, *i.e.*, CX-4-RC-50-Ac, CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W.

According to the Pt crystal size of these catalysts, a selection was considered to investigate the electrochemical activity towards the oxygen reduction reaction (ORR). This reaction is governed by the Pt crystal size, showing a volcano-shaped curved with a maximum at approximately 3 nm, as demonstrated by Kinoshita [30]. For this reason, the catalysts showing a Pt crystal size close to 3.5 nm were chosen, this is, those based on CX-4-RC-50-Ac, CX-6-RC-800-W and CX-7-RC-1500-W supports as well as Vulcan carbon black-based catalyst.

**Figure 4.** Diffractograms obtained by XRD for the synthesized Pt catalysts.**Table 5.** Pt crystal size obtained by XRD and Pt concentration in the synthesized catalysts.

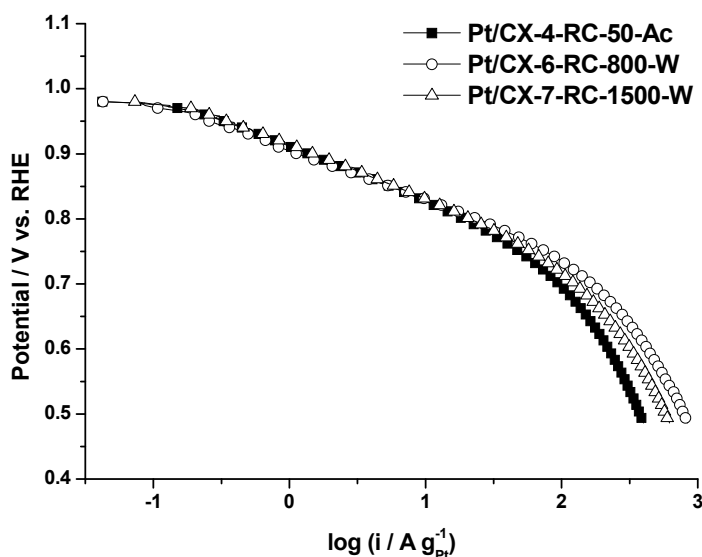
Catalyst	Crystal size (nm)	% wt. metal concentration
Pt/CX-1-RF-25	5.1	19.9
Pt/CX-2-RF-50	5.3	16.9
Pt/CX-3-RF-100	5.2	15.8
Pt/CX-4-RC-50-Ac	3.6	20.5
Pt/CX-5-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.2	23.5
Pt/CX-6-RC-800-W	3.6	17.9
Pt/CX-7-RC-1500-W	3.7	18.6
Pt/CX-8-Pyrogallol	8.4	21.7
Pt/C-Vulcan	3.4	16.7

### 2.5. Catalytic Activity towards ORR and Durability Tests

The catalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) was determined by polarization curves for the selected catalysts in a half-cell system under a continuous flow of pure oxygen, using 0.5 M sulfuric acid as electrolyte and at 25 °C. Figure 5 shows the polarization curves obtained for the three selected carbon xerogel based catalysts. It is worth to mention that the three of them present a very similar slope in the low current density region, this is, the activation controlled part of the polarization curve, although the catalytic activity at a determined potential value is maximized for the catalyst based on CX-6-RC-800-W. Similar slopes indicate that the oxygen adsorption mechanism is

essentially the same, corresponding to a Temkin type adsorption process, according to the values calculated from Tafel plots (approx. 70–80 mV dec<sup>-1</sup>), removing the contribution of ohmic drop. This electrokinetic parameter evidences the similar Pt particle size of approx. 3.6 nm and appropriate nanoparticles dispersion. Slight differences encountered at low current density are more evident at high current density (higher overpotential). The catalyst with the highest mass activity (A g<sup>-1</sup><sub>Pt</sub>) is the one based on CX-6-RC-800W, this is, the one based on xerogels with a high porosity development (Table 3). This support is characterized by a wide pore size (23.5 nm) in comparison with the other xerogels (11.6 nm) and the commercial support (11.9 nm) and also a high mesopore volume (0.94 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). These results highlight the importance of support morphology and porosity on the electrochemical activity, which may result a key parameter for the operation in a fuel cell cathode [5,6].

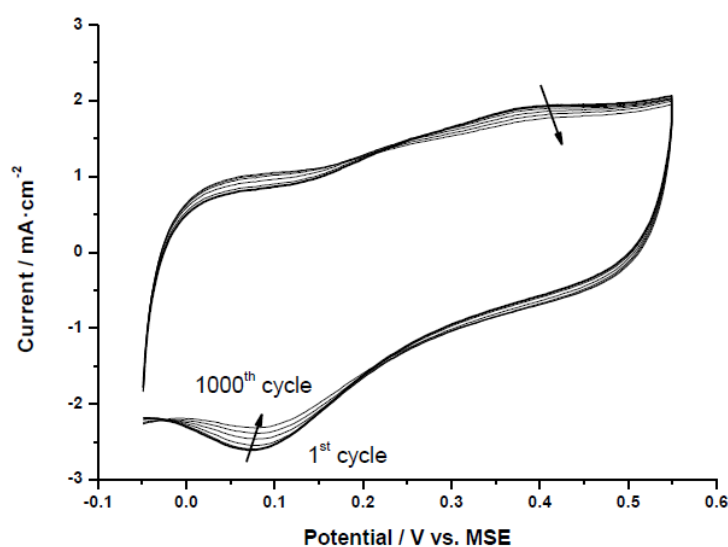
**Figure 5.** Polarization curves obtained in gas diffusion electrode, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, feeding pure oxygen to the backing layer and at 25 °C.



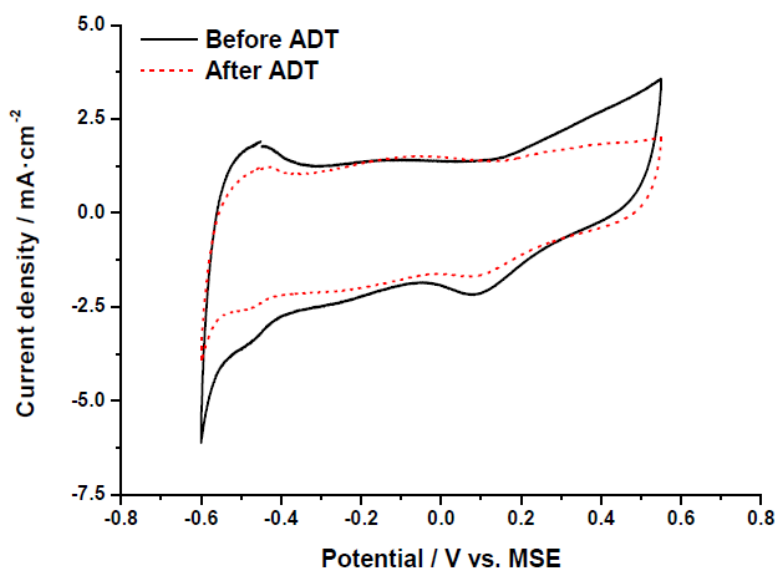
The selected Pt-catalysts were subjected to an accelerated test procedure to evaluate catalyst stability under potential cycling conditions. Figure 6 shows an example of accelerated degradation test (ADT) for the catalyst Pt/CX-4-RC-50-Ac. All the electrodes followed the same trend and are not included for simplicity. It can be clearly observed how the oxygen reduction peak (negative current peak at around 0.07 V vs. MSE) shifts to higher potentials and decreases in intensity during the cycling process (from the first cycle to the 1000th cycle as indicated by the arrows). This can be attributed to an increase of particle size with the consequent reduction of the electrochemically active surface area (ECSA), and an increase of the specific (or intrinsic) activity for oxygen reduction, as observed by Aricò and co-workers [31]. The decrease of the electrochemically active surface area is also evidenced in the cyclic voltammograms recorded at room temperature in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, represented in Figure 7. The hydrogen adsorption-desorption region, this is, the response at potentials between -0.60 and -0.40 V vs. MSE, clearly shows the change in the ECSA after the accelerated degradation test. It must be noted that as carbon xerogels present a relatively high BET surface area, the contribution of the double layer

capacitance to current values is significantly higher than that commonly obtained for carbon blacks with an approximately two-fold lower BET surface area. The appearance of a small oxidation-reduction response ( $-0.30$  to  $+0.05$  V vs. MSE) suggests the formation of oxygen groups on the surface of carbon support, which also indicates that the catalyst stability may be influenced not only by the Pt particle growth (presumably due to Ostwald ripening mechanism) but also by the corrosion of carbon support, which may lead to Pt particles instability. To individuate the contribution of both main degradation phenomena (Pt growth and carbon corrosion), XRD analysis may indicate the Pt crystal size growth, but the total amount of Pt in the corroded area of the electrodes is not high enough (less than  $20 \mu\text{g}$ ) to obtain reliable results. Future works with larger electrode areas will be performed to identify the degradation mechanisms.

**Figure 6.** Accelerated Pt degradation test by potential cycling for Pt/CX-4-RC-50-Ac, 1000 cycles in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  at room temperature.



**Figure 7.** Cyclic voltammetry (half-cell, nitrogen fed,  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) before and after accelerated degradation tests (ADT) for the catalyst Pt/CX-4-RC-50-Ac.



The electrochemical activity towards the ORR was evaluated by polarization curves in half-cell, as further described in the experimental section. Figure 8 shows the polarization curves for the catalyst Pt/CX-4-RC-50-Ac before and after the ADT, as an example. The same behavior was obtained for all the catalysts, indicating that, after the degradation, the catalytic activity decreases as a result of several phenomena (Pt particle growth, Pt loss, support corrosion, *etc.*). It must be pointed out that the values of mass activity have been obtained under flooded conditions, at room temperature and sulfuric acid, so these performances cannot be directly comparable to those obtained in polymer electrolyte fuel cells. To individuate the causes of this activity loss as well as to evaluate the catalytic activity as a function of the carbon xerogel properties, cyclic voltammetry and polarization curves were analyzed before and after the ADT.

**Figure 8.** Polarization curves (half-cell, oxygen fed, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C) before and after accelerated degradation tests (ADT) for the catalyst Pt/CX-4-RC-50-Ac.

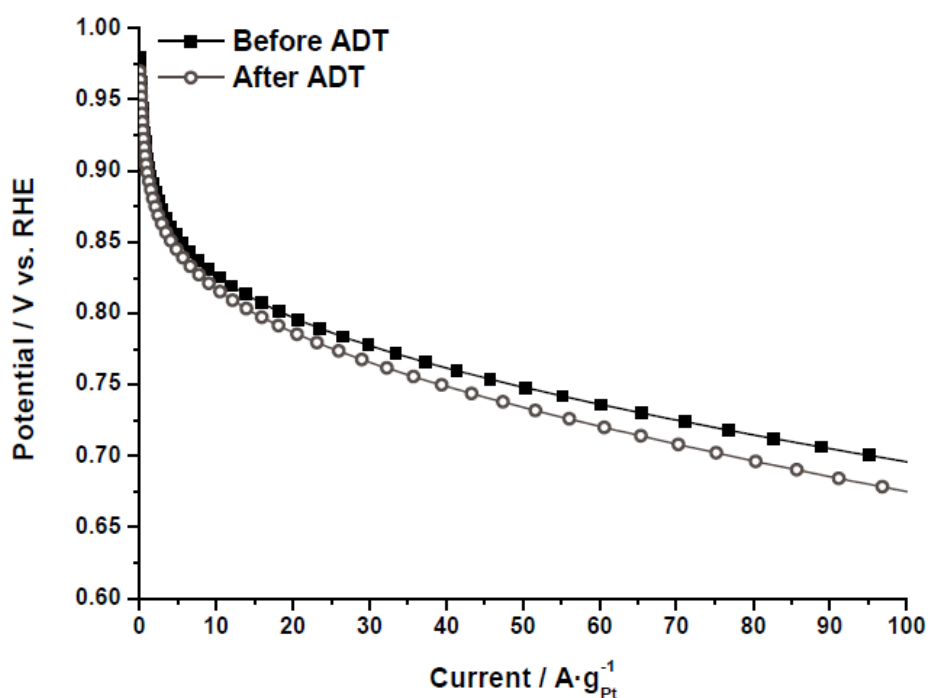


Figure 9 shows the values of ECSA before and after the degradation procedures. The highest ECSA was found for Vulcan as support and a clear tendency for the decrease of surface area from CX-4-RC-50-Ac to CX-7-RC-1500-W was observed. These results are interpreted in terms of the distribution of Pt particles on the support, as all of them present very similar Pt particle size as evidenced from XRD (Table 5) of about 3.5 nm, and similar metal concentration. Comparing carbon black and carbon xerogels, platinum dispersion is not favored by the BET surface area of the support but by the presence of a moderate concentration of surface functional groups that act as particle agglomeration centers rather than properly dispersing the metal particles [32]. However, the presence of surface defects on carbon xerogels seems to better distribute Pt particles on the surface. This is also evidenced in TEM observations. Representative TEM captions can be observed in Figure 10. The catalysts presented a unimodal Pt particle size distribution very close to that determined by XRD, but significant differences were encountered among them with respect to the distribution of particles. Whereas the catalyst based



on the less structured support, this is CX-4-RC-50-Ac presents a rather homogeneous distribution of particles, some agglomerates were formed, also evidenced by carbon surface not covered by Pt, with the increase of carbon ordering, in good agreement to the variation previously discussed of ECSA values.

After the degradation tests, the relative decrease of ECSA is the lowest for the sample based on the carbon xerogel with the highest ordering degree, this is, CX-7-RC1500-W where the ECSA not only does not decrease but it is slightly higher after the ADT. The ripening effect, this is, the dissolution and reprecipitation of Pt particles may cause an increase of metal available Pt atoms in surface which is in practice translated into the improvement of ECSA for this particular sample. Catalysts based on less ordered carbon xerogel supports experience a notably decrease of ECSA. This evidences the need of using ordering support surface to maximize Pt stability under severe cyclic potential corrosion.

**Figure 9.** Electrochemically active surface area (ECSA) before and after accelerated degradation tests (ADT).

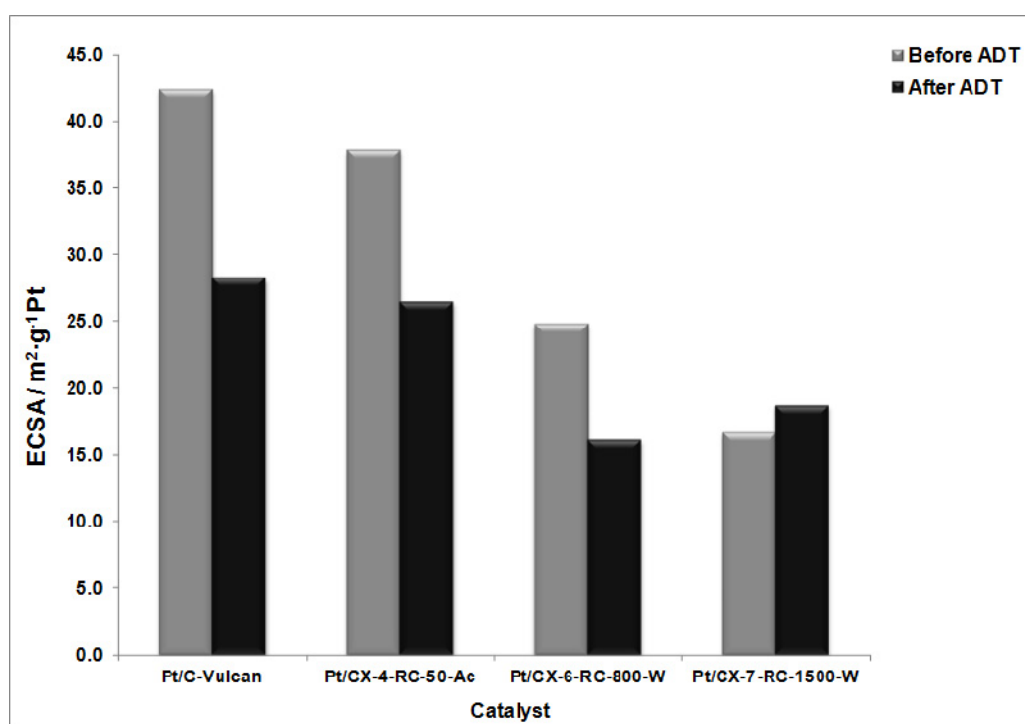
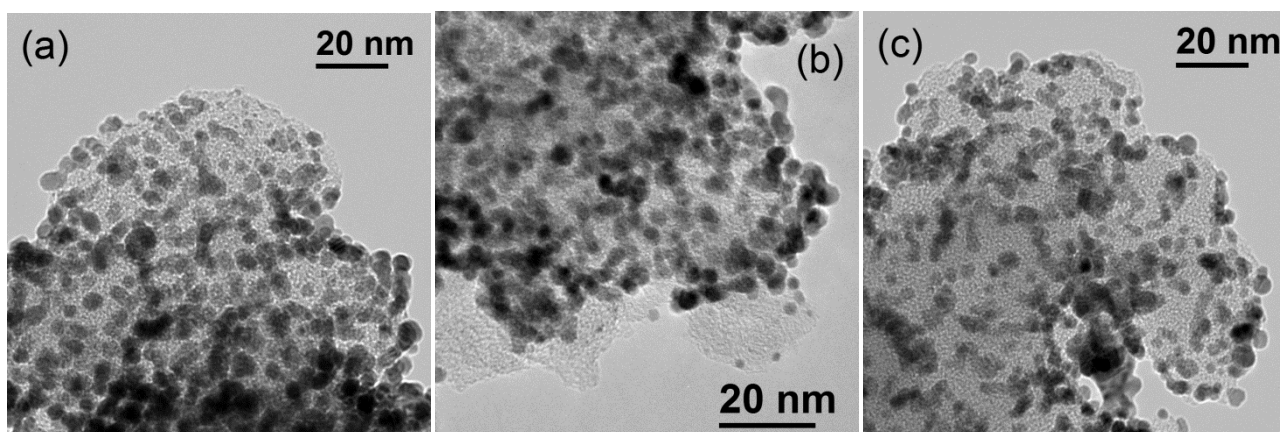


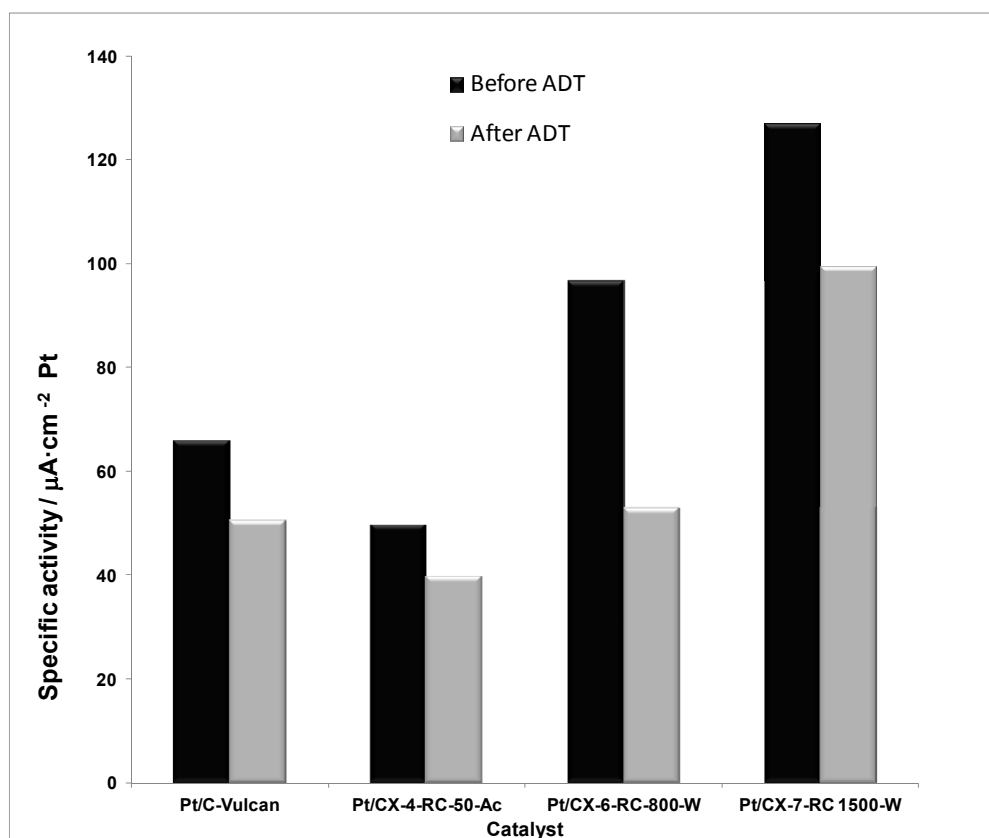
Figure 11 shows the specific or intrinsic activity for all the catalysts in the activation controlled region of the polarization curves, this is, at low current densities and/or high potential (0.80 V vs. RHE). The current values were normalized with respect to the Pt electrochemically active surface area obtained from the hydrogen desorption region in the cyclic voltammograms. According to the Kinoshita theory, the specific activity increases as the relative number of faceted (111) Pt atoms increases, which is directly related to the particle size. The higher the Pt particle size, the higher the specific activity. Nevertheless, the catalysts studied present very similar Pt particle size (*ca.* 3.5 nm), being slightly shifted in the right branch of the Kinoshita's volcano-shaped curve [30]. This suggests that the encountered differences in specific activity must be attributed to different metal-support interaction when varying the support features. Indeed, the specific activity progressively increases with the surface ordering of carbon xerogels, being maximized for the catalyst based on CX-7-RC-1500-W, characterized by a less defected structure, evidenced by means of XPS C 1s signal and Raman

spectroscopy. Moreover, the specific activity is almost two-fold higher for the catalyst based on CX-7-RC-1500-W compared to the catalyst based on the conventional carbon black (Vulcan). Pt oxidation state, see deconvolution of XPS Pt 4f<sub>7/2</sub> signal presented in Table 4, might be also playing a certain role, *i.e.*, Pt<sup>0</sup> content in these catalysts follows the same trend than their specific activity: 59.2% for Pt/C-Vulcan, 57.8% for Pt/CX-4-RC-50-Ac, 65.6% for Pt/CX-6-RC-800-W and 66.8% for Pt/CX-7-RC-1500.

**Figure 10.** Representative TEM micrographs of the various electrocatalysts (a) Pt/CX-4-RC-50-Ac (b) Pt/CX-6-RC-800-W and (c) Pt/CX-7-RC-1500-W.

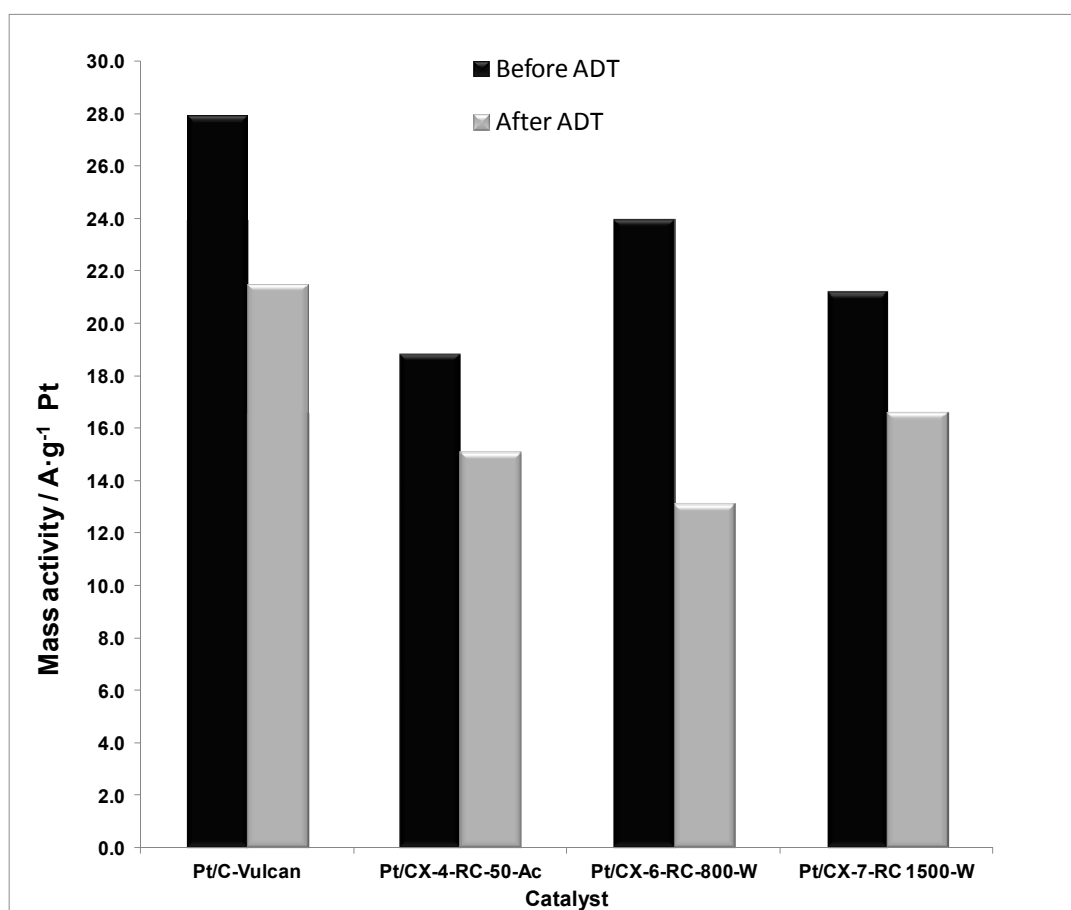


**Figure 11.** Specific activity at 0.80 V vs. RHE (half-cell, oxygen fed, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C) before and after accelerated degradation tests (ADT).



The mass activities, this is, the current values normalized by the Pt mass content, are reported in Figure 12. As a result of combining the effect of ECSA and specific activity, the mass activity is maximized when using a carbon xerogel with intermediate properties. This is the case of CX-6-RC-800-W. On one hand, the electrochemical surface area is favored by using carbon xerogels characterized by a higher density of surface defects, which may presumably favor the average number of Pt active sites for the electroreduction of oxygen. On the other hand, the low electrochemical surface area is in part compensated by a high specific activity. The ordering degree of carbon favors the metal-support interaction, as evidenced by XPS results, considerably increasing the intrinsic activity. As a result, carbon xerogels with intermediate properties result of high interest for both distribution of particles and activity reasons.

**Figure 12.** Mass activity at 0.80 V vs. RHE (half-cell, oxygen fed, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C) before and after accelerated degradation tests (ADT).



When considering the relative activity loss after ADT procedures, the catalyst based on the carbon xerogel with high ordering degree presented the lowest loss of activity, attributed both to the slight increase of electrochemical surface area and the stabilization of Pt particles as evidenced from the lower relative loss of specific activity. Consequently, the appropriate carbon support must not be selected only in terms of its initial activity, but considering also the expected life-time of the fuel cell.

### 3. Experimental Section

#### 3.1. Carbon Xerogel Synthesis

Resorcinol (1,3-dihydroxybenzoic acid)-formaldehyde organic gels were synthesized following the sol-gel method originally proposed by Pekala *et al.* [1]. Two different precursors, resorcinol and pyrogallol, and two different catalysts,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , were used. The molar ratio precursor (P)/formaldehyde (F) was modified in the synthesis of the different xerogels, as well as the molar ratio precursor (P)/catalysts (C). Either deionized water or acetone, were used as solvents. Table 6 shows the different synthesis parameters used for each of the carbon xerogels prepared. Briefly, reactants were mixed in the corresponding amounts and, after 30 min stirring, were poured in closed vials, and kept for 24 h at room temperature. The vials were then placed in a muffle at 50 °C for the next 24 h. Finally, temperature was increased up to 85 °C and maintained during 120 h curing time. Hydrogels were subcritically dried in an oven for 5 h at 65 °C and 5h at 110 °C. Pyrolysis of the xerogels thus obtained was carried out in a tubular furnace at a temperature of 800 °C for 3 h under a  $\text{N}_2$  flow of 100 mL/min.

**Table 6.** Carbon xerogel synthesis parameters.

Sample name	Precursor	P/C <sup>(1)</sup>	P/F <sup>(2)</sup>	Catalyst	Solvent
<b>CX-1-RF-25</b>	Resorcinol	50	0.25	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water
<b>CX-2-RF-50</b>	Resorcinol	50	0.50	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water
<b>CX-3-RF-100</b>	Resorcinol	50	1.00	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water
<b>CX-4-RC-50-Ac</b>	Resorcinol	50	0.50	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Acetone
<b>CX-5-<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	Resorcinol	50	0.50	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Water
<b>CX-6- RC-800-W</b>	Resorcinol	800	0.50	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water
<b>CX-7- RC-1500-W</b>	Resorcinol	1500	0.50	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water
<b>CX-8- Pyrogallol</b>	Pyrogallol	0.33	0.33	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Water

(1) Precursor (P)/Catalyst (C) molar ratio;(2) Precursor (P)/Formaldehyde (F) molar ratio.

#### 3.2. Catalysts Preparation

Pt was deposited on the synthesized carbon xerogels and on Vulcan XC-72R carbon black (for comparison purposes) by means of impregnation and reduction with formic acid. The amount of metallic precursor ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w. Each carbon material was first dispersed in a 2 M  $\text{HCOOH}$  solution at 80 °C. Subsequently an aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma-Aldrich) was added dropwise. Finally catalysts were filtered, thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60 °C.

#### 3.3. Physico-Chemical Characterization

The textural and morphological features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of nitrogen physisorption at  $-196$  °C (Micromeritics ASAP 2020), scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-3400 N) and transmission electron microscopy (JEOL JEM-2000 FX II). Textural properties such as specific surface area, pore volume and pore size

distribution were calculated from each corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherms applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-plot methods. Raman spectra of carbon xerogels were obtained with a Horiba Jobin Yvon HR800 UV, using the green line of an argon laser ( $\lambda = 514.53$  nm) as excitation source. The carbon ordering degree was evaluated by means of the relative intensities of D (*ca.*  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) and G (*ca.*  $1590\text{ cm}^{-1}$ ) peaks. Electrical conductivity measurements were performed pressing the carbonaceous powder at 10 MPa as described elsewhere [32]. The electrical resistance was measured applying electrical currents up to 0.02 A. Surface chemistry of carbon supports was studied by temperature-programmed desorption. Such experiments were performed in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipment, under a flow of argon with a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  from  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  up to  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The amounts of CO and CO<sub>2</sub> desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography in a HP 5890 chromatograph with a thermal conductivity detector, packed columns Porapak N 10 ft and molecular sieve. These experiments give information about the surface oxygen groups created during the oxidation treatments. Acidic groups (carboxylic groups, lactones and anhydrides) are decomposed into CO<sub>2</sub> at low temperatures and basic and neutral groups (anhydrides, phenols and quinones) are decomposed into CO at high temperatures [33]. Gaussian function was used to fit each functional group contribution and the corresponding addition of Gaussian curves was fitted minimizing the square of the deviations by a numerical routine as described elsewhere [34]. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was used to determine the amount of metal deposited. Catalysts were as well characterized by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and using Cu-K $\alpha$  radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (2 2 0) peak for platinum. X-ray photoelectron spectrometry (XPS) analysis were performed using a ESCAPlus Omicron spectrometer equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, 150 W (15 mA, 10 kV) power, over an area of sample of  $1.75 \times 2.75$  mm. C 1s (280–295 eV), O 1s (526–540 eV) and Pt 4f (65–84 eV) signals were obtained at 0.1 eV step, 0.5 s dwell and 20 eV pass energy. Spectra were deconvoluted using CasaXPS software.

### 3.4. Electrochemical Experiments

Gas diffusion electrodes were prepared according to a procedure described elsewhere [35], consisting of carbon cloth backing, gas diffusion layer and the catalytic layer under study. To reduce the flooding effects in the sulfuric acid half-cell, a hydrophobic backing layer was used (LT 1200W ELAT, E-TEK). The catalytic layer was composed of 33 wt.% Nafion<sup>®</sup> ionomer and 67 wt.% catalyst, with a Pt loading of *ca.*  $0.10\text{ mg cm}^{-2}$  ( $\pm 0.02\text{ mg cm}^{-2}$ ).

Half-cell tests were carried out in a conventional thermostated three-electrode cell consisting on the gas diffusion electrode to be tested (working electrode), a mercury-mercurous sulfate reference electrode (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sat.) and a high surface coiled platinum wire as counter electrode. The electrode geometric area was  $0.2\text{ cm}^2$ , and a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution was employed as electrolyte. Gas (nitrogen or oxygen) was fed to the electrode backing layer during the tests. A  $\mu$ Autolab Metrohm potentiationstat/galvanostat was used to perform the measurements. Among the various methods reported in literature [36], an accelerated stress test has been selected for the evaluation of the catalysts resistance to degradation. It consists on a continuous potential cycling

between 0.6 and 1.2 V vs. RHE up to a total of 1000 cycles, feeding nitrogen to the electrode. The evaluation of the decay process was carried out by in situ electrochemical tests: cyclic voltamperometry (from 0.02 to 1.2 V vs. RHE) in nitrogen and polarization curves in pure oxygen.

#### 4. Conclusions

Carbon xerogels were synthesized varying several parameters within their preparation procedure, such as precursor to formaldehyde ratio, solvent, catalyst amount and type, as well as substituting resorcinol by pyrogallol as precursor. The carbon materials synthesized possess very different textural, structural and chemical features, which ultimately determined the characteristics and electrochemical behavior of the Pt catalysts prepared using them as supports. Synthesis conditions of the gels strongly influence the textural properties of the final carbon material. Non-stoichiometric mixtures of resorcinol and formaldehyde yielded partially polymerized gels of weak and poorly developed structure. Faster gelation in the presence of an acidic catalyst resulted in a too compact gel, with a low extent of development of its porous structure. Pyrogallol also resulted in a very dense and almost non-porous material. On the other hand, an increase in resorcinol/catalyst molar ratio resulted in slower gelation, higher polymerization extent resulting in highly mesoporous materials ( $P/C = 800$ ) or even macroporous ( $P/C = 1500$ ), which further presented less defected—a more ordered—structure, as evidenced by XPS and Raman spectroscopy. Similarly, the use of acetone as solvent led to slower gelation and more structured carbon materials, this synthesis parameter had a lower impact on carbon properties than the amount of catalyst. The synthesized materials also presented some differences in their surface chemistry. XPS deconvolution of Pt 4f band evidenced a negative influence of the presence of acidic carboxylic groups on the surface of the carbon materials, on the effectiveness of the impregnation and reduction procedure. XRD evidenced higher Pt crystal size (5.1–8.4 nm) in catalysts prepared using the low polymerized and less ordered carbon xerogels, whereas Pt crystal sizes around 3.5 nm were measured for the carbon materials possessing lower concentration of defects in their structure.

With respect to the catalytic activity of these carbon xerogel-based Pt-catalysts in the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR), defects in the structure of the support favored Pt dispersion and resulted in higher values of electrochemically active surface area (ECSA), both before and after the accelerated degradation tests. On the other hand, more ordered supports resulted in higher values of specific activity, due to enhanced metal-support interaction when using carbon materials with a lower concentration of defects, which was most probably due to an increased presence of effectively reduced Pt on their surface. In terms of mass activity, however, carbon xerogels with intermediate properties resulted in higher activity and are interesting for both distribution of particles and activity reasons. With respect to catalysts stability upon the accelerated degradation tests, the catalyst based on the carbon xerogel with a high ordering degree presented the lowest loss of activity, due to enhanced stabilization of the metallic particles. Consequently, the appropriate carbon support must not be selected only in terms of initial activity, but after also considering the expected life-time of the fuel cell.

## Acknowledgments

The authors want to thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I+D+I, previously Spanish Ministry of Science and Innovation) and FEDER for financial support under the project CTQ2011-28913-C02-01. M.E. Gálvez is indebted as well to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaria de Estado de I+D+i) for her “Ramón y Cajal” contract.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
2. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
3. Gomes, H.T.; Samant, P.V.; Serp, P.; Kalck, P.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L. Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B* **2004**, *54*, 175–182.
4. Job, N.; They, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.N.; Beguin, F.; Pirard, J.P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* **2005**, *43*, 2481–2494.
5. Zeng, J.; Francia, C.; Dumitrescu, M.A.; Monteverde, A.H.A.; Ijeri, V.S.; Specchia, S.; Spinelli, P. Electrochemical Performance of Pt-Based Catalysts Supported on Different Ordered Mesoporous Carbons (Pt/OMCs) for Oxygen Reduction Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7500–7509.
6. Zeng, J.; Francia, C.; Gerbaldi, C.; Dumitrescu, M.A.; Specchia, S.; Spinelli, P. Smart synthesis of hollow core mesoporous shell carbons (HCMSC) as effective catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3087–3096.
7. Jaouen, F.; Lefevre, M.; Dodelet, J.P.; Cai, M. Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O<sub>2</sub> Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores? *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5553–5558.
8. Jaouen, F.; Proietti, E.; Lefevre, M.; Chenitz, R.; Dodelet, J.P.; Wu, G.; Chung, H.T.; Johnston, C.M.; Zelenay, P. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114–130.
9. Du, H.; Li, B.; Kang, F.; Fu, R.; Zeng, Y. Carbon aerogel supported Pt–Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells. *Carbon* **2007**, *45*, 429–435.
10. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 1–24.
11. Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
12. Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manferrari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M. Electrodeposited PtRu on cryogel carbon–Nafion supports for DMFC anode. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 826–830.

13. Job, N.; Marie, J.; Lambert, S.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P. Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49*, 2461–2470.
14. Job, N.; Lambert, S.; Chatenet, M.; Gommès, C.J.; Maillard, F.; Berthon-Fabry, S.; Regalbutto, J.R.; Pirard, J.P. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catal. Today* **2010**, *150*, 119–127.
15. Guilminot, E.; Fischer, F.; Chatenet, M.; Rigacci, A.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chainet, E. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization. *J. Power Sources* **2007**, *166*, 104–111.
16. Liu, B.; Creager, S. Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1812–1820.
17. Tamon, H.; Ishizaka, H.; Mikami, M.; Okazaki, M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon* **1997**, *35*, 791–796.
18. Maldonado-Hódar, F.J.; Ferro-García, M.A.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* **1999**, *37*, 1199–1205.
19. Sharma, C.S.; Kulkarni, M.M.; Sharma, A.; Madou, A. Synthesis of carbon xerogel particles and fractal-like structures. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 1536–1543.
20. Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J.P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* **2004**, *42*, 619–628.
21. Mir, L.E.; Kraiem, S.; Bengagi, M.; Elaloui, E.; Ouederni, A.; Alaya, S. Synthesis and characterization of electrical conducting nanoporous carbon structures. *Physica B* **2007**, *395*, 104–110.
22. Hernández-Fernández, P.; Montiel, M.; Ocón, P.; de la Fuente, J.L.G.; García-Rodríguez, S.; Rojas, S.; Fierro, J.L.G. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell. *Appl Catal. B* **2010**, *99*, 343–352.
23. Bustin, R.M.; Ross, J.V.; Rouzaud, J.N. Mechanisms of graphite formation from kerogen: Experimental evidence. *Int. J. Coal Geol.* **1995**, *28*, 1–36.
24. Lázaro, M.J.; Gálvez, M.E.; Artal, S.; Palacios, J.M.; Moliner, R. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 301–315.
25. Alegre, C.; Gálvez, M.E.; Baquedano, E.; Pastor, E.; Moliner, R.; Lázaro, M.J. Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 7180–7191.
26. Velázquez-Palenzuela, F.; Centellas, J.A.; Garrido, C.; Arias, R.M.; Rodríguez, E.; Brillas, P.-L. Cabot Structural properties of unsupported Pt–Ru nanoparticles as anodic catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *11*, 4399–4407.
27. Raman, R.K.; Shukla, A.K.; Gayen, A.; Hegde, M.S.; Priolkar, K.R.; Sarode, P.R.; Emura, S. Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 45–55.



28. De la Fuente, J.L.G.; Martínez-Huerta, M.V.; Rojas, S.; Hernández-Fernández, P.; Terreros, P.; Fierro, J.L.G.; Peña, M.A. Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 505–514.
29. Aricò, A.S.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L. *Metal-Support Interaction in Low-Temperature Fuel Cell Electrocatalysts in Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*; Wieckowski, A., Savinova, E.R., Vayenas, C.G., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2003; pp. 613–643.
30. Kinoshita, K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 845–848.
31. Aricò, A.S.; Stassi, A.; Modica, E.; Ornelas, R.; Gatto, I.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 525–536.
32. Sebastián, D.; Ruiz, A.G.; Suelves, I.; Moliner, R.; Lázaro, M.J.; Baglio, V.; Stassi, A.; Aricò, A.S. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Appl. Catal. B* **2012**, *115–116*, 269–275.
33. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389.
34. Sebastián, D.; Suelves, I.; Moliner, R.; Lázaro, M.J. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. *Carbon* **2010**, *48*, 4421–4431.
35. Baglio, V.; di Blasi, A.; Aricò, A.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L.; Nannetti, F.; Tricoli, V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5181–5188.
36. Borup, R.; Meyers, J.; Pivovar, B.; Kim, Y.S.; Mukundan, R.; Garland, N.; Meyers, D.; Wilson, M.; Garzon, F.; Wood, D.; *et al.* Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.

*4<sup>th</sup> International Seminar*  
*ADVANCES IN HYDROGEN ENERGY TECHNOLOGIES\_AHET*  
*November 2011, Viana do Castelo, Portugal*

**CARBON XEROGEL-BASED PT AND PTRU  
ELECTROCATALYSTS FOR DMFC: INFLUENCE OF THE  
CARBON SUPPORT'S FUNCTIONALIZATION**

C. ALEGRE<sup>1</sup>, M.E. GÁLVEZ<sup>1</sup>, E. BAQUEDANO<sup>1</sup>, R. MOLINER<sup>1</sup>, E. PASTOR<sup>2</sup>, M.J. LÁZARO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza (Spain)  
mlazaro@icb.csic.es; www.icb.csic.es

<sup>2</sup>Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife (Spain)  
epastor@ull.es; www.ull.es

**ABSTRACT:** A highly mesoporous carbon xerogel was prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde, using high resorcinol to sodium carbonate ratio. This carbon material was submitted to different oxidizing treatments in order to introduce new oxygen groups on its surface. The oxidizing agents were: diluted and concentrated HNO<sub>3</sub> and 5% oxygen. The carbon materials were used as supports for Pt and PtRu particles, deposited by impregnation and reduction with formic acid. Chronoamperometry was performed in order to study the activity of PtRu catalysts towards methanol oxidation (MOR). The catalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) for Pt catalysts was determined by polarization curves. For comparison purposes Pt and PtRu catalysts were prepared in an analogous way using Vulcan XC-72R carbon black as support. Carbon xerogels prepared presented a more developed and mesopore-enriched porous structure (both prior and after oxidation) when compared to the commercial carbon black support. Enhanced textural properties of these materials led to the preparation of highly active Pt and PtRu-catalysts, which showed enhanced activity in methanol oxidation and oxygen reduction, in comparison to the catalysts prepared using Vulcan XC-72R as support. Functionalization of the carbon support resulted in general in lower activity of the catalysts, due to less adequate metal dispersion, and textural properties, hindering reactants diffusion towards reactive sites.

**Keywords:** DMFC, carbon xerogel, Pt, PtRu catalysts, functionalization, MOR, ORR.

## 1. INTRODUCTION

Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) have been regarded as promising candidates for future energy-generation [1]. Nevertheless their performance is limited by serious drawbacks such as poor methanol oxidation kinetics and methanol crossover through the membrane. To improve the efficiency of DMFCs catalysts, several routes are pursued; one of them is the development of new carbon supports of high electric conductivity, high surface area (high mesoporosity) and adjustable surface chemistry [2], such as carbon nanofibers [3], carbon nanotubes [4], carbon xerogels and aerogels [4, 5], among others. The nature of the support, as well as the interaction between the former and the metal are extremely important, determining the final physicochemical properties of the catalyst, such as dispersion, stability and morphology of the metallic crystallites [4]. An important key factor in car-

bon materials is surface chemistry. The presence of a certain amount of surface oxygen groups can decrease the hydrophobicity of the carbon material, thus making its surface more accessible to the metal precursor during the impregnation with aqueous solution [6].

Since their introduction by Pekala in 1989 [7], resorcinol-formaldehyde aqueous gels have been extensively studied. The reason why these materials have attracted an enormous attention is the possibility of fine-tuning their textural properties during the sol-gel method employed for their preparation. Indeed, micro-macroporous, micro-mesoporous, microporous, or nonporous carbon materials can be obtained, the key variables being the pH and the dilution ratio of the precursors' solution as stated in [8].

In this work highly mesoporous carbon xerogels have been synthesized and submitted to different oxidation treatments.

These carbons have been used as supports for Pt and PtRu catalysts. The influence of the enhanced textural properties of these carbon materials along with the influence of the surface chemistry has been studied in order to evaluate its effect on the electrochemical performance of these catalysts towards MOR and ORR.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Synthesis and functionalization of carbon xerogels

Carbon xerogels were synthesized following the procedure previously described in detail [9]. Resorcinol, water, formaldehyde and sodium carbonate were mixed using a resorcinol/sodium carbonate (R/C) molar ratio of 800, and stoichiometric resorcinol/formaldehyde molar ratio, i.e., 0.5. It has been reported that using such high R/C ratios particularly leads to the preparation of highly porous xerogels [10]. After stirring, mixture was poured into closed vials, and cured for 24 hours at room temperature. Then vials were placed in an oven at 50°C for 24 hours. Finally temperature was risen up to 85°C and held for 120 hours. After ambient drying, pyrolysis of the organic gels was performed in a tubular furnace at 800°C for 3 hours under N<sub>2</sub> flow of 100 mL/min.

Carbon xerogels were subsequently subjected to different oxidation treatments: Liquid phase oxidation treatments were performed at room temperature using 2 M HNO<sub>3</sub> for 30 min, and concentrated HNO<sub>3</sub> (65 %) for 120 min. Gas phase oxidation treatment consisted of flowing through a bed of 1g of each carbon material, 200 ml/min of a mixture of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for 3 hours at 450°C. The oxidized carbon xerogels obtained were named as follows: CX-Nd, CX-Nc or CX-O<sub>2</sub> where CX stands for carbon xerogel, Nd denotes treatment under diluted nitric acid, Nc corresponds to carbon xerogels treated in concentrated nitric acid, and O<sub>2</sub> denotes that the treatment was performed using the 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture.

### 2.2. Catalysts preparation

Pt and PtRu particles were deposited on the synthesized carbon xerogels and on Vulcan XC-72R carbon black by means of impregnation and reduction with formic acid. The amount of metallic precursors (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> or H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>+RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O) was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w. Each carbon material was first dispersed in a 2M HCOOH solution at 80 °C. Subsequently, an aqueous solution of the metallic precursors (Sigma-Aldrich) was added stepwise. Finally catalysts were filtered, thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60°C.

### 2.3. Physico-chemical and electrochemical characterization

The textural features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of nitrogen physisorption at -196°C (Micromeritics ASAP 2020). Surface chemistry of carbon supports was studied by temperature-programmed desorption in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipment, under a flow of helium with a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup> from 150°C up to 1050°C. The amounts of CO

and CO<sub>2</sub> desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography in a HP 5890 chromatograph with a thermal conductivity detector, packed columns Porapak N 10 ft and molecular sieve. Catalysts were as well characterized by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer. Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of methanol was studied by chronoamperometry at room temperature in a cell with a three-electrode assembly and an AUTOLAB potentiostat-galvanostat. The counter electrode consisted on a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. Chronoamperometries were performed at 0.60 V vs in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. All the experiments were carried out at room temperature (25 ± 1 °C), and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g PtRu). For the study of the ORR, gas diffusion electrodes were prepared according to a procedure described elsewhere [11]. The catalytic layer was composed of 33 wt.% Nafion® ionomer and 67 wt.% catalyst, with a Pt loading of ca. 0.10 mg cm<sup>-2</sup> (±0.02 mg cm<sup>-2</sup>). Half-cell tests were carried out in a conventional thermostated three-electrode cell consisting on the gas diffusion electrode to be tested (working electrode), a mercury-mercurous sulfate reference electrode (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sat.) and a high surface coiled platinum wire as counter electrode. The electrode geometric area was 0.2 cm<sup>2</sup>, and a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution was employed as electrolyte. Gas (nitrogen or oxygen) was fed to the electrode backing layer during the tests. A µAutolab Metrohm potentiostat/galvanostat was used to perform the measurements.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Textural characterization of the carbon supports

Table 1 shows the textural parameters determined by means of N<sub>2</sub> adsorption, for the synthesized carbon xerogels, both unoxidized and submitted to oxidation treatments as well as for Vulcan carbon black. Carbon xerogels show high values of BET surface area, considerably higher than the one determined for Vulcan carbon black. These materials can be mainly considered as mesoporous carbons, with 89% of their pore volume corresponding to mesopores, and average pore sizes of 23.3nm. Carbon xerogels subjected to liquid phase oxidation with nitric acid, showed a slight decrease in BET surface area, especially when using concentrated nitric acid, due to partial collapse of their porous structures.

**Table 1.** Surface area, total, micropore and mesopore volumes, and average pore size for the synthesized carbon xerogels.

Carbon support	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (nm)
CX	528	1.79	0.15	1.64	23.3
CX-Nd	506	1.75	0.11	1.64	23.4
CX-Nc	441	1.79	0.14	1.65	23.0
CX-O <sub>2</sub>	604	1.82	0.16	1.66	22.3
Vulcan	224	0.47	0.01	0.46	11.0

In contrast, oxidation in the presence of 5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> leads to higher S<sub>BET</sub> values in all cases. Gas-phase oxidation results in the enlargement of micropores by means of partial gasification of the carbon material.

### 3.2. Oxygen functionalization of the carbon supports

Temperature programmed desorption experiments (TPD) for carbon xerogels synthesized, before and after the different oxidation treatments showed that untreated sample already contains 1.7% wt. oxygen. The largest creation of oxygen groups was obtained for carbon materials submitted to functionalization in the presence of concentrated nitric acid, yielding an oxygen content of 10.3% wt. Treatment in the presence of diluted nitric acid results in a milder surface oxidation, oxygen content around 2.1% wt., whereas gas phase oxidation 5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> yields an intermediate degree of functionalization, oxygen content of 5.9% wt. Deconvolution of the TPD CO and CO<sub>2</sub> evolution profiles evidenced that functionalization with nitric acid resulted in a remarkable increase in the concentration of carboxylic surface groups. In general, the amount of phenolic and carbonyl/quinone surface groups notably increases after functionalization, and in less extent lactones.

### 3.3. Characterization of the Pt and PtRu-catalysts

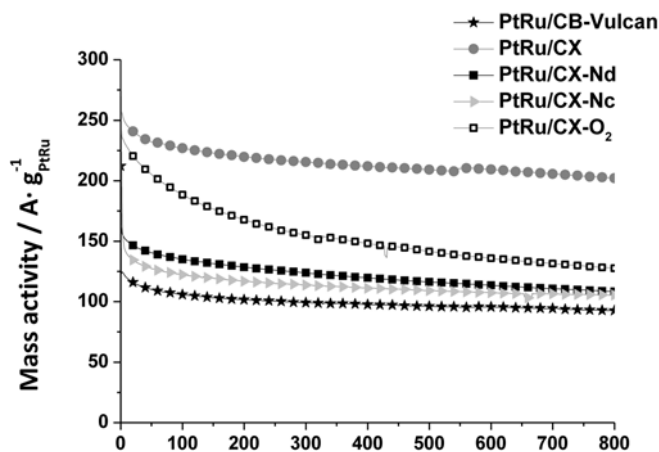
PtRu crystal sizes deduced from the XRD patterns acquired for the different catalysts, shown in Table 2, ranged from 2.5 to 4.6 nm. In the case of Pt catalysts, crystal sizes ranged from 2.4 to 5.7 nm, with the most functionalized support (CX-Nc) giving rise to the highest crystal size.

**Table 2.** Crystal size determined by XRD.

Catalyst	Crys.size (nm)	Catalyst	Crys.size (nm)
PtRu/CX	4.2	Pt/CX	3.6
PtRu/CX-Nd	4.4	Pt/CX-Nd	4.1
PtRu/CX-Nc	2.5	Pt/CX-Nc	5.7
PtRu/CX-O <sub>2</sub>	3.8	Pt/CX-O <sub>2</sub>	2.4
PtRu/CB-Vulcan	4.6	Pt/CB-Vulcan	2.9

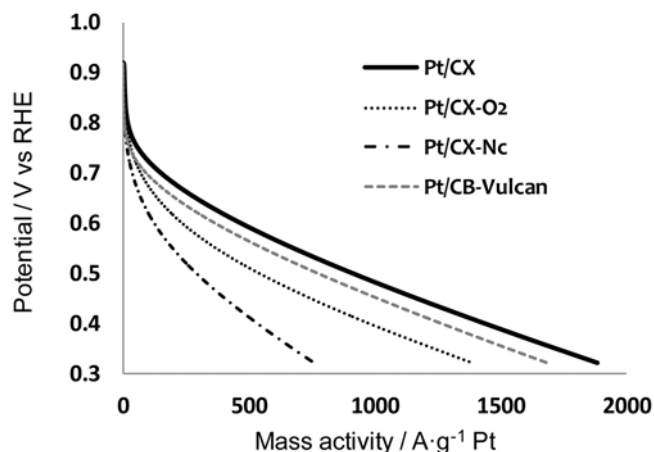
### 3.4. Electrochemical characterization and catalytic activity

The catalysts prepared using CX as support, either before or after functionalization, show higher current densities than the CB-supported one (Fig.1). Physico-chemical characterization showed lower metallic crystal sizes for PtRu/CX than for the catalyst prepared using the carbon black as support, resulting in a higher activity towards methanol electrooxidation (MOR) due to higher intrinsic catalytic activity. No positive influence of functionalization can be observed. This can be due to the unavoidable introduction of carboxylic groups (negatively charged) upon functionalization, specially using nitric acid, which may difficult the impregnation of carbon surface, considering that the metallic precursors employed are also negatively charged and so, repelled by those kind of groups.



**Fig. 1** Current density–time curves recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at E = 0.60 V vs. RHE.

The catalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) was determined by polarization curves for the selected catalysts in a half-cell system under a continuous flow of pure oxygen (Fig.2).



**Fig. 2.** Polarization curves obtained in gas diffusion electrode, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, feeding pure oxygen to the backing layer and at 25°C.

The highest catalytic activity for ORR is obtained for the Pt/CX catalyst, followed by the Pt/CB-Vulcan catalyst. Functionalization had a negative effect on the catalysts performance. In this case, it might be due to the more hydrophilic character of the functionalized supports, what causes the electrode to flood with water, and so a decrease in the performance. The catalyst supported on CX-Nd (curve not shown) presented a sharp decrease of its activity from the beginning of the experiment, probably due to an excessive flooding.

## 4. CONCLUSIONS

Catalysts supported on carbon xerogels presented higher catalytic activities towards MOR and ORR than an analogous catalyst supported on commercial carbon black, Vulcan XC-72-R, given the mesopore-enriched well developed porous structure of the carbon xerogel used as support. Functionalization had a negative effect, both in terms of particle agglomeration and crystal size, due to the high amount of acidic sur-

face oxygen groups, which also gave a hydrophilic character to the catalyst, what was detrimental for the ORR.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

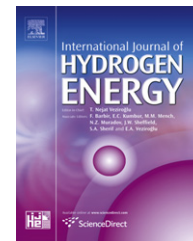
The authors gratefully acknowledge the financial support by the MICINN and FEDER through project CTQ2011-28913-C02-01.

#### REFERENCES

- [1] R.G. Allen, K. Scott. *J. Power Sources* 143 (2005) 142-149.
- [2] A.M. Zainoodin, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4606-21.
- [3] D. Sebastián, J.C. Calderón, J.A. González-Expósito, E. Pastor, M.V. Martínez-Huerta, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9934-94.
- [4] J.L. Figueiredo. *Carbon* 44 (2006) 2516-2522.
- [5] Kim H.J., Park H.S., Suh D.J. *Carbon* 46 (2008) 1393-1400.
- [6] M. A Fraga, E. Jordão, M. M. A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo. *J. Catal.* 209 (2002) 355-364.
- [7] RW. Pekala. *J Mater Sci* 24 (1989) 3221-3227.
- [8] N. Job, B. Heinrichs, F. Noville, J. Marien, J.P. Pirard, *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [9] C. Alegre, .E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7180-7191.
- [10] S. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101-114.
- [11] V. Baglio, A. Di Blasi, A.S. Aricò, V. Antonucci, P.L. Antonucci, F. Nannetti, V. Tricoli *Electrochim. Acta* 2005, 50, 5181-5188

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)

## Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation

C. Alegre<sup>a</sup>, M.E. Gálvez<sup>a</sup>, E. Baquedano<sup>a</sup>, E. Pastor<sup>b</sup>, R. Moliner<sup>a</sup>, M.J. Lázaro<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC), C./Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Universidad de La Laguna, Dpto. Química-Física, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38071 La Laguna (Tenerife), Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 September 2011

Received in revised form

28 October 2011

Accepted 8 November 2011

Available online 19 December 2011

#### Keywords:

Carbon xerogel

Functionalization

Surface oxygen groups

Pt-catalysts

Methanol electro-oxidation

### ABSTRACT

Highly mesoporous carbon xerogels (CXs) were synthesized using two different resorcinol to catalyst, R/C, molar ratios and functionalized with different oxidation treatments. The synthesized carbon materials were used as supports for Pt particles, deposited by impregnation and reduction in formic acid. Both carbon supports and the catalysts prepared were characterized by means of N<sub>2</sub> physisorption, scanning and transmission electron microscopy, temperature programmed desorption and X-ray diffraction. The electrochemical activity of the catalysts towards the oxidation of carbon monoxide and methanol was assayed by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. Textural characterization of the materials prepared evidenced more developed and mesopore-enriched porous structure for the carbon xerogel prepared using the highest R/C molar ratio. Enhanced textural properties of this material led to the preparation of highly active Pt-catalysts, which showed increased tolerance to CO and higher activity in methanol electro-oxidation, in comparison to Pt-E-TEK and the catalysts prepared in an analogous way using Vulcan XC-72R carbon black as support. Functionalization treatments resulted in enhanced dispersion, lower Pt crystal size and improved catalytic performance in the case of the catalysts prepared using the carbon xerogel possessing a less developed porous structure. Pt agglomeration was found to strongly determine the activity of the catalysts prepared. At high potentials, i.e. 1 V vs. RHE, the catalyst prepared using the carbon xerogel submitted to the most stringent oxidation treatment showed the highest specific peak activity towards methanol electro-oxidation, probably due to the positive influence of the presence of oxygen surface groups in Pt-carbon interaction, in spite of the higher agglomeration extent confirmed by TEM. On the other hand, at 0.60 V vs. RHE, highest activity towards methanol electro-oxidation was determined for the catalysts prepared using the non-functionalized carbon xerogel which can be explained in terms of enhanced reactant/product diffusion together with intrinsic higher catalytic activity due to lower Pt crystal size. In any case, the activity of this catalyst prepared using a carbon xerogel as support was found to be more than 2 times higher than the one determined for Pt/E-TEK, confirming the considerable improvement of the electrocatalytic system by means of optimization of the carbon support employed.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733 977; fax: +34 976 733 318.

E-mail address: [mlazaro@icb.csic.es](mailto:mlazaro@icb.csic.es) (M.J. Lázaro).

## 1. Introduction

Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) are regarded as promising candidates for power generation in practical applications ranging from portable power sources (for lap-tops, mobile phones, etc) to domestic and automotive electricity generation [1–3]. DMFCs make use of a liquid fuel, which can be easily stored and transported, making use of the already existing fuel distribution infrastructure. However their commercialization is still hindered by important technical challenges such as slow methanol oxidation kinetics in the anode [4,5]. To overcome this problem, research efforts are nowadays directed towards the obtaining of each time more active and resistant electro-catalysts, for cathode and anode [6], considering also partial or total substitution of Pt in these catalytic systems [7–10]. On the issue of improving electro-oxidation kinetics, present research focuses mainly on the development of high catalytic activity electrodes at low Pt content. One of the routes pursued is the development of new carbon supports of high electric conductivity, high surface area (high mesoporosity) and adjustable surface chemistry [11], such as carbon nanofibres [12], carbon nanotubes [13–15], carbon xerogels and aerogels [1,16–18], among others. Since their introduction by Pekala in 1989 [19], resorcinol–formaldehyde aqueous gels have been extensively studied. The reason why these materials have attracted an enormous attention is due to the possibility of fine-tuning their textural properties during the sol–gel method employed for their preparation. One may change the ratio of micro-, meso- and macropores and accordingly their specific surface areas over a wide range.

Surface chemistry has proven to be a key factor in carbon materials, leading to good performance when used as catalysts supports. Modification of surface chemistry can be achieved through different methods, and different surface functionalities containing heteroatoms such as O, N or S can be incorporated with different purposes. Concretely, oxygen surface groups can be incorporated to carbon surface by means of different treatments, i.e. reaction with oxidizing gases such as ozone, oxygen, nitrous oxide, nitric oxide, carbon dioxide, etc., or oxidizing solutions, such as nitric acid, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, etc [20,21]. It has been generally acknowledged that the presence of a certain amount of surface oxygen groups can decrease the hydrophobicity of the carbon material, thus making its surface more accessible to the metal precursor during the impregnation with aqueous solution [22]. Moreover, the presence of such surface functionalities alters the pH values of aqueous carbon slurries and can thus have a considerable influence on the impregnation step of the catalyst preparation. Oxygen surface groups have been also frequently credited as nucleation sites for the generation of highly dispersed metallic crystallites [22]. For example, within the field of electro-catalysis, the effect of the support oxidation on the electro-catalytic features of CNF-supported Pt was studied by Guo et al. [23], Zaragoza-Martín et al. [24], Calvillo et al. [25] and Oh et al. [26]. They all found that pre-oxidation of the carbon support enhanced catalytic activity, depending on the type of CNF and oxidation treatment used. Figueiredo et al. [27] reported a remarkable increase in the activity of Pt and PtRu

supported on multiwalled carbon nanotubes and high surface area mesoporous carbon xerogel submitted to oxidation pre-treatments.

In the present paper, mesoporous carbon xerogels were synthesized and functionalized by means of different oxidation treatments, in order to study the influence of the introduction of new surface oxygen groups, on the electrochemical performance of Pt-catalysts in the electro-oxidation of methanol.

## 2. Experimental

### 2.1. Carbon xerogels synthesis and functionalization

Resorcinol (1,3-dihydroxybenzoic acid)-formaldehyde organic gels were synthesized by the sol-gel method introduced by Pekala et al. [19]. Synthesis conditions employed in the present work are shown in Table 1, where R/F stands for molar ratio resorcinol to formaldehyde, R/C for molar ratios resorcinol to sodium carbonate (catalyst). Two different R/C molar ratios were employed, namely 50 and 800, in order to study the influence of this synthesis parameter on final carbon xerogels' textural properties. Reactants were mixed in the corresponding amounts and curing was carried out following the procedure described in detail elsewhere [16]. Finally, pyrolysis of the organic gels was performed in a tubular furnace at 800 °C for 3 h under N<sub>2</sub> flow of 100 mL/min.

Carbon xerogels were then subjected to different oxidation treatments: Liquid phase oxidation treatments were performed at room temperature using 2 M HNO<sub>3</sub> for 30 min, and concentrated HNO<sub>3</sub> (65%) for 120 min. Gas phase oxidation treatment consisted of flowing through a bed of 1 g of each carbon material, 200 ml/min of a mixture of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for 3 h at 450 °C. The oxidized carbon xerogels obtained were named as follows: Nd denotes treatment under diluted nitric acid, Nc corresponds to carbon xerogels treated in concentrated nitric acid, and O<sub>2</sub> denotes that the treatment was performed using the 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture.

### 2.2. Catalysts preparation

Pt was deposited on the synthesized carbon xerogels and on Vulcan XC-72R carbon black by means of impregnation and reduction with formic acid. The amount of metallic precursor (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w. Each carbon material was first dispersed in a 2 M HCOOH solution at 80 °C. Subsequently an aqueous solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma–Aldrich) was added stepwise. Finally catalysts were filtered, thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60 °C.

**Table 1 – Carbon xerogel synthesis parameters.**

Carbon xerogel	R/F	R/C	pH
CX <sub>1</sub>	0.5	50	6.0
CX <sub>2</sub>	0.5	800	6.0

### 2.3. Physico-chemical and electrochemical characterization

The textural and morphological features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of nitrogen physisorption at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Micromeritics ASAP 2020), scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-3400 N) and transmission electron microscopy (JEOL JEM-2000 FX II). Textural properties such as specific surface area, pore volume and pore size distribution were calculated from each corresponding nitrogen adsorption–desorption isotherms applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-plot methods.

Surface chemistry of carbon supports was studied by temperature-programmed desorption. Such experiments were performed in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipment, under a flow of helium with a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  from  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  up to  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The amounts of CO and CO<sub>2</sub> desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography in an HP 5890 chromatograph with a thermal conductivity detector, packed columns Porapak N 10 ft and molecular sieve. These experiments give information about the surface oxygen groups created during the oxidation treatments. Acidic groups (carboxylic groups, lactones and anhydrides) are decomposed into CO<sub>2</sub> at low temperatures and basic and neutral groups (anhydrides, phenols and quinones) are decomposed into CO at high temperatures [28]. Gaussian function was used to fit each functional group contribution and the corresponding addition of Gaussian curves was fitted minimizing the square of the deviations by a numerical routine [29].

Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was used to determine the amount of metal deposited. Catalysts were as well characterized by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ – $\theta$  configuration and using Cu-K $\alpha$  radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (2 2 0) peak for platinum.

Electrochemical characterization has proven to be of key importance in determining the electrocatalytic activity of these materials [30,31]. Catalysts electrochemical activity towards the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature as in previous works [13,32].

A cell with a three-electrode assembly and an AUTOLAB potentiostat-galvanostat were used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted on a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. For the preparation of this layer, an aqueous suspension consisting of 2 mg of Pt/C catalyst was obtained by ultrasonically dispersing it in Nafion solution 10%w/w (15  $\mu\text{L}$ ) and ultrapure water (500  $\mu\text{L}$ ) (Millipore). Subsequently an aliquot of 40  $\mu\text{L}$  of the dispersed suspension was deposited on top of the graphite disk and dried under inert atmosphere prior its use.

After preparation, the electrode was immersed into deaerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, prepared from high purity reagents (Merck) and ultrapure water (Milli-Q). The electrolyte

was saturated with pure N<sub>2</sub> or CO (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

Prior to the electrochemical characterization, the electrode was subjected to potential cycling between 0.05 and 1.10 V vs. RHE at a scan rate of  $500\text{ mV s}^{-1}$  until a stable voltammogram in the base electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was obtained. CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V vs. RHE, followed by nitrogen purging to remove the excess of CO. The admission potential was selected considering that, for this value, maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on Pt. Afterwards, potential cycling between 0.05 V and 1.10 V vs. RHE at  $20\text{ mV s}^{-1}$  was carried out to follow CO oxidation. Electrochemical Pt active areas were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer, taking into account that CO linearly adsorbs on Pt and assuming  $420\text{ }\mu\text{C/cm}^2$  involved in the oxidation process. Current values were normalized with respect to the electroactive area.

Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol were carried out in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, at scan rate of  $20\text{ mV s}^{-1}$ , between 0.05 and 1.10 V vs. RHE. All the experiments were carried out at room temperature ( $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g Pt).

Chronoamperometries were performed at 0.60 V vs. RHE in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, in order to evaluate the evolution of the electrocatalytic activity with time of the prepared catalysts in the electro-oxidation of methanol. All the experiments were carried out at room temperature ( $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g Pt).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Textural characterization of the carbon supports

Table 2 shows the textural parameters determined by means of N<sub>2</sub> adsorption, for the synthesized carbon xerogels, CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub>, as well as for Vulcan carbon black. Carbon xerogels show high values of BET surface area, higher than the one determined for Vulcan carbon black. In fact, these materials possess an extensively developed porous structure, with an important contribution of micropores, but can be mainly considered as mesoporous carbons, with 89 and 85% of their pore volume corresponding to pores of diameter between 1.7 and 300 nm, and average pore sizes of 11.7 and 23.3, respectively. Average pore size is in fact the main difference that can be observed among CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub>, together with the considerably higher total pore and mesopore volume determined for CX<sub>2</sub>, what is due to their different synthesis conditions.

The main role of the alkaline catalyst, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, is to promote the de-protonation of the precursor, resorcinol, initiating the addition reaction that leads to the formation of the hydroxymethyl derivatives, which are essential for the following condensation reaction. Due to higher gelation rates in the presence of excess catalyst, it is generally believed that low R/C molar ratios result in small polymer particles (about 3–5 nm size) which are highly interconnected by large necks



**Table 2 – Surface area, total, micropore and mesopore volumes, and average pore size for the synthesised carbon xerogels.**

Carbon support	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{pore}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (nm)
CX <sub>1</sub>	534	1.07	0.11	0.96	11.7
CX <sub>2</sub>	528	1.79	0.15	1.64	23.3
Vulcan	224	0.47	0.01	0.46	11.0
CX <sub>1</sub> -Nd	517	1.04	0.17	0.87	13.0
CX <sub>1</sub> -Nc	497	0.88	0.06	0.82	9.0
CX <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	702	1.07	0.08	0.99	8.2
CX <sub>2</sub> -Nd	506	1.75	0.11	1.64	23.4
CX <sub>2</sub> -Nc	441	1.79	0.14	1.65	23.0
CX <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	604	1.82	0.16	1.66	22.3

giving the gel a fibrous appearance. In contrast, high R/C molar ratios result in the formation of large particles (16–200 nm in diameter) which are connected by narrow necks in a “string-of-pearls” fashion [33,34]. Drying under conventional evaporation conditions cause a more drastic shrinkage of the porous structure of the gel, vis-à-vis other drying procedures such as supercritical drying. However, Saliger and co-workers [35] observed that carbon gels prepared using high R/C ratios presented enough mechanical strength to withstand the capillary pressure generated during subcritical drying, leading to minimal collapse of their porous structure. This fact explains the more developed porous structure of CX<sub>2</sub> in comparison to CX<sub>1</sub>, as a consequence of the higher R/C ratio employed in the synthesis of the former.

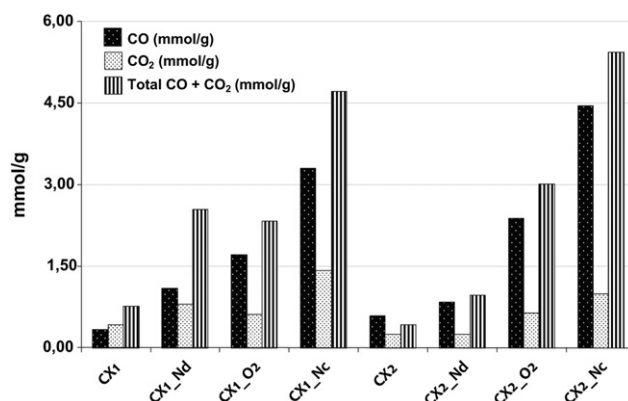
In general, for carbon xerogels CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub> subjected to liquid phase oxidation with nitric acid, a slight decrease in BET surface area was observed, especially when using concentrated nitric acid. This change in the porous structure of these carbon materials is due to partial collapse of their porous structures, particularly in the case of the more intensive oxidation treatment using concentrated nitric acid. In contrast, oxidation in the presence of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> leads to higher  $S_{\text{BET}}$  values in all cases. Gas-phase oxidation results in relative pore enlargement by means of partial gasification of the carbon material, particularly affecting microporosity. Depending on the initial pore structure of the carbon material, micropores are enlarged to the size of mesopores, i.e. see higher mesopore volumes determined for CX<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> and CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, together with the opening up of some narrow micropores accessible to oxygen, leading to the formation of medium size micropores, contributing to a slight increase of both total and micropore volume, i.e. in the case of CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Minor changes in average pore size can be assigned to preferable pore enlargement towards the formation of new pores of relatively lower size than the ones prevailing in the untreated carbon xerogels, i.e. lower size mesopores at the expense of micropores.

### 3.2. Oxygen functionalization of the carbon supports

Fig. 1 shows the amounts of CO and CO<sub>2</sub> evolved during temperature programmed desorption (TPD) for CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub>, before and after the different oxidation treatments. The total amounts of oxygen are presented in Table 3, calculated from TPD data. Untreated samples contain an amount of oxygen between 1.7 and 1.9 wt.%. The largest creation of oxygen groups was obtained for the carbon materials submitted to

concentrated nitric acid functionalization, with an oxygen content between 9.8 and 10.3 wt.%. Treatment in the presence of diluted nitric acid resulted in a milder surface oxidation (oxygen content between 2.1 and 4.3 wt.%), whereas in the presence of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, an intermediate degree of functionalization (oxygen content between 4.7 and 5.9 wt.%), between the results obtained using concentrated and diluted nitric acid can be observed.

Deconvolution of the TPD, Table 3, shows that functionalization with nitric acid results in a increase in the concentration of carboxylic surface groups. Moreover, for both CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub>, the amount of phenolic and carbonyl/quinone surface groups notably increases after functionalization, and in less extent lactones. Phenolic and carbonyl/quinone surface groups have been established to be responsible for the strong adsorption of Pt on carbon [22]. It must be noted here that Vulcan carbon black was submitted as well to identical oxidation treatments. Carbon black oxidation has been reported as a perspective way of improving their performance as catalyst supports [36]. However, probably due to its inertness and stability, this material was found to be practically reluctant to the oxidation treatments considered within this work. Vulcan carbon black itself shows initially a very poor surface chemistry, with an oxygen content of 0.6 wt. %. Even under the most intensive of the oxidation conditions employed, i.e. liquid phase oxidation in the presence of concentrated nitric acid, oxygen content in the treated carbon black only amounts to 2.3 wt. %, about 5 times lower than in the case of any of the



**Fig. 1 – mmol/g of surface oxygen groups desorbed as CO or CO<sub>2</sub> in TPD experiments.**

**Table 3 – Deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> TPD profiles for the carbon supports before and after functionalization.**

	Oxygen content (% wt.)	Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
CX <sub>1</sub>	1.9	0.30	0.01	0.11	0.00	0.33
CX <sub>1</sub> -Nd	4.3	0.39	0.09	0.24	0.17	0.64
CX <sub>1</sub> -Nc	9.8	0.77	0.30	0.35	1.95	1.05
CX <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	4.7	0.06	0.00	0.56	0.91	0.80
CX <sub>2</sub>	1.7	0.15	0.02	0.07	0.33	0.24
CX <sub>2</sub> -Nd	2.1	0.14	0.02	0.08	0.37	0.44
CX <sub>2</sub> -Nc	10.3	0.16	0.49	0.35	2.67	1.29
CX <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	5.9	0.11	0.02	0.50	1.66	0.69

Cbx: Carboxylic; Anh: Anhydride; Lac: Lactone; Ph: Phenolic; Cbn/Qn: Carbonyl/Quinone, in mmol/g.

carbon xerogels synthesized submitted to identical oxidation treatments.

### 3.3. Characterization of the Pt-catalysts

Table 4 shows the textural parameters determined by means of N<sub>2</sub> adsorption, for the catalysts prepared using the carbon xerogels, CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub>, and Vulcan carbon black. Surface area and mesopore volume decrease in all cases after the incorporation of the active phase. The partial loss of mesopore volume as a consequence of Pt loading results as well in the slight increase of micropore volume that can be observed in most cases. However, in spite of this partial blockage of the porous structure, the catalysts, concretely those prepared using the synthesized carbon xerogels and moreover those prepared using CX<sub>2</sub>, maintain their enhanced textural features, with abundant mesopores and acceptable values of surface area, higher in all cases than the one determined for the catalyst prepared using Vulcan carbon black.

With respect to Pt crystal sizes deduced from the XRD patterns acquired for the different catalysts, shown in Table 5 and Fig. 2, respectively, they range from 2.4 to 5.7 nm. Except for the xerogels treated with concentrated nitric acid, lower Pt crystal sizes were measured for the catalysts prepared using the carbon xerogel CX<sub>2</sub> than when using CX<sub>1</sub>, probably due to its more developed porous structure, favouring metal dispersion. Catalyst prepared using Vulcan carbon black as support shows a Pt crystal size of 3.4 nm, lower in any case than the

**Table 5 – Crystal size (XRD) and Pt amount, measured for both the synthesised and commercial catalysts.**

Catalyst	Crystal size (nm)	% wt. Metal deposited
Pt/CX <sub>1</sub>	5.3	16.9
Pt/CX <sub>1</sub> -Nd	4.6	15.1
Pt/CX <sub>1</sub> -Nc	5.3	19.7
Pt/CX <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	4.4	7.9
Pt/CX <sub>2</sub>	3.6	17.9
Pt/CX <sub>2</sub> -Nd	4.1	19.5
Pt/CX <sub>2</sub> -Nc	5.7	21.9
Pt/CX <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	2.4	17.6
Pt-E-TEK	3.0	17.0
Pt/CB-Vulcan	3.4	16.7

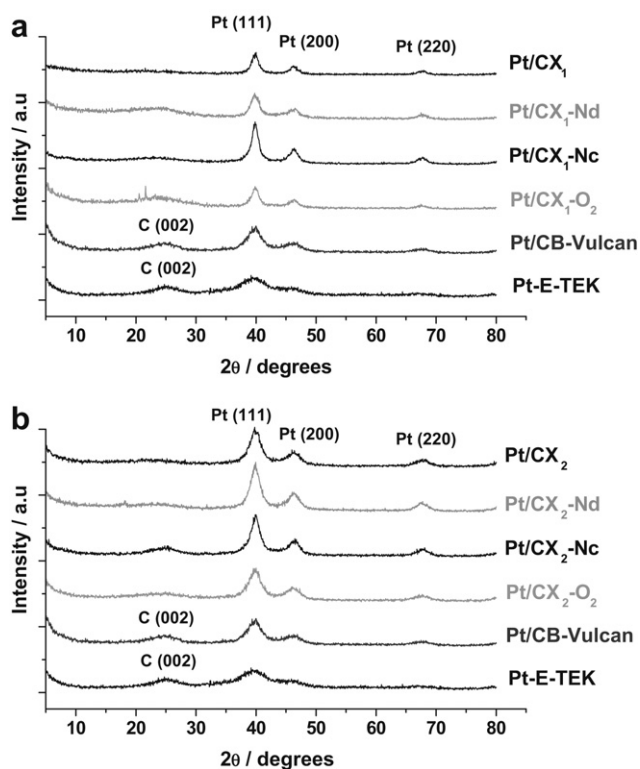
one calculated for the rest of the catalysts prepared using the non-oxidized and oxidized carbon xerogels, with the exception of the catalyst prepared using the carbon xerogel CX<sub>2</sub> submitted to gas phase oxidation, Pt/CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, showing a crystal size of 2.4 nm.

Regarding the effect of the functionalization treatment on crystal size, it can be observed that for the carbon xerogel with a less developed structure, CX<sub>1</sub>, functionalization favours metal dispersion (except for the functionalization with concentrated nitric acid), decreasing Pt crystal size; whereas for CX<sub>2</sub>, possessing a more developed porous structure, functionalization does not contribute positively, and Pt crystal sizes even increase when supports are submitted to oxidation treatments. In fact, in this case only oxidation with oxygen leads to a slightly lower Pt crystal size. The increased concentration, and thus proximity, of oxygen sites for Pt anchoring may result in the deposition and crystal growth of Pt in the form of crystallites of increased size, in comparison to the non-functionalized support.

TEM micrograms evidenced in general favoured dispersion when employing the functionalized carbon supports, especially in the case of pre-treated CX<sub>2</sub>, which possesses a more developed porous structure. Fig. 3a and b show two TEM images acquired for the catalysts prepared using non-oxidized carbon xerogel CX<sub>2</sub>, Pt/CX<sub>2</sub>, and Fig. 3c an image corresponding to the catalyst prepared using the same carbon material after oxidation in the presence of diluted nitric acid, Pt/CX<sub>2</sub>-Nd. Though Pt crystal size derived from XRD diffractograms was lower for Pt/CX<sub>2</sub> than for Pt/CX<sub>2</sub>-Nd, 3.6 vs. 4.1 nm, particles appear well dispersed in some areas, see Fig. 3b, it

**Table 4 – Surface area, total, micropore and mesopore volumes, and average pore size for the synthesised catalysts.**

Carbon support	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (nm)
Pt/CX <sub>1</sub>	472	0.84	0.13	0.71	10.0
Pt/CX <sub>1</sub> -Nd	467	0.95	0.15	0.80	12.7
Pt/CX <sub>1</sub> -Nc	428	0.76	0.11	0.65	10.1
Pt/CX <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	594	1.05	0.20	0.85	11.6
Pt/CX <sub>2</sub>	380	1.08	0.14	0.94	23.5
Pt/CX <sub>2</sub> -Nd	349	1.27	0.11	1.16	25.5
Pt/CX <sub>2</sub> -Nc	391	1.33	0.14	1.19	24.9
Pt/CX <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	465	1.34	0.17	1.17	22.1
Pt-E-TEK	171	0.35	0.05	0.30	12.3
Pt/CB-Vulcan	173	0.38	0.03	0.35	11.9



**Fig. 2 – Diffractograms obtained by XRD for: a) Pt/CX<sub>1</sub>-catalysts b) Pt/CX<sub>2</sub>-catalysts**

can be observed how the dispersion of Pt particles notably improves after functionalization of the carbon material using diluted nitric acid. Metallic particles on the catalyst prepared using the non-functionalized carbon xerogel tend to agglomerate in some sections of the catalyst explored, see Fig. 3a, whereas they appear more properly dispersed on the surface of the diluted nitric acid treated material, see Fig. 3c, though the presence of some agglomerates was also detected. The creation of surface functionalities, most probably those which are thermally more stable, such as phenols, act as anchoring sites for Pt particles, resulting in an enhanced dispersion of the active phase [22]. Fig. 3d shows a TEM micrograph obtained for the catalyst prepared using the carbon xerogel submitted to oxidation in the presence of concentrated nitric acid, Pt/CX<sub>2</sub>-Nc. Dispersion of the active phase over the surface of the carbon material seems to be also favoured in this case, however, too intensive functionalization results in particle agglomeration and thus, increased Pt crystal size, in total agreement with the results of XRD characterization. Fig. 3d shows a TEM micrograph obtained for the catalyst prepared using the carbon xerogel submitted to gas phase oxidation in the presence of 5%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, Pt/CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Gas phase functionalization of the support enhances as well Pt particle dispersion on the carbon surface. TEM image acquired for the catalyst prepared using Vulcan carbon black as support is shown in Fig. 3e. As can be observed, good dispersion of the active phase can be as well achieved when using this carbon material as support. In spite of its less developed porous structure and the lack of oxygen functionalities on its surface, Pt particles appear adequately distributed. The different

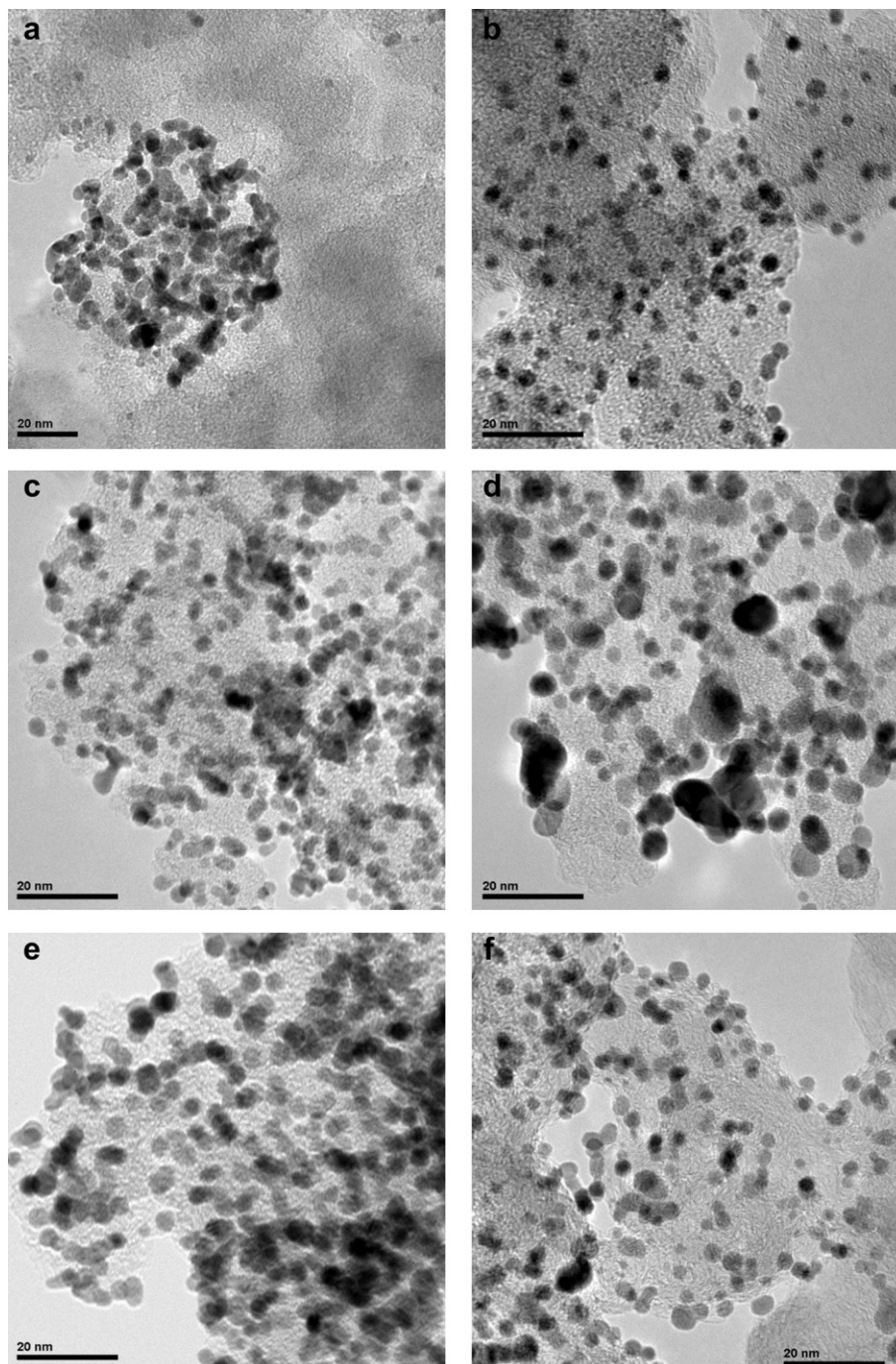
morphology of this material can be also observed in this image, its structure mostly composed by spherical primary particles which internally present a certain degree of graphitic short-range order [37]. This sort of ordered structure results, in fact, in an enhanced ability of this carbon material to disperse the electronic charge of the loaded metal, which may explain the good distribution of Pt particles achieved in spite of other structural drawbacks in comparison to the synthesized carbon xerogels.

### 3.4. Electrochemical characterization and catalytic activity

Pt-catalysts supported on carbon xerogels were characterized by cyclic voltammetry (CV). CO stripping was performed in order to establish the influence of the functionalization of the support in the electrochemical performance of each of the catalysts towards CO electro-oxidation. CO-stripping voltammograms obtained are shown in Fig. 4. The second cycles recorded after CO-stripping, which correspond to the voltammograms in the base electrolyte for clean surfaces, are also shown. This scan is carried out in order to check that the oxidation of CO has been completed.

Fig. 4a–d show the voltammograms for CO oxidation in the presence of the catalyst prepared using the carbon xerogels as supports, before and after functionalization. Onset potentials for CO oxidation are in general lower for carbon xerogels than in the case of the commercial and the Vulcan-supported catalyst (shown in Fig. 4e), 0.58 V vs. RHE for Pt/CX<sub>1</sub> and 0.62 V vs. RHE for Pt/CX<sub>2</sub> vs 0.65 V vs. RHE for Pt/CB-Vulcan and 0.70 V vs. RHE for Pt-E-TEK. It is also noticeable that in general, onset potentials for Pt/CX<sub>1</sub> catalysts are more negative than for Pt/CX<sub>2</sub> catalysts. Regarding the effect of functionalization, must be noted as well that onset CO oxidation potentials for functionalized Pt/CX catalysts, are all the time lower than the ones shown by the catalysts prepared using the non-functionalized carbon support, especially when using CX<sub>1</sub> and CX<sub>2</sub> treated with diluted nitric acid, i.e. 0.42 V vs. RHE and 0.56 V vs. RHE, respectively.

It can also be observed that in the case of Pt/CX<sub>1</sub>, CO oxidation presents two peaks. This fact becomes evident also at the sight of Fig. 4b–d, which correspond to the catalysts prepared using the oxidized carbon xerogels as support, also in the case of CX<sub>2</sub>. These voltammograms generally present a first peak of CO oxidation centred at about 0.70 V vs. RHE, followed by a second one centred at approximately 0.80 V vs. RHE. The intensity of the first peak is all the time higher for the catalysts prepared using CX<sub>1</sub> as the starting material, whereas for the catalyst prepared using CX<sub>2</sub> is the second contribution which becomes more important. Maillard and co-workers [38] studied the behaviour in CO-electrooxidation of carbon black-supported catalysts which showed different degrees of metal particle agglomeration. They observed that in fact CO monolayer oxidation was strongly influenced by Pt particle size, and that the catalytic activity of particles with diameter above 3 nm approached that of polycrystalline behaviour, differing from the one observed for Pt sizes lower than 3 nm. They reported however remarkable activity for Pt agglomerates in comparison to isolated Pt particles or polycrystalline Pt, catalysing CO oxidation at considerably lower



**Fig. 3** – TEM micrographs for the electrocatalysts: a) Pt/CX<sub>2</sub> (Section 1); b) Pt/CX<sub>2</sub> (Section 2); c) Pt/CX<sub>2</sub>-Nd; and d) Pt/CX<sub>2</sub>-Nc e) Pt/CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>; and f) Pt/CB-Vulcan.

overpotentials. In fact, they observed the same double-peak CO oxidation voltammograms for those catalysts comprising Pt agglomerates along with isolated single crystalline Pt nanoparticles from 2 to 6 nm size, and assigned the more negative to CO oxidation on Pt agglomerates and the more positive to CO oxidation over the isolated nanoparticles. Furthermore, they ascribed enhanced catalytic activity of Pt agglomerates to high concentration surface defects. The observations of Maillard et al. are consistent with our

observations: in general, catalysts showing Pt crystal sizes higher than 3.8 nm clearly show this double-peak shaped voltammogram. Indeed, with respect to the influence of support's functionalization, in the case of CX<sub>1</sub> the intensity of the first peak decreases for the catalysts prepared using the functionalized supports, pointing to a less important presence and activity of Pt agglomerates due to enhanced dispersion. However, in agreement with what was observed after their physico-chemical characterization, metal dispersion is

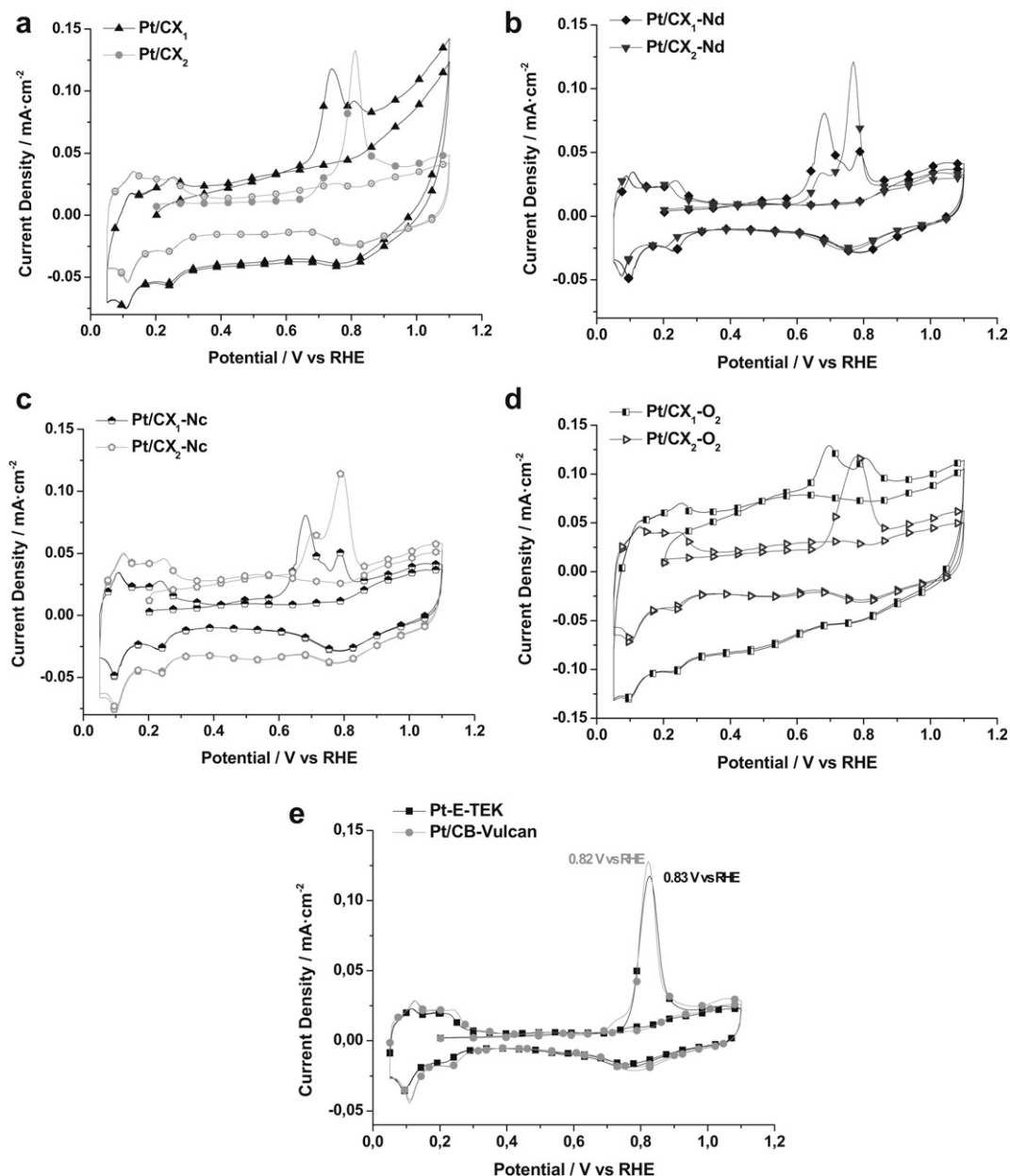
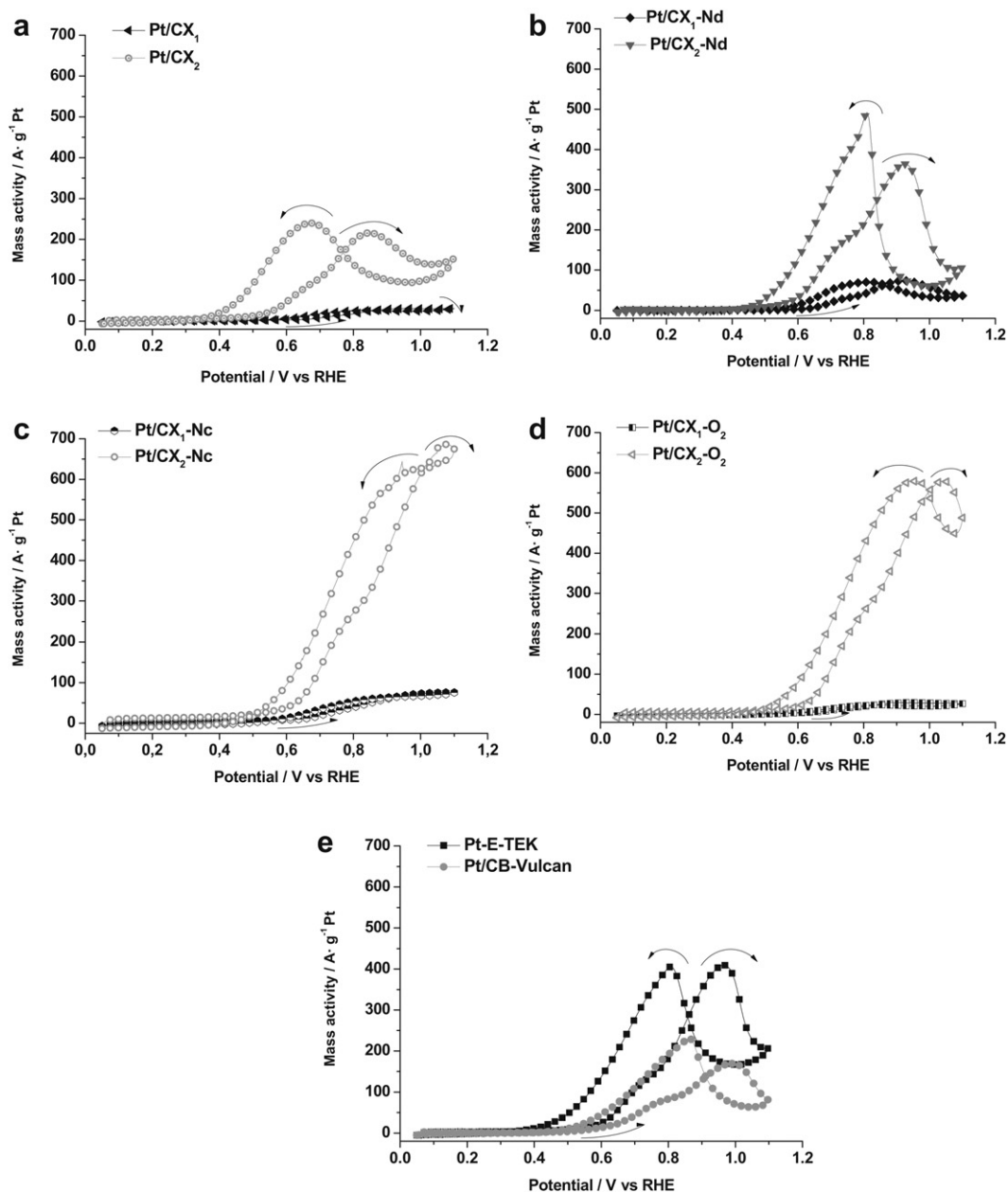


Fig. 4 – Cyclic voltammograms during CO stripping in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Scan rate  $\nu = 0.02$  V/s.

favoured when using  $\text{CX}_2$  as support, due to its more developed porous structure. Voltammogram for  $\text{Pt}/\text{CX}_2$  barely show the first peak of CO oxidation and in the case of  $\text{CX}_2$ -supported catalysts, functionalization using diluted nitric acid results in a sharp shaped peak centred at 0.78 V vs. RHE whereas the first peak at 0.68 V vs. RHE becomes almost a shoulder of the following one, pointing to predominance of dispersed Pt nanoparticles over agglomerates. These observations are in total agreement with the results obtained by means of TEM analyses of the  $\text{CX}_2$  supported catalysts, see Fig. 3.

Methanol electro-oxidation voltammograms are shown in Fig. 5. Note that activity is shown as mass activity in these plots, i.e. current density as a function of Pt content in each catalyst. Fig. 5a–d show the methanol electro-oxidation voltammograms obtained for the catalysts prepared using the

synthesized carbon xerogels. In all cases, the catalysts prepared using  $\text{CX}_2$  as support, either before or after functionalization, show higher peak current densities than  $\text{CX}_1$ -supported ones. Functionalization slightly improves the behaviour of these  $\text{CX}_1$ -supported catalysts, especially when using diluted nitric acid, as can be seen in Fig. 5b. However, the positive influence of the functionalization of the carbon support is substantially more noticeable when using  $\text{CX}_2$ . Less developed porous structure of  $\text{CX}_1$ , which as well influences reactant and product diffusion to and out of Pt active sites, together with the higher Pt crystal sizes and Pt agglomeration observed for this series of catalyst, may account for the lower activity of these catalysts in comparison to  $\text{CX}_2$ -supported ones. The highest peak current densities were registered for the catalysts prepared using  $\text{CX}_2$  oxidized with both



**Fig. 5** – Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Scan rate  $\nu = 0.02$  V/s.

concentrated nitric acid and oxygen, Pt/CX<sub>2</sub>-Nc and Pt/CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. In the case of the Pt/CX<sub>2</sub>-Nc, its electrochemical surface area (ECSA), derived from the integration of the oxidation peaks in the CO stripping voltammogram, amounts to 27 m<sup>2</sup>/g Pt, whereas a value of 39 m<sup>2</sup>/g Pt was measured for the catalyst prepared using the non-functionalized support, Pt/CX<sub>2</sub>. This decrease in ECSA can be ascribed to Pt agglomeration and higher particle size, confirmed by means of XRD and TEM. In spite of this fact, the oxygen surface groups introduced upon functionalization of the carbon support favour the electrocatalytic activity of the deposited Pt. Note that increased oxygen content in the support corresponds to

higher specific peak current densities in terms of A/m<sup>2</sup> Pt, i.e. approximately 20 A/m<sup>2</sup> Pt in the case of Pt/CX<sub>2</sub>-Nc, 15 A/m<sup>2</sup> Pt for Pt/CX<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, and 11 and 6 A/m<sup>2</sup> Pt for Pt/CX<sub>2</sub>-Nd and Pt/CX<sub>2</sub>, respectively. In this sense, oxygen functionalities on the support may favour electronic transfer from the metallic particles to the bulk of the carbon material, enhancing the electrocatalytic performance.

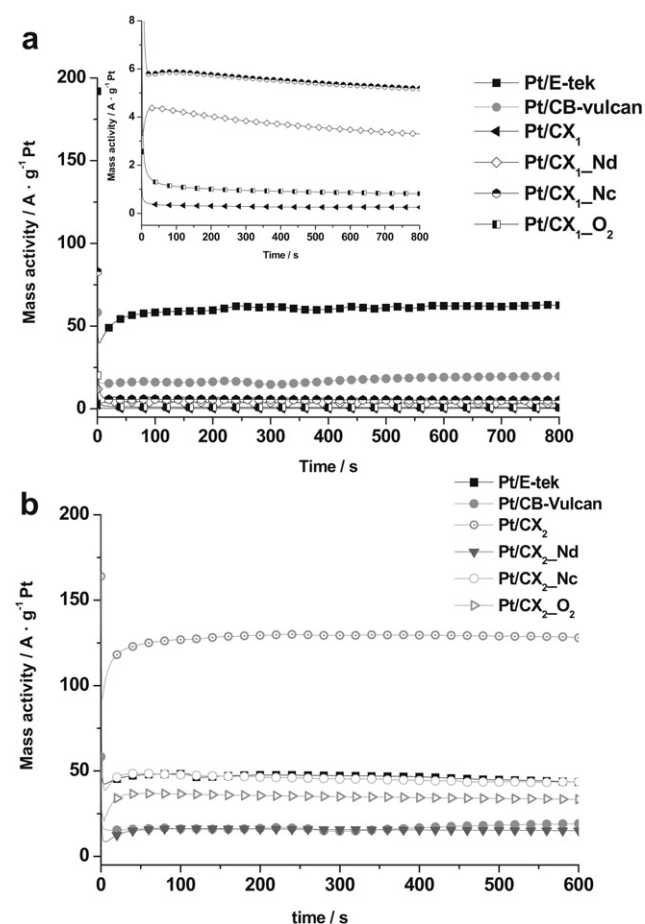
Fig. 5e shows the voltammograms obtained for both the commercial E-TEK catalysts and the one prepared using Vulcan carbon black as support. Commercial E-TEK catalyst shows slightly higher activity, in terms of both onset potential and peak current density, than the catalysts prepared in this

work using Vulcan carbon black, what can be ascribed to lower Pt crystal size in the case of E-TEK catalyst.

The results of chronoamperometric curves towards methanol oxidation are shown in Fig. 6a. Catalysts prepared using non-functionalized and functionalized CX<sub>1</sub> as support present the lower activity of this series of catalyst in comparison to the one prepared using Vulcan carbon black and the commercial E-TEK catalyst. In fact, E-TEK catalyst shows the highest current density, followed by the Vulcan-supported catalyst. Note that chronoamperometric measurements were performed for a maximal of 15 min. Catalysts stability and the evaluation of their activity over prolonged periods of time will be subject of future studies.

As observed in Fig. 5, both CX<sub>2</sub> functionalization using concentrated nitric acid and gas phase oxidation using 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> result in a sharp increase of the peak current densities measured during methanol electro-oxidation, however, onset potentials are much lower for the catalyst prepared using non-oxidized CX<sub>2</sub>. Functionalization thus influenced peak current densities but not the potential at which methanol

electro-oxidation sets off. As a result of this, and taking into account that this experiments were performed at 0.60 V vs. RHE, chronoamperometric curves for methanol oxidation shown in Fig. 6b evidence higher current densities for the catalyst prepared using the non-functionalized CX<sub>2</sub> as support, in comparison to the rest of the catalyst prepared using the oxidized carbon material, Vulcan carbon black and the commercial E-TEK catalyst. Physico-chemical characterization showed lower Pt crystal sizes for Pt/CX<sub>2</sub> than for the catalyst prepared using the differently oxidized CX<sub>2</sub>s, though more adequate distribution of the metallic particles was observed by TEM. Thus, in spite of the positive influence of functionalization, which improves active phase dispersion and probably also its interaction with the carbon support, the somehow predominant presence of Pt crystallites of lower size, co-existing with Pt agglomerates in Pt/CX<sub>2</sub>, may result in a higher activity towards methanol electro-oxidation vis-à-vis the rest of catalysts prepared using the functionalized supports. Moreover at 0.60 V vs. RHE, higher intrinsic catalytic activity due to the presence of this lower size Pt crystals may control the process of methanol electro-oxidation, whereas at more positive operation potentials, enhanced diffusion due to the more developed porous structure of this material makes the rest of the catalytic sites accessible and able to contribute to the overall reaction, in spite of their particular crystal size and distribution.



**Fig. 6** – Current density–time curves recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at  $E = 0.60$  V vs. RHE, in the presence of a) CX<sub>1</sub> supported catalyst and b) CX<sub>2</sub> supported catalysts, in comparison to the commercial and Vulcan-supported catalysts. The upper part of the graph in Fig. 6 a shows a detailed plot for CX<sub>1</sub>-supported catalysts.

#### 4. Conclusions

Two carbon xerogels were synthesized and functionalized through different oxidation treatments, with the aim of optimizing its textural properties and surface chemistry by means of the introduction of oxygen surface groups.

These carbon xerogels were used as supports in the preparation of several Pt-catalysts which were characterized and tested for CO and methanol electro-oxidation via cyclic voltammetry and chronoamperometry.

Catalyst physico-chemical characterization evidenced more developed porous structures for the two synthesized carbon xerogels in comparison to Vulcan XC-72R carbon black, which was also included in this study for the sake of comparison. The carbon xerogel prepared using the highest R/C ratio (800), CX<sub>2</sub>, showed an even more developed porous structure, with an important contribution of mesopores. Catalyst textural characterization evidenced certain extent of pore blockage, with Pt depositing mainly on mesopores, though both carbon materials maintained their enhanced porous structures. Crystal sizes calculated by means of X-Ray Diffraction were lower in the case of the catalyst prepared using carbon xerogel CX<sub>2</sub>. Functionalization resulted in smaller Pt crystal sizes in the case of CX<sub>1</sub>, however, the introduction of surface functionalities on the surface of the carbon xerogel possessing the more developed porous structure, CX<sub>2</sub>, resulted in general in higher crystal sizes. TEM clearly evidenced favoured dispersion of the active phase upon functionalization, though even the catalyst prepared using the non-functionalized carbon xerogel CX<sub>2</sub> presented areas where Pt was well dispersed, matching the lower crystal size calculated from the XRD diffractograms.

The catalysts prepared using the synthesised carbon xerogels showed increased CO tolerance, being able to oxidize CO at more negative potentials, in comparison to Pt/CB-Vulcan catalyst and commercial Pt-E-TEK catalyst. Voltammograms presented in some cases a double-peak shape which has been assigned to the simultaneous presence of both well dispersed nanosized Pt (more positive peak) and Pt agglomerates (more negative peak). Functionalization resulted in a decrease of the intensity of the more negative peak, pointing to an increased presence of well dispersed Pt particles. Methanol electro-oxidation was found to be more sensitive towards particle size, concretely in terms of the onset potentials derived from the corresponding voltammograms. More agglomerated Pt in the catalyst prepared using the carbon xerogel CX<sub>1</sub> resulted in a hindered activity towards methanol oxidation, in spite of any of the functionalization treatments employed and the more developed porous structure characterising this material, in comparison to E-TEK commercial catalyst and the analogous catalyst prepared using Vulcan carbon black as support. Though at more positive potentials the catalyst prepared using the functionalized supports evidenced higher current densities in the voltamperometric runs, the catalyst prepared using non-functionalized carbon xerogel CX<sub>2</sub> yielded the highest activity towards methanol oxidation in terms of onset potential, and as a consequence showed increased activity during the chronoamperometric experiments performed at 0.60 V vs. RHE, with respect to the rest of the catalyst prepared using the rest of the synthesized carbon materials, Vulcan carbon black and the commercial E-TEK catalyst. Its enhanced activity can be due to the presence of highly dispersed nanosized Pt, in spite of the presence of active phase agglomerates, and the mesopore-enriched well developed porous structure of the carbon xerogel used as support.

## Acknowledgements

Authors want to acknowledge FEDER and the Spanish MICINN for financial support under the projects MAT2008-06631-C03-01 and MAT2008-06631-C03-02. M.E. Gálvez is indebted to the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) for her Juan de la Cierva post-doctoral fellowship.

## REFERENCES

- Arbizzani C, Beninati S, Manferrari E, Soavi F, Mastragostino M. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes. *J Power Sources* 2007;172:578–86.
- Kamarudina SK, Achmad F, Daud WRW. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6902–16.
- García MF, Sieben JM, Pilla AS, Duarte MME, Mayer CE. Methanol/air fuel cells: catalytic aspects and experimental diagnostics. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:3517–21.
- Aricò AS, Baglio V, Antonucci V. *Direct methanol fuel cells*. Nova Publishers. ISBN: 978-1-61122-447-4.
- Basri S, Kamarudin SK, Daud WRW, Yaakub Z. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7957–70.
- Fang B, Wanjala BN, Yin J, Loukrakpam R, Luo J, Hu X, et al. Electrocatalytic performance of Pt-based trimetallic alloy nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:4627–32.
- Moreira J, del Angel P, Ocampo AL, Sebastián PJ, Montoya JA, Castellanos RH. Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:915–20.
- Kim JY, Oh T-K, Shin Y, Bonnett J, Weil KS. A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:4557–64.
- Alcaide F, Álvarez G, Cabot PL, Grande H-J, Miguel O, Querejeta A. Testing of carbon supported Pd–Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:4432–9.
- Grigoriev SA, Lyutikova EK, Martemianov S, Fateev VN. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4438–42.
- Zainoodin AM, Kamarudin SK, Daud WRW. Electrode in direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4606–21.
- Sebastián D, Calderón JC, González-Expósito JA, Pastor E, Martínez-Huerta MV, Suelves I, et al. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:9934–94.
- Cui Z, Liu C, Liao J, Xing W. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. *Electrochim Acta* 2008;53:7807–11.
- Liu X, Villacorta R, Adame A, Kannan AM. Comparison of Pt/MWCNTs nanocatalysts synthesis processes for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:10877–83.
- Esmailifar A, Yazdanpour M, Rowshanzamir S, Eikani MH. Hydrothermal synthesis of Pt/MWCNTs nanocomposite electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5500–11.
- Job N, Ribeiro MF, Lambert S, Colomer JF, Marien J, Figueiredo JL, et al. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. *J Catal* 2006;240:160–71.
- Kim HJ, Kim WI, Park TJ, Park HS, Suh DJ. Highly dispersed platinum–carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Carbon* 2008;46:1393–400.
- Smirnova A, Dong X, Hara H, Vasiliev A, Sammes N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:149–58.
- Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24:3221–7.
- Park SJ, Park JM, Seo MK. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *J Colloid Interface Sci* 2009;337:300–3.
- Barton SS, Evans MJB, Halliop E, MacDonald JAF. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 1997;35:1361–6.
- Fraga MA, Jordão E, Freitas MMA, Faria JL, Figueiredo JL. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *J Catal* 2002;209:355–64.
- Guo J, Sun G, Wang Q, Wang G, Zhou Z, Tang S, et al. Carbon nanofibers supported Pt–Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon* 2006;44:152–7.
- Zaragoza-Martín F, Sopena-Escario D, Morallón E, Salinas-Martínez de Lecea C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells. Effect of the support oxidizing treatment. *J Power Sources* 2007;171:302–9.
- Calvillo L, Gangeri M, Perathoner S, Centi G, Moliner R, Lázaro MJ. Effect of the support properties on the preparation



- and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *J Power Sources* 2009;192:144–50.
- [26] Oh HS, Kim K, Ko YJ, Kim H. Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hyd Energy* 2010;35: 701–8.
- [27] Figueiredo JL, Pereira MFR, Serp P, Kalck P, Samant PV, Fernandes JB. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon* 2006;44:2516–22.
- [28] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379–89.
- [29] Sebastián D, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity. *Carbon* 2010;48:4421–31.
- [30] Srinivasan. *Fuel Cells: from fundamentals to applications*. ISBN: 0-387-25116-2. Springer; 2006.
- [31] Bagotzky VS, Vassiliev Yu B. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. *Electrochim Acta* 1967;12:1323–43.
- [32] Alegre C, Calvillo L, Moliner R, González-Expósito JA, Guillén-Villafuerte O, Martínez Huerta MV, et al. Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon xerogels for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2011;196:4226–35.
- [33] Saliger R, Bock V, Petricevic R, Tillotson T, Geis S, Fricke J. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *J Non-Cryst Solids* 1997;221:144–50.
- [34] Al-Muhtasheh SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 2003;15:101–14.
- [35] Saliger R, Fischer U, Herta C, Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J Non-Cryst Solids* 1998; 225:81–5.
- [36] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ* 2009;88:1–24.
- [37] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, Lázaro MJ. Influence of the support on the physicochemical properties of Pt electrocatalysts: comparison of catalysts supported on different carbon materials. *Mater Chem Phys* 2011;127: 335–41.
- [38] Maillard F, Schreier S, Savinova ER, Weinkauff S, Stimming U. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7: 385–93.

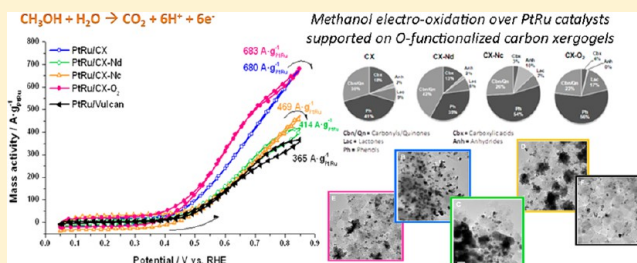
# Oxygen-Functionalized Highly Mesoporous Carbon Xerogel Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Anodes

Cinthia Alegre,<sup>†</sup> M. Elena Gálvez,<sup>†</sup> Estela Baquedano,<sup>†</sup> Rafael Moliner,<sup>†</sup> Elena Pastor,<sup>‡</sup> and M. Jesús Lázaro<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Institute of Carbochemistry, CSIC, C/. Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>‡</sup>Department of Physical Chemistry, University Institute of Materials and Nanotechnology, University of La Laguna, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

**ABSTRACT:** PtRu catalysts were prepared using a highly mesoporous carbon xerogel submitted to different oxygen functionalization treatments: diluted and concentrated nitric acid as well as gas-phase 5% O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> oxidation. Catalysts with 20 wt % loading and equimolar Pt:Ru metallic phase were prepared using an impregnation procedure involving chemical reduction with formic acid. The so-obtained carbon materials, as well as the different catalysts synthesized, were characterized by means of N<sub>2</sub> physisorption, temperature-programmed desorption (TPD), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Cyclic voltammetry and chronoamperometry were performed to study their activity toward carbon monoxide and methanol oxidation. Functionalization of the carbon support was found to play a definitive role in the interaction between carbon material and the active phase, determining metallic dispersion, alloying degree, and reduction extent. The activity of the catalysts in methanol electro-oxidation was directly related to the metal oxidation state and alloying degree.



## 1. INTRODUCTION

Due to their unique advantages, such as their high energy density and efficiency, low weight, their fast recharge time, and the use of an easy-handling liquid fuel,<sup>1</sup> direct methanol fuel cells (DMFCs) have been regarded as promising candidates for future energy generation,<sup>2</sup> which makes them attractive for their application in portable electronic devices and transport.<sup>3</sup> Nevertheless, their performance is limited by serious drawbacks, such as poor methanol oxidation kinetics and methanol crossover through the membrane.<sup>3,4</sup> Methanol oxidation takes place in the anodic part of the cell, in which the presence of an electrocatalyst is absolutely required. One of the most realistic approaches toward the improvement of the global DMFC efficiency is the development of a novel anode electrocatalyst, able to combine higher activity in methanol oxidation and enhanced tolerance for CO poisoning, which stands as one of the main weaknesses of these catalytic systems. At present, carbon-supported PtRu alloys are the most active electrocatalysts for methanol oxidation.<sup>5</sup> Whereas Pt is well-known for its high activity as an oxidation catalyst and, more particularly, as the active metal in methanol electro-oxidation catalytic systems, the presence of Ru seems crucial and has been related to its ability to supply OH species at low potentials which contributes to the removal of poisoning CO species in a process known as bifunctional mechanism.<sup>6–9</sup>

The optimization of the carbon support plays an important role in the preparation of catalysts for fuel cell technology applications. Hence, one of the routes pursued to improve the

catalyst efficiency is the development of new carbon supports of advanced properties.<sup>10</sup> The nature of the support has a strong influence on the properties of the catalysts, such as the dispersion of the active phase, stability, morphology of the metallic crystallites, and electrochemical active area.<sup>11–13</sup> Besides, the degree of alloying, its stability, the mass transport properties, and electronic conductivity of the catalytic layer are also affected by the chosen support material.<sup>14</sup> Carbon blacks are widely used as supports for DMFC anode catalysts.<sup>15</sup> There are several types of carbon blacks, such as Acetylene Black,<sup>16</sup> Vulcan XC-72,<sup>17–19</sup> Ketjen Black,<sup>20,21</sup> etc. These carbon materials show different physical and chemical properties, such as specific surface area, porosity, electrical conductivity, and surface functionality, and generally possess a pore structure that allows for filling of an ionomer or polymer electrolyte to bring the catalyst particles close to the reactants, thus maximizing the three-phase interface.<sup>22</sup> Among these properties, specific surface area has a significant effect on the preparation and performance of supported catalysts. Generally, highly dispersed, supported catalysts cannot be prepared from low surface area carbon blacks (e.g., Acetylene Black). High surface area carbon blacks (e.g., Ketjen Black) could support highly dispersed catalyst nanoparticles. Nevertheless, Ketjen Black supported catalysts show high ohmic resistance and mass

Received: January 24, 2013

Revised: May 29, 2013

Published: May 30, 2013

transport limitation during fuel cell operation.<sup>15</sup> Vulcan XC-72R, with a surface area of ca. 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, has been commonly used as a catalyst support, especially in DMFC anode catalyst preparation.<sup>15,17–19</sup> However, an accessible and sufficiently large surface for maximum catalyst dispersion has been argued to be a necessary but insufficient condition for obtaining optimized carbon-supported catalysts. First of all, Vulcan has a preponderance of small pores that cannot be filled with polymer molecules. This portion inside the micropores has less or even no electrochemical activity due to the difficulty in reactant accessibility. Besides, the poor surface chemistry of this carbon material makes its impregnation with the metallic precursor difficult.<sup>23</sup> In this sense, surface chemistry has proven to be a key factor in carbon materials, leading to good performance when used as catalyst supports.<sup>23,24</sup> It has been generally acknowledged that the presence of a certain amount of surface oxygen groups can decrease the hydrophobicity of the carbon material, thus making its surface more accessible to the metal precursor during the impregnation with aqueous solution.<sup>10,25</sup> Furthermore, the presence of a certain type of oxygen functionalities serves as anchoring sites for the metal precursor, resulting in a stronger interaction between the active phase and support.<sup>25</sup> Other surface modifications, i.e., by means of the introduction of N, are lately being considered as well for enhancing this contact between metal and support, increasing the activity and stability of catalysts in fuel cells.<sup>26–28</sup> However, oxygen functionalization has been widely studied, and the positive influence of the presence of surface groups is generally acknowledged in the existing literature.<sup>13,23–25</sup>

By contrast, other carbon supports such as carbon aerogels and xerogels present high mesoporosity, relatively low microporosity, and high surface area, as well as an originally richer or easily adjustable surface chemistry, which makes them attractive for this application.<sup>22</sup> Since their introduction by Pekala in 1989,<sup>29</sup> resorcinol–formaldehyde aqueous gels have been extensively studied. The reason why these materials have attracted an enormous amount of attention is the possibility of fine-tuning their textural properties during the sol–gel method employed for their preparation. Indeed, micromacroporous, micromesoporous, microporous, or nonporous carbon materials can be obtained, the key variables being the pH and the dilution ratio of the precursors' solution, as stated in Job et al.<sup>30</sup>

In fact, carbon xerogels have been previously used in the preparation of electrocatalytic systems. Arbizzani and co-workers<sup>31</sup> studied the specific catalytic activity of DMFC anodes based on PtRu catalysts deposited by chemical and electrochemical routes on mesoporous cryo- and xerogel carbons. Their results were compared to those obtained with Vulcan-supported PtRu, observing almost double specific catalytic activity when Vulcan was substituted by the former carbons. Figueiredo and co-workers<sup>13</sup> prepared multiwalled carbon nanotubes as well as high surface area mesoporous carbon xerogels and used them as supports for monometallic Pt and bimetallic PtRu catalysts. To assess the influence of the oxygen surface groups of the support, the mesoporous carbon xerogel was also oxidized with diluted oxygen before impregnation. A remarkable increase in the activity was observed when the PtRu catalysts were supported on the oxidized xerogel. This positive effect was explained in terms of the metal oxidation state. It was shown that the gas phase oxidized support helped to maintain the metals in the metallic state, as required for the electro-oxidation of methanol. Calderón et al.<sup>32</sup> synthesized PtRu electrocatalysts supported

on carbon xerogels by reduction of metal precursors with formate ions. The carbon xerogel was chemically and heat treated to evaluate the different procedures to generate oxygenated groups on its surface. Higher CO and methanol oxidation current densities were found for catalyst deposited on chemically treated carbon xerogel when compared with the untreated material.

Carbon xerogels have also been employed as catalyst supports in previous studies of our group. In a previous paper we reported the synthesis of two carbon xerogels of different textural properties, which were subsequently functionalized through several oxidation treatments. These carbon xerogels were used as supports in the preparation of several Pt catalysts which were characterized and tested for CO and methanol electro-oxidation. Functionalization was found to have a positive influence on the electrochemical activity of catalysts assayed.<sup>24</sup>

In this work, the previously studied carbon support (the carbon xerogel possessing an adequately developed porous structure) was selected and submitted to different oxidation treatments, with the aim of using these functionalized carbons as supports for PtRu catalysts. The influence of the enhanced textural properties of this carbon material, along with the influence of an oxygen-functionality-enriched surface chemistry on the electrochemical performance of PtRu catalysts, has been studied, in comparison to a commercial support, carbon black Vulcan XC-72R. The introduction of a second metal, ruthenium, presents a further challenge toward the preparation of highly active electrocatalysts, in terms of optimal metallic dispersion and grade of alloying.<sup>20</sup>

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Synthesis and Functionalization of Carbon Xerogels.** Carbon xerogels were synthesized following the procedure described in detail by Alegre et al.<sup>24</sup> Resorcinol, water, formaldehyde, and sodium carbonate were mixed using a resorcinol/sodium carbonate (R/C) molar ratio of 800 and stoichiometric resorcinol/formaldehyde (R/F) molar ratio of 0.5. It has been reported that the use of such high R/C ratios particularly leads to the preparation of highly porous xerogels.<sup>33</sup> After stirring, the mixture was poured into closed vials and left for 24 h at room temperature. Then vials were placed in an oven at 50 °C for 24 h. Finally, the temperature was raised to 85 °C and held for 120 h. Hydrogels so obtained were dried in an oven at 65 °C for 5 h, followed by 5 h at 110 °C. Pyrolysis of the organic gels was performed in a tubular furnace at 800 °C for 3 h under N<sub>2</sub> flow of 100 mL/min.

Carbon xerogels were subsequently subjected to different oxidation treatments. Liquid-phase oxidation treatments were performed at room temperature using 2 M HNO<sub>3</sub> for 30 min and concentrated HNO<sub>3</sub> (Panreac) (65%) for 120 min. Gas-phase oxidation treatment consisted of flowing through a bed of 1 g of each carbon material, 200 mL/min of a mixture of 5% O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> for 180 min at 400 °C. The oxidized carbon xerogels obtained were named as follows: CX-Nd, where CX stands for carbon xerogel and Nd denotes treatment under diluted nitric acid; CX-Nc for carbon xerogels treated in concentrated nitric acid; and CX-O<sub>2</sub> when the treatment was performed using the 5% O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> gas mixture.

**2.2. Catalyst Preparation.** PtRu nanoparticles were deposited on the previously synthesized carbon xerogels and on Vulcan XC-72R (Cabot) carbon black by means of impregnation and reduction with formic acid (Panreac). An

appropriate mass of carbon powder substrate (Vulcan XC-72R, Cabot or carbon xerogel) was suspended in 2 mol·L<sup>-1</sup> formic acid solution, and the suspension was heated to 80 °C. Afterward an aqueous solution containing both chloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich) and ruthenium chloride (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) was slowly added to the carbon suspension under stirring. pH was increased to 12 to ensure complete dissociation of formic acid into formate ions, which are in fact the effective reducing agent.<sup>34</sup> The amount of metallic precursors was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w and a Pt:Ru atomic ratio of 50:50. High pH also prevents the formation of soluble Ru(III) complexes with formic acid, which may result in a loss of active material. The suspension was left to cool at room temperature and stirred overnight. Finally the suspension was filtered, and the solid obtained was thoroughly washed with ultrapure water (Milli-Q) and dried in an oven at 60 °C for at least 12 h.

**2.3. Physicochemical and Electrochemical Characterization.** The textural and morphological features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of nitrogen physisorption at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2020. Textural properties such as specific surface area, pore volume, and pore size distribution were calculated from each corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherm applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-pot methods.

Surface chemistry of carbon supports was studied by temperature-programmed desorption (TPD). Such experiments were performed in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipment, under a flow of helium with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> from 150 °C up to 1050 °C. The amounts of CO and CO<sub>2</sub> desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography in an HP 5890 chromatograph with a thermal conductivity detector, packed columns Porapak N 10 ft, and molecular sieve. Deconvolution of these TPD profiles was performed considering that acidic groups (carboxylic groups, lactones, and anhydrides) are decomposed into CO<sub>2</sub> at low temperatures and basic and neutral groups (anhydrides, phenols, and quinones) are decomposed into CO at high temperatures.<sup>35</sup> Gaussian function was used to fit each functional group contribution, and the corresponding addition of Gaussian curves was fitted minimizing the square of the deviations by a numerical routine.<sup>36</sup>

Thermogravimetric complete oxidation in air of both the carbon supports and PtRu catalysts was used to determine the amount of metal deposited, in a Setaram Setsys evolution thermogravimetric analyzer at atmospheric pressure, with a temperature program from room temperature to 950 °C with a constant rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. EDX measurements were also used to determine both the amount of metals and the Pt:Ru atomic ratio with an EDX analyzer Röntec XFlash Si(Li) coupled to a Hitachi S-3400N scanning electron microscope (SEM).

Catalysts were as well characterized by transmission electron microscopy (TEM) with a JEOL JEM-2000 FX II and X-ray diffraction (XRD) by a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ - $\theta$  configuration using Cu K $\alpha$  radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (220) peak for platinum.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the extent of functionalization of the carbon supports, by means of the deconvolution of C 1s and O 1s bands, as well as the oxidation state of Pt and Ru in the catalysts. XPS spectra were

acquired in an ESCA Plus Omicron apparatus, equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, working at 150 W (15 mA, 10 kV). The sampling area was 1.75 × 2.75 mm. A survey spectra was acquired first from 0 to 1000 eV, at a 0.5 eV step, 0.2 s dwell, and 50 eV pass energy. C 1s (278–295 eV), O 1s (526–541 eV), Pt 4f (65–85 eV), and Ru 3p (455–475 eV) regions were analyzed at 0.1 eV step, 0.5 s dwell, and 20 eV pass energy. Data treatment and band deconvolution were performed using Casa XPS software.

Electrochemical characterization has proven to be of key importance in determining the electrocatalytic activity of these materials.<sup>37,38</sup> Catalyst electrochemical activity toward the oxidation of carbon monoxide and methanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry at room temperature as in previous works.<sup>24,39</sup> A cell with a three-electrode assembly and a  $\mu$ AUTOLAB potentiostat-galvanostat was used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted of a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. After preparation, the electrode was immersed into deaerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, prepared from high purity reagents (Merck) and ultrapure water (Milli-Q). The electrolyte was saturated with pure N<sub>2</sub> or CO (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V vs RHE, followed by nitrogen purging to remove the excess of CO. The admission potential was selected considering that, for this value, maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on PtRu. Afterward, potential cycling between 0.05 and 0.85 V vs RHE at 20 mV·s<sup>-1</sup> was carried out to follow CO oxidation. Electrochemical active areas were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer, taking into account that CO linearly adsorbs on PtRu and assuming 420  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> involved in the oxidation process. Current values were normalized with respect to the electroactive area.

Cyclic voltammograms for the electrooxidation of methanol were carried out in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, at a scan rate of 20 mV·s<sup>-1</sup>, between 0.05 and 0.85 V vs RHE. All the experiments were carried out at room temperature, and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g PtRu).

Chronoamperometries were performed at 0.60 V vs RHE in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, to evaluate the evolution of the electrocatalytic activity with time of the prepared catalysts in the electro-oxidation of methanol. All the experiments were carried out at room temperature, and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g PtRu).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Textural Characterization of the Carbon Supports.** Textural parameters for the carbon xerogels before and after oxidation treatments, as well as for Vulcan XC-72R carbon black, derived from their corresponding N<sub>2</sub> adsorption isotherms, are summarized in Table 1. Textural characterization of these carbon materials has been discussed in detail in.<sup>24</sup>

Briefly, carbon xerogels possess an extensively developed porous structure, showing high values of surface area, which, in the worst case, doubles the S<sub>BET</sub> value determined for Vulcan

**Table 1. Textural Properties of Prepared Carbon Materials and Catalysts Obtained from N<sub>2</sub>-Adsorption Isotherms**

sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>ppre</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	average pore size (nm)
CX	528	1.79	0.15	1.64	23.3
CX-Nd	506	1.75	0.11	1.64	23.4
CX-Nc	441	1.79	0.14	1.65	23.0
CX-O <sub>2</sub>	604	1.82	0.16	1.66	22.3
Pt/CX	380	1.08	0.14	0.94	23.5
PtRu/CX	393	0.65	0.14	0.51	16.7
PtRu/CX-Nd	408	1.43	0.11	1.32	25.3
PtRu/CX-Nc	382	1.27	0.10	1.17	24.5
PtRu/CX-O <sub>2</sub>	408	1.35	0.14	1.21	24.0
Vulcan	224	0.47	0.01	0.46	11.0
Pt/Vulcan	173	0.38	0.03	0.35	11.9
PtRu/Vulcan	161	0.42	0.03	0.39	13.3

carbon black. In fact, carbon xerogels present a non-negligible contribution of micropores, in comparison to carbon black, though they can still be considered as mainly mesoporous carbons, with more than 80% of their pore volume corresponding to pores of diameter between 1.7 and 300 nm. Due to partial collapse of the porous structure, liquid-phase oxidation treatments result in a slight decrease in S<sub>BET</sub>, especially upon the use of concentrated nitric acid, CX-Nc. Still, some small fraction of micropores are enlarged to mesopores, exhibiting a change for CX-Nd V<sub>micro</sub> amounts to 0.11 cm<sup>3</sup>/g in comparison to 0.15 cm<sup>3</sup>/g in nonfunctionalized CX, which results in no noticeable change in average pore volume. In contrast, gas-phase oxidation in the presence of 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> leads to relative pore enlargement by means of partial gasification of the carbon matrix, which is consistent with the higher surface area, total, and micropore and mesopore volumes determined for CX-O<sub>2</sub>.

In any case, the carbon xerogel, before and after its functionalization, exhibits high surface area, and moreover, its porosity is exceptionally enriched in mesopores of considerable size, which stands clearly as an important advantage when using this material as support for the preparation of electrocatalytic systems. Mesopores are always desirable when using high metal loads, i.e., 20 wt % used in the preparation of the catalysts presented in this work, if one wants to warranty adequate diffusion of reactants and products in the bulk of the catalyst. We do not expect any noticeable influence of the textural changes introduced upon carbon material oxidation, for the differences are substantially small, and mesopore volume and size are well conserved.

**3.2. Oxygen Functionalization.** The introduction of oxygen functionalities upon functionalization was evaluated by means of temperature-programmed desorption (TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Both characterization techniques have been widely used for this purpose, though the information they provide can be substantially different, due to the bulk character of the former in comparison to the superficial analysis provided by the latter. In this sense, XPS results must not be fully taken as quantitatively comparable to those of TPD since the only uppermost layers of about 10 nm are analyzed.

As previously described in Alegre et al.,<sup>24</sup> functionalization of the synthesized carbon xerogels by means of any of the oxidation treatments employed clearly results in an increase of the O content on the carbon surface. This introduction of

oxygen is reflected in the generally higher amounts of CO and CO<sub>2</sub> determined during TPD characterization of the oxidized carbon xerogels, vis-à-vis the nonoxidized carbon material. Note that the nonoxidized carbon xerogel contains initially a certain amount of oxygen functionalities. As expected, this oxygen content substantially increases upon oxidation, and the extent of functionalization depends obviously on the strength of the oxidation treatment.

Table 2 shows the results of the deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> TPD profiles, as well as the corresponding amount of

**Table 2. Deconvolution of the CO and CO<sub>2</sub> TPD Profiles for the Carbon Xerogels before and after Functionalization<sup>a</sup>**

carbon material	oxygen content (wt %)	Cbx	Anh	Lac	Ph	Cbn/Qn
CX	1.7	0.15	0.02	0.07	0.33	0.24
CX-Nd	2.1	0.14	0.02	0.08	0.37	0.44
CX-Nc	10.3	0.16	0.49	0.35	2.67	1.29
CX-O <sub>2</sub>	5.9	0.11	0.02	0.50	1.66	0.69

<sup>a</sup>Cbx: Carboxylic; Anh: Anhydride; Lac: Lactone; Ph: Phenolic; Cbn/Qn: Carbonyl/Quinone, in mmol/g.

oxygen, for the carbon xerogels before and after functionalization. Liquid-phase oxidation by means of concentrated nitric acid, as well as gas-phase oxidation, resulted in the highest extents of functionalization, with O contents in the oxidized carbon xerogels of 10.3 and 5.9 wt % for CX-Nc and CX-O<sub>2</sub>, respectively. However, nitric acid (whether diluted or concentrated) results in the introduction of oxygen surface groups possessing a more acidic character (carboxylic, lactones, and anhydrides) than the ones created upon O<sub>2</sub> functionalization (carbonyls/quinones and phenols) as depicted in Figure 2. Particularly, it is worth noting that the content in carboxylic and anhydride groups in CX-O<sub>2</sub> is much lower than in CX-Nc, the O<sub>2</sub> oxidation treatment being more selective toward the formation of carbonyl/quinone and phenol functionalities. Vulcan carbon black (also studied for the sake of comparison) shows initially a very poor surface chemistry, with an oxygen content of 0.6 wt %.

Table 3 shows the results of the deconvolution of the C 1s and O 1s signals in the XPS spectra acquired for the different carbon xerogels. Figure 1 shows an example of XPS spectra, C 1s and O 1s bands, and the graphical results of their deconvolution.

The C 1s spectra were deconvoluted into five components.<sup>40</sup> The contribution at 284.5–284.6 eV can be ascribed to the presence of C–C bonds in graphitic carbon. A peak at ca. 284.9–285.3 eV has been related to the presence of defects in the graphitic structure of the carbon material. Peaks at ca. 286.7 and 287.8 eV account for the presence of oxidized carbon, in the form of C–O and C=O species, respectively. Finally, a low intensity and broad band at ca. 290 eV have been traditionally attributed to π–π\* transition characteristic of pure graphitic samples, sometimes considered as an indirect measure of the graphitic character of carbon blacks. The deconvolution of the C 1s signal presented in Table 3 evidences higher total contribution of the bands at 286.7 and 287.8 eV for the carbon xerogels after functionalization.

Regarding the functionalization effect, the amount of C–O and C=O species increases with the severity of the oxidation, being higher in the case of the carbon xerogel treated with concentrated nitric acid, CX-Nc, and for the one submitted to

Table 3. Deconvolution of XPS C 1s and O 1s Bands and Derived Oxygen Content, for the Carbon Xerogels

sample	C 1s				O 1s				O content (wt %)
	species	BE (eV)	fwhm (eV)	intensity (%)	species	BE (eV)	fwhm (eV)	intensity (%)	
CX	C–C	284.5	1.3	53.4	(1)	530.8	1.9	11.3	4.9
	C defects	285.3	1.5	8.8	(2)	532.4	1.7	21.0	
	C–O	286.7	2.0	22.7	(3)	533.4	1.3	9.8	
	C=O	287.8	1.9	5.3	(4)	534.5	2	41.4	
	C $\pi$	290	4.0	9.8	(5)	536.1	1.8	16.5	
CX-Nd	C–C	284.6	1.4	58.3	(1)	530.9	1.8	8.1	5.3
	C defects	284.9	1.5	0.5	(2)	532.1	1.8	18.6	
	C–O	286.7	2.0	22.4	(3)	533.2	1.3	7.5	
	C=O	287.8	1.6	8.3	(4)	534.5	2	40.4	
	C $\pi$	290	4.0	10.5	(5)	536.1	1.9	25.4	
CX-Nc	C–C	284.6	1.4	58.1	(1)	531.1	2.0	20.5	9.2
	C defects	285.3	1.1	0.5	(2)	532.4	1.5	26.3	
	C–O	286.3	2.0	24.7	(3)	533.2	1.1	10.7	
	C=O	287.8	1.8	7.6	(4)	534.0	2.0	34.4	
	C $\pi$	290	4.0	9.1	(5)	536.1	1.9	8.1	
CX-O <sub>2</sub>	C–C	284.6	1.4	56.7	(1)	530.9	1.8	15.3	7.8
	C defects	285.3	1.5	1.3	(2)	532.1	2.0	19.4	
	C–O	286.6	2.0	25.2	(3)	533.5	1.9	19.8	
	C=O	287.8	2.0	6.6	(4)	534.5	2.5	34.2	
	C $\pi$	290	4.0	10.2	(5)	536.1	1.8	11.3	

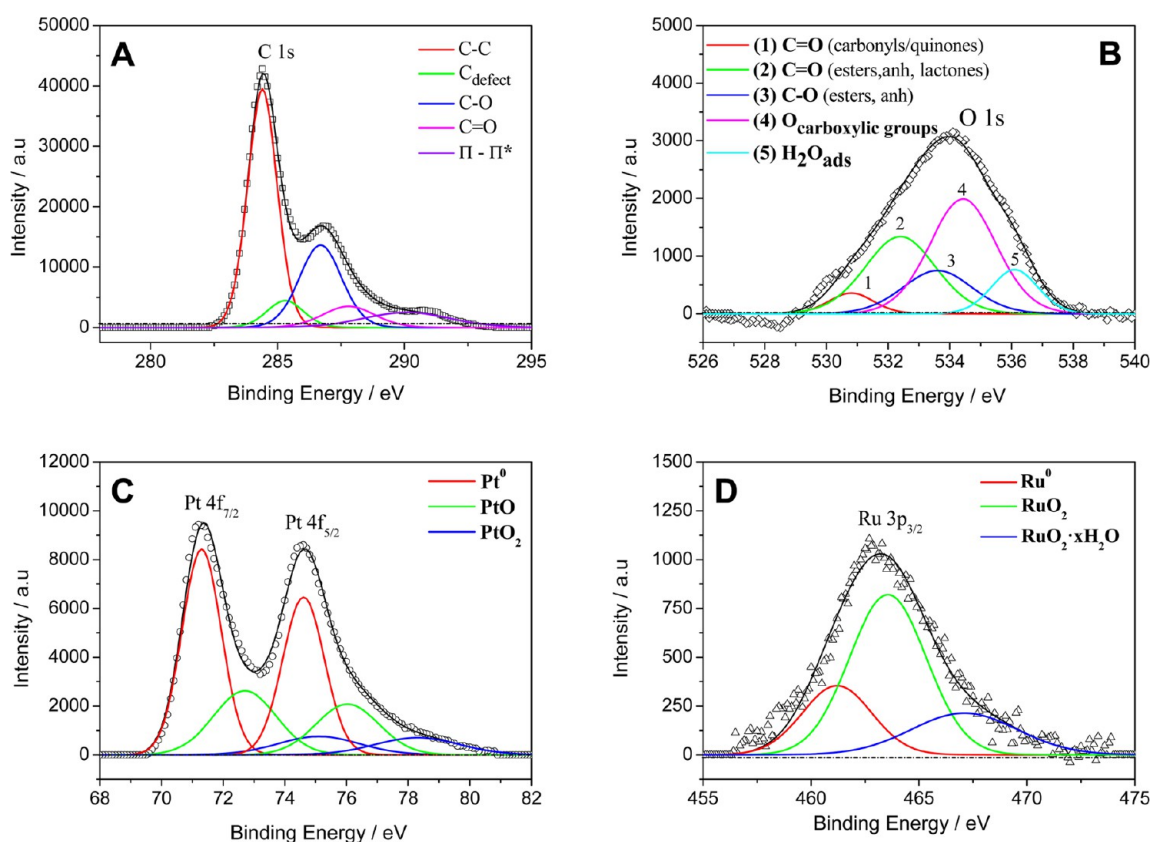
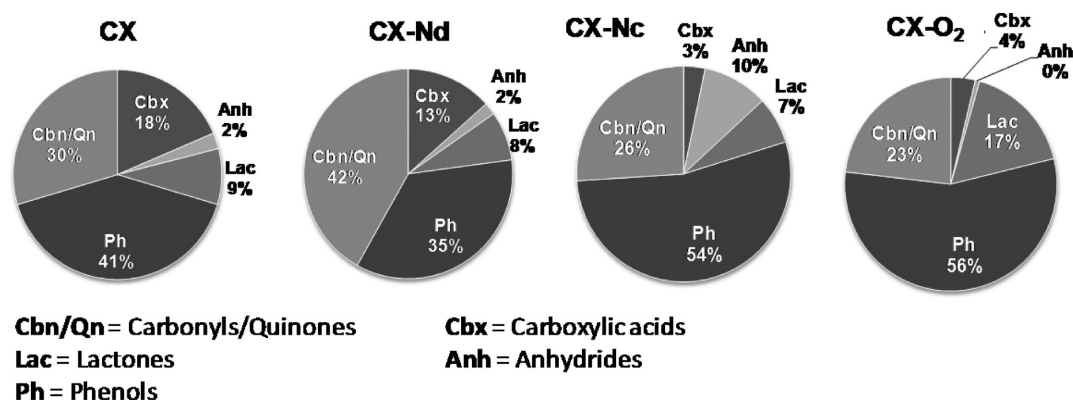


Figure 1. XPS spectra for PtRu/CX catalyst: deconvolution of (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pt 4f, and (d) Ru 3p bands.

gas-phase oxidation, CX-O<sub>2</sub>, in comparison to the carbon material oxidized using diluted nitric acid, CX-Nd. The O 1s spectra of the carbon materials were deconvoluted into five contributions,<sup>41</sup> namely: C=O bonds in carbonyls and quinones, appearing at ca. 530.8–531.1 eV, denoted group (1); C=O oxygen in esters, amides, anhydrides, and lactones and C–O in phenols and ethers at ca. 532.1–532.4 eV, denoted

group (2); ether C–O oxygen in esters and anhydrides at ca. 533.2–533.5 eV, denoted group (3); the oxygen atoms in carboxylic groups at 534.0–534.5 eV, denoted group (4); and finally adsorbed water yielding a band at 536.1 eV, denoted group (5). The results of this deconvolution evidence a very similar surface chemistry for the carbon xerogel functionalized using diluted nitric acid, CX-Nd, in comparison to the



**Figure 2.** Scheme representing the amount (in wt %) and nature of the surface oxygen groups (determined by TPD) present on the surface of the functionalized carbon materials.

nontreated carbon xerogel, CX. In fact, oxygen contents deduced from XPS characterization are very similar for both carbon materials, i.e., 4.9 and 5.3 wt %, and, though higher, follow the same trend evidenced in TPD analysis.

The more stringent oxidation attained by means of either concentrated nitric acid or gas-phase oxidation is also reflected in the XPS O 1s peak deconvolution. Generally, the surface of the carbon material becomes more enriched in all kinds of oxygen functionalities, as pointed out as well by the considerably higher values of oxygen content deduced for CX-Nc and CX-O<sub>2</sub>. The increase in the contributions corresponding to groups (1) and (2) points to a surface particularly enriched in carbonyl/quinone, anhydride, lactone, phenolic, and ether functionalities. However, in the case of the carbon xerogel submitted to gas-phase functionalization, the more noticeable increase in the contribution corresponding to group (3), together with the less significant increase in the one associated to group (2), points to a surface predominantly enriched in lactones, phenols, and ethers as well as in carbonyl/quinone functionalities, group (1), rather than in anhydrides, confirming the results obtained in the deconvolution of the TPD profiles (Table 2). However, as previously stated, one must be careful when trying to quantitatively compare the concentrations of the different surface functionalities obtained from XPS analysis to that obtained by means of TPD. Furthermore, there is previous evidence that liquid-phase oxidized carbons may be functionalized to a greater extent on the surface than in the bulk,<sup>35</sup> whereas gas-phase oxidation leads to a more uniform distribution of oxygen surface functionalities, part of which may not be accessible to XPS.

**3.3. Physicochemical Chemical Characterization of PtRu Catalysts.** Textural properties of the PtRu catalysts prepared using the synthesized carbon xerogels and Vulcan carbon black are shown in Table 1. Note that textural parameters determined for the monometallic catalysts Pt/CX and Pt/Vulcan have been as well included. Surface area and mesopore volume decrease in all cases after the incorporation of the active phase. With respect to the carbon xerogel-supported catalysts, pore blockage occurs to a greater extent after PtRu loading than in the case of the monometallic Pt catalyst, as can be deduced at the sight of the lower total and mesopore volumes determined for PtRu/CX and Pt/CX, respectively. Micropore volume remains unaltered, pointing to preferential deposition of the active phase within the mesoporous structure of these carbon materials. As a

consequence, no substantial difference can be as well observed between  $S_{\text{BET}}$  values determined for PtRu and Pt-loaded CX.

In fact, partial blockage of mesopores in PtRu/CX may lead to the formation of narrower pores, though still mesopores, which contribute to a higher extent to  $S_{\text{BET}}$ , in agreement with the lower average pore size determined for this catalyst. PtRu-loaded functionalized carbon xerogels exhibit lower values of surface area and pore volume than the corresponding original carbon materials, pointing to pore blockage occurring as a consequence of active-phase deposition. Mesopore volume, most probably narrower mesopores as well as medium-size micropores, is predominantly affected. Consequently, average pore size values increase for the oxidized carbon xerogel supported catalysts. Blockage of medium-size mesoporosity results in a slight shift of their pore size distribution toward relatively higher pore sizes, centered around 25 nm. No clear relationship between the severity of functionalization and pore blockage extent can be observed. Nevertheless, it must be noted that in spite of this partial blockage of the porous structure PtRu/CXs-supported catalysts maintain their enhanced textural features, with abundant mesopores and acceptable values of surface area, higher in all cases than the one determined for the catalyst prepared using Vulcan carbon black.

Vulcan-supported catalysts behave in a slightly different way, most probably due to the narrower pore size distribution of this carbon black in comparison to carbon xerogels. Pt and PtRu incorporation results in the blockage of the narrower mesopores in Vulcan, resulting in an increase of micropore volume and a porous structure centered in pores of slightly higher size than in the original carbon material.

Figure 3 shows XRD patterns obtained for the PtRu catalysts prepared using the different carbon xerogels, before and after functionalization, as well as the catalysts prepared using Vulcan carbon black as support. The XRD pattern for the monometallic Pt/CX catalysts is shown for comparison. Table 4 shows the following parameters derived from their corresponding XRD patterns: atomic fraction of Ru in PtRu alloy,  $d$ -spacing for the [220] diffraction peak and values of lattice parameter, as well as Pt crystal sizes, calculated for the different catalysts. Note that parameters for Pt/CX and Pt/Vulcan catalysts have been additionally included. Besides, Table 5 shows the amount of PtRu (wt %) determined by means of thermogravimetric complete oxidation of the carbon supports, as well as by means of EDX, along with the Pt/Ru atomic fraction determined by means of SEM-EDX analysis and XPS.

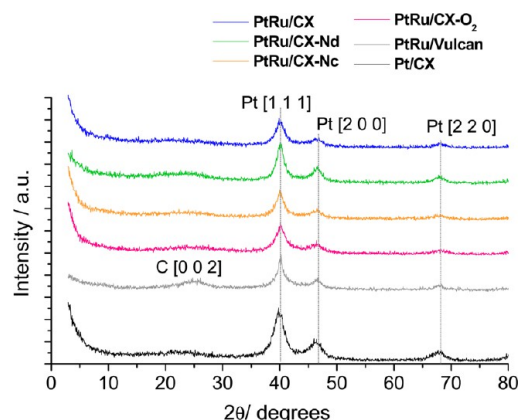


Figure 3. XRD patterns for the PtRu and Pt catalysts prepared.

Table 4. Structural Properties of the Catalysts Prepared (Atomic Fraction of Ru in the Alloy, *d*-Spacing, Lattice Parameter, and PtRu Crystal Size) Determined by Means of XRD

catalyst	Ru atomic fraction in PtRu alloy (XRD)	<i>d</i> -spacing [220] (Å)	lattice parameter (Å)	PtRu crystal size (nm)
PtRu/CX	0.29	1.375	3.889	4.2
PtRu/CX-Nd	0.18	1.380	3.904	4.4
PtRu/CX-Nc	0.17	1.381	3.905	3.9
PtRu/CX-O <sub>2</sub>	0.30	1.377	3.893	3.8
PtRu/Vulcan	0.18	1.379	3.903	4.6
Pt/CX	-	1.383	3.912	3.6
Pt/Vulcan	-	1.387	3.923	2.9

Table 5. Metal Content and Pt/Ru Atomic Ratio Determined by Means of TGA, EDX, and XPS

catalyst	total metal content (wt %)	Pt content (wt %)	Ru content (wt %)		Pt/Ru atomic ratio	Pt/Ru atomic ratio
	TGA	EDX	EDX	EDX	EDX	XPS
PtRu/CX	20	19.4	15.4	3.9	2.1	3.9
PtRu/CX-Nd	21	20.9	15.4	5.5	1.5	2.9
PtRu/CX-Nc	24	24.6	18.8	5.8	1.7	2.5
PtRu/CX-O <sub>2</sub>	27	27.3	20.2	7.1	1.5	3.3
PtRu/Vulcan	23	19.4	14.1	5.4	1.4	4.5
Pt/CX	18	-	-	-	-	-
Pt/Vulcan	17	-	-	-	-	-

All XRD patterns, within the  $2\theta$  range plotted in Figure 3, display the typical [111], [200], and [220] diffraction peaks typical of Pt fcc crystal structure. As previously reported for equimolar Pt:Ru load, and up to Ru fractions about 0.6–0.7, Pt and Ru form a solid solution with Ru atoms replacing Pt atoms on the lattice points of the fcc structure.<sup>20,42,43</sup> No diffraction peaks corresponding to Ru and its hcp structure are observed, whereas  $2\theta$  positions for typical Pt diffraction peaks are shifted toward higher values; consequently, both *d*-spacing and lattice parameter decrease in comparison to the ones determined for the monometallic catalysts, due to the replacement of Pt by the smaller Ru atoms in fcc crystal structure. Vegard's law allows the determination of the alloy composition, as a function of the variation of the crystal lattice. The amount of Ru atomic fraction alloyed with Pt is, nevertheless, all the times lower than the one corresponding to the equimolar nominal metallic load,

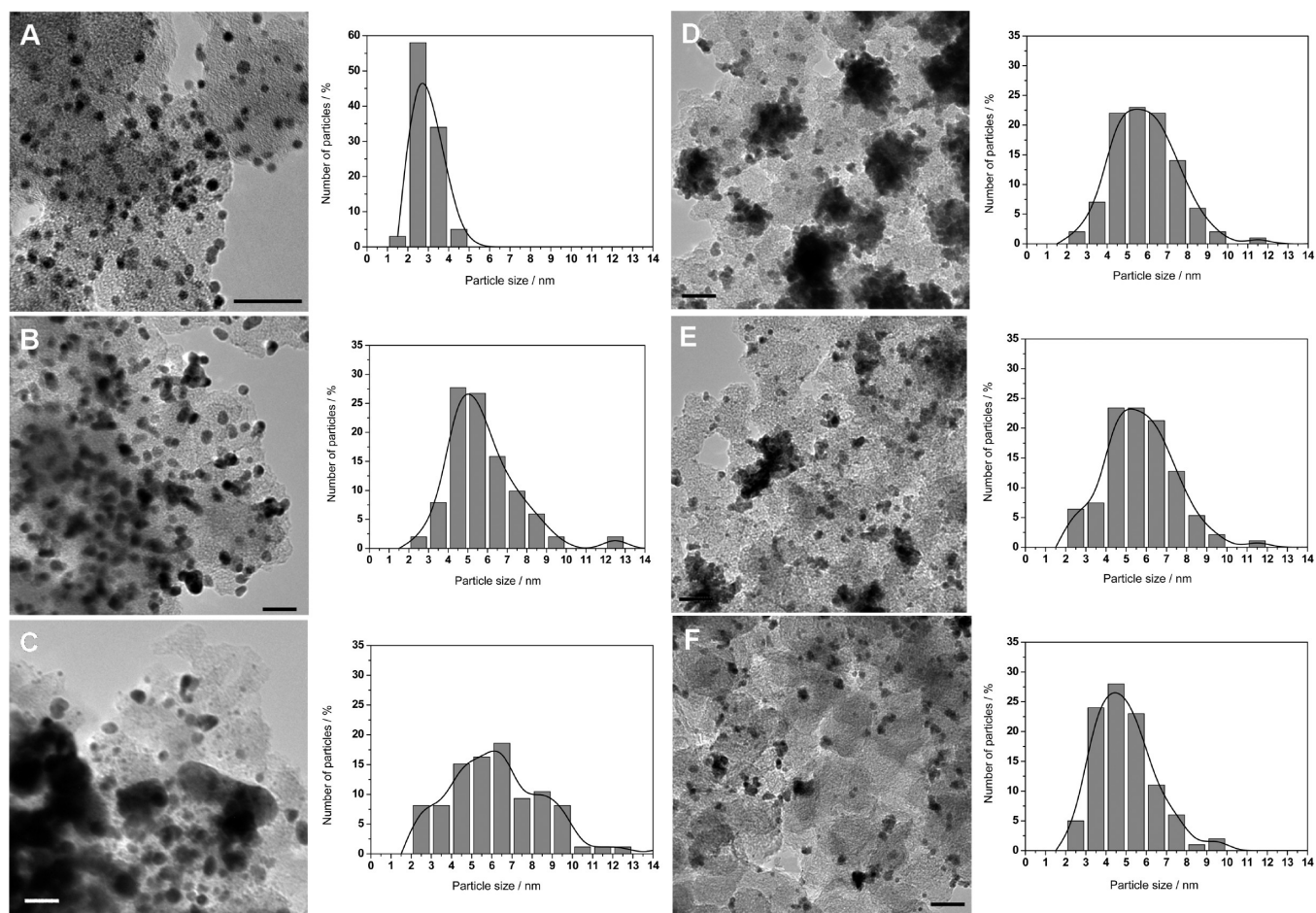
ranging from 0.17 to 0.30, considerably distant from the expected 50%. Pt crystal sizes calculated applying Scherrer's equation to the [220] diffraction peak range from 3.8 to 4.6, similar to or even slightly higher than in comparison to the ones obtained from the monometallic catalysts, a fact that points as well to relatively low alloying extent. Antolini and Cardellini pointed to a stronger interaction of Ru with the carbon support as the reason for hindered formation of the PtRu alloy.<sup>20</sup>

TEM images acquired for this series of catalysts are shown in Figure 4, as well as their corresponding histograms. Bimetallic catalysts show in general the worst dispersion of metallic particles; i.e., compare Figure 4a and 4b, respectively, corresponding to Pt/CX and PtRu/CX catalysts. Moreover, both the image and the corresponding histogram for PtRu/CX evidence as well higher mean particle sizes of the deposited metals, in comparison to the monometallic catalyst. Contrary to what could be desired, functionalization of the carbon support does not result in improved dispersion. Figures 4c and 4d corresponding to PtRu catalysts prepared using the carbon xerogel functionalized with either diluted or concentrated nitric acid show poor distribution of the metallic particles on the surface of the support, resulting in evident agglomeration in some areas. Bimetallic interactions are mandatory for achieving the enhanced performance intended by the combination of Pt and Ru. Worst dispersion of the active phase for the bimetallic catalysts points to a nonoptimal use of the more than favorable porous structure of the carbon xerogel support. In fact, as seen by the results of textural characterization presented in Table 1, agglomeration of the active phase in the catalysts supported on the nitric acid oxidized xerogel results in slightly lower extent of pore blockage; i.e., average pore size and pore volumes are lower for PtRu/CX, due to the nonadequate dispersion of the active phase on the entire surface and pore volume that the carbon material is offering for metal deposition and anchoring. Using the carbon xerogel functionalized by means of gas-phase oxidation results in enhanced dispersion in comparison to the catalysts prepared using the nitric acid oxidized supports; still the presence of agglomerates can also be observed (Figure 4e).

Surface chemistry will play for sure a definitive role within the catalyst preparation procedure. The enhanced presence of more acidic functionalities created upon nitric acid treatment, i.e., carboxylic acids and anhydrides, may result in a negatively charged carbon surface, which will make more difficult the interaction with the as well negatively charged precursors of Pt and Ru used for its impregnation. Thermally more stable functionalities of more basic character (carbonyls/quinones) introduced as a consequence of gas-phase oxidation will, on the other hand, favor the interaction between the precursor and the carbon surface and might explain the more uniform distribution of the active phase observed for PtRu/CX-O<sub>2</sub>. This observation is consistent with the mechanism of interaction between the H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> precursor and the surface chemistry of the support, proposed by Van Dam and Bekkum for carbon-supported Pt catalysts.<sup>44</sup>

Compared to the functionalized carbon xerogels, the use of Vulcan carbon black results in a relatively more even distribution of the metallic particles, as can be seen in Figure 4f, its corresponding histogram being very similar to that of PtRu/CX but slightly shifted toward smaller particle sizes. In spite of the comparatively more hydrophobic surface vis-à-vis carbon xerogels, which may hinder to some extent its impregnation with polar solvents,<sup>23,45</sup> the graphitic structure





**Figure 4.** TEM images and histograms for (a) Pt/CX, (b) PtRu/CX, (c) PtRu/CX-Nd, (d) PtRu/CX-Nc, (e) PtRu/CX-O<sub>2</sub>, and (f) PtRu/Vulcan (scale bar = 20 nm).

**Table 6.** Deconvolution of Pt 4f and Ru 3p XPS Bands, Obtained for the Different PtRu and Pt Carbon-Supported Catalysts

sample	Pt 4f <sub>7/2</sub>				Ru 3p <sub>3/2</sub>			
	species	BE (eV)	fwhm (eV)	intensity (%)	species	BE (eV)	fwhm (eV)	intensity (%)
PtRu/CX	Pt	71.4	1.5	57.0	Ru	461.4	3.0	24.5
	PtO	72.7	2.4	32.5	RuO <sub>2</sub>	463.6	3.5	60.6
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	10.5	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	467.1	3.5	14.9
PtRu/CX-Nd	Pt	71.4	1.5	51.1	Ru	461.4	3.0	13.3
	PtO	72.7	2.4	30.2	RuO <sub>2</sub>	463.6	3.5	63.3
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	18.7	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	467.1	3.9	23.4
PtRu/CX-Nc	Pt	71.3	1.5	50.9	Ru	461.4	3.0	12.1
	PtO	72.7	2.4	30.0	RuO <sub>2</sub>	463.6	3.5	69.7
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	19.1	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	467.1	3.4	18.2
PtRu/CX-O <sub>2</sub>	Pt	71.4	1.5	56.8	Ru	461.4	3.0	17.9
	PtO	72.7	2.4	33.4	RuO <sub>2</sub>	463.6	3.5	65.3
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	9.8	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	467.1	3.4	16.8
PtRu/Vulcan	Pt	71.4	1.5	49.8	Ru	461.4	3.2	13.4
	PtO	72.7	2.5	19.6	RuO <sub>2</sub>	463.6	3.5	73.0
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.2	30.6	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	467.1	3.0	13.6
Pt/CX	Pt	71.5	1.5	64.2	-	-	-	-
	PtO	72.7	2.4	28.2	-	-	-	-
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	7.6	-	-	-	-
Pt/Vulcan	Pt	71.5	1.5	59.2	-	-	-	-
	PtO	72.7	2.4	27.9	-	-	-	-
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	12.9	-	-	-	-

of this carbon black, concretely, the presence of  $\pi$ -electron-rich regions on its basal planes, will work as Lewis basic sites, favoring the anchoring of the metallic phase.<sup>46</sup>

XPS was used to identify the oxidation state of Pt and Ru on the surface of the different catalysts prepared. Table 6 shows the results of the deconvolution of Pt 4f<sub>7/2</sub> and Ru 3p<sub>3/2</sub> signals. The Pt 4f core level region was curve fitted to three sets of spin-orbital doublets, namely, accounting for 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> peaks. Contributions at 71.4, 72.7, and 75.1 eV and 74.8, 76.1, and 78.4 eV were assigned to Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> (PtO), and Pt<sup>4+</sup> (PtO<sub>2</sub>) oxidation states, respectively, based on the existing literature on XPS studies of carbon-based PtRu catalysts.<sup>9,19,23,47</sup> Full-width at half-maximum (fwhm) and relative intensities of such species are presented in Table 5. For all the catalysts studied, Pt<sup>0</sup> was found to be the predominant species on their surface. There is, however, an important contribution of oxidized Pt<sup>2+</sup>, as well as of Pt<sup>4+</sup>, to a lower extent. XPS points to lower amounts of totally reduced Pt in those catalysts prepared using the carbon xerogels functionalized using nitric acid, i.e., a 50.9% surface concentration of Pt<sup>0</sup> determined for PtRu/CX-Nc in comparison to 57.0% in PtRu/CX. Moreover, the contribution of Pt<sup>4+</sup> substantially increases for PtRu/CX-Nd and PtRu/CX-Nc in comparison to PtRu/CX. On the other hand, gas-phase functionalization results in an increased amount of Pt<sup>0</sup> on the catalyst surface, i.e., 56.8% for PtRu/CX-O<sub>2</sub>, close to 57.0% determined for PtRu/CX.

In carbon-supported catalysts, the XPS Ru 3d region overlaps with the C 1s band, completely masking it, thus the 3p<sub>3/2</sub> peak is normally selected for evaluating the oxidation state of Ru on such systems.<sup>6,9,19,23,47–49</sup> In this sense, the Ru 3p<sub>3/2</sub> peak obtained for the different catalysts was deconvoluted into three contributions at 464.4, 463.6, and 467.1 eV, corresponding to metallic ruthenium (Ru), oxidized ruthenium (RuO<sub>2</sub>), and hydrous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O). The full-width at the half-maximum (fwhm) and relative intensities obtained in this deconvolution appear as well in Table 6.

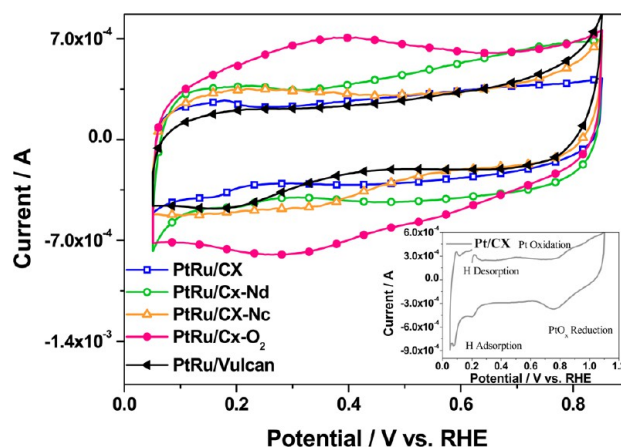
Results indicate that the amount of reduced Ru is higher in the catalyst prepared using the nonfunctionalized carbon xerogel as support, i.e., 24.5%. This amount decreases with the severity of the functionalization of the support; compare 24.5% for PtRu/CX to 13.3% for PtRu/CX-Nd and 12.1% in PtRu/CX-Nc. However, the catalyst prepared over the carbon xerogel submitted to gas-phase oxidation, PtRu/CX-O<sub>2</sub>, presents a higher amount of reduced Ru, 17.9%, though still lower than in the catalysts supported on the nonfunctionalized xerogel. Note that when using Vulcan carbon black as support, PtRu/Vulcan, the amount of Ru obtained from this deconvolution is much lower than in the catalysts supported on the carbon xerogel, PtRu/CX. In all cases, there is an important contribution of RuO<sub>2</sub>, pointing to lower alloying extent and far from complete reduction of this metallic phase. Hydrated ruthenium oxide, RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, is also present but in lower amounts than the anhydrous oxide.

Summarizing, XPS points to easy reducibility of the metallic phase when using either the nonoxidized carbon xerogel or the xerogel submitted to gas-phase oxidation as support. Functionalization with nitric acid, either dilute or concentrated, results in an increased presence of oxidized Pt and Ru. Enhanced dispersion of metallic particles in both the nonfunctionalized and gas-phase oxidized carbon xerogel-supported catalysts, confirmed by TEM, may have resulted in easier reducibility of PtRu. Moreover, the increased presence of labile oxygen as a

consequence of nitric acid functionalization may result in a certain extent of reoxidation of the loaded active phase.

With respect to Pt/Ru atomic ratios calculated from XPS spectra and comparing these values to those obtained from SEM-EDX analysis (Table 5), one can clearly observe that the former are in all cases substantially higher than the latter and that those obtained from XPS are moreover far away from the expected value around one, proved by means of SEM-EDX. Superficial analysis provided by XPS evidences enrichment in Pt atoms of the catalyst surface, in general, but most evidently in the case of the catalysts prepared using either the nonfunctionalized or the gas-phase functionalized carbon xerogels as supports, as well as for the Vulcan carbon black supported catalyst.

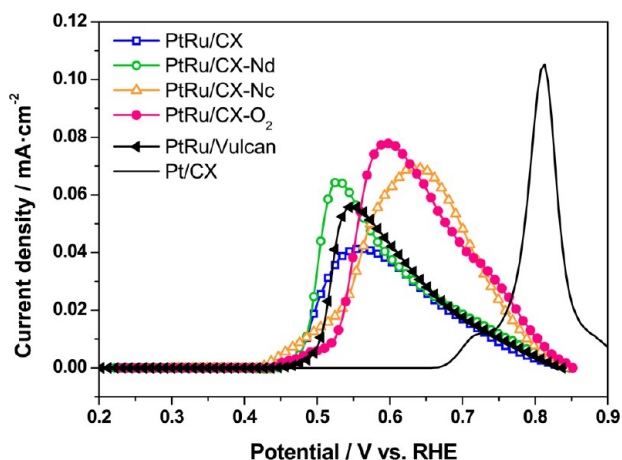
**3.4. Electrochemical Characterization and Activity.** As previously explained within the Experimental Section, PtRu catalysts supported on both functionalized and nonfunctionalized carbon xerogels, as well as the ones prepared using Vulcan carbon black, were characterized by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry. Cyclic voltammograms were also performed in the base electrolyte. As can be seen in Figure 5,



**Figure 5.** Cyclic voltammograms (in the base electrolyte) for the different PtRu catalysts. Inset shows a typical voltammogram for the monometallic Pt/CX catalyst.

carbon supports with a higher degree of functionalization (CX-O<sub>2</sub> and CX-Nc) present a shoulder centered around 0.35 V that corresponds to the oxidation of quinones/phenols (highly present in both supports, as corroborated by TPD and XPS).<sup>50</sup> The presence of the H-adsorption peak (at lower potentials, i.e., 0.2 V) is also noticeable, indicative of a poorly alloyed PtRu catalyst, as confirmed by XRD.

CO stripping voltammograms obtained are shown in Figure 6. As expected, the oxidation of CO in the Pt/CX catalysts takes place at potentials higher than 0.65 V, in agreement with the existing literature.<sup>7</sup> A shoulder at about 0.72 V and a main peak at 0.83 V can be observed. This type of behavior has been previously ascribed to either the presence of Pt agglomerates, which are responsible for CO oxidation at lower overpotentials,<sup>51</sup> or to different contributions from different crystalline orientations.<sup>52</sup> In the case of PtRu catalysts, a very clear negative shift (approximately 0.2 V) in the CO stripping peak can be observed, in comparison to the monometallic Pt catalyst. This shift is generally recognized and well documented in the literature.<sup>52,53</sup> With respect to the influence of support's functionalization, the catalysts prepared using the more



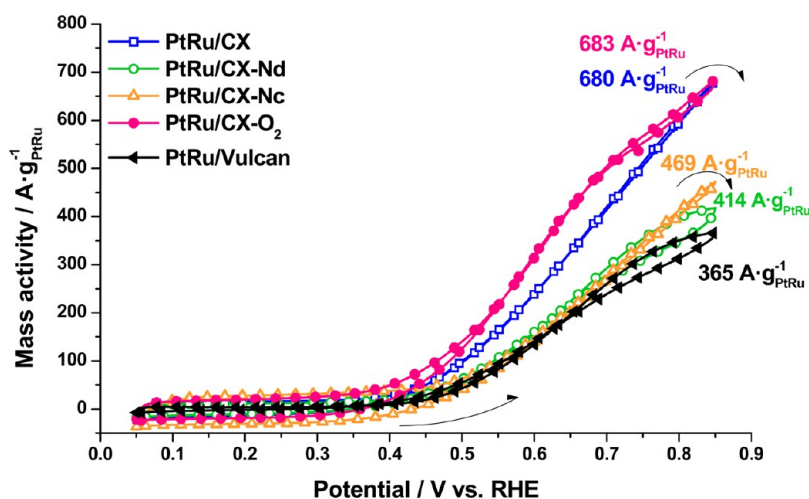
**Figure 6.** Cyclic voltammograms during CO stripping in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution for the PtRu and Pt carbon-supported catalysts. Scan rate = 0.02 V/s.

extensively functionalized carbon xerogels, i.e., PtRu/CX-Nc and PtRu/CX- $\text{O}_2$ , show slightly higher onset potential (ca. 0.46 V vs RHE) than the ones supported on either the non-functionalized or the diluted nitric acid oxidized xerogels. These differences can be ascribed to the presence of different surface atomic compositions<sup>52</sup> as a result, in our case, of different types of interaction of the metallic phase with the carbon surface submitted to different oxidation treatments. In fact, CO voltammograms evidence as well that the catalysts possessing a larger PtRu crystal size are able to oxidize CO at lower potentials (0.53–0.55 V vs RHE), i.e., Pt/CX-Nd, Pt/Vulcan, and Pt/CX (with crystal sizes above 4 nm), in comparison to the catalysts supported on the most functionalized supports (CX-Nc and CX- $\text{O}_2$ ) that oxidize CO at 0.60 and 0.64 V vs RHE, respectively. It has been previously reported that larger crystal sizes result in an increased number of crystal active faces exposed.<sup>53–55</sup> Wide CO oxidation peaks observed, evidencing multiple contributions instead of a single marked peak, are indicative of local inhomogeneity of the surface composition, i.e., catalysts comprising separated Pt and Ru domains or annealed PtRu alloys with Ru clusters on their surface.<sup>6,56</sup> Dinh et al. claimed in fact that CO stripping can be used as a valuable

in situ probe of sample surface composition, in which a certain number of metal alloy surface sites are responsible for catalytic activity.<sup>57</sup> Ru surface sites may account for water activation—formation of  $\text{OH}_{\text{ads}}$  species—which should be present in an optimal proportion to Pt ones and better alloyed than annealed and in the metallic state rather than in the form of hydrous Ru oxides.<sup>53</sup>

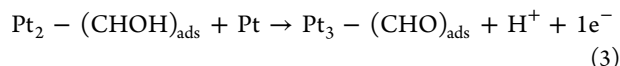
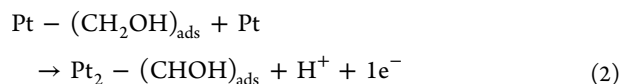
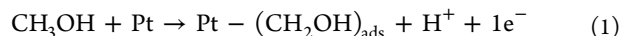
In addition to the influence of metallic phases of different chemical composition, oxidation, and alloying degree, it has been previously reported in the literature that the metallic particle morphology and size strongly determine the catalytic behavior in CO electrooxidation. Maillard and co-workers reported remarkable activity for Pt agglomerates in comparison to isolated Pt particles or polycrystalline Pt, catalyzing CO oxidation at considerably lower overpotentials.<sup>58</sup> They claimed that this particle size effect is related to the size-dependent  $\text{CO}_{\text{ads}}$  +  $\text{OH}_{\text{ads}}$  interaction as well as to the size-dependent  $\text{CO}_{\text{ads}}$  diffusion coefficient, which might be the rate-controlling step at low CO coverage and high oxidation potential.<sup>59</sup> They further ascribed enhanced catalytic activity of Pt agglomerates to higher concentration surface defects, increasing the number of edges and corners with increasing nanoparticle size and intergrain boundaries.

Figure 7 shows methanol electro-oxidation cyclic voltammograms obtained for the catalysts prepared using the different carbon xerogels as supports. Note that activity is given in terms of mass activity in these plots, i.e., current density as a function of the PtRu content in each catalyst. PtRu/CX and PtRu/CX- $\text{O}_2$  catalysts display the highest current densities for methanol electrooxidation. No clear influence can be observed of the differences in crystal size among this series of catalysts on their behavior in methanol electro-oxidation in terms of intrinsic activity. On the other hand, higher activities for PtRu/CX and PtRu/CX- $\text{O}_2$  catalysts can be directly related to their higher content of metallic Pt and Ru, as determined by XPS analyses (see Table 5). The same clear influence of metallic reduction state on methanol electrocatalytic activity was also reported by Figueiredo et al.<sup>13</sup> and Gómez de la Fuente et al.<sup>60</sup> Moreover, it is further confirmed that the better the active-phase dispersion, the higher the catalytic activity, in agreement with TEM observations (Figure 4). As explained before, enhanced dispersion may result as well in easier reducibility of the



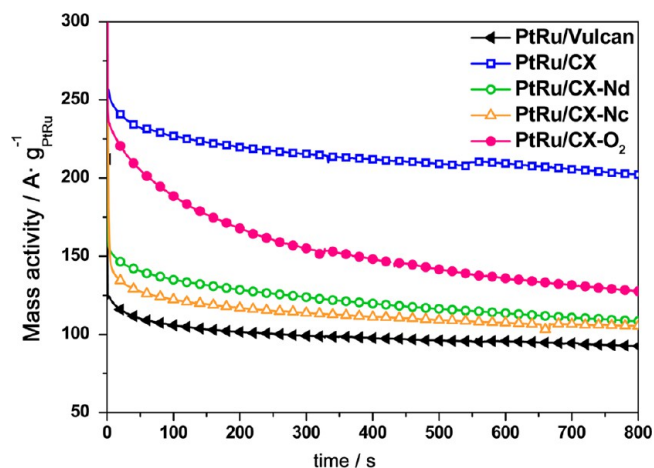
**Figure 7.** Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of methanol in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution for the PtRu carbon-supported catalysts. Scan rate = 0.02 V/s.

metallic phase. Increased presence of the metals in their reduced form is as well clearly related to the alloying degree in the catalysts presented in this work, pointing to neighboring Ru inside Pt structure as a fundamental for achieving enhanced catalytic activity. Moreover, Aricò and co-workers<sup>5,54</sup> suggested the following reaction mechanism for methanol dehydrogenation on PtRu surfaces



Rearranging of methanol oxidation intermediates gives rise then to carbon monoxide that can be either linearly or bridge bonded to Pt sites and which will further react with  $\text{OH}_{\text{ads}}$  species adsorbed on Ru sites. According to this mechanism, at least three Pt atoms will be necessary for the effective deprotonation of the methanol molecule. Gasteiger et al. previously proposed a reaction mechanism in which the first and rate-determining step at ambient temperature operation was the effective adsorption and initial scission of the methyl hydrogen in the methanol molecule.<sup>61</sup> Then due to the accumulation of adsorbed methanol dehydrogenation species on the surface, the rate-determining step was postulated to change to the oxidative removal of these adsorbed species. To maximize catalytic activity, methanol adsorption has to be thus either reduced by the presence of Ru or proceed fast in the presence of multiple Pt sites able to break its C–H bonds, leading to adsorbed CO and followed by fast oxidation by the oxygen species adsorbed in Ru sites. This balance was found to be optimal in their work for a Ru surface concentration of  $\approx 10$  atomic %. In our case it is true that among the carbon xerogel supported catalysts those exhibiting the highest electrocatalytic activity are those that, according to XPS analysis, present higher surface concentration of Pt atoms, with respect to those of Ru, i.e., PtRu/CX and PtRu/CX- $\text{O}_2$ . This fact, in combination with the higher concentration of surface metallic species and higher alloying degree, may have resulted in their enhanced activity toward methanol electrooxidation. Note that, however, PtRu/Vulcan shows a Pt/Ru atomic ratio of 4.5 according to XPS, but due to the lower reduction extent and poor alloying state of the metallic phase this catalyst is less active than the other considered in this series. Of course, further evidence of the particular reaction mechanism taking place in the presence of the catalysts presented in this work would require its more precise investigation by means of complementary electro-spectroscopic analysis, i.e., DEMS analysis of reaction intermediates and products.

The results of chronoamperometric curves toward methanol oxidation can be seen in Figure 8. The results at constant 0.60 V vs RHE follow a trend similar to the one observed in the methanol oxidation cyclic voltammograms. PtRu supported on the nonfunctionalized support, PtRu/CX, evidences the highest electrocatalytic activity, followed by the one prepared using the gas-phase oxidized carbon xerogel, PtRu/CX- $\text{O}_2$ . In the case of PtRu/CX the content in metallic platinum–ruthenium is the highest, as determined from the analysis of XPS characterization results, which may explain its higher catalytic activity in comparison to PtRu/CX- $\text{O}_2$ .



**Figure 8.** Current density vs time curves recorded in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution for the PtRu carbon-supported catalysts at  $E = 0.60$  V vs RHE.

Loss of activity with time can be observed in the chronoamperometric curves. Though there has always been debate on the causes of the first immediate deactivation and the secondary longer term and slower one, it is generally considered that the first fast decay in the activity is due to  $\text{CO}_{\text{ads}}$  coverage of the surface, whereas the slow and further current decay must be due to the accumulation of methanolic, hydrocarbon-like, species that may occupy the active sites, preventing methanol from being oxidized.<sup>56</sup>

Summarizing, oxygen functionalization by means of  $\text{HNO}_3$  treatment results in a poorly disperse active phase. This worse dispersion results as well in lower extent of metal reduction and a small presence of Pt on the surface of the catalyst, leading to lower activity in methanol oxidation, in comparison to the nonfunctionalized supported catalyst and the one functionalized with  $\text{O}_2$ , performing the highest catalytic activity.

#### 4. CONCLUSIONS

PtRu catalysts were prepared using a carbon xerogel with unique textural properties which was as well submitted to different liquid- and gas-phase oxidation treatments, i.e., diluted and concentrated nitric acid and  $\text{O}_2$ – $\text{N}_2$  mixture.

Textural characterization of both the original and the oxidized carbon xerogels revealed high surface areas around 500–600  $\text{m}^2/\text{g}$ , with an important contribution of mesopores, whose size was found to double that on Vulcan XC-72R carbon black. Functionalization resulted in the introduction of oxygen groups on the surface of the carbon xerogel, though this synthetic carbon already possesses a certain amount of surface functionalities, i.e., vis-à-vis Vulcan carbon black. Liquid-phase oxidation resulted in the incorporation of more acidic surface groups, whereas gas-phase oxidation created thermally more stable functionalities of more basic character, as revealed by TPD analyses and confirmed by XPS.

Pt crystal sizes derived from the catalysts' diffractograms were found to be in the range 3.8–4.6 nm, the highest value corresponding to the catalyst prepared using Vulcan as support. Lattice parameters pointed to the replacement of Pt by Ru atoms in the fcc structure; however, the calculated Ru fractions in PtRu alloy were found to be lower than 0.3 in all cases, being higher for the catalysts supported on the nonfunctionalized carbon xerogel and the carbon xerogel submitted to gas-phase oxidation, indicative of higher alloying degree in such cases.

TEM evidenced noticeable problems in the dispersion of the metallic phase for the catalysts prepared using the nitric acid functionalized carbon xerogels. Moreover, the analysis of XPS Pt 4f and Ru 3d regions showed an increased presence of reduced Pt and Ru on the surface of the catalysts prepared over the either nonfunctionalized or gas-phase oxidized carbon xerogels. Functionalization plays thus a definitive role in catalyst preparation, determining active-phase dispersion, alloying degree, and metal reduction extent. In this sense, more acidic functionalization achieved by means of nitric acid oxidation results in higher crystal sizes, lower alloying degree, worst active-phase dispersion, and lower content of metallic reduced species. On the other hand, gas-phase functionalization resulted in the introduction of more basic functionalities which, up to a certain point, enhanced active-phase dispersion and its alloying degree.

Electrochemical characterization reflected the differences evidenced in the physical-chemical characterization of this series of catalysts. CO stripping voltammetries pointed to inhomogeneous metallic phases which evidence relatively lower alloying degree. Alloying degree as well as Pt<sup>0</sup> and Ru<sup>0</sup> content in the catalysts, as well as higher surface Pt atomic concentration, strongly determined their activity in methanol electro-oxidation. Ru inserted within Pt crystalline structure and, thus, high metallic reduction extent were found to be fundamental for achieving enhanced catalytic activity. In this sense, for these particular carbon materials and under the catalyst synthesis conditions employed, no positive influence of functionalization was observed, especially in the case of nitric acid oxidation, leading to less active catalysts.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: +34 976 733 977. E-mail: mlazaro@icb.csic.es.

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) and FEDER through Project MAT2008-06631-C03-01 and -02. The authors also want to thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I+D+I, previously MICINN) and FEDER for financial support under the project CTQ2011-28913-C02-01. M.E. Gálvez is indebted to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I+D+i) for her "Ramón y Cajal" contract.

## REFERENCES

(1) Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E.; Cabot, P. L. Kinetic Analysis of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation on High Performance Carbon-Supported Pt–Ru Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3503–3512.  
(2) Allen, R. G.; Scott, K. Novel Anode Structure for the Direct Methanol Fuel Cell. *J. Power Sources* **2005**, *143*, 142–149.

(3) Aricò, A. S.; Baglio, V.; Antonucci, V. *Direct Methanol Fuel Cells*; Energy Science, Engineering and Technology Series. Nova Publishers: Hauppauge NY, 2010; Chapter 1, p 1.

(4) Godoi, D. R. M.; Perez, J.; Villullas, H. M. Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt–Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8518–8525.

(5) Garcia, G.; Baglio, V.; Stassi, A.; Pastor, E.; Antonucci, V.; Aricò, A. S. Investigation of Pt–Ru Nanoparticle Catalysts for Low Temperature Methanol Electro-Oxidation. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1229–1238.

(6) Lee, K. S.; Jeon, T. Y.; Yoo, S. J.; Park, I. S.; Cho, Y. H.; Kang, S. H.; Choi, K. H.; Sung, Y. E. Effect of PtRu Alloying Degree on Electrocatalytic Activities and Stabilities. *Appl. Catal., B* **2011**, *102*, 334–342.

(7) Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. Preparation of Highly Dispersed Pt + Ru Alloy Clusters and the Activity for the Electrooxidation of Methanol. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 395–406.

(8) Aricò, A. S.; Antonucci, P. L.; Modica, E.; Baglio, V.; Kim, H.; Antonucci, V. Effect of Pt–Ru Alloy Composition on High-Temperature Methanol Electro-Oxidation. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3723–3732.

(9) Velázquez-Palenzuela, A.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Arias, C.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E.; Cabot, P. L. Structural Properties of Unsupported Pt–Ru Nanoparticles as Anodic Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4399–4407.

(10) Zainoodin, A. M.; Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W. Electrode in Direct Methanol Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 4606–4621.

(11) Cui, Z.; Liu, C.; Liao, J.; Xing, W. Highly Active PtRu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes Prepared by Modified Impregnation Method for Methanol Electro-Oxidation. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7807–7811.

(12) Zhou, W. J.; Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, Z. H.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Poulianitis, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P. Bi- and Tri-Metallic Pt-Based Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2004**, *131*, 217–223.

(13) Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Serp, P.; Kalck, P.; Samant, P. V.; Fernandes, J. B. Development of Carbon Nanotube and Carbon Xerogel Supported Catalysts for the Electro-Oxidation of Methanol in Fuel Cells. *Carbon* **2006**, *44*, 2516–2522.

(14) Carmo, M.; Linardi, M.; Rocha Poco, J. G. Characterization of Nitric Acid Functionalized Carbon Black and Its Evaluation as Electrocatalyst Support for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Appl. Catal., A* **2009**, *355*, 132–138.

(15) Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P. A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell. *J. Power Sources* **2006**, *155*, 95–110.

(16) Han, K.; Lee, J.; Kim, H. Preparation and Characterization of High Metal Content Pt–Ru Alloy Catalysts on Various Carbon Blacks for DMFCs. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1697–1702.

(17) Lizcano-Valbuena, W. H.; Paganin, V. A.; González, E. R. Methanol Electro-Oxidation on Gas Diffusion Electrodes Prepared with Pt–Ru/C Catalysts. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3715–3722.

(18) Castro Luna, A. M.; Camara, G. A.; Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. Effect of Thermal Treatment on the Performance of CO-Tolerant Anodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 222–225.

(19) Gómez de la Fuente, J. L.; Martínez-Huerta, M. V.; Rojas, S.; Hernández-Fernández, P.; Terreros, P.; Fierro, J. L. G.; Peña, M. A. Tailoring and Structure of PtRu Nanoparticles Supported on Functionalized Carbon for DMFC Applications: New Evidence of the Hydrous Ruthenium Oxide Phase. *Appl. Catal., B* **2009**, *88*, 505–514.

(20) Antolini, E.; Cardellini, F. Formation of Carbon Supported PtRu Alloys: an XRD Analysis. *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 118–122.

(21) Aricò, A. S.; Poltarzewski, Z.; Kim, H.; Morana, A.; Giordano, N.; Antonucci, V. Investigation of a Carbon-Supported Quaternary Pt–

- Ru-Sn-W Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 159–166.
- (22) Dicks, A. L. The Role of Carbon in Fuel Cells. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 128–141.
- (23) Gómez de la Fuente, J. L.; Martínez-Huerta, M. V.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G.; Peña, M. A. Methanol Electrooxidation on PtRu Nanoparticles Supported on Functionalised Carbon Black. *Catal. Today* **2006**, *116*, 422–432.
- (24) Alegre, C.; Gálvez, M. E.; Baquedano, E.; Pastor, E.; Moliner, R.; Lázaro, M. J. Influence of Support's Oxygen Functionalization on the Activity of Pt/Carbon Xerogels Catalysts for Methanol Electro-Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7180–7191.
- (25) Fraga, M. A.; Jordão, E.; Freitas, M. M. A.; Faria, J. L.; Figueiredo, J. L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *J. Catal.* **2002**, *209*, 355–364.
- (26) Bae, G.; Youn, D. H.; Han, S.; Lee, J. S. The Role of Nitrogen in a Carbon Support on the Increased Activity and Stability of a Pt Catalyst in Electrochemical Hydrogen Oxidation. *Carbon* **2013**, *51*, 274–281.
- (27) Matter, P. H.; Zhang, L.; Ozkan, U. S. The Role of Nanostructure in Nitrogen-Containing Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Catal.* **2006**, *239*, 83–96.
- (28) Gorgulho, H. F.; Gonçalves, F.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Xerogels. *Carbon* **2009**, *47*, 2032–2039.
- (29) Pekala, R. W. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
- (30) Job, N.; Heinrichs, B.; Ferauche, F.; Noville, F.; Marien, J.; Pirard, J. P. Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane on Pd–Ag Catalysts Supported on Tailored Texture Carbon Xerogels. *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 234–241.
- (31) Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manferrari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M. Cryo- and Xerogel Carbon Supported PtRu for DMFC Anodes. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 578–586.
- (32) Calderón, J. C.; Mahata, N.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Fernandes, V. R.; Rangel, C. M.; Calvillo, L.; Lázaro, M. J.; Pastor, E. Pt–Ru Catalysts Supported on Carbon Xerogels for PEM Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7200–7211.
- (33) Al-Muhtaseb, S.; Ritter, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- (34) Dos Santos, L.; Colmati, F.; Gonzalez, E. R. Preparation and Characterization of Supported Pt–Ru Catalysts with a High Ru Content. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 869–877.
- (35) Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389.
- (36) Sebastián, D.; Suelves, I.; Moliner, R.; Lázaro, M. J. The Effect of the Functionalization of Carbon Nanofibers on their Electronic Conductivity. *Carbon* **2010**, *48*, 4421–4431.
- (37) Srinivasan, S. *Fuel Cells: From fundamentals to applications*; Springer: New York, 2006; Chapter 5, pp 235–236.
- (38) Bagotzky, V. S.; Vassiliev, Yu. B. Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on the Platinum Electrode. *Electrochim. Acta* **1967**, *12*, 1323–1343.
- (39) Alegre, C.; Calvillo, L.; Moliner, R.; González-Expósito, J. A.; Guillén-Villafuerte, O.; Martínez Huerta, M. V.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Pt and PtRu Electro-catalysts Supported on Carbon Xerogels for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4226–4235.
- (40) Hernández-Fernández, P.; Montiel, M.; Ocón, P.; Gómez de la Fuente, J. L.; García-Rodríguez, S.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Application as Supports for Electrocatalysts in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell. *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 343–352.
- (41) Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry. *Carbon* **1996**, *34*, 983–998.
- (42) Shukla, A. K.; Aricò, A. S.; El-Khatib, K. M.; Kim, H.; Antonucci, P. L.; Antonucci, V. An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on the Effect of Ru and Sn Additions to Platinised Carbons. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *137*, 20–29.
- (43) Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *J. Catal.* **1995**, *154*, 98–106.
- (44) Van Dam, H. E.; Bekkum, H. Preparation of Platinum on Activated Carbon. *J. Catal.* **1991**, *131*, 335–349.
- (45) Carmo, M.; Brandalise, M.; Oliveira Neto, A.; Spinacé, E. V.; Taylor, A. D.; Linardi, M.; Rocha Poco, J. G. Enhanced Activity Observed for Sulfuric Acid and Chlorosulfuric Acid Functionalized Carbon Black as PtRu and PtSn Electrocatalyst Support for DMFC and DEFC Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14659–14667.
- (46) Leon y Leon, C. A.; Solar, J. M.; Calemma, V.; Radovic, L. R. Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon. *Carbon* **1992**, *30*, 797–811.
- (47) Raman, R. K.; Shukla, A. K.; Gayen, A.; Hegde, M. S.; Priolkar, K. R.; Sarode, P. R.; Emura, S. Tailoring a Pt–Ru Catalyst for Enhanced Methanol Electro-Oxidation. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 45–55.
- (48) Salgado, J. R. C.; Fernandes, J. C. S.; Botelho do Rego, A. M.; Ferraria, A. M.; Duarte, R. G.; Ferreira, M. G. S. Pt–Ru Nanoparticles Supported on Functionalized Carbon as Electrocatalysts for the Methanol Oxidation. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8509–8518.
- (49) Zhu, J.; Cheng, F.; Tao, Z.; Chen, J. Electrocatalytic Methanol Oxidation of Pt<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5-x</sub>Sn<sub>x</sub>/C (x = 0–0.5). *J. Phys. Chem C* **2008**, *112*, 6337–6345.
- (50) Ye, J. S.; Liu, X.; Cui, H. F.; Zhang, W. D.; Sheu, F. S.; Lim, T. M. Electrochemical Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes and its Application to Electrochemical Double Layer Capacitors. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 249–255.
- (51) Maillard, F.; Schreier, S.; Savinova, E. R.; Weinkauff, S.; Stimming, U. Influence of Particle Agglomeration on the Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoparticles in CO Monolayer Oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 385–393.
- (52) Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Montiel, V.; Aldaz, A. Electrochemical Characterization of Platinum–Ruthenium Nanoparticles Prepared by Water-in-Oil Microemulsion. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5079–5088.
- (53) Gasteiger, H. A.; Marković, N.; Ross, P. N.; Cairns, E. J. Carbon Monoxide Electrooxidation on Well-Characterized Platinum–Ruthenium Alloys. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 617–625.
- (54) Aricò, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133–161.
- (55) 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. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (5), 1036–1047.
- (56) Gavrilov, A. N.; Savinova, E. R.; Somonov, P. A.; Zaikovskii, 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5476–5489.
- (57) Dinh, H. N.; Ren, X.; Garzon, F. H.; Zelenay, P.; Gottesfeld, S. Electro-catalysis in Direct Methanol Fuel Cells: In-Situ Probing of PtRu Anode Catalyst Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 222–233.
- (58) Maillard, F.; Schreier, S.; Savinova, E. R.; Weinkauff, S.; Stimming, U. Influence of Particle Agglomeration on the Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoparticles in CO Monolayer Oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 385–393.
- (59) Maillard, F.; Savinova, E. R.; Stimming, U. CO Monolayer Oxidation on Pt Nanoparticles: Further Insights into the Particle Size Effects. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 221–232.
- (60) Gómez de la Fuente, J. L.; Martínez-Huerta, M. V.; Rojas, S.; Terreros, P.; Fierro, J. L. G.; Peña, M. A. Enhanced Methanol Electrooxidation Activity of PtRu Nanoparticles Supported on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Functionalized Carbon Black. *Carbon* **2005**, *43*, 3002–3039.

(61) Gasteiger, H. A.; Markovic, N. P. N.; Ross, P. N., Jr.; Cairns, E. J. Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Platinum-Ruthenium Bulk Alloys. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12020–12029.

Article

## PtRu Nanoparticles Deposited by the Sulfite Complex Method on Highly Porous Carbon Xerogels: Effect of the Thermal Treatment

Cynthia Alegre <sup>1</sup>, David Sebastián <sup>1</sup>, María Elena Gálvez <sup>2</sup>, Rafael Moliner <sup>3</sup>, Alessandro Stassi <sup>1</sup>, Antonino Salvatore Arico <sup>1</sup>, María Jesús Lázaro <sup>3</sup> and Vincenzo Baglio <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institute for Advanced Energy Technologies “Nicola Giordano”, CNR-Consiglio Nazionale della Ricerca, Vía Salita Santa Lucía sopra Contesse, 5; 98126 Messina, Italy; E-Mails: alegre@itaecnr.it (C.A.); sebastian@itaecnr.it (D.S.); stassi@itaecnr.it (A.S.); arico@itaecnr.it (A.S.A.)

<sup>2</sup> Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zurich, Sonneggstrasse 3; 8092 Zürich, Switzerland; E-Mail: megalvez@ethz.ch

<sup>3</sup> Institute of Carbochemistry, CSIC-Spanish National Research Council, C/. Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain; E-Mails: rmoliner@icb.csic.es (R.M.); mlazaro@icb.csic.es (M.J.L.)

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: baglio@itaecnr.it; Tel.: +39-90-624237; Fax: +39-90-624247.

Received: 16 July 2013; in revised form: 6 September 2013 / Accepted: 10 September 2013 /

Published: 23 September 2013

---

**Abstract:** Highly porous carbon xerogels (CXGs) were synthesized to be used as support for PtRu nanoparticles. Metal particles were deposited on CXGs by means of the sulfite complex method for the first time. Catalysts so-obtained were submitted to thermal treatment in H<sub>2</sub>, at different temperatures, in order to increase the particle size and thus the intrinsic activity. Physico-chemical characterizations included N<sub>2</sub> physisorption, X-Ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. Highly dispersed alloyed PtRu particles were obtained, with crystal sizes ranging from 1.6 to 2.0 nm. PtRu-catalysts were tested in half-cell for the methanol oxidation reaction (MOR). The resulting thermal treatment was effective in increasing both particle size and catalytic activity toward MOR.

**Keywords:** carbon xerogel; platinum-ruthenium catalyst; methanol oxidation reaction; sulfite complex method

---



## 1. Introduction

Pt–Ru catalysts are well known for their high activity towards the electro-oxidation of methanol [1–5]. Nevertheless, drawbacks such as slow oxidation kinetics and methanol crossover make the efficiency of the Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) still insufficient for practical applications [1]. Therefore, further optimizations of the anode material and the membrane are necessary for the development and commercialization of DMFC. In this context, an attractive approach for the anode, which appears as a possible solution to reduce metal loading and increase the catalytic efficiency, is the use of novel carbonaceous materials as electrocatalyst supports [6–9]. The nature of the support, as well as the interaction between the latter and the metal, has been demonstrated to be extremely important, given that it determines the physico-chemical properties of catalysts, such as dispersion, stability and morphology of metallic crystallites [10–12]. In addition, characteristics of the support can also determine the electrochemical properties of catalysts by altering mass transport, active electrochemical area and metal nanoparticle stability during the cell operation [13,14].

Among the numerous new carbon materials that can be found in the literature, carbon xerogels, cryogels and aerogels constitute an interesting alternative to carbon blacks [15,16]. These materials are obtained either by supercritical drying or evaporative drying of organic gels, followed by pyrolysis. Their texture is fully controllable within a wide range of pore sizes and distribution via the synthesis process of the organic gel [14]. The use of carbon gels as catalysts supports has been previously reported. Catalysts supported on carbon gels (aerogels, cryogels and xerogels) showed higher activities towards methanol oxidation and oxygen reduction, in comparison to catalysts supported on commercial carbon blacks, such as Vulcan [12,15–18]. Vulcan XC-72R, with a surface area of *ca.* 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, has been commonly used as a catalyst support, especially in DMFC anode catalyst preparation. However, an accessible and sufficiently large surface for maximum catalyst dispersion has been argued to be a necessary but insufficient condition for obtaining optimized carbon-supported catalysts. First of all, Vulcan has a preponderance of small pores that cannot be filled with polymer molecules. This portion inside the micropores has less or even no electrochemical activity due to the difficulty in reactant accessibility. Besides, the poor surface chemistry of this carbon material makes its impregnation with the metallic precursor difficult.

Some studies have dealt with different preparation methods of catalysts onto this kind of supports. Arbizzani *et al.* developed PtRu catalysts, prepared by both chemical and electrochemical routes, on mesoporous cryo- and xerogel carbons [18]. Their results were compared to those obtained with Vulcan-supported PtRu, resulting in almost double specific catalytic activity when Vulcan was substituted by the former carbons. Job *et al.* reported the use of the ‘Strong Electrostatic Adsorption’ (SEA) method to prepare Pt/carbon xerogel catalysts, exhibiting high Pt dispersion at high metal content [15]. Figueiredo *et al.* prepared Pt catalysts supported on carbon xerogels by impregnation with H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, studying the effect of different reduction protocols [12].

Carbon xerogels have also been employed as catalyst supports in previous studies of our group [19–21]. Carbon xerogels were used as support for Pt and PtRu nanoparticles, synthesized by an impregnation and reduction with sodium borohydride method. Catalysts performed higher activities than commercial catalysts Pt/C, ETEK and PtRu/C, ETEK, that are supported on Vulcan carbon black [19]. In another paper, we reported the synthesis of two carbon xerogels of different textural properties, which were

subsequently functionalized through several oxidation treatments. These carbon xerogels were used as supports in the preparation of several Pt catalysts which were characterized and tested for CO and methanol electro-oxidation, performing higher activities than Pt supported on Vulcan [20]. In another work, PtRu catalysts were prepared using a highly mesoporous carbon xerogel submitted to different oxygen functionalization treatments: diluted and concentrated nitric acid as well as gas-phase 5% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> oxidation. Catalysts with 20 wt% loading and equimolar Pt:Ru metallic phase were prepared using an impregnation procedure involving chemical reduction with formic acid. Catalysts supported on the carbon xerogel presented higher activities towards methanol oxidation than the catalyst supported on Vulcan prepared by the same procedure [21]. In comparison to the commercial carbon black Vulcan, carbon xerogel doubles the S<sub>BET</sub> value determined for Vulcan. Such features favour diffusion of reagents and products to and from active sites when using carbon xerogels as catalysts supports, instead of Vulcan, making catalysts more active. Although catalysts supported on carbon xerogels showed higher performances than when supported on Vulcan, not proper dispersion was achieved in these works for any of the methods assayed (impregnation and reduction with different reduction protocols), pointing out the need for further research in synthesis methods providing low crystallite size and high metallic dispersion.

In general, the Pt/carbon gel catalysts are classically obtained via deposition from the liquid phase; in most cases, impregnation of the support by H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> solutions is used and followed by various post-treatments, such as liquid phase reduction or drying followed by gas phase reduction under hydrogen [15]. Nevertheless, it has been noticed that the presence of chloride ions during the deposition can have a negative effect on the later performance of the catalysts for methanol oxidation [15]. In this paper a sulfite-complex based method is used for the first time for carbon xerogels, in order to avoid the use of chloride species. This preparation method presents an advantage over the straight reduction of chloride salts since no chloride ions are present during the deposition of the metals onto the support. Further, given that this method leads to small metallic particles, with a high dispersion, two thermal treatments at different temperatures were carried out, in order to slightly increase crystal and particle size, favoring catalytic activity towards methanol oxidation reaction (MOR).

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Textural Properties of Carbon Xerogels and PtRu-Catalysts

Carbon xerogel (CXG) was synthesized by a sol-gel method consisting on the polymerization and pyrolysis of resorcinol and formaldehyde. Subsequently, this carbon material was used as support for PtRu nanoparticles deposited by a sulfite complex method, based on the formation of colloids. PtRu metallic loading was calculated to obtain a 20 wt.% on the carbon support. Catalysts so obtained were divided in three aliquots: one as-prepared and the other two were treated under a H<sub>2</sub> stream for 1 h at 200 °C and 400 °C, respectively.

Carbon xerogel shows a high surface area (see Table 1), and can be mainly considered as a mesoporous carbon, with 89% of its pore volume corresponding to mesopores, and average pore sizes of 23 nm. Textural properties of PtRu catalysts are also shown in Table 1. Catalysts were named as follows: PtRu/CXG-COL (given that the sulfite complex method is based on colloids), followed by TT-200 or TT-400 (standing for thermal treatment at 200 °C or 400 °C, respectively). Upon metallic

loading, surface area and pore volume decrease considerably, but still carbon materials conserve a highly developed porous structure. Note that mean pore size slightly decreases after metallic introduction but there is no significant selectivity regarding the deposition on micropores nor mesopores, indicating the presence of PtRu nanoparticles all over the CXG surface. It is also worthy of note that the porosity increases with thermal treatment in terms of both Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and pore volume, maybe attributable to some carbon gasification from the CXG.

**Table 1.** Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and pore volumes obtained from N<sub>2</sub> adsorption isotherms for the carbon xerogel and the PtRu-catalysts prepared.

Sample	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{pore } p/p_0 \approx 1}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{meso BJH}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mean pore size (nm)
CXG	528	1.79	1.66	0.14	23
PtRu/CXG-COL	271	0.51	0.59	0.08	19
PtRu/CXG-COL-TT200	278	0.57	0.46	0.09	18
PtRu/CXG-COL-TT400	332	0.66	0.55	0.11	18

## 2.2. PtRu-Catalysts Characterization

PtRu crystal sizes, shown in Table 2, were calculated from the XRD patterns (shown in Figure 1) and using the Debye-Scherrer equation on the Pt (220) reflection. PtRu crystal size ranges from 1.6 to 2.0 nm.

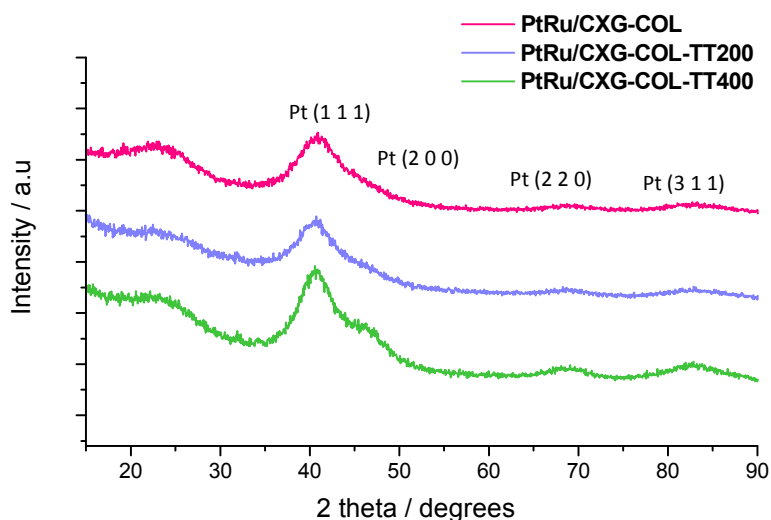
**Table 2.** PtRu crystal size obtained by XRD and PtRu concentration in the synthesized catalysts.

Sample	% w/w PtRu	Atomic ratio Pt:Ru	PtRu crystal size	Lattice parameter	$X_{\text{Ru}}$ in PtRu alloy	
	TGA	XRF	nm	nm	Vegard's law	Antolini's equation [22]
PtRu/CXG-COL	25	1.6	1.6	0.386	0.35	0.49
PtRu/CXG-COLTT200	25	1.6	1.8	0.387	0.39	0.37
PtRu/CXG-COLTT400	25	1.6	2.0	0.385	0.43	0.50

The highly developed surface area of these carbon materials is the controlling parameter determining such a low crystal size. Thermal treatment proved to be effective in increasing the catalysts crystal size. The amount of Ru alloyed with Pt ranges from 0.35 to 0.43 when calculated using Vegard's law, and slightly higher when using Antolini's equation [22]. Antolini and co-workers [22] obtained similar values of  $X_{\text{Ru}}$ , however, a little smaller. The higher  $X_{\text{Ru}}$  in the alloy in comparison to Antolini's work, might be due to the small crystal size, favoring inclusion of Ru in the fcc structure of Pt. This is confirmed by the lattice parameter that decreases from 0.392 nm (from pure Pt) to *ca.* 0.385 due to the contraction of the lattice, indicating the formation of the alloy between Pt and Ru. In the case of PtRu/CXG-COL-TT200 and PtRu/CXG-COL-TT400 catalysts, it is possible that H<sub>2</sub> treatment favored

the further inclusion of Ru in the fcc network. The metallic loading was slightly higher than the nominal 20 wt.% in all cases. X-ray fluorescence analysis yields similar to Pt/Ru ratios for all catalysts prepared.

**Figure 1.** Diffractograms obtained by XRD for the synthesized PtRu catalysts.



TEM images, shown in Figure 2, were acquired for PtRu catalysts in order to analyze the metal dispersion obtained. A uniform distribution of the active phase is obtained in all cases. The remarkably enhanced dispersion of the metal compounds achieved through this sulfite complex method lead us to conclude that, in terms of active phase dispersion, the surface of the carbon support is optimally covered by the metallic particles. Histograms obtained confirmed the results obtained from XRD. Catalysts submitted to subsequent thermal treatment produced larger particle sizes (around 2.4 nm and 3.1 nm for PtRu/CXG-COL-TT200 and PtRu/CXG-COL-TT400, respectively) as a consequence of the intended metallic particle sintering to a certain extent, in comparison to the untreated catalyst, PtRu/CXG-COL, with a particle size distribution centered at 1.9 nm.

**Figure 2.** Representative TEM micrographs of the PtRu electrocatalysts (a) PtRu/CXG-COL; (b) PtRu/CXG-COL-TT200 and (c) PtRu/CXG-COL-TT400.

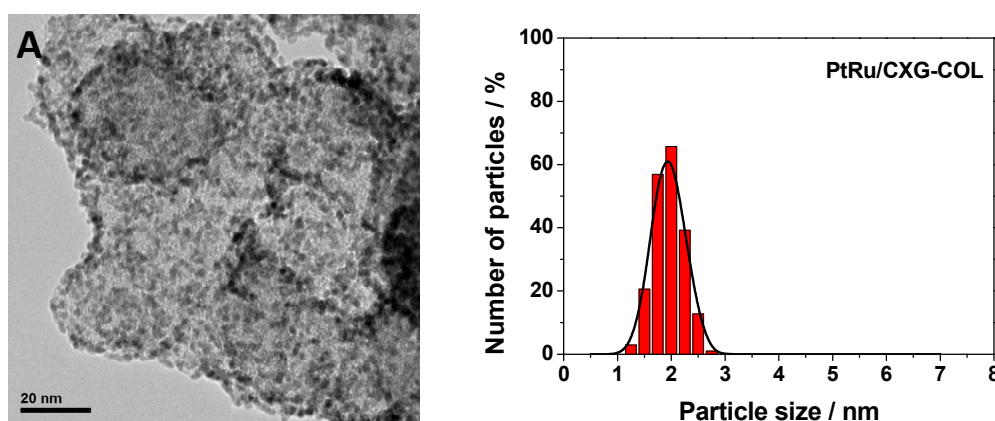
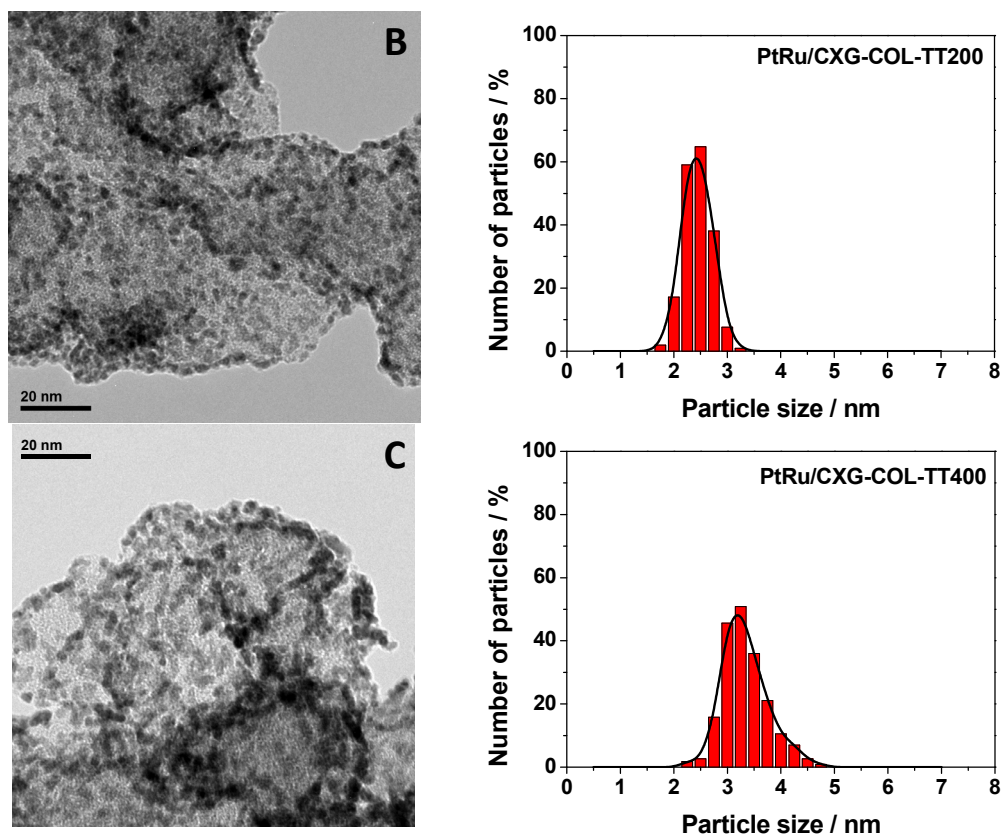


Figure 2. Cont.



XPS was used to identify the oxidation state of Pt and Ru on the surface of the different catalysts prepared. Pt and Ru peaks were deconvoluted as described in [23]. Figure 3 shows an example of the deconvolution of Pt  $4f_{7/2}$  and Ru  $3p_{3/2}$  signals for the catalyst PtRu/CXG-COL, whereas Table 3 shows the results of this deconvolution.

Figure 3. XPS signals for (a) Pt and (b) Ru for the catalyst PtRu/CXG-COL.

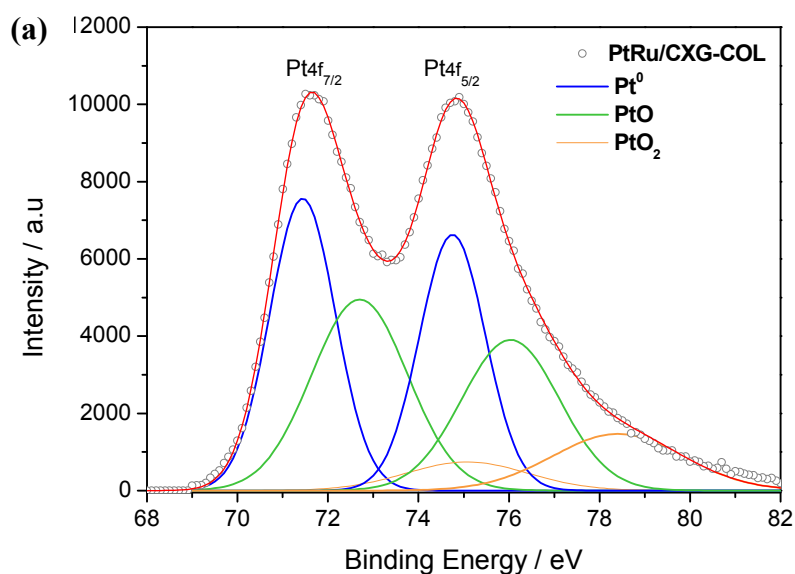
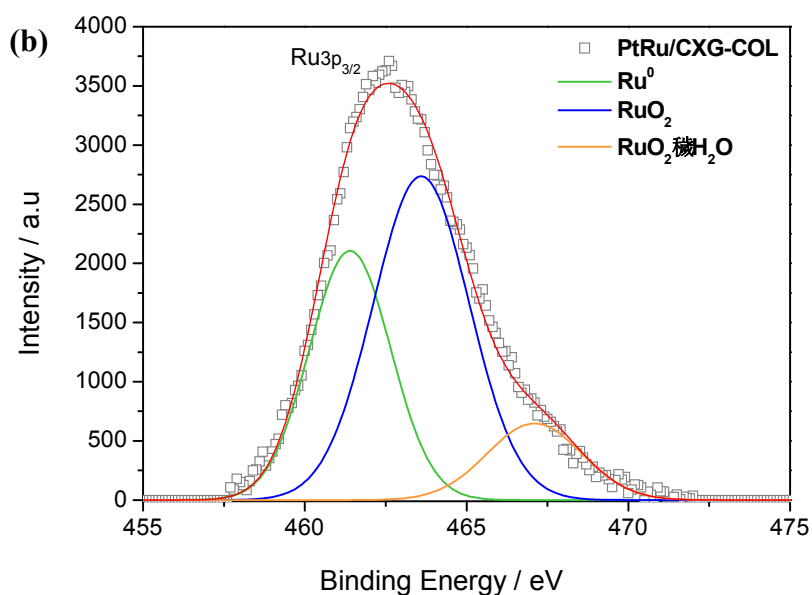


Figure 3. Cont.



For all the catalysts studied,  $\text{Pt}^0$  was found to be the predominant species on their surface. There is, however, an important contribution of oxidized  $\text{Pt}^{2+}$ , as well as of  $\text{Pt}^{4+}$ , to a lower extent. In contrast,  $\text{RuO}_2$  is the predominant species in all catalysts, followed by  $\text{Ru}^0$ . Catalysts submitted to thermal treatment in reducing atmosphere present higher amounts of reduced metals, as expected, increasing with treatment temperature. Pt/Ru atomic ratios determined by XPS are similar, and in all cases superior, to the values obtained by XRF, showing a surface particularly enriched in Pt.

**Table 3.** Binding energies of the Pt  $4f_{7/2}$  and Ru  $3p_{3/2}$  signals for catalysts prepared, determined by XPS.

Sample	Pt $4f_{7/2}$		Ru $3p_{3/2}$		Pt/Ru
	Species	Intensity (%)	Species	Intensity (%)	
PtRu/CXG- COL	<i>Pt</i>	46.8	<i>Ru</i>	34.6	2.2
	<i>PtO</i>	44.7	<i>RuO<sub>2</sub></i>	53.0	
	<i>PtO<sub>2</sub></i>	8.5	<i>RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</i>	12.4	
PtRu/CXG-COL-TT200	<i>Pt</i>	54.2	<i>Ru</i>	38.2	2.2
	<i>PtO</i>	36.6	<i>RuO<sub>2</sub></i>	50.2	
	<i>PtO<sub>2</sub></i>	9.2	<i>RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</i>	11.6	
PtRu/CXG-COL-TT400	<i>Pt</i>	63.9	<i>Ru</i>	48.1	1.9
	<i>PtO</i>	21.1	<i>RuO<sub>2</sub></i>	44	
	<i>PtO<sub>2</sub></i>	15	<i>RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</i>	7.9	

### 2.3. Catalytic Activity towards MOR

Electrochemical surface areas were determined by CO stripping for the three catalysts under study, as shown in Table 4.

**Table 4.** Electrochemical active surface area (ECSA) for PtRu catalysts, determined by CO stripping.

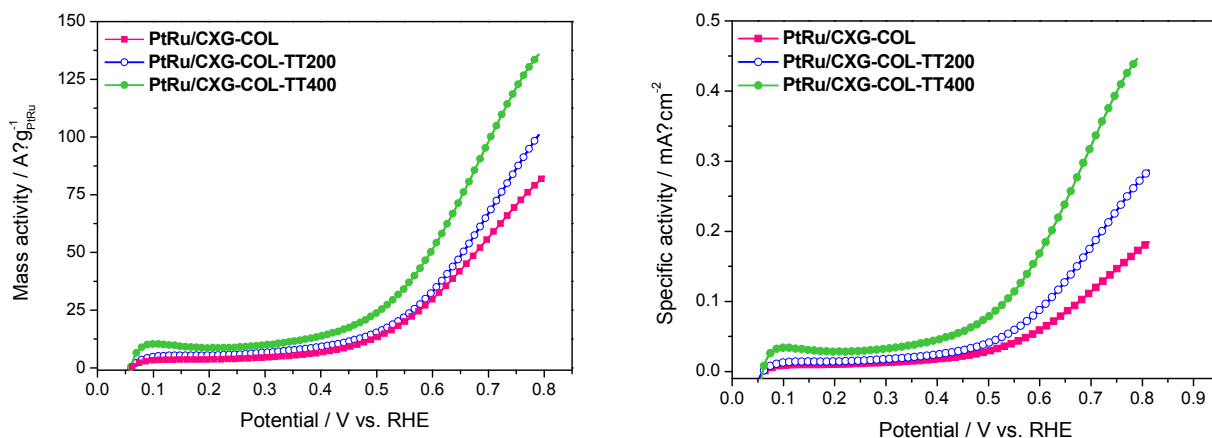
Sample	ECSA/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> PtRu
PtRu/CXG-COL	56.9
PtRu/CXG-COLTT200	35.9
PtRu/CXG-COLTT400	30.4

ECSA decreases when catalysts are submitted to thermal treatment, due to the increase in the particle size and the agglomeration of the metallic particles.

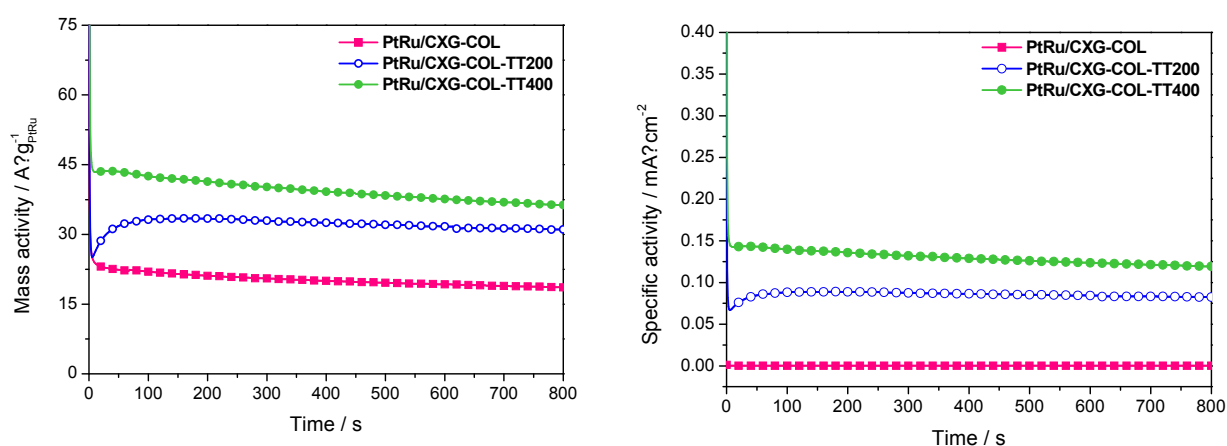
Methanol electro-oxidation polarization curves, obtained at room temperature, are shown in Figure 4. PtRu/CXG-COL-TT400 presents the highest mass activity towards methanol oxidation, as a result of its higher crystal size and amount of reduced metals, Pt<sup>0</sup> and Ru<sup>0</sup>. It is clear that crystal/particle size has a huge influence on the electrocatalytic activity. Methanol electro-oxidation is in fact a structure-sensitive process. Several studies point to a loss of effective surface area as particle size increases, resulting in lower catalytic activity. However, other authors state that there is an optimal particle size for achieving maximal catalytic activity, in a certain system. Frelink *et al.* [24] evaluated different Pt/Vulcan carbon black supported catalysts prepared through different methods and stated that for Pt particle sizes (determined by TEM) in the range 1.2–4.5 nm, a decrease in size resulted in a decrease in methanol oxidation activity, whereas for sizes larger than 4.5 nm, the methanol oxidation activity remained almost constant. They explained this fact in terms of a high affinity towards oxygen of very small particles, resulting in a largely covered Pt-OH surface which left insufficient sites for methanol adsorption. Even if it is also true that higher particle sizes may offer a higher amount of exposed crystal active phases—(111) planes have been claimed to be the most active [25]—differences in catalytic activity towards methanol oxidation may not only be related to the effect of particle size, but also to surface chemistry in the different catalytic systems [26]. Pt and Ru oxidation state can strongly determine the catalytic activity. In fact, Garcia and co-workers [26] proved that the presence of Pt and Ru oxides do not permit the dehydrogenation step, *i.e.*, breaking of C–H bonds, in the molecule of methanol.

The results of chronoamperometric tests of methanol oxidation are shown in Figure 5. The results at constant 0.60 V *vs.* RHE follow the same trend as the one observed in the methanol oxidation polarization curves. The catalyst PtRu/CXG-COL-TT400 shows the highest catalytic activity, followed by the catalyst PtRu/CXG-COL-TT200 and PtRu/CXG-COL; this is, in increasing order of PtRu particle size. Taking into account the decrease of electrochemical surface area from both the increase of PtRu particle size and the slight degree of agglomeration, the increase of MOR activity is attributed to the better intrinsic activity of the biggest particles, in this study 2.0 nm according to XRD and 3.1 nm according to TEM analysis [26].

**Figure 4.** Polarization curves for the electro-oxidation of methanol in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature for the PtRu carbon-supported catalysts. Scan rate = 0.02 V s<sup>-1</sup>.



**Figure 5.** Current density vs. time curves recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature for the PtRu carbon-supported catalysts at  $E = 0.60$  V vs. RHE.



### 3. Experimental Section

#### 3.1. Carbon Xerogel Synthesis

CXG was synthesized as described in [27] by the pyrolysis at 800 °C of an organic gel obtained by the polycondensation of resorcinol and formaldehyde in stoichiometric ratio (2 mol of formaldehyde per mol of resorcinol). The gelation and curing process took place at an initial pH of 6.0 and using sodium carbonate as catalyst (0.04 mol% with respect to total content of resorcinol + formaldehyde). Curing of the organic gel was carried out for 24 h at room temperature, 24 h at 50 °C and 120 h at 85 °C. Subsequently, remaining water was exchanged with acetone and the gel was dried under subcritical conditions before its pyrolysis. Pyrolysis took place at 800 °C under a nitrogen atmosphere for 3 h.



### 3.2. Catalysts Preparation

PtRu nanoparticles were deposited on the synthesized carbon xerogels by the sulfite complex method (a type of colloidal method) never reported before for carbon xerogels. A 20 wt.% nominal metal concentration on CXGs was chosen. Sulfite complexes of Pt and Ru, in appropriate amounts, were decomposed by hydrogen peroxide to form aqueous colloidal solutions of Pt-Ru oxides. These particles were adsorbed on CXGs. The amorphous oxides on CXGs were thus reduced in a hydrogen stream to form metallic particles. The reduction process was considered complete when no significant H<sub>2</sub> consumption was detected in the outlet stream by using a thermal conductive detector (TCD). Two aliquots of this catalyst were further treated in hydrogen atmosphere at 200 °C and 400 °C for 1 h, with the aim of evaluating the effect of this thermal and reducing treatment in the features of the catalysts, mostly in terms of increased metallic crystal size. These catalysts were named PtRu/CXG-COL-TT200 and PtRu/CXG-COL-TT400, respectively.

### 3.3. Physico-Chemical Characterization

The textural and morphological features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of nitrogen physisorption at −196 °C (Micromeritics ASAP 2020). Textural properties such as specific surface area, pore volume and pore size distribution were calculated from each corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherms applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-plot methods. Thermogravimetric complete oxidation in air of both the carbon support and PtRu catalysts was used to determine the total amount of metal deposited, in a Setaram Setsys evolution thermogravimetric analyzer at atmospheric pressure, with a temperature program from room temperature to 950 °C with a constant rate of 5 °C min<sup>−1</sup>. X-ray fluorescence (XRF) measurements were also used to determine the Pt:Ru atomic ratio, by using a Bruker AXS S4 Explorer spectrometer. Catalysts were as well characterized by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and using Cu-K $\alpha$  radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (220) peak for platinum. X-ray photoelectron spectrometry (XPS) analysis were performed using a ESCAPlus Omicron spectrometer equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, 150 W (15 mA, 10 kV) power, over an area of sample of 1.75 × 2.75 mm. C 1s (280–295 eV), O 1s (526–540 eV) and Pt 4f (65–84 eV) signals were obtained at 0.1 eV step, 0.5 s dwell and 20 eV pass energy. Spectra were deconvoluted using CasaXPS software. Particle sizes were evaluated from TEM images obtained in a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a field emission electron gun providing a point resolution of 0.19 nm. The standard procedure involved dispersing 3 mg of the sample in ethanol in an ultrasonic bath for 15 min. The sample was then placed in a Cu carbon grid where the liquid phase was evaporated.

### 3.4. Electrochemical Experiments

A cell with a three-electrode assembly and an AUTOLAB potentiostat-galvanostat were used to carry out the electrochemical characterization. The counter electrode consisted on a pyrolytic graphite rod, while the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE). Therefore, all potentials in

the text are referred to the latter. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. For the preparation of this layer, an aqueous suspension consisting of 3.6 mg of PtRu/CXG catalyst was obtained by ultrasonically dispersing it in Nafion solution 10% w/w (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) (14.7  $\mu\text{L}$ ) and a mixture of ultrapure water (240  $\mu\text{L}$ ) (Millipore) and ethanol (240  $\mu\text{L}$ ) (Merck). Subsequently an aliquot of 40  $\mu\text{L}$  of the dispersed suspension was deposited on top of the graphite disk and dried under inert atmosphere prior its use.

Polarization curves were performed to study the electro-oxidation of methanol, in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, at scan rate of 20  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , between 0.05 and 0.8 V vs. RHE. Chronoamperometries were performed at 0.60 V vs. RHE in a 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, in order to evaluate the evolution of the electrocatalytic activity with time of the prepared catalysts in the electro-oxidation of methanol. All the experiments were carried out at room temperature, and current was normalized with respect to each catalyst metal amount (A/g PtRu).

#### 4. Conclusions

PtRu nanoparticles were deposited on a highly mesoporous carbon xerogel for the first time by a sulfite complex method. Thermal treatments at 200 °C and 400 °C in  $\text{H}_2$  for 1 h were carried out, in order to increase the crystal size. This sulfite complex method led to catalysts with low crystal sizes (from 1.6 to 2.0 nm). Thermal treatment proved to be effective increasing the catalysts crystal size and the extent of metallic phase reduction.

It was observed, by means of XRF and XPS, that Pt segregated towards the surface of the metallic crystallites deposited on the carbon xerogel.

A certain extent of pore blockage was observed upon the loading of the active phase, but catalysts still maintained the initial mesopore-enriched structure of the carbon xerogel.

Methanol electro-oxidation was found to be dependent mainly on the crystal size and the extent of reduced metals ( $\text{Pt}^0$  and  $\text{Ru}^0$ ) on the composition of the catalyst. The most active catalysts were those treated at 400 °C, PtRu/CXG-COL-TT400, with the highest crystal size and the highest amount of reduced metals. The high segregation extent of Pt towards the surface of the particles/crystallites deposited, on the surface of the carbon xerogel, may have resulted in an optimal combination of Pt and Ru atoms enhancing the progress of the different controlling steps of methanol electro-oxidation mechanism at room temperature; starting from methanol dehydrogenation and completing the oxidation of the intermediate  $\text{CO}_{\text{ads}}$  species by means of nearby  $\text{OH}_{\text{ads}}$  on Ru sites.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I+D+I) and FEDER for financial support under the project CTQ2011-28913-C02-01. Authors also thank the financial support of the bilateral CNR (Italy)—CSIC (Spain) joint agreement 2011–2012 (project Baglio/Lazaro 2010IT0026). CNR-ITAE authors acknowledge the financial support of PRIN 2010-11 project “Advanced nanocomposite membranes and innovative electrocatalysts for durable polymer electrolyte membrane fuel cells (NAMED-PEM)”.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Aricó, A.S.; Baglio, V.; Antonucci, V. *Direct Methanol Fuel Cells*; Nova Publishers: New York, NY, USA, 2010.
2. Antolini, E. Effect of the Structural Characteristics of Binary Pt–Ru and Ternary Pt–Ru–M Fuel Cell Catalysts on the Activity of Ethanol Electrooxidation in Acid Medium. *ChemSusChem* doi:10.1002/cssc.201300138.
3. Petrii, O.A. Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: A representative review. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 609–642.
4. Antolini, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 563–573.
5. Viva, F.A.; Bruno, M.M.; Jobbagy, M.; Corti, H.R. Electrochemical Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon for Methanol Electrooxidation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4097–4104.
6. Sharma, S.; Pollet, B.G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 96–119.
7. Monteverde Videla, A.H.A.; Zhang, L.; Kim, J.; Zeng, J.; Francia, C.; Zhang, J.; Specchia, S. Mesoporous carbons supported non-noble metal Fe-N X electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 159–169.
8. Baglio, V.; di Blasi, A.; D’Urso, C.; Antonucci, V.; Aricò, A.S.; Ornelas, R.; Morales-Acosta, D.; Ledesma-Garcia, J.; Godinez, L.A.; Arriaga, L.G.; *et al.* Development of Pt and Pt-Fe Catalysts Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B829–B833.
9. Park, S.J.; Kim, B.J.; Lee, S.Y. Effect of surface modification of mesoporous carbon supports on the electrochemical activity of fuel cells. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *405*, 150–156.
10. Cui, Z.; Liu, C.; Liao, J.; Xing, W. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7807–7811.
11. Zhou, W.J.; Li, W.Z.; Song, S.Q.; Zhou, Z.H.; Jiang, L.H.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; Poulitanitis, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **2004**, *131*, 217–223.
12. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Serp, P.; Kalck, P.; Samant, P.V.; Fernandes, J.B. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon* **2006**, *44*, 2516–2522.
13. Yu, X.; Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 133–144.

14. Kim, M.; Park, J.N.; Kim, H.; Song, S.; Lee, W.H. The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. *J. Power Sources* **2006**, *163*, 93–97.
15. Job, N.; Chatenet, M.; Berthon-Fabry, S.; Hermans, S.; Maillard, F. Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts! *J. Power Sources* **2013**, *240*, 294–305.
16. Arbizzani, C.; Beninati, S.; Soavi, F.; Varzi, A.; Mastragostino, M. Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 615–620.
17. Job, N.; Lambert, S.; Chatenet, M.; Gommès, C.J.; Maillard, F.; Berthon-Fabry, S.; Regalbuto, J.R.; Pirard, J.P. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catal. Today* **2010**, *150*, 119–127.
18. Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manferrari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M. Electrodeposited PtRu on cryogel carbon–Nafion supports for DMFC anode. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 826–830.
19. Alegre, C.; Calvillo, L.; Moliner, R.; González-Expósito, J.A.; Guillén-Villafuerte, O.; Huerta, M.V.M.; Pastor, E.; Lázaro, M.J. Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon xerogels for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4226–4235.
20. Alegre, C.; Gálvez, M.E.; Baquedano, E.; Pastor, E.; Moliner, R.; Lázaro, M.J. Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7180–7191.
21. Alegre, C.; Gálvez, M.E.; Baquedano, E.; Moliner, R.; Pastor, E.; Lázaro, M.J. Oxygen-Functionalized Highly Mesoporous Carbon Xerogel Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Anodes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13045–13058.
22. Antolini, E.; Cardellini, F. Formation of carbon supported PtRu alloys: An XRD analysis. *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 118–122.
23. De la Fuente, J.L.G.; Martínez-Huerta, M.V.; Rojas, S.; Fierro, J.L.G.; Peña, M.A. Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black. *Catal. Today* **2006**, *116*, 422–432.
24. Frelink, T.; Visscher, W.; van Veen, J.A.R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 65–72.
25. Chrzanowski, W.; Wieckowski, A. Surface Structure Effects in Platinum/Ruthenium Methanol Oxidation Electrocatalysis. *Langmuir* **1998**, *14*, 1967–1970.
26. Garcia, G.; Baglio, V.; Stassi, A.; Pastor, E.; Antonucci, V.; Aricò, A.S. Investigation of Pt–Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1229–1238.
27. Alegre, C.; Sebastián, D.; Baquedano, E.; Gálvez, M.E.; Moliner, R.; Lázaro, M.J. Tailoring Synthesis Conditions of Carbon Xerogels towards Their Utilization as Pt-Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Catalysts* **2012**, *2*, 466–489.



DOI: 10.1002/cctc.201300542

# Platinum Ruthenium Catalysts Supported on Carbon Xerogel for Methanol Electro-Oxidation: Influence of the Catalyst Synthesis Method

Cinthia Alegre,<sup>[a]</sup> María Elena Gálvez,<sup>[a]</sup> Rafael Moliner,<sup>[a]</sup> Vincenzo Baglio,<sup>\*[b]</sup>  
Alessandro Stassi,<sup>[b]</sup> Antonino Salvatore Aricò,<sup>[b]</sup> and María Jesús Lázaro<sup>\*[a]</sup>

A high surface area, highly mesoporous carbon xerogel was synthesised and used as a support in the preparation of platinum–ruthenium catalysts by different synthetic routes. The platinum–ruthenium carbon xerogel catalysts were physico-chemically characterised and used for the chemical electro-oxidation of methanol. The synthetic routes pursued included: 1) impregnation with metal chloride precursors and reduction with two different reducing agents: sodium borohydride and

formic acid; 2) a microemulsion-based method and 3) a sulfite complex method, which led to catalysts with different physico-chemical features that strongly influence their catalytic behaviour towards methanol oxidation. The electro-oxidation of methanol was found to depend on both the crystal size and the extent of active phase reduction as well as on the platinum concentration on the catalyst surface, which were maximised for the impregnation method and reduction with formic acid.

## Introduction

PtRu catalysts have shown outstanding efficiency in the electro-oxidation of methanol in the anodes of direct methanol fuel cells (DMFCs).<sup>[1–4]</sup> Nevertheless, the low oxidation kinetics and the high price of these catalysts remain a drawback towards the deployment of DMFC systems.<sup>[1]</sup> It becomes thus mandatory to enhance the catalytic oxidation of methanol by improving the catalytic activity and decreasing the amount of PtRu used in the membrane electrode assembly (MEA), which will reduce the final cost. In this regard, there are several routes pursued such as the use of non-precious alloys, core-shell catalysts, etc.<sup>[5,6]</sup> Still, these methods—although they successfully minimise the amount of metals used—fail to maximise the catalytic activity.<sup>[7]</sup> If PtRu is supported over an adequate carrier, the surface area will be maximised and the total amount of material employed will be lower.<sup>[8]</sup> For this reason, carbon supports, such as carbon blacks, carbon nano-tubes, carbon nano-fibres, ordered mesoporous carbons and carbon gels,<sup>[9–12]</sup> have been widely investigated as catalyst supports and their use is continuously increasing.<sup>[13,14]</sup> Carbon supports are able to reduce the amount of the metallic phase needed (by improving its dispersion) and favour the electrocatalytic behaviour of the catalysts, given their conductive proper-

ties.<sup>[15–18]</sup> In addition, their porous texture can be easily tailored to yield high-surface-area supports, in which the active phase can be well dispersed, with the required pore size distribution to facilitate the diffusion of reactants and products to and from the active phase.<sup>[19]</sup>

Moreover, nano-structured synthetic carbons with controlled pore size and composition, such as carbon xerogels and aerogels, constitute an interesting alternative to carbon blacks,<sup>[20,21]</sup> mostly because of their easily tailored and generally more developed porous structure. These materials are obtained either by the super-critical drying or evaporative drying of organic gels followed by pyrolysis. Their pore texture is fully controllable within a wide range of pore sizes by an appropriate choice of the synthesis variables in the preparation of the organic gel.<sup>[20]</sup> Several studies have shown the better performance of catalysts supported on carbon gels than on conventional carbon blacks.<sup>[22,23]</sup> For instance, Arbizzani et al.<sup>[24]</sup> developed PtRu catalysts, prepared by both chemical and electrochemical routes, on mesoporous cryo- and xerogel carbons. The specific catalytic activity of these catalysts was found to be increased significantly to almost double that measured by using Vulcan carbon black. Samant et al.<sup>[25]</sup> synthesised a Pt catalyst (10 wt%) supported on a highly mesoporous carbon xerogel (CXG) and tested its activity towards methanol oxidation both in acid and alkaline media. The activity towards methanol oxidation was two times higher for the catalyst supported on CXG than the commercial Pt supported on Vulcan-XC-72R catalyst.

The preparation of supported catalysts can be performed by numerous methods. A common method is the reduction of metal chloride salts, which is a simple and straightforward chemical preparation technique. Another chemical preparation technique is based on the decomposition of metal sulfite salts

[a] C. Alegre, Dr. M. E. Gálvez, Dr. R. Moliner, Dr. M. J. Lázaro  
Department of Energy and Environment  
Institute of Carbochemistry/Instituto de Carboquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC)  
C/. Miguel Luesma Castán, 4. 50018, Zaragoza (Spain)  
Fax: (+34) 976-733-318  
E-mail: mlazaro@icb.csic.es

[b] Dr. V. Baglio, Dr. A. Stassi, Dr. A. S. Aricò  
Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano"  
Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-ITAE)  
Salita Santa Lucia sopra Contesse, 5. 98126, Messina (Italy)  
E-mail: baglio@itaecnr.it

to form amorphous metal oxides, which are subsequently reduced. This preparation method has an advantage over the straight reduction of chloride salts as no chloride ions are present during the deposition of the metals onto the support. It has been shown that the presence of chloride ions during the deposition can have a negative effect on the later performance of the catalysts for methanol oxidation. On the contrary, a negative aspect of the sulfite method is its complexity and the time-consuming procedure. In addition, the number of sulfite salts with known preparation methods is limited.<sup>[26]</sup> Another route that allows the control of the metallic crystal size from the beginning is a microemulsion-based method.<sup>[27,28]</sup>

The particularities of every catalyst synthesis method (metallic precursor, reducing agent, reduction temperature, etc.) give rise to final materials with different physico-chemical properties, which will determine their activity in a given application. The active phase characteristics such as crystal and particle size, metallic dispersion, chemical state and the interaction with the support, will change depending on the conditions used in the synthesis of the catalyst. Furthermore, the type of support will determine the chemical state and characteristics of the active phase, and for that reason the synthetic method of the catalyst must be optimised according to the specific characteristics of the carbon support to obtain the active phase in the best state to maximise the activity of the catalyst.

In this work, various synthetic methods have been considered for the preparation of PtRu catalysts supported on a highly mesoporous CXG: an impregnation method with different reducing protocols, a microemulsion-based method and a sulfite complex method, used for the first time for CXGs. The enhanced textural properties of this support must be combined with the most appropriate synthetic route to obtain a catalyst with features that result in the highest activity towards methanol electro-oxidation.

## Results and Discussion

### Physico-chemical characterisation

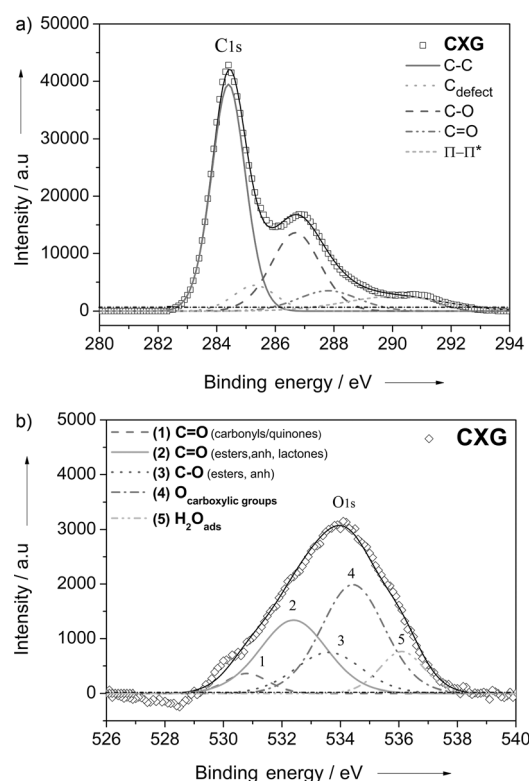
The CXG, synthesised by using a resorcinol/sodium carbonate (R/C) molar ratio of 800, presents a highly developed porous structure (Table 1), which allows an optimal diffusion of reagents to and from the catalytic sites. Moreover, the use of such high R/C ratios also leads to a carbon material that is partially ordered, determined by using Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),<sup>[29]</sup> with a relatively high intrinsic electrical conductivity ( $2407 \text{ S m}^{-1}$ ) of the same order of magnitude of that from Vulcan ( $4587 \text{ S m}^{-1}$ ). These values represent the electrical conductivity of the material without any contribution of its porosity.<sup>[30]</sup> A detailed description of the measurement and calculation of this parameter for such carbon materials can be found in Ref. [30]

The intrinsic electrical conductivity of this material is directly related to its structural features. The C 1s band in the XPS spectrum acquired for the CXG is shown in Figure 1a. The C 1s band was de-convoluted into five components.<sup>[31]</sup> The contribution at 284.5–284.6 eV can be ascribed to the presence of

**Table 1.** BET surface area and pore volumes obtained from N<sub>2</sub> adsorption isotherms for the prepared CXG and PtRu catalysts.

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>[a]</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>pore</sub> <sup>[b]</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>meso</sub> <sup>[c]</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>micro</sub> <sup>[d]</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Ø <sub>pore</sub> <sup>[e]</sup> [nm]
CXG	528	1.79	1.66	0.14	23
PtRu/CXG-FAM	380	1.08	0.94	0.14	23
PtRu/CXG-SBM	359	0.76	0.64	0.12	18
PtRu/CXG-ME	144	0.66	0.66	0.00	19
PtRu/CXG-SUL	278	0.57	0.46	0.09	17
PtRu/CXG-SUL-TT400	332	0.66	0.55	0.11	18

[a] Specific surface area; [b] Total pore volume; [c] Mesopore volume measured by the BJH method; [d] Micropore volume measured by the t-plot method; [e] Average pore diameter.



**Figure 1.** XPS spectra of the prepared CXG. a) C 1s orbital and b) O 1s orbital.

C–C bonds in graphitic carbon. The peak at approximately 284.9–285.3 eV is related to the presence of defects in the graphitic structure of the carbon material, whereas peaks at approximately 286.7 and 287.8 eV account for the presence of oxidised carbon in the form of C–O and C=O species, respectively. Finally, a low intensity and broad band at approximately 290 eV is traditionally attributed to the  $\pi$ – $\pi^*$  transition characteristic of pure graphitic samples, which is sometimes considered as an indirect measure of the graphitic character of carbon blacks.

The C–C peak centred at 284.6 eV is predominant in the C 1s band, which is a consequence of the high degree of cross-linking in the organic gel that leads to a carbon material with a certain degree of short-range order. However, this C–C peak is accompanied by a significant contribution corresponding to

functionalised C: C–O and C=O peaks. The CXG surface is rich in O functionalities. De-convolution of the O 1s XPS band (Figure 1b) evidences the major presence of carboxylic groups as well as carbonyls/quinones and lactones.

The textural properties of the CXG and the synthesised catalysts, determined from N<sub>2</sub> adsorption isotherms, are shown in Table 1. The catalysts are named according to the following convention to indicate the different synthetic routes: FAM stands for impregnation and reduction with formic acid, SBM represents impregnation and reduction with sodium borohydride, ME stands for the microemulsion method and SUL is the sulfite complex method. PtRu/CXG-SUL-TT400 refers to a sample of the catalyst PtRu/CXG-SUL that was treated at 400 °C in H<sub>2</sub> to increase its particle size.

CXG has a highly developed porous structure. Its surface area amounts to 528 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> with a pore volume of 1.79 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. More than 80% of this volume corresponds to mesopores. Moreover, the mean pore size of approximately 23 nm points to wide mesopores that are prevalent in the pore size distribution.

Upon PtRu loading, the surface area and pore volume decrease, as a result of the partial blockage of the CXG porous structure. However, the extent of pore blockage strongly depends on the catalyst synthesis route. In the case of the catalyst prepared through the microemulsion method, PtRu/CXG-ME, the micropore volume is totally blocked upon active phase loading. The mesopore volume decreases by approximately 60% with respect to the un-loaded carbon support. This is because of the presence of the surfactant employed in the synthesis of this catalyst, which remains bonded to the carbon surface and blocks some of its pores. The presence of residual synthesis materials, even after extensive washing, was confirmed by thermogravimetric oxidation analysis of the catalyst (not shown).

The sulfite complex method, PtRu/CXG-SUL, results in notable pore blockage, particularly in terms of mesopore volume, which decreases by 70% with respect to the original carbon support. To some extent, the micropore volume is recovered upon thermal treatment in H<sub>2</sub>. This is logically followed by the relative increase in BET surface area (*S*<sub>BET</sub>) measured for PtRu/CXG-SUL-TT400 and points to the presence of particles of increased size, preferentially located inside pores of a wider diameter. Pore blockage is substantially avoided if the impregnation routes are used, more in the case of using formic acid as the reducing agent. In the case of PtRu/CXG-FAM, the pore volume decreases to a lesser extent and the mean pore size remains almost un-altered, which points to metal deposition into the larger fraction of the pores of the carbon material. The material formed upon impregnation and reduction with sodium borohydride, PtRu/CXG-SBM, has a slightly higher extent of pore blockage than PtRu/CXG-FAM. The preservation of the advanced textural properties of the CXG is important and may play a decisive role in the electrochemical activity of the catalysts, that is, in terms of improving the accessibility of reactants to the active sites as well as favouring the diffusion of products.

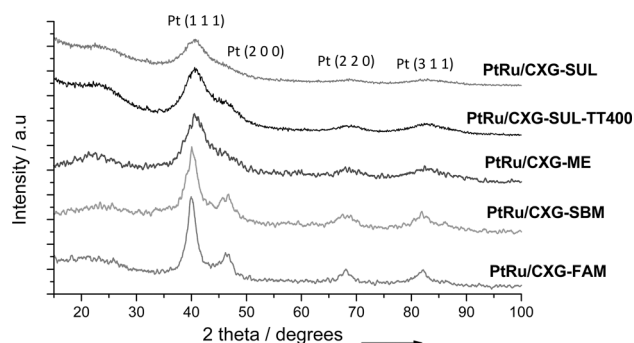
**Table 2.** PtRu concentration in the synthesised catalysts (obtained by thermogravimetric oxidation analysis, XPS and XRF).

Sample	PtRu content <sup>[a]</sup> [wt%]	Pt/Ru atomic ratio	
		by XPS	by XRF
PtRu/CXG-FAM	19	3.9	1.5
PtRu/CXG-SBM	20	2.4	1.4
PtRu/CXG-ME	24	3.1	1.4
PtRu/CXG-SUL	25	2.2	1.6
PtRu/CXG-SUL-TT400	25	1.9	1.6

[a] Calculated by thermogravimetric oxidation analysis.

The amount of PtRu [wt%], determined by thermogravimetric oxidation analysis, as well as the Pt/Ru atomic ratio, measured by using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and XPS, are shown in Table 2. The total metal content of the catalysts determined after the complete oxidation of the carbon material ranges from values almost identical to the nominal value of 20 wt% to slightly higher values in the case of the catalysts prepared through the microemulsion and sulfite complex methods. With respect to the Pt/Ru atomic ratios, one must take into account that XPS is a superficial spectroscopic characterisation technique, the typical analysis depth of which reaches approximately 5 nm. Therefore, Pt/Ru values obtained from XPS data must be considered as representative of the most superficial part of the catalyst. With this in mind and upon inspection of the Pt/Ru values presented in Table 2, it becomes clear that a certain degree of Pt segregation towards the surface of the metallic particles occurs. Pt enrichment of the surface becomes more noticeable for the catalyst prepared by impregnation using formic acid as the reducing agent, PtRu/CXG-FAM. XRF yields similar Pt/Ru ratios for all of the catalysts prepared, which differ, in all cases, from the expected value of 1.

The XRD patterns acquired for this series of catalysts (Figure 2) display the characteristic [111], [200] and [220] diffraction peaks of a Pt face-centred cubic (fcc) crystal structure. No diffraction peaks corresponding to Ru and its hexagonal close-packed structure are observed. However, the position of the typical Pt diffraction peaks appears to be shifted towards higher values and, consequently, both the *d* spacing and lattice parameter decrease in comparison to those found in pure Pt



**Figure 2.** XRD patterns of the prepared catalysts.



catalysts. This is because of the replacement of Pt by smaller Ru atoms, which results in partial shrinkage of the fcc crystal structure.

The crystal size and lattice parameters of the [220] diffraction peak, as well as the molar fraction of Ru in the alloy,  $X_{\text{Ru}}$ —calculated from the values of the crystal lattice through the application of Vegard's law—are given in Table 3. The amount of

**Table 3.** PtRu crystal size, lattice parameter and  $X_{\text{Ru}}$  obtained by XRD measurements.

Sample	PtRu crystal size [nm]	$X_{\text{Ru}}$ in alloy	Lattice parameter [Å]
PtRu/CXG-FAM	4.2	0.29	3.89
PtRu/CXG-SBM	3.0	0.19	3.90
PtRu/CXG-ME	2.2	0.38	3.88
PtRu/CXG-SUL	1.8	0.35	3.88
PtRu/CXG-SUL-TT400	2.0	0.43	3.87

Ru alloyed with Pt is, in all cases, lower than that of the equimolar nominal metallic load. The values, which range from 0.19–0.43, are lower for the catalysts prepared by impregnation than for those prepared by the microemulsion and sulfite complex routes, that is,  $X_{\text{Ru}} = 0.19$  for PtRu/CXG-SBM and  $X_{\text{Ru}} = 0.43$  for PtRu/CXG-SUL-TT400. In the latter material, it is possible that  $\text{H}_2$  treatment at  $400^\circ\text{C}$  favoured the further inclusion of Ru in the fcc network. Although the information provided by XRD refers to the bulk catalyst rather than its surface, the low alloying degree determined for the catalysts prepared by impregnation can also be related to the higher extent of Pt segregation towards the surface of the metallic clusters, evidenced by XPS. The PtRu crystal sizes were calculated by applying the Scherrer equation to the [220] diffraction peak and range from 1.8–4.2 nm. There is thus a direct influence of the preparation method on this parameter, which is fundamental in terms of the electrocatalytic activity.

Both the sulfite complex and microemulsion methods provide the lowest crystal sizes of 1.8 and 2.2 nm, respectively. The synthetic procedure in these cases allows a more accurate control of the crystal size by controlling the micelle size in the microemulsion mixture as well as the size of the particles of metal oxide deposited on the carbon surface in the sulfite complex method. It is expected that the metallic crystal size obtained through these methods will not strongly depend on the characteristics of the support because of the absence of strong electrostatic interactions with its surface chemistry or electron density. Notably, the crystal size increases slightly for PtRu/CXG-SUL-TT400 as a consequence of the  $\text{H}_2$  thermal treatment, which resulted in a certain amount of metal sintering as expected.

Larger crystal sizes are obtained for the two catalysts prepared by impregnation, that is, 4.2 nm for PtRu/CXG-FAM and 3.0 nm for PtRu/CXG-SBM. The impregnation method implies electrostatic interactions between the precursor anions and the carbon surface. The proximity of surface groups and/or lower electron-density carbon edges on the xerogel surface,

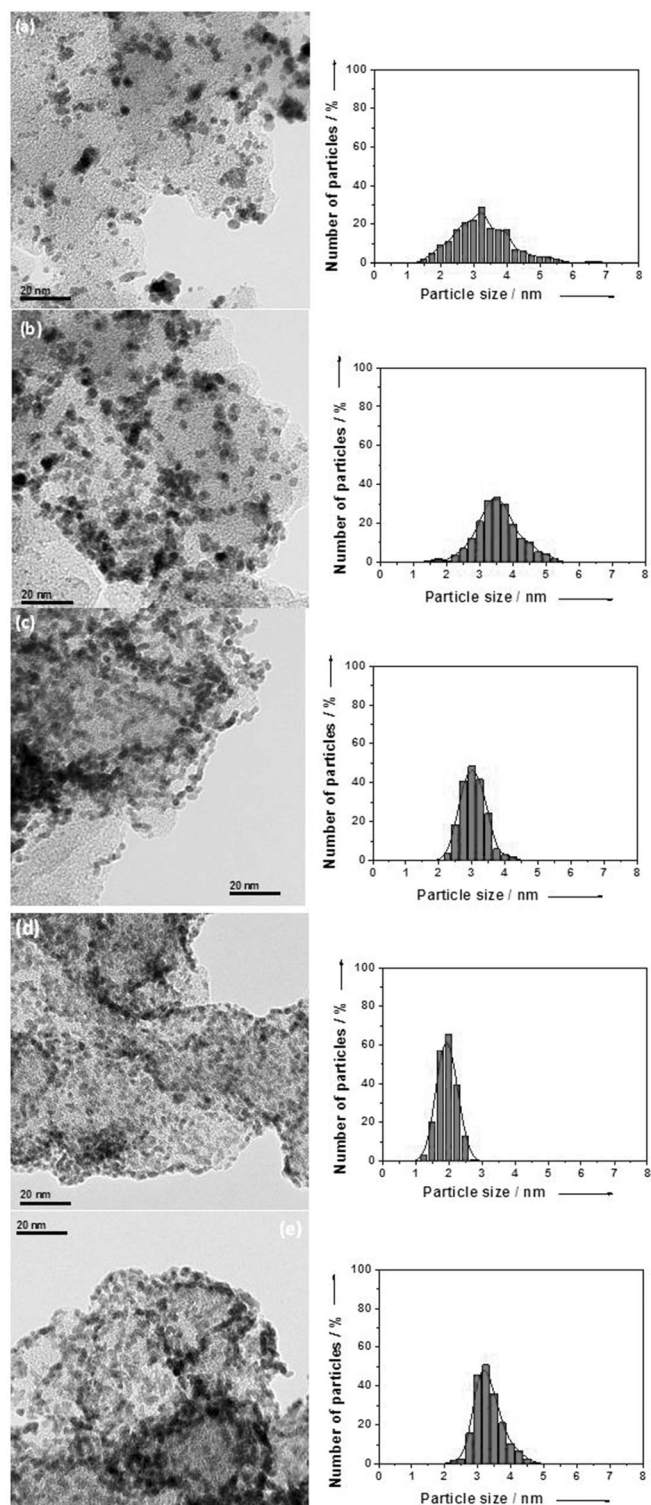
which leads to coalescence of the nearby surface-bonded precursors, may explain the increased size of crystals, compared with those obtained through the microemulsion and sulfite complex methods. In spite of the higher temperature used in the synthesis,  $80^\circ\text{C}$ , formic acid possesses a weaker reducing character than the borohydride. This may result in a slower reduction of the precursor, which leads to a certain mobility of the Pt and Ru and more particle growth. However, faster reduction in the presence of sodium borohydride results in somewhat smaller crystals.

The TEM images acquired for this series of catalysts are shown in Figure 3 together with their corresponding histograms. The micrographs evidence the important extent of metal agglomeration in the case of the catalyst prepared by impregnation and reduction in the presence of formic acid, PtRu/CXG-FAM (Figure 3a), for that synthesised by using borohydride as the reducing agent, PtRu/CXG-SBM (Figure 3b), and to a certain extent for that prepared through the microemulsion route, PtRu/CXG-ME (Figure 3c). The dispersion of the metallic compounds appears to be non-uniform for PtRu/CXG-SBM and PtRu/CXG-ME. The micrographs in Figure 3b and c evidence important areas of the carbon support that have not been loaded with the metallic active phase. More uniform distribution of the active phase is obtained by preparing the catalyst by the sulfite complex method (Figure 3d and e).

The remarkably enhanced dispersion of the metal compounds achieved through this sulfite complex method led us to conclude that, in terms of active phase dispersion, the surface of the carbon support can be optimally covered by the metallic particles, even in the absence of electrostatic interactions between the metal compounds and the xerogel surface. This also points to a relative negative influence of electrostatic interactions between the surface of the support and the anionic precursors that are expected to occur during catalyst preparation by the two impregnation procedures. In the knowledge that carbon xerogels are rich in O surface functionalities, some of which are strongly acidic,<sup>[32]</sup> anionic repulsion towards a mostly negatively charged carbon surface can be expected.

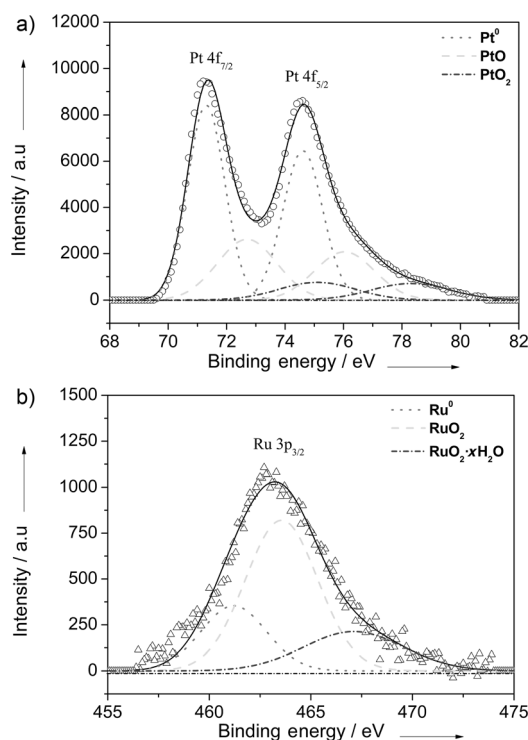
The histograms obtained confirm the more accurate control of the particle size obtained by using both the microemulsion and sulfite complex methods and evidenced the wider particle size distributions for the catalysts prepared by the formic acid and borohydride impregnation routes. Chainlike metal-particle structures observed in the images acquired for PtRu/CXG-ME can be a consequence of the interaction of consecutive nearby micelles deposited on the carbon surface, which most probably block micropores, in agreement with higher extent of pore blockage evidenced in the textural characterisation of this catalyst (Table 1). Clearly, the catalyst prepared by the sulfite complex method treated in  $\text{H}_2$  at  $400^\circ\text{C}$ , PtRu/CXG-SUL-TT400, has larger particle sizes in comparison to the un-treated catalyst, which is a consequence of metallic particle sintering.

XPS was used to identify the oxidation states of Pt and Ru on the surface of the different catalysts. An example of the deconvolution of the  $\text{Pt}4f_{7/2}$  and  $\text{Ru}3p_{3/2}$  signals for PtRu/CXG-FAM is shown in Figure 4, and Table 4 shows the results of this deconvolution.



**Figure 3.** TEM images and histograms for a) PtRu/CXG-FAM, b) PtRu/CXG-SBM, c) PtRu/CXG-ME, d) PtRu/CXG-SUL and e) PtRu/CXG-SUL-TT400.

For all the catalysts studied, Pt<sup>0</sup> was the predominant species on their surface. There is, however, an important contribution from oxidised Pt<sup>2+</sup>, as well as that of Pt<sup>4+</sup> to a lower extent. The catalyst prepared by impregnation and reduction with formic acid, PtRu/CXG-FAM, shows 57% Pt<sup>0</sup> in the metallic state, which is higher than 48.8% calculated for PtRu/CXG-



**Figure 4.** XPS spectra of a) Pt and b) Ru for PtRu/CXG-FAM.

**Table 4.** Results of the de-convolution of the Pt4f<sub>7/2</sub> and Ru3p<sub>3/2</sub> signals for the prepared catalysts determined by XPS.

Sample	Species	Intensity [%]	Species	Intensity [%]
PtRu/CXG-FAM	Pt	57.0	Ru	24.5
	PtO	32.5	RuO <sub>2</sub>	60.6
	PtO <sub>2</sub>	10.5	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	14.9
PtRu/CXG-SBM	Pt	48.8	Ru	25.9
	PtO	26.4	RuO <sub>2</sub>	65.4
	PtO <sub>2</sub>	24.8	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	8.7
PtRu/CXG-ME	Pt	49.3	Ru	38.1
	PtO	33.9	RuO <sub>2</sub>	53.6
	PtO <sub>2</sub>	16.8	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	8.3
PtRu/CXG-SUL	Pt	46.8	Ru	34.6
	PtO	44.7	RuO <sub>2</sub>	53.0
	PtO <sub>2</sub>	8.5	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	12.4
PtRu/CXG-SUL-TT400	Pt	63.9	Ru	48.1
	PtO	21.1	RuO <sub>2</sub>	44
	PtO <sub>2</sub>	15	RuO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	7.9

SBM. This indicates that, in spite of the slower reduction that takes place in the presence of formic acid as evidenced by the larger particle sizes of the metallic phase, this reduction takes place in an effective way.

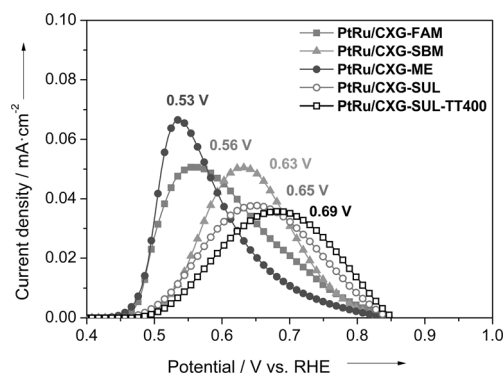
Moreover, if we return to the values of X<sub>Ru</sub> derived from the XRD patterns (Table 3), one can observe that the more reduced state of Pt in PtRu/CXG-FAM corresponds to the higher PtRu alloying degree determined for this catalyst in comparison to that of PtRu/CXG-SBM. Less remarkable differences are observed with respect to the Ru chemical state between these two catalysts prepared by impregnation. Analysis of the XPS spectra yielded 49.3% of Pt<sup>0</sup> on the surface of the catalyst syn-

thesised by the microemulsion route, PtRu/CXG-ME, which is very similar to that determined for PtRu/CXG-SBM. This is an expected result because the reducing agent, sodium borohydride, is the same in both the impregnation and microemulsion methods.

The metallic Ru content, however, increases notably for the microemulsion catalysts in comparison to those prepared by impregnation, that is, 38.1% Ru<sup>0</sup> in PtRu/CXG-ME versus 25.9% in PtRu/CXG-SBM. This can be ascribed to the higher alloying extent determined for PtRu/CXG-ME, which may prevent Ru re-oxidation, together with the smaller particle size obtained, which may result in easier reduction, both as a consequence of the particularities of the microemulsion route. The sulfite complex method leads to the preparation of catalysts, PtRu/CXG-SUL, that possess the lowest amount of metallic Pt of this series, 46.8% Pt<sup>0</sup>. The H<sub>2</sub> signal was monitored throughout the reduction step within the catalyst preparation, which indicated that no more H<sub>2</sub> was consumed and, therefore, we assumed that complete reduction was achieved, this suggests that the outer surface of the Pt crystallites were reduced but not the entire bulk of the oxide particles deposited on the carbon surface. Ru, however, seems to be as effectively reduced as that in the catalyst prepared through the microemulsion method, which further indicates that both the alloying degree and crystal/particle size determine the chemical state of this metal. As expected, further reduction of the metallic phase is clearly observed in the catalyst prepared through the sulfite complex route and further thermally treated, PtRu/CXG-SUL-TT400. In this case, XPS spectra de-convolution shows 63.9% Pt<sup>0</sup>, even higher than for PtRu/CXG-FAM, and 48.1% Ru<sup>0</sup>, so far the highest amount of reduced metals on the surface of the different catalysts prepared.

### Electrochemical studies: CO oxidation

PtRu catalysts were characterised by cyclic voltammetry (CV) towards CO oxidation. The CO-stripping voltammograms obtained are shown in Figure 5. CO electro-oxidation proceeds at more negative potentials for the catalyst prepared through the microemulsion route, PtRu/CXG-ME, which also shows the highest peak current density, followed by that prepared



**Figure 5.** Cyclic voltammograms during CO stripping in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for the PtRu CXG-supported catalysts. Scan rate = 0.02 V s<sup>-1</sup>.

through impregnation and reduction with formic acid, PtRu/CXG-FAM, that reduced by sodium borohydride, PtRu/CXG-SBM, and finally the two sulfite complex catalysts, PtRu/CXG-SUL and PtRu/CXG-SUL-TT400.

Multiple factors affect the CO oxidation ability of the catalysts, which makes it difficult to establish a direct and simple correlation between one particular feature of the catalyst, for example, the crystal size or the chemical state of the metal compounds, either bulk or surface, and its activity. Wide CO oxidation peaks are observed, which evidence multiple contributions, instead of a single marked peak. This is indicative of the local in-homogeneity of the surface composition, that is, catalysts that comprise separated Pt and Ru domains, or annealed PtRu alloys with Ru clusters on their surface.<sup>[33,34]</sup> Dinh et al.<sup>[35]</sup> claimed that CO stripping can be used as a valuable in situ probe for sample surface composition, in which a certain number of metal alloy surface sites are responsible for the catalytic activity. Ru surface sites may account for water activation—formation of OH<sub>ads</sub> species—which should be present in an optimal proportion to Pt species and better alloyed or annealed and in the metallic state, rather than in the form of hydrous Ru oxides.<sup>[36]</sup>

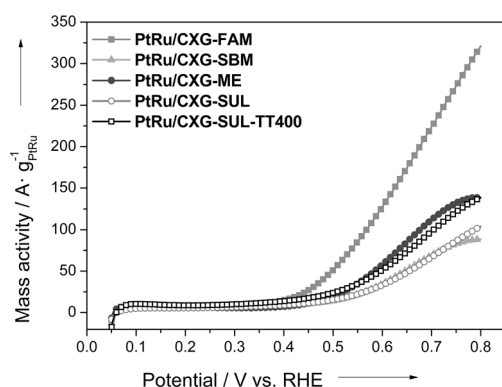
In addition to the influence of metallic phases of different chemical composition, oxidation and alloying degree, it has been reported previously that the metallic particle morphology and size strongly determines the catalytic behaviour in CO electro-oxidation. Maillard and co-workers<sup>[37]</sup> studied the behaviour of carbon-black-supported catalysts in CO electro-oxidation, which showed different degrees of metal particle agglomeration. CO monolayer oxidation was found to be influenced strongly by the Pt particle size. They reported the remarkable activity of Pt agglomerates in comparison to isolated Pt particles or poly-crystalline Pt, which catalysed CO oxidation at considerably lower over-potentials. They observed double-peak CO oxidation voltammograms for the catalysts that comprised Pt agglomerates along with isolated single-crystalline Pt nano-particles from 2–6 nm and assigned the more negative peak to CO oxidation on Pt agglomerates and the more positive peak to CO oxidation over the isolated nano-particles. They claimed that this particle size effect is related to the size-dependent CO<sub>ads</sub>+OH<sub>ads</sub> interaction, as well as to the size-dependent CO<sub>ads</sub> diffusion coefficient, which might be the rate-controlling step at low CO coverage and high oxidation potential.<sup>[38]</sup> Furthermore, they ascribed the enhanced catalytic activity of the Pt agglomerates to a higher concentration of surface defects, which increases the number of edges and corners with increasing nano-particle size, and inter-grain boundaries.

Upon inspection of the CO-stripping curves presented in Figure 5 and if we consider both the influence of the chemical composition and morphology of the metallic phase, we can explain the higher activity observed for the catalyst prepared through the microemulsion route, PtRu/CXG-ME, in terms of a more optimal combination of both features. XPS analysis evidenced a considerable amount of metallic Ru on the surface of PtRu/CXG-ME, 38.1% relative intensity for Ru<sup>0</sup>, together with the high alloying degree determined from XRD patterns, X<sub>Ru</sub> = 0.38. At the same time, TEM evidenced chainlike metallic parti-

cle structures that may result in a higher number of grain boundaries and defects. The presence of agglomerates in PtRu/CXG-FAM may also be responsible for the more negative CO-oxidation onset potentials, whereas for the SBM version, a lower alloying degree and lower metallic Ru content may affect the activity measured for this catalyst. Finally, the lower activity in CO electro-oxidation determined for the two sulfite complex catalysts may be because of the predominant and more negative influence of the particle size and the absence of agglomerates as a result of the enhanced dispersion of the active phase in these cases.

### Electrochemical studies: CH<sub>3</sub>OH oxidation

Methanol electro-oxidation polarisation curves obtained at room temperature are shown in Figure 6. PtRu/CXG-FAM shows the highest mass activity towards methanol oxidation



**Figure 6.** Polarisation curves for the electro-oxidation of methanol in a 2 M CH<sub>3</sub>OH+0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature for the PtRu CXG-supported catalysts. Scan rate = 0.02 V s<sup>-1</sup>.

with current densities at approximately 0.8 V versus the reversible hydrogen electrode (RHE), almost three times higher than those measured for the rest of the catalysts in this series. One has to take into account that the comparison of catalytic systems is not straightforward given their different physico-chemical features.

The polarisation curves shown in Figure 6 reflect only in part the CO-stripping results. Methanol oxidation requires three neighbouring active sites for the first dehydrogenation step. A strong CO adsorption is recognised as the rate-determining step for methanol oxidation. Initially, chemisorbed CO is essentially linearly bonded to Pt. However, the formation of this intermediate species also needs an efficient methanol dehydrogenation catalyst. Thus, an increase of the particle size can positively affect methanol dehydrogenation, whereas the opposite effect may be useful for CO removal. The methanol electro-oxidation rate is thus the result of the combination of such different effects.

Kinetic parameters, such as the exchange current density and Tafel slope (Table 5 and Figure 7), were also calculated from linear sweep voltammetry experiments at a low scan rate for methanol electro-oxidation (Figure 6), which removes the

**Table 5.** Electrokinetic parameters obtained from linear sweep voltammetry for the catalysts under study.

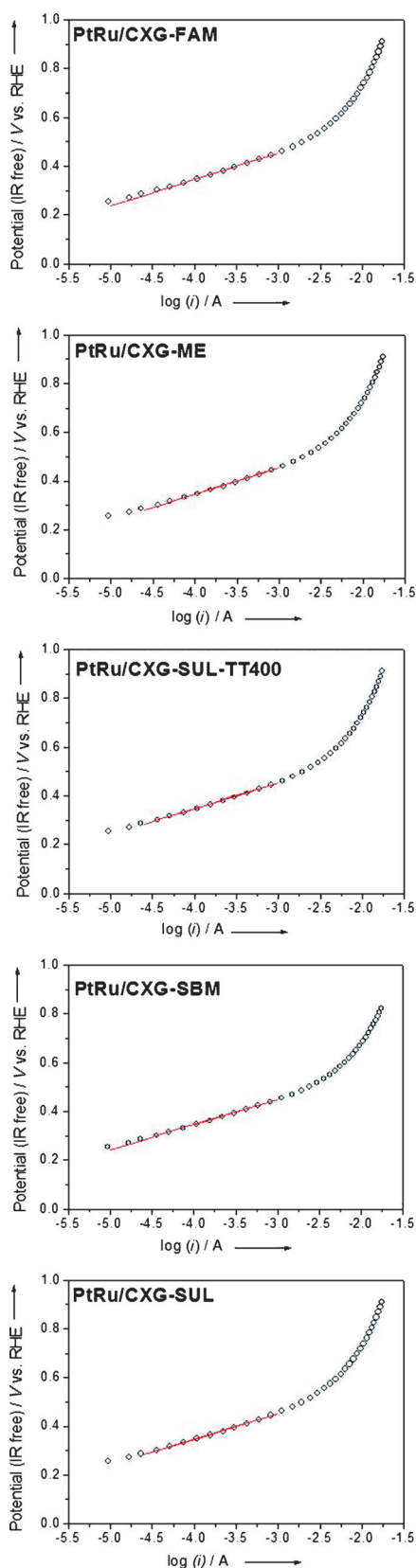
Sample	Tafel slope [mVdec <sup>-1</sup> ]	Exchange current [Acm <sup>-2</sup> ]
PtRu/CXG-FAM	109	5.13 × 10 <sup>-7</sup>
PtRu/CXG-SBM	104	3.66 × 10 <sup>-7</sup>
PtRu/CXG-ME	109	5.03 × 10 <sup>-7</sup>
PtRu/CXG-SUL	105	4.00 × 10 <sup>-7</sup>
PtRu/CXG-SUL-TT400	106	4.06 × 10 <sup>-7</sup>

contribution of ohmic drop and double-layer capacitance. The ohmic drop was determined by electrochemical impedance spectroscopy at the open circuit potential, which takes the high frequency intercept on the real axis in the Nyquist plot into account (not shown).

The Tafel slopes obtained for the catalysts under study are approximately 110 mVdec<sup>-1</sup>. Tafel slopes of 110 mVdec<sup>-1</sup> have been reported for methanol oxidation for carbon-supported PtRu catalysts,<sup>[39,40]</sup> which is in agreement with our results. Similar Tafel slopes evidence a similar mechanism in the electro-oxidation of methanol, which is determined by the first step of dehydrogenation of methanol (at room temperature). However, significant differences in the exchange current density, which follow the same trend as the catalytic activity at low current density, were found, caused by the variation of the PtRu particle size

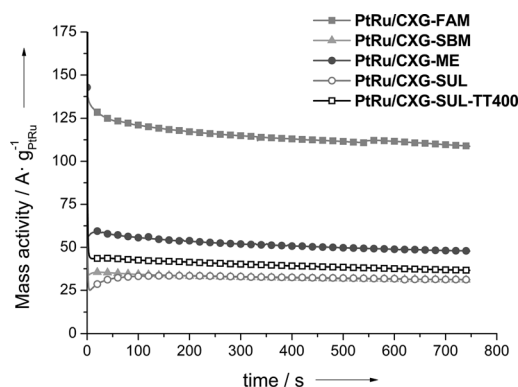
The results of chrono-amperometric tests of methanol oxidation are shown in Figure 8. The results at constant 0.60 V versus RHE follow the same trend as that observed in the methanol oxidation polarisation curves. PtRu/CXG-FAM shows the highest catalytic activity followed by PtRu/CXG-ME.

It is clear that crystal/particle size may have a huge influence on the electrocatalytic activity. Methanol electro-oxidation is a structure-sensitive process. Several studies point to a loss of effective surface area as the particle size increases, which results in a lower catalytic activity. However, other authors state that there is an optimal particle size to achieve the maximal catalytic activity in a certain system. Frelink et al.<sup>[41]</sup> evaluated different Pt/Vulcan carbon black catalysts prepared through different methods and stated that for particle sizes (determined by TEM) in the range of 1.2–4.5 nm, a decrease in size resulted in a decrease in methanol oxidation activity, whereas for sizes larger than 4.5 nm, the methanol oxidation activity remained almost constant. They explained this result in terms of a too high affinity towards oxygen of very small particles, which results in a largely covered Pt–OH surface that left insufficient sites for methanol adsorption. Even if it is also true that larger particle sizes may offer a higher amount of exposed crystal active phases—(111) planes have been claimed to be the most active<sup>[42]</sup>—differences in the catalytic activity towards methanol oxidation may not only be related to the effect of particle size but also to the surface chemistry in the different catalytic systems.<sup>[43]</sup> The Pt and Ru oxidation states can strongly determine the catalytic activity. Garcia and co-workers<sup>[43]</sup> proved that the presence of Pt and Ru oxides does not permit the dehydrogenation step, that is, the breaking of C–H bonds, in methanol. Therefore, a higher content of Pt and Ru reduced



**Figure 7.** Tafel plots determined from linear sweep voltammetry for the PtRu CXG-supported catalysts.

species is desirable,<sup>[23,44]</sup> and our PtRu/CXG-FAM catalyst, which shows the highest activity in methanol electro-oxidation, pos-



**Figure 8.** Current density versus time curves recorded in a 2 M CH<sub>3</sub>OH+0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature for the PtRu CXG-supported catalysts at  $E=0.60$  V versus RHE.

sesses a considerable amount of reduced Pt, suggested by the results of XPS spectra de-convolution. However, the content of Pt<sup>0</sup> is even higher in one of the lowest activity catalysts of this series, PtRu/CXG-SUL-TT400, which shows the importance of the amount of Ru<sup>0</sup> plus the alloying degree (XRD). This indicates that a higher reduction state of the metals is not the only reason for the enhanced catalytic activity of these PtRu systems. Gasteiger et al.<sup>[44]</sup> measured the highest activities in methanol electro-oxidation at room temperature among a set of catalysts of different PtRu compositions that possessed a Ru surface concentration of approximately 10 at%. They proposed a reaction mechanism in which the first and rate-determining step at ambient temperature was the effective adsorption and initial scission of the methyl hydrogen atom in the methanol molecule. Then as a result of the accumulation of adsorbed methanol dehydrogenation species on the surface, the rate-determining step was postulated to change to the oxidative removal of these adsorbed species. Ru is responsible for providing the oxygen-like (OH<sub>ads</sub>) species involved in this step. To maximise the catalytic activity, methanol adsorption has to be thus either reduced by the presence of Ru or proceed quickly in the presence of multiple Pt sites able to break the C–H bonds, which leads to adsorbed CO, and followed by oxidation by the oxygen species adsorbed on the Ru sites. This balance was found to be optimal in their work for Ru surface concentrations of approximately 10 at%. All of these facts may explain the highest activity determined within our work for PtRu/CXG-FAM, which shows an atomic Pt/Ru ratio on its surface (XPS) of 3.9 (Table 2), that is, an approximate Ru concentration of 25 at%, minimal in this series of catalysts and not far away from that determined as optimal by Gasteiger and co-workers.<sup>[44]</sup> At higher temperatures, the optimal Pt/Ru ratio may vary. Our analysis is restricted to room temperature operation, which is of interest for passive-mode operation devices.

A higher segregation extent of Pt towards the surface of the particles/crystallites deposited on the surface of the CXG by means of impregnation and reduction with formic acid may have resulted in an optimal combination of Pt and Ru atoms to enhance the progress of the different controlling steps of the methanol electro-oxidation mechanism, which starts from

methanol dehydrogenation and completes the oxidation of the intermediate  $\text{CO}_{\text{ads}}$  species by nearby  $\text{OH}_{\text{ads}}$  on Ru sites.

## Conclusions

PtRu catalysts were prepared by using a highly mesoporous carbon xerogel as a support and following different synthetic routes. The synthesis route chosen strongly determined the catalyst physico-chemical features.

Both impregnation routes provided crystal sizes ranging from 3.0–4.2 nm, which hindered, in some way, the full reduction of the metallic species of Pt and Ru. Microemulsion-based and sulfite complex methods allowed smaller crystal sizes (1.8–2.2 nm) and a higher extent of metallic phase reduction in comparison to the impregnation routes.

Physico-chemical characterisation evidenced that, under certain synthesis conditions, Pt segregated towards the surface of the metallic crystallites deposited on the carbon xerogel (CXG). This Pt enrichment of the surface of the metallic particles became more noticeable for the catalyst prepared by impregnation with formic acid as the reducing agent, PtRu/CXG-FAM.

However, in spite of the chemical and structural differences between the catalysts and although a certain extent of pore blockage was observed upon the loading of the active phase, the catalyst synthesis adequately maintained the initial mesopore-enriched structure of the CXG.

Several factors were found to influence the electrocatalytic activity of the different catalysts prepared. CO oxidation voltammograms have already proved this, as well as the heterogeneity of the catalyst surface composition. Methanol electro-oxidation was found to be dependent on several factors, such as the crystal size, the amount of metallic species and the Pt/Ru atomic ratio. Even though catalysts synthesised by microemulsion and sulfite complex methods presented the highest amounts of reduced Pt and Ru, their small crystal sizes were responsible for their lower activity compared to the catalysts synthesised by the impregnation method. This was especially true for the catalyst prepared by following the formic acid route, which presents the largest crystal size in the series. In addition, the higher segregation extent of Pt towards the surface of the particles/crystallites deposited on the surface of the CXG by impregnation and reduction with formic acid may have resulted in an optimal combination of Pt and Ru atoms, which enhances the progress of the different controlling steps of the methanol electro-oxidation mechanism at room temperature, starting from methanol dehydrogenation and completing the oxidation of the intermediate  $\text{CO}_{\text{ads}}$  species by nearby  $\text{OH}_{\text{ads}}$  on Ru sites.

## Experimental Section

### Synthesis of CXG

A highly mesoporous CXG was synthesised following a procedure described previously.<sup>[29]</sup> Briefly, resorcinol, water, formaldehyde and sodium carbonate were mixed in a resorcinol/sodium carbonate (R/C) molar ratio of 800, and a stoichiometric resorcinol/formaldehyde (R/F) molar ratio of 0.5. It has been reported that the use of

such high R/C ratios leads to the preparation of highly porous xerogels.<sup>[45]</sup> After stirring, the mixture was poured into vials that were then closed and cured for 24 h at RT. Then vials were placed in an oven at 50 °C for 24 h. Finally, the temperature was increased to 85 °C and held for 120 h. After sub-critical drying (5 h at 65 °C, followed by 5 h at 110 °C in an oven), pyrolysis of the organic xerogels was performed in a tubular furnace at 800 °C for 3 h under an  $\text{N}_2$  flow of 100 mL  $\text{min}^{-1}$  to obtain the so-called CXG.

### Synthesis of PtRu catalysts

PtRu particles were deposited on the CXG by different synthetic methods: impregnation and reduction with two different reducing agents: sodium borohydride (SBM) and formic acid (FAM), a microemulsion-based method (ME) and a sulfite complex method (SUL). The amount of metallic precursors was calculated to obtain a metal loading of 20% w/w and a nominal Pt/Ru atomic ratio of 1:1.

For the impregnation method and reduction with  $\text{NaBH}_4$ , a 3 mM aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and  $\text{RuCl}_3$  (Sigma–Aldrich), was slowly added to a dispersion of CXG in ultra-pure water under sonication. The pH was adjusted to 5 with an NaOH (Panreac) solution. The metals were reduced by the addition of a 25 mM aqueous solution of  $\text{NaBH}_4$  (Sigma–Aldrich), maintaining the temperature around 18 °C. Subsequently, the catalyst was collected by filtration, thoroughly washed with ultra-pure water and dried at 60 °C for 12 h. The catalyst obtained was named PtRu/CXG-SBM.

In the case of using formic acid as reducing agent, the carbon material was first dispersed in a 2 M HCOOH (Panreac) solution at 80 °C. The pH was increased to 12 with a 20 wt% NaOH solution to ensure the complete dissociation of formic acid into formiate ions, which are the effective reducing agent.<sup>[46]</sup> Subsequently, a 4 mM aqueous solution of the metallic precursors was added stepwise. The catalyst was collected by filtration, thoroughly washed with ultra-pure water and dried overnight. The catalyst obtained was named PtRu/CXG-FAM.

PtRu nano-particles were synthesised by the water-in-oil microemulsion route.<sup>[27,28,47]</sup> Briefly, it consists of preparing a microemulsion composed of 16.5% surfactant (polyethylene glycol dodecyl ether, Brij30, Sigma–Aldrich), 3.9% aqueous solution that contained the metal precursors (0.05 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and 0.05 M  $\text{RuCl}_3$ , Sigma–Aldrich) and 79.6% *n*-heptane (Panreac) as the hydrophobic phase. Subsequently, an appropriate amount of CXG was dispersed in the microemulsion under sonication for at least 1 h to achieve a metal concentration in the catalyst of 20 wt%. The reduction step involved the slow addition of  $\text{NaBH}_4$  (Sigma–Aldrich) in excess at RT under vigorous stirring, it was left overnight under continuous stirring and finally the catalyst was collected by filtration, thoroughly washed with ethanol and water to remove the chemicals used during the synthesis and dried overnight at 60 °C.<sup>[47]</sup> The catalyst obtained was named PtRu/CXG-ME.

A sulfite complex synthesis route (SUL) was followed to prepare the 20 wt% PtRu/CXG-SUL catalysts.<sup>[48]</sup> Sulfite complexes of Pt and Ru, in appropriate amounts, were decomposed by  $\text{H}_2\text{O}_2$  to form aqueous colloidal solutions of the Pt and Ru oxides. These particles were adsorbed onto the CXG. The amorphous oxides on the CXG were thus reduced in  $\text{H}_2$  to form metallic particles. The reduction was considered complete when no significant  $\text{H}_2$  consumption was detected in the outlet stream by using a thermal conductive detector (TCD). The catalyst obtained was named PtRu/CXG-SUL. A portion of this catalyst was further treated in  $\text{H}_2$  at 400 °C for 1 h, with

the aim of evaluating the effect of this thermal and reducing treatment in the features of the catalysts, mostly in terms of increased metallic crystal size. This catalyst was named PtRu/CXG-SUL-TT400.

### Textural, structural and morphological characterisation

The textural properties (specific surface area, pore volume and pore size distribution) of the synthesised materials (both support and catalysts) were calculated from the corresponding  $N_2$  adsorption-desorption isotherms, by applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation, and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) and t-plot methods.

The catalysts were characterised by XRD by using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a  $\theta$ - $\theta$  configuration and  $CuK_{\alpha}$  radiation. The crystallite sizes were calculated from the Scherrer equation on the [220] peak for Pt. Particle sizes were evaluated from TEM images obtained by using a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a field emission electron gun to provide a point resolution of 0.19 nm. The standard procedure involved dispersing the sample (3 mg) in ethanol in an ultra-sonic bath for 15 min. The sample was then placed in a Cu carbon grid, and the liquid phase was evaporated.

Thermogravimetric complete oxidation in air of both the carbon support and PtRu catalysts was used to determine the total amount of metal deposited, in a Setaram Setsys evolution thermogravimetric analyser at atmospheric pressure with a temperature program from RT to 950 °C at a constant rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. XRF measurements were also used to determine the Pt/Ru atomic ratio by using a Bruker AXS S4 Explorer spectrometer.

XPS was used to identify the oxidation state of Pt and Ru on the surface of the different catalysts. XPS spectra were acquired by using an ESCA Plus Omicron apparatus equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, working at 150 W (15 mA, 10 kV). The sampling area was 1.75 × 2.75 mm. A survey spectrum was acquired first from 0–1000 eV at 0.5 eV steps, 0.2 s dwell and 50 eV pass energy. The C 1s (278–295 eV), O 1s (526–541 eV), Pt 4f (65–85 eV) and Ru 3p (455–475 eV) regions were analysed at 0.1 eV steps, 0.5 s dwell and 20 eV pass energy. Data treatment and band de-convolution were performed by using Casa XPS software. The Pt 4f core-level region was curve fitted to three sets of spin-orbit doublets to account for the 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> peaks. Contributions at 71.4, 72.7 and 75.1 eV, and 74.8, 76.1 and 78.4 eV were assigned to Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> (PtO) and Pt<sup>4+</sup> (PtO<sub>2</sub>) oxidation states, respectively, based on the existing literature on XPS studies of carbon-based PtRu catalysts. In carbon-supported catalysts, the XPS Ru 3d region overlaps with the C 1s band, which completely masks it, thus, the 3p<sub>3/2</sub> peak is normally selected for evaluating the oxidation state of Ru in such systems.<sup>[8,49–53]</sup> In this sense, the Ru 3p<sub>3/2</sub> peak obtained for the different catalysts was de-convoluted into three contributions at 464.4, 463.6 and 467.1 eV, which correspond to metallic Ru, RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.

### Electrochemical characterisation

A cell with a three-electrode assembly and an AUTOLAB potentiostat-galvanostat were used to carry out the electrochemical characterisation. The counter electrode consisted of a pyrolytic graphite rod, and the reference electrode was a RHE. Therefore, all potentials in the text are referenced to the RHE. The working electrode consisted of a pyrolytic graphite disk (7 mm) with a thin layer of the electrocatalyst under study deposited onto it. For the prepara-

tion of this layer, an aqueous suspension that consisted of PtRu/CXG catalyst (3.6 mg) was obtained by ultra-sonically dispersing the catalyst in Nafion solution 10% w/w (14.7 μL; Sigma-Aldrich) and a mixture of ultra-pure water (240 μL; Millipore) and ethanol (240 μL; Merck). Subsequently an aliquot of the dispersed suspension (40 μL) was deposited on top of the graphite disk and dried under inert atmosphere prior its use.

After preparation, the electrode was immersed in de-aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, prepared from high-purity reagents (Merck) and ultra-pure water (Milli-Q). The electrolyte was saturated with pure N<sub>2</sub> or CO (99.997%; Air Liquide), depending on the experiment.

Prior to the electrochemical characterisation, the electrode was subjected to potential cycling between 0.05 and 0.85 V versus RHE at a scan rate of 500 mV s<sup>-1</sup> until a stable voltammogram in the base electrolyte (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was obtained. CO-stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V versus RHE followed by nitrogen purging to remove the excess CO. The admission potential was selected considering that, for this value, the maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on PtRu.<sup>[50]</sup> Afterwards, potential cycling between 0.05 and 0.85 V versus RHE at 20 mV s<sup>-1</sup> was performed to follow the CO oxidation. Electrochemical PtRu active areas were determined from the integration of the current involved in the oxidation of a CO monolayer, taking into account that CO linearly adsorbs on both Pt and Ru and assuming 420 μC cm<sup>-2</sup> involved in the oxidation process. The current values were normalised with respect to the electro-active area.

Polarisation curves were obtained to study the electro-oxidation of methanol in a 2 M CH<sub>3</sub>OH+0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup> between 0.05 and 0.8 V versus RHE. All the experiments were performed at RT and the current was normalised with respect to the metal content of each catalyst [ $A g_{PtRu}^{-1}$ ].

Chronoamperometry measurements were performed at 0.60 V versus RHE in a 2 M CH<sub>3</sub>OH+0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution to evaluate the evolution of the electrocatalytic activity with time of the prepared catalysts in the electro-oxidation of methanol. All the experiments were performed at RT, and the current was normalised with respect to the amount of metal in each catalyst [ $A g_{PtRu}^{-1}$ ].

### Acknowledgements

The authors wish to thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I + D + I) and FEDER for financial support under the project CTQ2011-28913-C02-01. The authors also thank the financial support of the bilateral CNR (Italy)–CSIC (Spain) joint agreement 2011–2012 (project Baglio/Lazaro 2010IT0026). CNR-ITAE authors acknowledge the financial support of PRIN 2010–11 project “Advanced nanocomposite membranes and innovative electrocatalysts for durable polymer electrolyte membrane fuel cells (NAMED-PEM)”. M.E.G. is indebted to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Secretaría de Estado de I + D + I) for her “Ramón y Cajal” contract.

**Keywords:** carbon · gels · oxidation · platinum · supported catalysts · synthetic methods

[1] A. S. Aricó, V. Baglio, V. Antonucci, *Direct Methanol Fuel Cells*, Nova Publishers, New York, 2010, pp. 1–3.

- [2] J. M. Sieben, M. M. E. Duarte, C. E. Mayer, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 182–189.
- [3] O. A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 609–642.
- [4] E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 563–573.
- [5] B. Fang, J. Luo, Y. Chen, B. N. Wanjala, R. Loukrakpam, J. Hong, J. Yin, X. Hu, P. Hu, C. J. Zhong, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 583–593.
- [6] S. Jones, K. Tedsree, M. Sawangphruk, J. S. Foord, J. Fisher, D. Thompson, S. C. E. Tsang, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1089–1095.
- [7] X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2736–2753.
- [8] J. L. Gómez de La Fuente, M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, J. L. G. Fierro, M. A. Peña, *Catal. Today* **2006**, *116*, 422–432.
- [9] V. Baglio, A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, D. Morales-Acosta, J. Ledesma-García, L. A. Godínez, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B829–B833.
- [10] J. Zeng, C. Francia, M. A. Dumitrescu, A. H. A. Monteverde, V. S. Ijleri, S. Specchia, P. Spinelli, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7500–7509.
- [11] J. Zeng, C. Francia, C. Gerbaldi, M. A. Dumitrescu, S. Specchia, P. Spinelli, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3087–3096.
- [12] D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782–5816.
- [13] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M. J. Lázaro, *J. Power Sources* **2009**, *192*, 144–150.
- [14] H. P. Cong, X. C. Ren, S. H. Yu, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1555–1559.
- [15] R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4208–4215.
- [16] S. Perathoner, M. Gangeri, P. Lanzafame, G. Centi, *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 877–883.
- [17] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M. J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 9805–9814.
- [18] D. Sebastián, A. G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, A. S. Aricò, *Appl. Catal. B* **2012**, *115–116*, 269–275.
- [19] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. B* **1998**, *173*, 247–257.
- [20] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C. J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J. R. Regalbuto, J. P. Pirard, *Catal. Today* **2010**, *150*, 119–127.
- [21] H. Zhong, H. Zhang, S. Liu, C. Deng, M. Wang, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 807–812.
- [22] N. Job, M. F. R. Pereira, A. Lambert, A. Cabiác, G. Delahay, J. F. Colomer, J. Marien, J. L. Figueiredo, J. P. Pirard, *J. Catal.* **2006**, *240*, 160–171.
- [23] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P. V. Samant, J. B. Fernandes, *Carbon* **2006**, *44*, 2516–2522.
- [24] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 578–586.
- [25] P. V. Samant, C. M. Rangel, M. H. Romero, J. B. Fernandes, J. L. Figueiredo, *J. Power Sources* **2005**, *151*, 79–84.
- [26] A. J. Dickinson, L. P. L. Carrette, J. A. Collins, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3733–3739.
- [27] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5079–5088.
- [28] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 207–219.
- [29] C. Alegre, D. Sebastián, E. Baquedano, M. E. Gálvez, R. Moliner, M. J. Lázaro, *Catalysts* **2012**, *2*, 466–489.
- [30] D. Sebastián, A. G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lázaro, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 1423–1435.
- [31] A. K. Shukla, A. S. Aricò, K. M. El-Khatib, H. Kim, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Applied Surface Science* **1999**, *137*, 20–29.
- [32] C. Alegre, M. E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M. J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7180–7191.
- [33] K. S. Lee, T. Y. Jeon, S. J. Yoo, I. S. Park, Y. H. Cho, S. H. Kang, K. H. Choi, Y. E. Sung, *Appl. Catal. B* **2011**, *102*, 334–342.
- [34] A. N. Gavrilov, O. A. Petrii, A. A. Mukovnin, N. V. Smirnova, T. V. Levchenko, G. A. Tsirlin, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2775–2784.
- [35] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 222–233.
- [36] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. Cairns, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 617–625.
- [37] F. Maillard, S. Schreier, E. R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 385–393.
- [38] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 221–232.
- [39] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy, H. Fuess, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E433–E439.
- [40] S. Lj. Gojković, T. R. Vidaković, D. R. Đurović, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3607–3614.
- [41] T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 65–72.
- [42] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* **1998**, *14*, 1967–1970.
- [43] G. García, V. Baglio, A. Stassi, E. Pastor, V. Antonucci, A. S. Aricò, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1229–1238.
- [44] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12020–12029.
- [45] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- [46] L. Dos Santos, F. Colmati, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 869–877.
- [47] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lázaro, A. Stassi, V. Baglio, A. S. Aricò, *Appl. Catal. B* **2013**, *132–133*, 22–27.
- [48] A. S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *557*, 167–176.
- [49] A. Velázquez-Palenzuela, F. Centellas, J. A. Garrido, C. Arias, R. M. Rodríguez, E. Brillas, P. L. Cabot, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4399–4407.
- [50] R. K. Raman, A. K. Shukla, A. Gayen, M. S. Hegde, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, S. Emura, *J. Power Sources* **2006**, *157*, 45–55.
- [51] J. L. Gómez de La Fuente, M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J. L. G. Fierro, M. A. Peña, *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 505–514.
- [52] G. García, J. A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, E. R. González, E. Pastor, *Catal. Today* **2006**, *116*, 415–421.
- [53] J. R. C. Salgado, J. C. S. Fernandes, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria, R. G. Duarte, M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8509–8518.

Received: July 5, 2013

Revised: July 31, 2013

Published online on September 20, 2013







# Towards an optimal synthesis route for the preparation of highly mesoporous carbon xerogel-supported Pt catalysts for the oxygen reduction reaction

C. Alegre<sup>a,b</sup>, M.E. Gálvez<sup>a</sup>, R. Moliner<sup>a</sup>, V. Baglio<sup>b,\*</sup>, A.S. Aricò<sup>b</sup>, M.J. Lázaro<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", CNR, Via Salita S. Lucia sopra Contesse 5, 98126 Messina, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 August 2013

Received in revised form 10 October 2013

Accepted 11 October 2013

Available online xxx

### Keywords:

Pt

Catalysts

Carbon xerogel

Synthesis method

ORR

## ABSTRACT

Pt particles were supported on a highly mesoporous carbon xerogel and used as catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in direct methanol fuel cells (DMFCs). Different synthesis routes were followed in order to study their influence on the characteristics and the performance of Pt electrocatalysts, therefore determining the optimal synthesis method for the preparation of these carbon xerogel supported catalysts, leading to the highest catalytic activity. The highest active catalyst was compared to a Pt catalyst supported on commercial carbon support, Vulcan, synthesized in the same conditions. Synthesis methods studied were impregnation, following two different reduction protocols (sodium borohydride and formic acid), and microemulsion, used for the first time for carbon xerogels. The electrochemical characterization proved that the catalysts' synthesis method strongly influenced the catalytic behavior. The impregnation method and reduction with formic acid lead to the highest active catalyst towards ORR. When compared to an analogously prepared Vulcan carbon black-supported catalyst, the carbon xerogel-based one still showed enhanced performance, in spite of higher ohmic loss, due to the lower electrical conductivity of this carbon material.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The oxygen reduction process is a limiting step in the development of highly efficient low temperature fuel cells, due to the large overpotential needed to achieve high current densities [1]. Due to their intrinsic activity and stability in acidic solutions, Pt/C electrocatalysts are, at present, the most widely used materials as cathodes [2] in proton conducting electrolyte-based low temperature fuel cells, such as direct methanol fuel cells (DMFCs), operating with methanol, a liquid fuel presenting great advantages in terms of handling [3]. Nevertheless, there is still great interest in developing more active, selective and less costly electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) [4]. Considerable efforts are being thus made whether to obtain Pt-free catalysts [5], whether to improve the electrocatalytic performance of Pt catalysts [6]. Regarding the first issue, several papers have been published in the last years describing the use of carbon-supported iron-based catalysts with active sites containing iron cations coordinated by pyridinic

nitrogen functionalities, which show similar activities to those prepared using Pt [7–9]. On the other hand, efforts to improve the electrocatalytic performance of Pt catalysts have focused on improving catalytic effectiveness of Pt by dispersing catalyst materials onto an electrode support with high surface area and conducting properties, such as carbon materials and metallic oxides [10–14], or by synthesizing Pt and Pt-based advanced nanomaterials [14], such as core-shell catalysts [15–17].

Regarding the use of carbon supports, it is generally recognized that a high Pt wt% on the carbon substrate will significantly decrease the thickness for the same Pt loading per geometric electrode area. Thus, it is possible to enhance mass transport through the electrode and, at the same time, considerably reduce the ohmic losses. The synthesis of a highly dispersed electrocatalyst phase in conjunction with a high metal loading on carbon support is one of the goals of the recent activity in the field of DMFCs [18]. In this sense, one of the main requirements for an optimal electrocatalyst is its high dispersion. The mass activity ( $A\ g^{-1}$ ) of the catalyst for an electrochemical reaction is directly related to the degree of dispersion, since the reaction rate is generally proportional to the active surface area [3].

The success obtaining a highly dispersed catalyst will depend both on the synthesis method and the support. Among the main synthesis routes for the preparation of Pt/carbon electrocatalysts

\* Corresponding authors. Tel.: +39 90 624237/+34 976733977;

fax: +39 90 624247/+34 976733318.

E-mail addresses: [vincenzo.baglio@itaec.cnr.it](mailto:vincenzo.baglio@itaec.cnr.it) (V. Baglio), [mlazaro@icb.csic.es](mailto:mlazaro@icb.csic.es) (M.J. Lázaro).

one can find impregnation, colloidal procedures, self-assembling and Pt decoration methods [3,19–21]. The strong influence of the catalyst preparation procedure on its properties makes it necessary to optimize each synthesis method, taking into consideration the particular characteristics of the support, in order to obtain a properly dispersed active phase, with the most appropriate crystal size and chemical state.

With respect to the carbon material, and among the various types of carbon supports considered in the last decades, carbon xerogels have been extensively studied and successfully employed in electrochemical applications, due to their unique and easily controllable properties [22,23]. These materials offer high surface area, mesopore structure with tunable pore size distribution, and high purity. Besides, when used as catalysts supports, their three-dimensionally interconnected uniform pore structure allows a high degree of dispersion of the active phase and an efficient diffusion of reagents [24]. Moreover, several authors have described enhanced performance of catalysts supported on carbon xerogels when compared to conventional supports, such as Vulcan carbon black [25–28].

However, in order to further increase the efficiency of carbon xerogel supported Pt catalysts, it is necessary to develop a simple procedure to obtain Pt catalysts with relatively high metal loading and optimal dispersion [29,30]. In this work, several synthesis methods have been considered with the aim of determining the optimal procedure to prepare highly active Pt catalysts supported on a highly mesoporous carbon xerogel. As a first screening, a metal loading of a 20 wt% has been chosen to analyze the optimal method, in order to carry on in the future with higher Pt loadings, allowing enhancing mass transport through the electrode and, at the same time, reducing the ohmic drop. Upon the optimization of the synthesis method, the catalytic activity of the carbon xerogel-supported electrocatalyst has been compared to that of an analogously prepared carbon black-supported one, in order to analyze the particular influence of the nature of the carbon support.

## 2. Experimental details

### 2.1. Synthesis of the carbon xerogel

CXG was synthesized as described in [31] by the pyrolysis at 800 °C of an organic gel obtained by the polycondensation of resorcinol and formaldehyde in stoichiometric ratio (2 mol of formaldehyde per mole of resorcinol). The gelation and curing process took place at an initial pH of 6.0 and using sodium carbonate as catalyst (0.04 mol% with respect to total content of resorcinol + formaldehyde). Curing of the organic gel was carried out for 24 h at room temperature, 24 h at 50 °C and 120 h at 85 °C. Subsequently, remaining water was exchanged with acetone and the gel was dried under subcritical conditions before its pyrolysis. Pyrolysis took place at 800 °C under a nitrogen atmosphere for 3 h.

### 2.2. Synthesis of the Pt-catalysts

Pt catalysts with a 20 wt% loading were synthesized using CXG as support, by means of different synthesis methods. Synthesis routes included: impregnation and reduction with two different reducing agents: sodium borohydride (i-SBM) and formic acid (i-FAM) and a microemulsion based method (ME).

For the impregnation method and reduction with NaBH<sub>4</sub>, a 3 mM aqueous solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich), was slowly added to a dispersion of the CXG in ultrapure water under sonication. pH was adjusted to 5 with a NaOH (Panreac) solution, followed by addition of a 25 mM aqueous solution of NaBH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich),

maintaining the temperature around 18 °C. The catalyst so obtained was named Pt/CXG-i-SBM.

In the case of using formic acid as reducing agent, the carbon material was first dispersed in a 2 M HCOOH (Panreac) solution at 80 °C. Subsequently, a 4 mM aqueous solution of the metallic precursor, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich), was added stepwise. The catalyst obtained in such a way was named Pt/CXG-i-FAM. Finally both type of catalysts were filtered and thoroughly washed with ultrapure water, and dried overnight at 60 °C.

Pt nanoparticles were also synthesized by the water in oil microemulsion route (ME) [31], that consists of preparing a microemulsion composed of a commercial surfactant (Brij30, Sigma-Aldrich), *n*-heptane as the non-polar phase and 2-propanol as co-surfactant. Briefly, the surfactant and *n*-heptane were mixed and stirred. An aqueous solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8 mM) was then added dropwise. Subsequently, 2-propanol was added until an optically transparent mixture was observed, indicating the formation of the microemulsion. After 4 h of stirring, the reducing agent (NaBH<sub>4</sub>) was slowly added in 0.1 M aqueous solution to the microemulsion under continuous stirring. The suspension was slowly added to a suspension of CXG in ethanol under sonication. Finally the catalyst was thoroughly washed with ethanol and water and subsequently dried overnight at 60 °C [32]. The catalyst so obtained was named Pt/CXG-ME.

### 2.3. Physico-chemical characterization

The textural and morphological features of the different carbon supports and catalysts prepared were determined by means of N<sub>2</sub> physisorption at –196 °C (Micromeritics ASAP 2020). Specific surface area and pore volume were calculated from such isotherms applying the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation, Barrett–Joyner–Halenda (BJH) and *t*-plot methods. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was used to determine the amount of metal deposited. Catalysts were as well characterized by X-Ray Diffraction (XRD), using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (2 2 0) peak for Pt. Particle sizes were evaluated from TEM images obtained in a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a field emission electron gun providing a point resolution of 0.19 nm. The standard procedure involved dispersing 3 mg of the sample in ethanol in an ultrasonic bath for 15 min. The sample was then placed in a Cu carbon grid where the liquid phase was evaporated. X-ray photoelectron spectrometry (XPS) analyses were performed using a ESCAPlus Omicron spectrometer equipped with a Mg (1253.6 eV) anode, 150 W (15 mA, 10 kV) power, over an area of sample of 1.75 × 2.75 mm. Pt 4f (65–84 eV) signals were obtained at 0.1 eV step, 0.5 s dwell and 20 eV pass energy. Spectra were deconvoluted using CasaXPS software.

### 2.4. Electrochemical characterization and activity

Gas diffusion electrodes were prepared according to a procedure described elsewhere [32], consisting of carbon cloth backing, gas diffusion layer and the catalytic layer under study. The membrane electrode assemblies (MEAs) for single cell studies were prepared by hot-bonding the electrodes on either side of a pre-treated Nafion-115 membrane at 130 °C. The cathode consisted of the catalyst under study pasted on a hydrophobic backing layer (LT 1200W ELAT, ETEK) with a Pt loading of ca. 0.5 mg cm<sup>-2</sup>. The anode consisted of a commercial PtRu black (1:1 at., Johnson Matthey) pasted on a backing layer (HT ELAT, E-TEK) and with a Nafion content of 15 wt%. The Pt loading was kept to ca. 0.5 mg cm<sup>-2</sup>.

Single cell tests were performed in a fuel cell test fixture of 5 cm<sup>2</sup> active area. This latter was connected to a test station from

Fuel Cell Tech, Inc. For single cell polarization experiments, aqueous methanol (2M) was fed to the anode chamber of the DMFC through a peristaltic pump; dry oxygen was fed to the cathode. Atmospheric pressure in the anode and cathode compartments was used in the experiments. Reactant flow rates were  $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  and  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  for the methanol/water mixture and oxygen stream, respectively. Cathode operation conditions were selected to avoid limiting effects on the cell behavior, such as methanol crossover [33], membrane dehydration, which may influence the evaluation of the anode polarization's. In this regard, a good hydration of the membrane inside the cell was achieved by the use of oxygen feed, high pressure and high oxidant flow rates. Obviously, these conditions are not consistent with a practically viable device [34,35]. Single cell performances were investigated by steady-state galvanostatic polarization measurements at  $30^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$ . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data were recorded in the potentiostatic mode by using an AUTOLAB Potentiostat/Galvanostat (Metrohm), equipped with a Frequency Response Analyses (FRA) module, applying a sinusoidal signal with an amplitude of 10 mV and a frequency in the 10 kHz–0.01 Hz range. The series resistance ( $R_s$ ) was determined from the high frequency intercept on the real axis in the Nyquist plot. The charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) was taken as the difference between the extrapolated low frequency intercept and the high frequency intercept on the real axis.

Besides gas diffusion electrodes for half-cell tests were prepared according to a procedure described elsewhere [36], consisting of carbon cloth backing, gas diffusion layer and the catalytic layer under study. To reduce the flooding effects in the sulfuric acid half-cell, a hydrophobic backing layer was used (LT 1200W ELAT, E-TEK). The catalytic layer was composed of 33 wt% Nafion<sup>®</sup> ionomer and 67 wt% catalyst, with a Pt loading of ca.  $0.10 \text{ mg cm}^{-2}$  ( $\pm 0.02 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Half-cell tests were carried out in a conventional thermostated three-electrode cell consisting on the gas diffusion electrode to be tested (working electrode), a mercury-mercurous sulfate reference electrode ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , sat.) and a high surface coiled platinum wire as counter electrode. The electrode geometric area was  $0.2 \text{ cm}^2$ , and a  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution was employed as electrolyte. Gas (nitrogen or oxygen) was fed to the electrode backing layer during the tests. A  $\mu\text{Autolab Metrohm}$  potentiostat/galvanostat was used to perform the measurements. Among the various methods reported in literature [37], an accelerated stress test has been selected for the evaluation of the catalysts resistance to degradation. It consists on a continuous potential cycling between  $0.6 \text{ V}$  and  $1.2 \text{ V}$  vs. RHE up to a total of 1000 cycles, feeding nitrogen to the electrode. The evaluation of the decay process was carried out by in situ electrochemical tests: cyclic voltamperometry (from  $0.02 \text{ V}$  to  $1.2 \text{ V}$  vs. RHE) in nitrogen and polarization curves in pure oxygen.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Influence of the synthesis method on the properties and electrochemical activity of the carbon xerogel-supported catalysts

Textural properties of the CXG and the synthesized catalysts were determined from  $\text{N}_2$  adsorption isotherms shown in Fig. 1.

Isotherms present type IV shape, according to the IUPAC classification [38], with a hysteresis loop of type II. Isotherm shape for the carbon xerogel is already clearly indicative of a mesoporous carbon material, with average pore sizes extending to the wide mesopore range. Textural properties derived from these isotherms are shown in Table 1.

The carbon xerogel presents a high surface area of  $528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , high pore volume,  $1.79 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  – with more than 80% of this volume

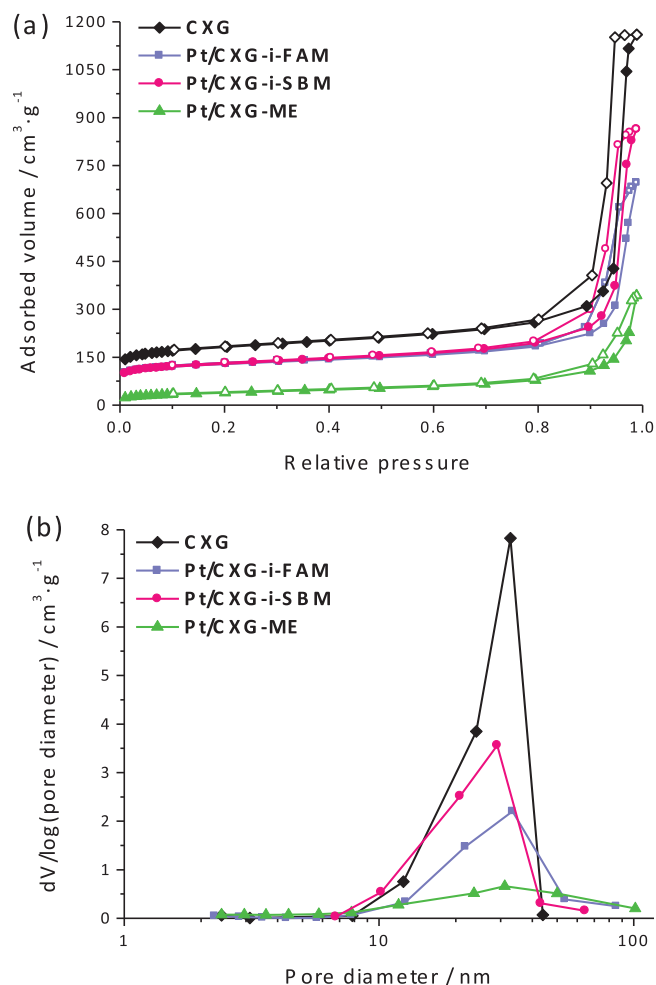


Fig. 1. (a)  $\text{N}_2$  isotherms at 77 K and (b) Pore size distributions, obtained for both carbon xerogel and Pt-catalysts.

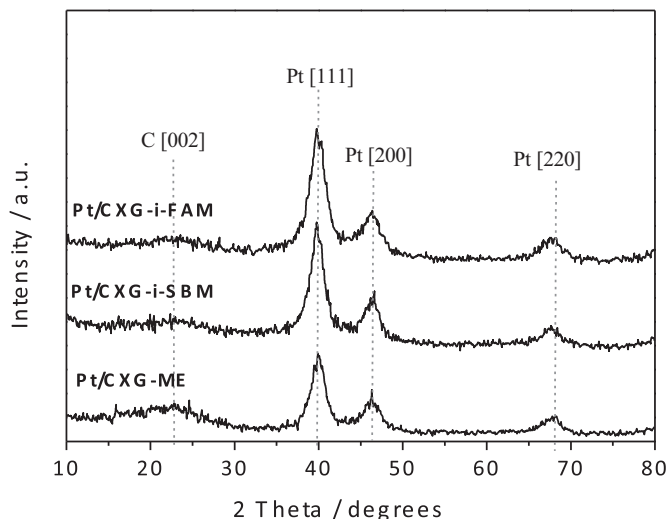
corresponding to mesopores – as well as a mean pore size around 23 nm. The pore size distribution, shown in Fig. 1b, points indeed to wide mesopores prevailing in the pore structure of this carbon material.

Generally, upon Pt loading, surface area and pore volume of CXG decrease. Pore blockage is already noticeable for the catalysts prepared through both impregnation routes, and becomes slightly more remarkable in the case of Pt/CXG-i-FAM. In fact, average pore sizes remain almost unaffected. On the other hand, pore volume and surface area decrease is dramatic in the case of the catalyst prepared through the microemulsion method, Pt/CXG-ME. In this last case, micropore volume is totally blocked upon active phase loading. This can be due to the presence of some rests of the surfactant employed within the synthesis of this catalyst, which remain bonded to the carbon surface, as evidenced in TGA oxidation of this catalyst (not shown). The presence of this material, even upon extensive washing, still blocks part of the porous structure of the support. Nevertheless, the catalyst preserves an important fraction of its mesoporous structure, with an average pore size of 17.1 nm.

Fig. 2 presents the XRD patterns obtained for the three carbon xerogel-based Pt-catalysts. The patterns show the typical [1 1 1], [2 0 0] and [2 2 0] diffraction peaks of Pt face centered cubic structure. Additionally, a wide and slight peak corresponding to carbon [002] diffraction can be observed and ascribed to a certain degree of graphitic ordering within the primary particles of the carbon xerogel structure. Pt crystal sizes were calculated from the [2 2 0] peaks, applying Scherrer's equation. The values obtained are shown

**Table 1**  
Surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), total ( $V_{\text{pore}}$ ), micropore ( $V_{\text{micro}}$ ) and mesopore ( $V_{\text{meso}}$ ) pore volumes, as well as average pore size, determined for the carbon xerogel and the Pt-catalysts.

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{pore}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Av. pore size (nm)
CXG	528	1.79	0.15	1.64	23.4
Pt/CXG-i-SBM	389	1.33	0.13	1.20	24.4
Pt/CXG-i-FAM	380	1.08	0.14	0.94	23.5
Pt/CXG-ME	129	0.53	0.00	0.52	17.1



**Fig. 2.** XRD patterns for the Pt-catalysts.

in Table 2. Crystal sizes are relatively similar for the three catalysts, independently of the synthesis route followed, ranging from 3.6 nm to 4.2 nm. The largest Pt crystal size, 4.2 nm, corresponds to the catalyst prepared using the impregnation route and reduction with sodium borohydride, Pt/CXG-i-SBM, the lower, 3.6 nm, was obtained for the catalyst prepared using formic acid as reducing agent, Pt/CXG-i-FAM. The crystal size obtained for the catalyst Pt/CXG-ME was unexpectedly high, given that this method usually provides lower crystal sizes, as previously studied in [39]. It is believed that the excessive growth of the crystal size is due to the agglomeration of the metallic precursor micelles on the surface of the carbon material.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used in order to identify the chemical state of the Pt species on the surface of the different catalysts prepared. Pt 4f core level region was curve fitted to three sets of spin-orbital doublets, namely accounting for  $4f_{7/2}$  and  $4f_{5/2}$  peaks. Contributions at 71.4 eV, 72.7 eV and 75.1 eV, and 74.8 eV, 76.1 eV and 78.4 eV, were assigned to  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  (PtO) and  $\text{Pt}^{4+}$  ( $\text{PtO}_2$ ) oxidation states, respectively, based on the existing literature on XPS studies of carbon-based Pt catalysts [40,41].

Table 3 contains the percentages of each species after quantitative deconvolution of the peaks, shown in Fig. 3. Generally,  $\text{Pt}^0$  was found to be the predominant species on the surface of this series of catalysts. There is, however, an important contribution of oxidized  $\text{Pt}^{2+}$ , as well as of  $\text{Pt}^{4+}$ . XPS analysis evidences similar contents in reduced Pt,  $\text{Pt}^0$ , for the catalysts prepared by impregnation methods, being slightly higher in the case of the catalyst prepared using

**Table 2**  
Crystal sizes and Pt load as determined from XRD and ICP for the different catalysts prepared.

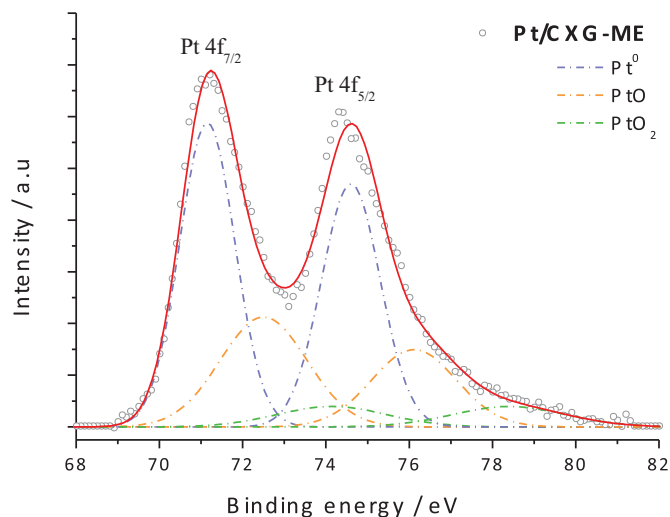
Catalyst	Crystal size (nm)	Pt load (wt%)
Pt/CXG-i-SBM	4.2	20.2
Pt/CXG-i-FAM	3.6	17.9
Pt/CXG-ME	3.9	17.1

**Table 3**  
Pt chemical state as determined from XPS characterization for the different catalysts prepared.

Sample	Pt $4f_{7/2}$			
	Species	B.E. (eV)	FWHM (eV)	Intensity (%)
Pt/CXG-i-SBM	Pt	71.4	1.5	63.3
	PtO	72.7	2.4	26.6
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	10.1
Pt/CXG-i-FAM	Pt	71.5	1.5	65.6
	PtO	72.7	2.4	26.8
	PtO <sub>2</sub>	75.1	3.1	7.6
Pt/CXG-ME	Pt	71.1	1.6	60.5
	PtO	72.5	2.5	24.1
	PtO <sub>2</sub>	74.1	3.1	15.3

formic acid as reductant, Pt/CXG-i-FAM. In spite of the stronger reduction character of sodium borohydride in comparison to formic acid, the low temperature employed in the synthesis of the catalyst prepared using sodium borohydride may be responsible for the lower amount of reduced Pt in Pt/CXG-i-SBM, as well as in the catalyst prepared through the microemulsion route, which shows the lowest content in  $\text{Pt}^0$ . Reduction is particularly hindered in this last case due to the fact that the reducing agent has to go through the micelle before reaching the core containing the Pt precursor.

Fig. 4 shows the TEM images acquired for the three different catalysts, as well as their corresponding histograms. Different extents of metal dispersion can be observed, as well as different particle sizes and morphologies. In principle, the catalyst showing a more adequate Pt-dispersion is the one prepared following the formic acid route, Pt/CXG-i-FAM, Fig. 4b. The corresponding histogram evidences mean particle size value slightly lower than the one predicted by means of XRD, around 2.7 nm, but in any case it remains the lowest of the series of catalysts. Synthesis by means of the borohydride route, Pt/CXG-i-SBM, Fig. 4a, results in an almost bi-modal particle size distribution. The corresponding histogram shows 2 peaks, one centered in sizes about 3.2 nm, the other at



**Fig. 3.** XPS spectra for the catalyst Pt/CXG-ME.

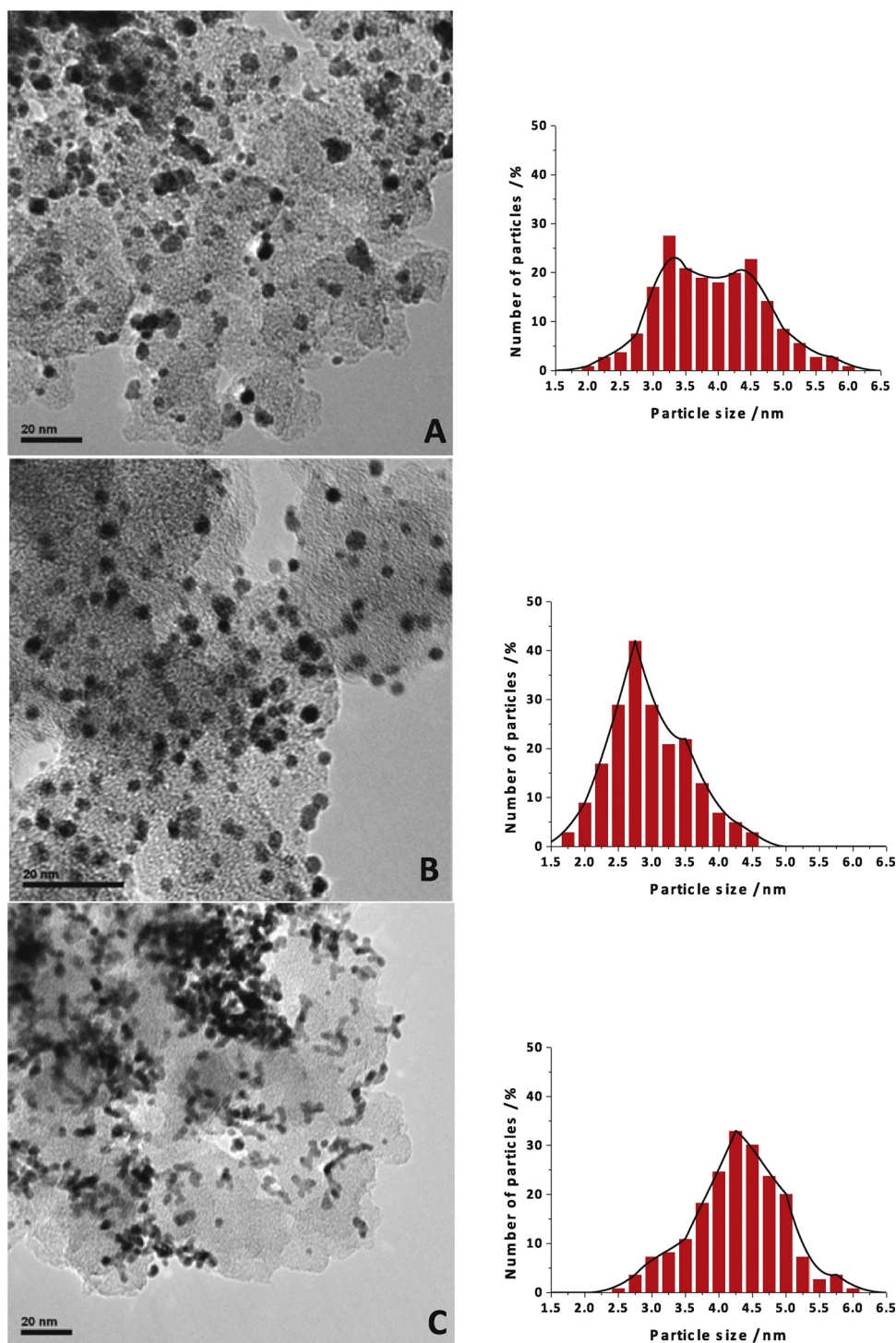
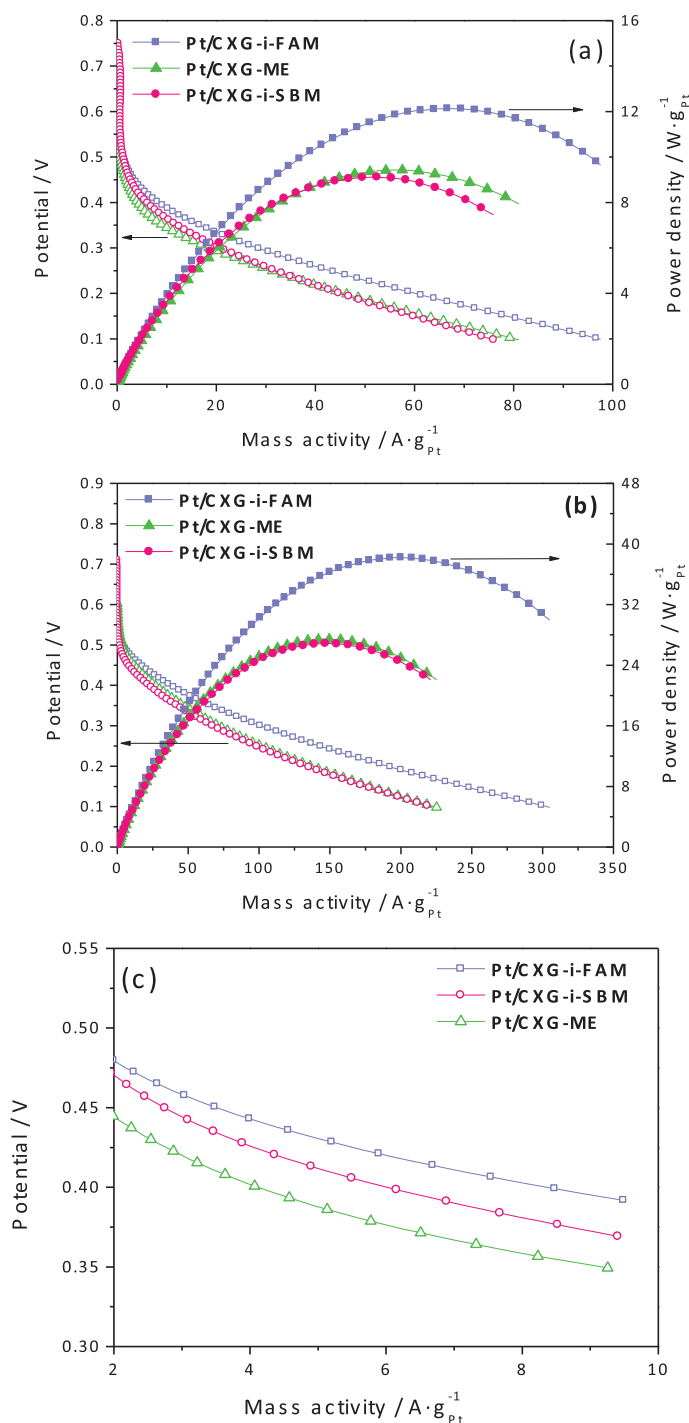


Fig. 4. TEM images and histograms for (a) Pt/CXG-i-SBM, (b) Pt/CXG-i-FAM and (c) Pt/CXG-ME.

about 4.5 nm, pointing to the presence of both isolated particles of lower size together with some others which tend to agglomerate to a higher extent. Morphology of Pt-particles in the catalyst prepared by means of the microemulsion method, Fig. 4c, looks completely different to those observed in the impregnated catalysts. Though particles appear to be individually slightly smaller than in the other cases, they tend to agglomerate forming chain-like structures, with an average size centered at 4.3 nm. The dispersion of the active phase seems to be worst for this microemulsion catalyst, Pt/CXG-ME. It is believed that the micelles of surfactant and

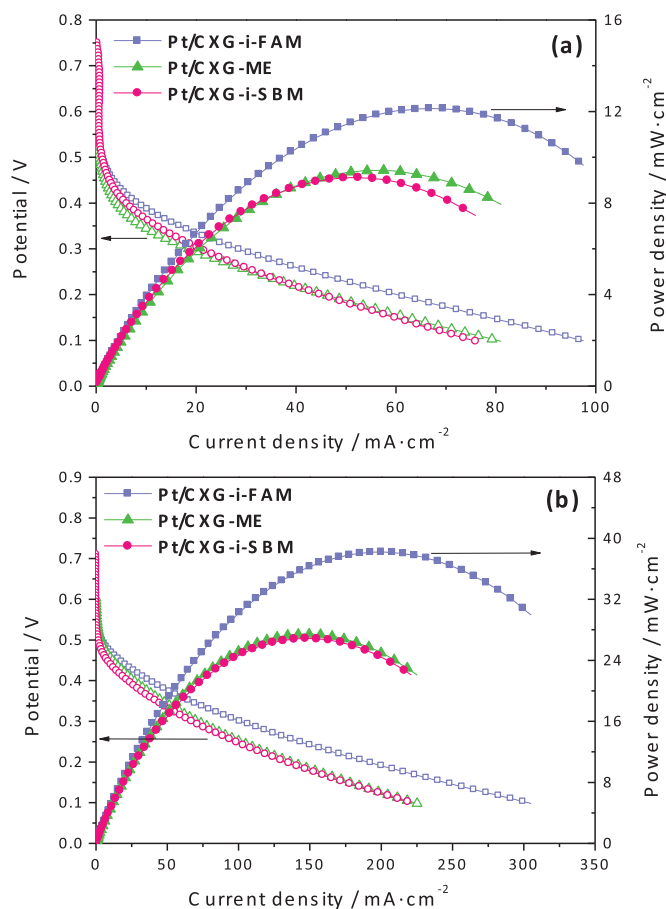
precursor are too big to enter the pores of the carbon material, in agreement with higher extent of pore blockage evidenced in the textural characterization of this catalyst (Table 1). Micelles then get agglomerated on the carbon surface, as a consequence of the interaction of consecutive nearby micelles.

Regarding the electrochemical characterization and activity of this series of catalysts, Fig. 5a and b shows the polarization and power curves at 30 °C and 60 °C, respectively, for the DMFC equipped with the various Pt/CXG catalysts at the cathode. Among the three CXG-supported catalysts, the one prepared following



**Fig. 5.** (a) Polarization (empty symbols) and power density (filled symbols) curves expressed in terms of  $A \cdot g_{Pt}^{-1}$ , in direct methanol single cell at 30°C. (b) Polarization (empty symbols) and power density (filled symbols) curves in direct methanol single cell at 60°C (c) zoom of the low current-density area from the polarization curves in direct methanol single cell at 30°C. Conditions: 2 M  $CH_3OH$ . Pure oxygen; Pt loading at both anode and cathode  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ .

the formic acid route, Pt/CXG-i-FAM, evidences the best performance at both temperatures (30°C and 60°C), with maximum values of power density of  $12 A g_{Pt}^{-1}$  and  $38 A g_{Pt}^{-1}$  Pt (equivalent to 12 and  $38 \text{ mW cm}^{-2}$ , given that the total loading of the MEA was  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Differences between Pt/CXG-i-FAM and the other two catalysts, become more pronounced when operating the cell at 60°C. Catalysts prepared through the borohydride and microemulsion methods show very similar behavior, particularly in the high



**Fig. 6.** (a) Polarization (empty symbols) and power density (filled symbols) curves expressed in terms of  $\text{mA cm}^{-2}$ , in direct methanol single cell at 30°C. (b) Polarization (empty symbols) and power density (filled symbols) curves in direct methanol single cell at 60°C. Conditions: 2 M  $CH_3OH$ . Pure oxygen; Pt loading at both anode and cathode  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ .

density region, given their similar physico-chemical properties, such as less uniform metallic dispersion (in comparison to Pt/CXG-i-FAM) and higher crystal size (4.2 nm and 3.9 nm, respectively). Fig. 5c shows a zoom of the polarization curve in the activation zone at 30°C. As can be seen, the catalyst Pt/CXG-i-FAM, presents the highest intrinsic activity, given its more appropriate crystal size, 3.6 nm, closer to the optimum size of 3 nm for the ORR determined by Kinoshita et al. [42]. The catalyst Pt/CXG-i-SBM, although presenting the highest crystal size, shows a slightly higher intrinsic activity in the activation region of the curve, in comparison to the Pt/CXG-ME catalyst, probably due to its better metallic dispersion.

Current density in polarization curves was also represented as  $\text{mA cm}^{-2}$  and power density in terms of  $\text{mW cm}^{-2}$ , in order to compare the results with the ones available in literature [12], as presented in Fig. 6a and b (measured at 30°C and 60°C, respectively). As the electrodes were prepared with  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  of Pt, polarization curves show the same order of magnitude as expressed by mA or  $\text{mW g}^{-1}$  of Pt.

Brouzgou et al. [12] presented a review of low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs, including DMFCs. According to their review, catalysts are classified in three regions: (i) catalysts with maximum mass specific power density higher than  $0.1 \text{ mW g}^{-1} Pt_{\text{total}}$ , (ii) catalysts with maximum mass specific power density between  $0.01 \text{ mW g}^{-1} Pt_{\text{total}}$ , and  $0.1 \text{ mW g}^{-1} Pt_{\text{total}}$ , and (iii) catalysts with maximum mass specific power density lower than  $0.01 \text{ mW g}^{-1} Pt_{\text{total}}$ . The catalysts presented in this work

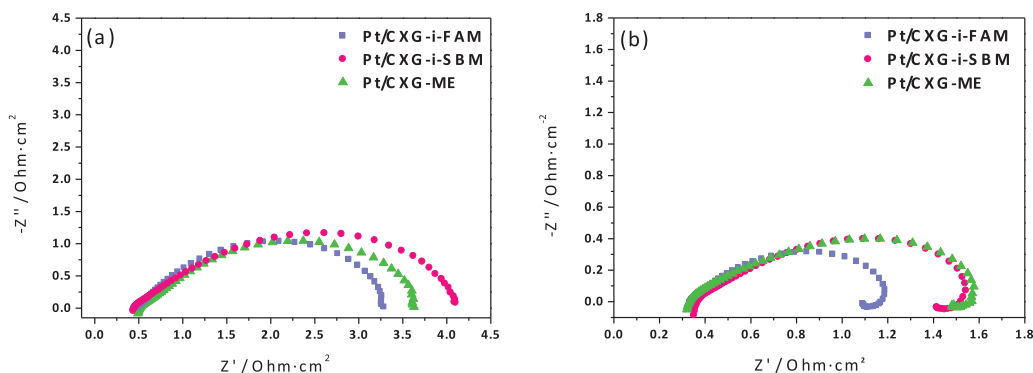


Fig. 7. Electrochemical impedance spectra obtained in single cell. 0.2 V at (a) 30 °C and (b) 60 °C.

Table 4

Textural properties determined for the commercial support and the Pt-catalyst synthesized by impregnation and reduction with formic acid.

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{pore}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Av. pore size (nm)
Vulcan	224	0.47	0.04	0.46	11.0
Pt/Vulcan-i-FAM	173	0.38	0.03	0.35	11.9

are found in the low part of the second region, with maximum mass specific power density between  $0.01 \text{ mW g}^{-1} \text{ Pt}_{\text{total}}$  and  $0.1 \text{ mW g}^{-1} \text{ Pt}_{\text{total}}$ , with performances similar to those reported by Antolini et al. [43]. One must take into consideration the low temperature used in the present work.

Electrochemical impedance spectroscopy was studied at 0.2 V, 30 °C and 60 °C in the same conditions than polarization curves. The Nyquist plots are represented in Fig. 7a and b. The lowest Rct was observed both at 30 °C and 60 °C for the catalyst prepared by means of the formic acid route, Pt/CXG-i-FAM, as a proof of its higher intrinsic activity, proved previously by the polarization curves. The highest Rct was observed for the catalyst prepared by impregnation and reduction with sodium borohydride, Pt/CXG-i-SBM method, in line with the results obtained at that potential in the polarization curves. The Rs is similar for all the MEAs; its value is around  $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ , which is slightly larger than for conventional cells based on catalysts supported on commercial carbon black [44]. The low electrical conductivity of these carbon materials may be responsible for this slight increase in Rs, compared to other studies [45]. Once again, differences encountered between Pt/CXG-i-FAM and the other two catalysts, are more significant at 60 °C.

### 3.2. Comparison with Pt supported on commercially available carbon support, Vulcan-XC-72-R

After determining the most favorable synthesis method, a comparison with a commercially available carbon support, Vulcan-XC-72R, was carried out. Pt particles were deposited on Vulcan by impregnation and reduction with formic acid, in the same conditions previously established for Pt/CXGs catalysts.

Both BET surface area and pore volume of the carbon xerogel (see Table 1) double those of Vulcan carbon black. Moreover, though well known for being a mesoporous material, with a low content in micropores, Vulcan carbon black shows an average pore size of 11 nm, as observed in Fig. 8b, that is, its pores are in average more than two times narrower than those in the carbon xerogel. Table 4 shows the textural parameters determined by means of  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (shown in Fig. 8a), for both the carbon black, Vulcan, and the catalyst prepared using Vulcan as support.

As previously observed for the carbon xerogel-supported catalysts, surface area and mesopore volume decrease as well for Vulcan carbon black, upon the incorporation of the active phase. Although pore volume decreases only a 24% as a consequence of

pore blockage in the Vulcan-supported catalyst, and this decrease is almost double, 42% in the case of the carbon xerogel-supported one, the latter still shows much higher surface area and pore volume than the former, preserving as well the average pore size, as

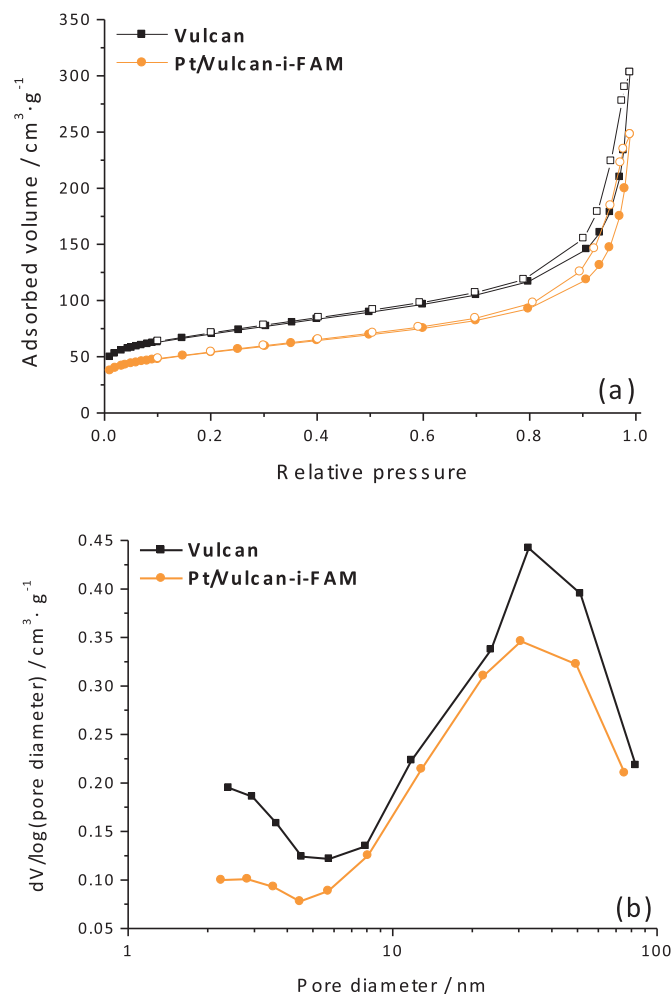


Fig. 8. (a)  $\text{N}_2$  isotherms at 77 K and (b) Pore size distributions obtained for both commercial support, Vulcan and Pt/Vulcan-i-FAM catalyst.



a consequence of the initially highly developed porous structure of this material.

XRD pattern, acquired for the Vulcan supported catalyst, along with a TEM image of this catalyst, are both shown in Fig. 9. As can be observed, good dispersion of the active phase can be as well achieved when using Vulcan carbon black as support. In spite of its less developed porous structure, Pt particles appear adequately distributed. The different morphology of this material can be also observed in this image, its structure mostly composed by spherical primary particles which internally present a certain degree of graphitic short-range order. This sort of ordered structure results, in fact, in an enhanced ability of this carbon material to disperse the electronic charge of the loaded metal, which may explain the good distribution of Pt particles achieved in spite of other structural drawbacks, in comparison to the synthesized carbon xerogel.

Pt crystal size was calculated from the [220] peaks, applying Scherrer's equation, as shown in Table 5. Catalyst prepared using Vulcan carbon black as support shows a Pt crystal size of 3.4 nm, slightly lower than the one calculated for the catalyst prepared using the carbon xerogel. XPS analysis for both catalysts, also shown in Table 5, evidences a slightly lower content in reduced Pt for the catalyst supported on the commercial support, Pt/Vulcan, in comparison to the Pt/CXG catalyst.

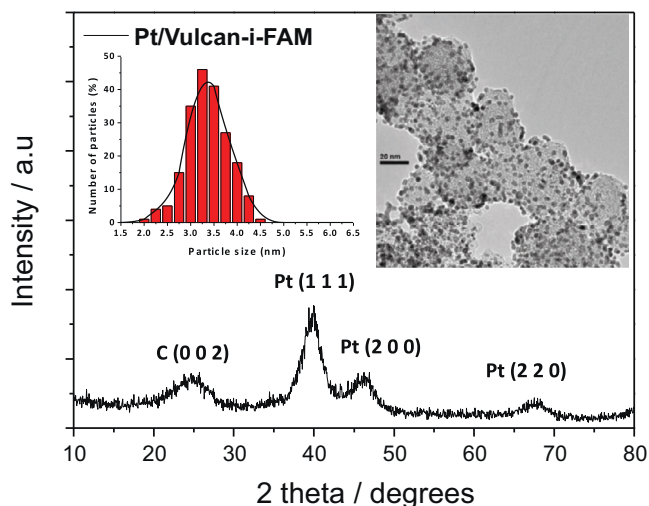


Fig. 9. XRD pattern for the Pt/Vulcan-i-FAM catalyst, along with a micrograph obtained by TEM, with its corresponding histogram.

Table 5

Crystal sizes and Pt load as determined from XRD and ICP for the catalysts prepared by impregnation and reduction with formic acid.

Catalysts	Crystal size (nm)	Pt load (wt%)	Species	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
			Binding energies (eV)	71.5	72.7	75.1
Pt/CXG-i-FAM	3.6	17.9	Intensity (at%)	65.6	26.8	7.6
Pt/Vulcan-i-FAM	3.4	16.7		61.0	26.6	12.4

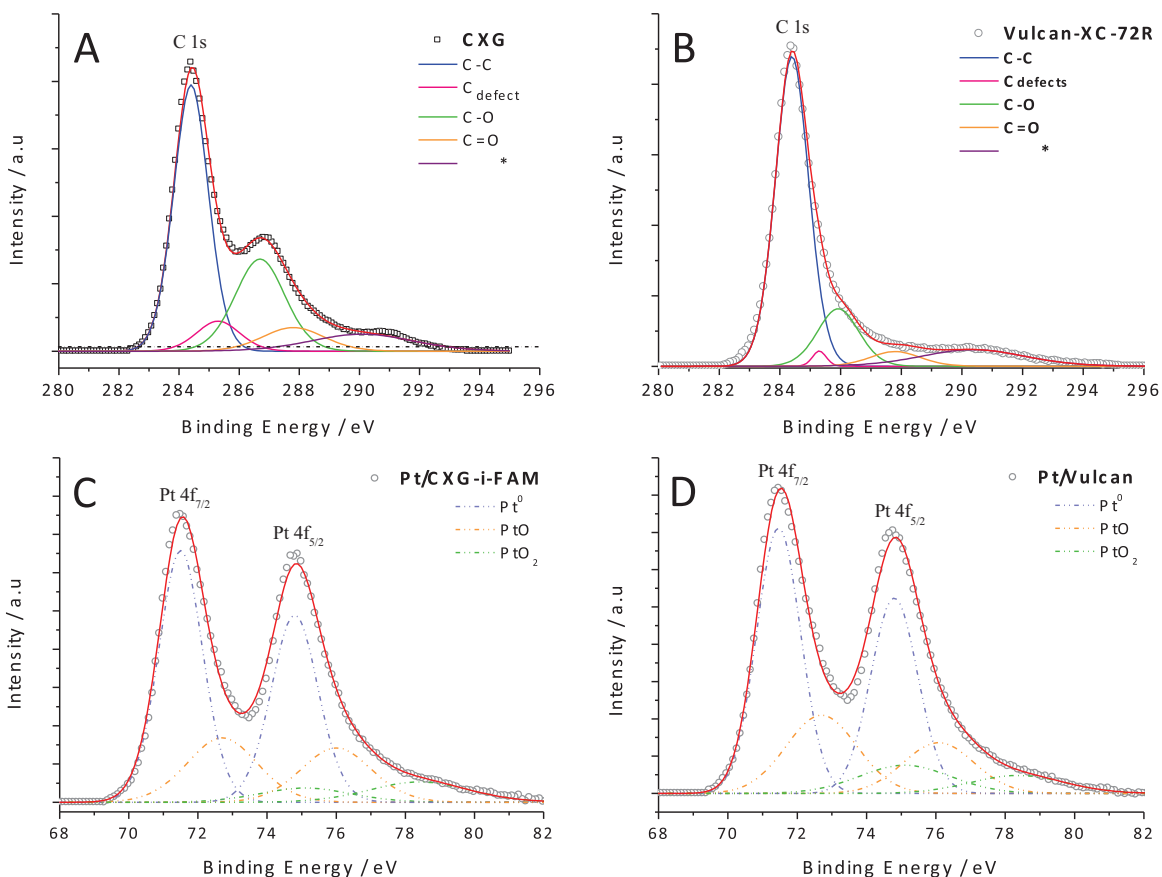
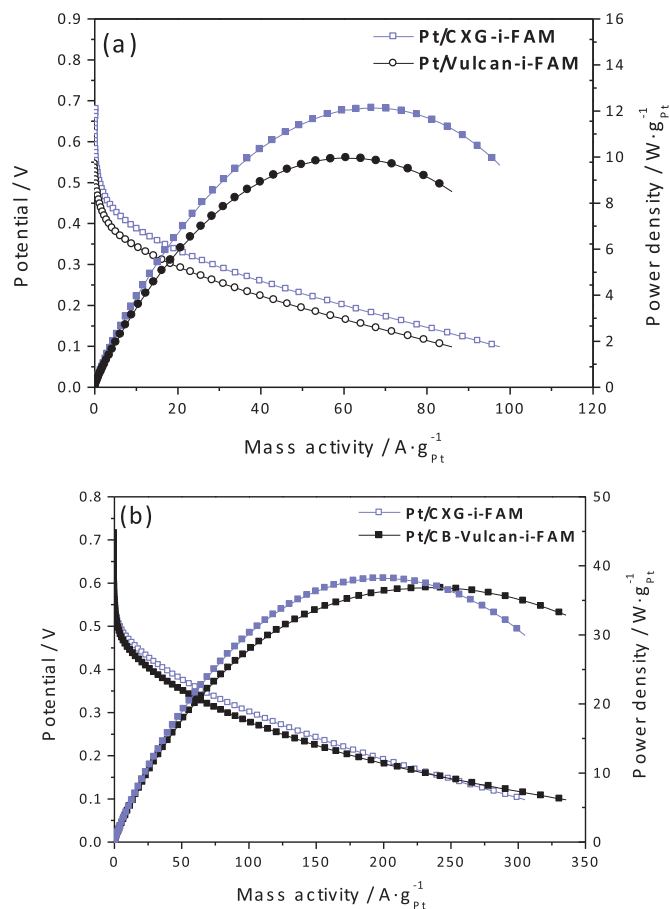


Fig. 10. XPS spectra for both carbon supports, CXG and Vulcan, and for Pt/C catalysts, Pt/CXG-i-FAM and Pt/Vulcan-i-FAM.



**Fig. 11.** Polarization (empty symbols) and power density (filled symbols) curves in direct methanol single cell for both Pt-catalysts synthesized by impregnation and reduction with formic acid at (a) 30 °C and (b) 60 °C in a 2 M CH<sub>3</sub>OH solution, feeding pure oxygen; Pt loading at both anode and cathode 0.5 mg cm<sup>-2</sup>.

Differences of carbon structure are shown in Fig. 10, in the XPS spectra of carbon materials. C1s band was deconvoluted into five components [40]. The contribution at 284.5–284.6 eV can be ascribed to the presence of C–C bonds in graphitic carbon. A peak at ca. 284.9–285.3 eV is related to the presence of defects in the graphitic structure of the carbon material. Whereas, peaks at ca. 286.7 eV and 287.8 eV account for the presence of oxidized carbon, in the form of C–O and C=O species, respectively. Finally, a low intensity and broad band at ca. 290 eV is traditionally attributed

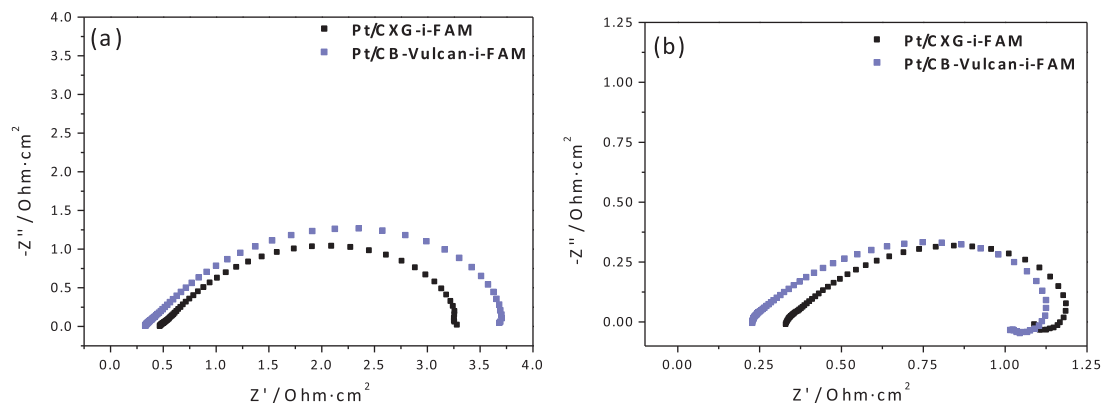
to  $\pi$ – $\pi^*$  transition characteristic of pure graphitic samples, sometimes considered as an indirect measure of the graphitic character of carbon blacks. C–C peak centred at 284.6 eV is predominant in the C 1s band, as a consequence of a high degree of cross-linking in the organic gel, leading to a carbon material which possesses a certain degree of short range order, as previously described in [46]. However, this C–C peak is accompanied by a significant contribution corresponding to functionalized C; C–O and C=O peaks. Such contributions appear less intense in the case of the commercial carbon black Vulcan, pointing to poor surface chemistry for this material, almost lacking of oxygen heteroatoms.

With respect to the electrochemical behavior of the carbon black-supported catalyst, in comparison to the carbon xerogel-based one, Fig. 11 shows the polarization and power curves at 30 °C and 60 °C for the DMFC equipped with the Pt/CXG-i-FAM and Pt/CB-Vulcan-i-FAM catalysts at the cathode. The catalyst supported on CXG, prepared following the formic acid route, Pt/CXG-i-FAM, evidences higher performance than the catalyst supported on the commercial support, Pt/CB-Vulcan-i-FAM, prepared by using the same method at 30 °C, Fig. 11a. At 60 °C, Fig. 11b, both catalysts shows very similar performances, being slightly higher for the Pt/CB-Vulcan-i-FAM, given the more graphitic character of the carbon material, making it slightly more resistant to the more stringent conditions of the cell at 60 °C.

Electrochemical impedance spectroscopy was studied at 0.2 V, 30 °C and 60 °C in the same conditions than polarization curves. The Nyquist plots are represented in Fig. 12. The catalyst prepared by means of the formic acid route, Pt/CXG-i-FAM presented the lowest R<sub>ct</sub>, in comparison to Pt/Vulcan-i-FAM. On the contrary, the lowest series resistance was observed for the catalyst prepared with the commercial support, Pt Pt/Vulcan-i-FAM given its highly conductive character, as previously described in [31,45] resulting in lower ohmic resistance.

Further analyses in a half-cell system provided with a gas diffusion electrode (GDE) in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature, were carried out, in order to determine the mechanism of the ORR by means of the Tafel plot. Fig. 13a shows polarization curves in terms of specific activity, that was calculated dividing mass activity by the electrochemically active surface area (ECSA, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> Pt) determined from the integration of the area under the peak of the H adsorption during cyclic voltammetry.

Fig. 13a clearly shows how the carbon xerogel-supported catalyst presents higher specific activity than the carbon-black supported catalyst. Besides, accelerated degradation tests (ADT) were carried out in order to determine the stability of both catalysts. The inset in Fig. 13a shows the specific activity at 0.8 V vs. RHE of both catalysts before and after the ADT. As clearly seen,



**Fig. 12.** Electrochemical impedance spectra obtained in single cell for both Pt-catalysts synthesized by impregnation and reduction with formic acid. 0.2 V at (a) 30 °C and (b) 60 °C.



- [9] B. Merzougui, A. Hachimi, A. Akinpelu, S. Bukola, M. Shao, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 126–132.
- [10] M. Rahsepar, M. Pakshir, H. Kim, *Electrochim. Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.028>, in press.
- [11] A. Bauer, R. Hui, A. Ignaszak, J. Zhang, D. Jones, *J. Power Sources* 210 (2012) 15–20.
- [12] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, *Appl. Catal., B* 127 (2012) 371–388.
- [13] E. Antolini, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 1–24.
- [14] J. Zeng, C. Francia, M.A. Dumitrescu, A.H.A. Monteverde Videla, V.S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (22) (2012) 7500–7509.
- [15] C. Wang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, *ACS Catal.* 2 (2012) 891–898.
- [16] D.A. Cantane, F.E.R. Oliveira, S.F. Santos, F.H.B. Lima, *Appl. Catal., B* 136–137 (2013) 351–360.
- [17] G. Zhang, Z.G. Shao, W. Lu, F. Xie, H. Xiao, X. Qin, B. Yi, *Appl. Catal., B* 132–133 (2013) 183–194.
- [18] A. Stassi, I. Gatto, V. Baglio, E. Passalacqua, A.S. Aricò, *J. Power Sources* 222 (2013) 390–399.
- [19] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 167–176.
- [20] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3637–3644.
- [21] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 143–162.
- [22] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, G. Monforte, V. Antonucci, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 161–169.
- [23] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 3217–3227.
- [24] C. Arbizzani, S. Righi, F. Soavi, M. Mastragostino, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 5038–5046.
- [25] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–114.
- [26] N. Job, M.F.R. Pereira, S. Lambert, A. Cabiac, G. Delahay, J.F. Colomer, J. Marien, J.L. Figueiredo, J.P. Pirard, *J. Catal.* 240 (2006) 160–171.
- [27] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 102–103 (2005) 173–176.
- [28] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, *Energy Convers. Manage.* 49 (2008) 2461–2470.
- [29] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources* 172 (2007) 578–586.
- [30] S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J.L. Figueiredo, J.P. Pirard, J.R. Regalbutto, *J. Catal.* 261 (2009) 23–33.
- [31] D. Sebastián, C. Alegre, L. Calvillo, M. Pérez, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.016>.
- [32] D. Sebastián, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6253–6260.
- [33] Y.Z. Fu, A. Manthiram, *J. Power Sources* 157 (2006) 222–225.
- [34] A.S. Aricò, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3723–3732.
- [35] A.S. Aricò, P. Creti, E. Modica, G. Monforte, V. Baglio, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4319–4328.
- [36] V. Baglio, A. Di Blasi, A.S. Aricò, V. Antonucci, P.L. Antonucci, F. Nannetti, V. Tricoli, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5181–5188.
- [37] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Meyers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, et al., *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951.
- [38] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [39] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, A. Stassi, V. Baglio, A.S. Aricò, *Appl. Catal., B* 132–133 (2013) 22–27.
- [40] A. Velázquez-Palenzuela, F. Centellas, J.A. Garrido, C. Arias, R.M. Rodríguez, E. Brillas, P.L. Cabot, *J. Phys. Chem. C* 11 (2010) 4399–4407.
- [41] R.K. Raman, A.K. Shukla, A. Gayen, M.S. Hegde, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, S. Emura, *J. Power Sources* 157 (2006) 45–55.
- [42] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845–848.
- [43] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 580 (1) (2005) 145–154.
- [44] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 505–514.
- [45] J. Li, X. Wang, Y. Wang, Q. Huang, C. Dai, S. Gamboa, P.J. Sebastian, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 19–24.
- [46] C. Alegre, M.E. Gálvez, R. Moliner, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò, M.J. Lázaro, *ChemCatChem* 2 (2013), <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.20130054>.
- [47] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6746–6758.
- [48] H. Mousavi, R. Moradian, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1459–1464.
- [49] R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O. Yu, P. Arkady, V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Y.A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, *Carbon* 47 (2009) 1922–1929.
- [50] J. Zeng, C. Francia, C. Gerbaldi, V. Baglio, S. Specchia, A.S. Aricò, P. Spinelli, *Electrochim. Acta* 94 (2013) 80–91.

